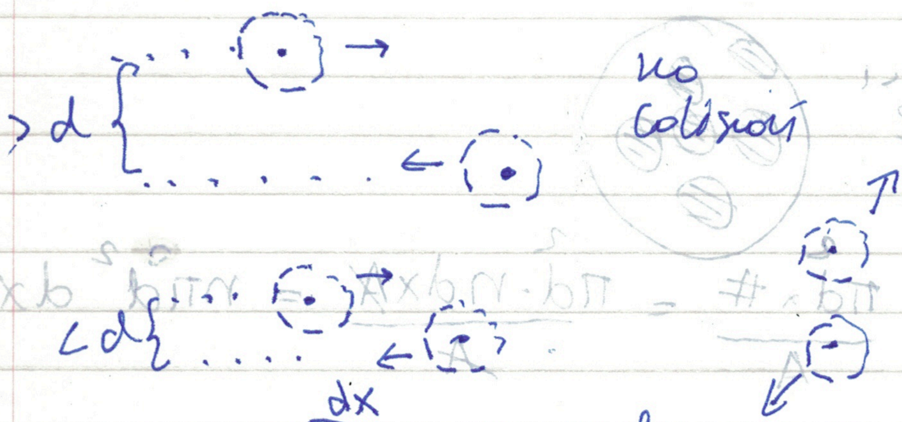
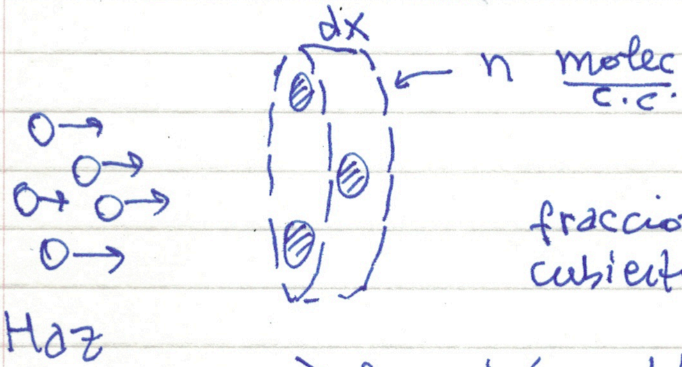
Camino libre medio λ: distancia media recorrida por una molécula entre colisiones con otras moléculas.

sea d = "radio" de una molécula





fracción área cubierta $= \pi d^2 \cdot n\,dx = n\pi d^2\,dx \equiv \alpha\,dx$

$\Rightarrow$ fracción moléculas removidas del haz $= \alpha\,dx$

si $N = N_0$ en $x=0$

en dx: $dN = -N\alpha\,dx \Rightarrow \boxed{N(x) = N(0)\,e^{-\alpha x}}$

P. de recorrer x sin chocar $\propto e^{-\alpha x}$

Cálc. de λ: P. de llegar a x sin chocar, pero no más allá = p. de llegar a x, multip. por la p. de chocar en dX $= e^{-\alpha X}\alpha\,dX$

$= \int_0^\infty x\,Q(x)\,dx$

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty x\, e^{-\alpha x}\, \alpha\, dx}{\int_0^\infty e^{-\alpha x}\, \alpha\, dx} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{n\pi d^2}$$

$$\therefore \boxed{\lambda = \frac{1}{n\pi d^2}}$$

<u>EX</u>: λ para aire a STP.

$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \longleftrightarrow$ mora 22.4 lts.

$\Rightarrow n = 2.7 \times 10^{19}$ (1/cc) ✓

$d_{aire} = ?$ suponer $d_{aire} \simeq d_{H_2O}$

1 gr. de H_2O ocupa 1 cc y contiene $\sim 6 \times 10^{23}$ moléculas

$\Rightarrow v = 3 \times 10^{-23}$ cc $\sim \frac{4\pi}{3} d^3 \Rightarrow d \simeq (3 \times 10^{-23})^{1/3} = 3 \times 10^{-8}$ cm

$$\Rightarrow \lambda \simeq \frac{1}{2.7 \times 10^{19} \times \pi \times (3 \times 10^{-8})^2} = 10^{-5} \text{ (cm)}.$$

$$\Rightarrow P(x) = e^{-x/\lambda}$$

$$P(1\,cm) = e^{-10^5} = e^{-100000} = 10^{-43.429}$$

Espacio profundo: 0.5 átomos/cc

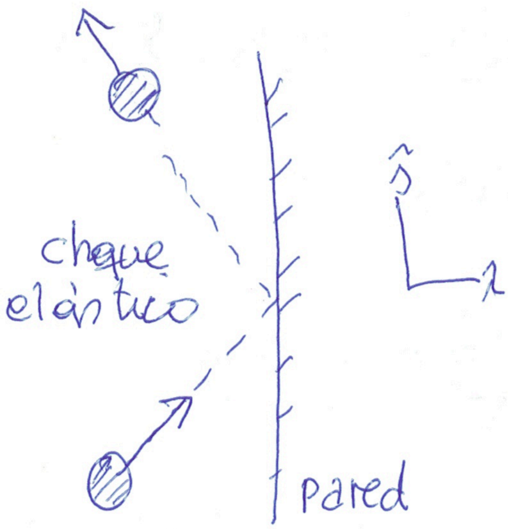
$\Rightarrow \lambda \simeq 7 \times 10^{14}$ cm $= 74$ años-Luz

$\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$

v_y y v_z no cambian

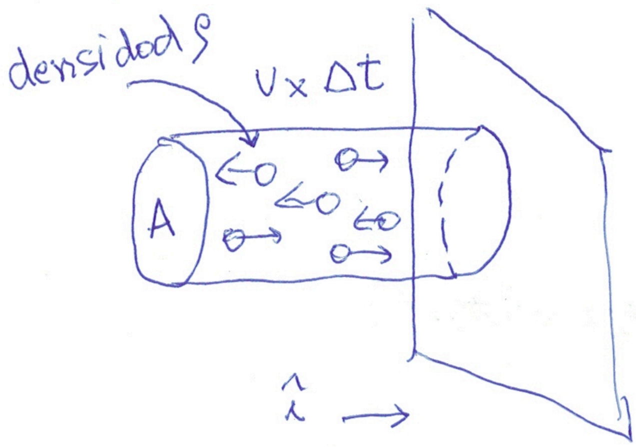
v_x cambia dirección

$\Rightarrow \vec{\Delta P} = -2 m v_x \hat{i}$



Many molecules:

cuantos chocaran dentro de un area A de la pared $\perp$ a $\hat{i}$ en un intervalo Δt?



La 1/2 de las moléculas contenidas chocaran con la pared en Δt

masa total moleculas en tubo $= m_{total} = \frac{\rho A \Delta v_x \Delta t}{2}$

$\Rightarrow \vec{\Delta P}$ de todas las moléculas del tubo $\vec{\Delta P} = -2 m_{total} v_x \hat{i}$

$= -(\rho A v_x \Delta t) v_x \hat{i} = -\rho A \langle v_x^2 \rangle \Delta t \hat{i}$

$\Rightarrow \vec{F} = -\rho A \langle v_x^2 \rangle \hat{i}$

$\Rightarrow \vec{P} = \left| \frac{\vec{F}}{A} \right| = \boxed{\rho \langle v_x^2 \rangle} \Rightarrow PV = Nm \langle v_x^2 \rangle$

pero $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$\Rightarrow \boxed{PV = \frac{Nm}{3} \langle v^2 \rangle}$$

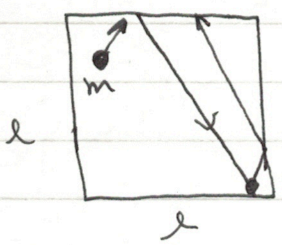
experimentalmente, $PV = NKT$

$$\Rightarrow \cancel{N}KT = \frac{\cancel{N}m}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3KT}{m}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} KT}$$

Teo. equipartición

Bernoulli (1739) $PV = cte$. usando modelo microscópico atómico.



$2mV_z$ transf. a ~~pared~~ tapa superior, en $t = 2l/V_z$

$$\langle F_z \rangle \simeq \frac{2mV_z^2}{2l} = \frac{m}{l} V_z^2$$

$$\Rightarrow \langle F_z \rangle_{Total} = \frac{M}{l} \overline{V_z^2}$$

$\Rightarrow$ Presión sobre tapa: $P = \frac{1}{l^2} \frac{M}{l} \overline{V_z^2} = \frac{M\overline{V_z^2}}{l^3} = \frac{M\overline{V_z^2}}{V}$

y como $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2} \Rightarrow \overline{V_z^2} = \frac{1}{3}\overline{V^2}$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{3}\frac{M\overline{V^2}}{V} \quad \therefore \boxed{PV = \frac{1}{3}M\overline{V^2} = cte} \quad (1)$$

$\Rightarrow E_K = \frac{3}{2} N K_B T$

& $PV = N K_B T$ (2)

$P = 10^5 \ N/m^2$

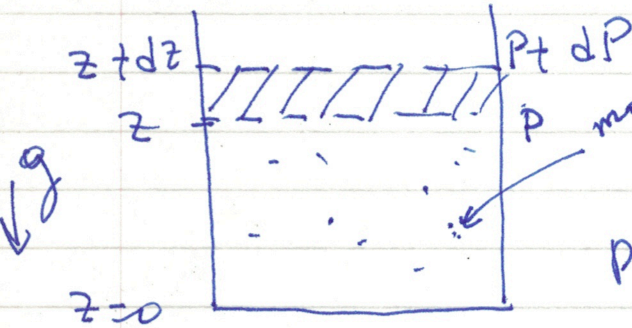
$M/V = 1 \ kg/m^3$ aire

$\Rightarrow \boxed{\sqrt{\overline{V^2}} = 10^3 \ (m/s)}$

mucho mayor que la velocidad observada de difusión de los gases.

RAZÓN? COLISIONES entre MOLÉCULAS.

Fórmula barométrica



molécula de masa m (# total = N)

$$dP = -\rho g\, dz = -\frac{Nmg}{V}\, dz$$

para gas ideal $PV = N k_B T$

$$\Rightarrow \frac{N}{V} = P/k_B T$$

$$\Rightarrow dP = -\frac{mgP}{k_B T}\, dz \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{mg\, dz}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \ln P = \text{cte} - \frac{mgz}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \boxed{P(z) = P(0)\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}$$

$$\boxed{N(z) = N(0)\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}$$

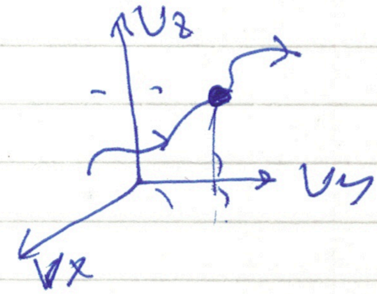
$\Rightarrow$ la prob. de hallar la molécula a altura z es...

$$f(z) \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = e^{-U/k_B T}$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann

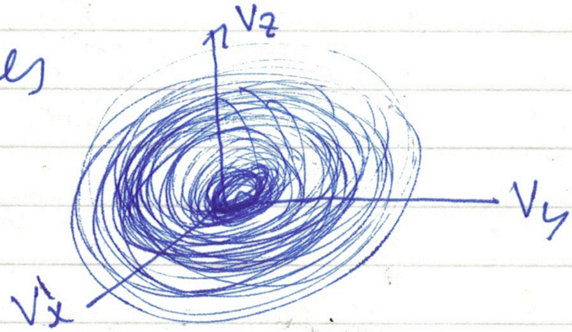
1859: gas formado por átomos/moléculas colisionando elásticam. entre ellos ó con las paredes del recipiente. → obedec. las leyes de Newton.

Como $N \gg 1$, Maxwell se concentró en las propiedades promedio, para lo cual necesitaba la fn. de distribución:



1 molécula: $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$

10^{21} moléculas



fluctuaciones de la nube son de orden $O(\sqrt{N})$

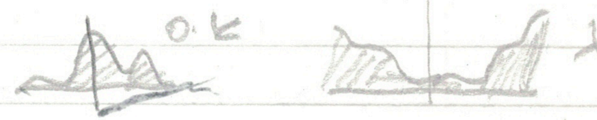
En 100 cc de aire hay $\sim 10^{21}$ moléculas

Dividiendo este volumen en 10^9 partes, c/parte tendría 10^{12} molec. $\Rightarrow$ fluctuación $= O(10^6)$ ∴ cada celda tendrá fluctuación de 1 parte en 1 millón

∴ Fluctuaciones de densidad (espacial ó de velocidad) son despreciables cuando $N \gg 1$. $\Rightarrow$ distribución es función continua (en posición y velocidad) sea un gas de N partículas.

Definimos $f_1(v_x)$ tq

$N f_1(v_x)\,dv_x$ = # partículas cuya $v_x \in [v_x, v_x+dv_x]$

obvia/e, $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f_1(v_x)\,dv_x = 1 \Rightarrow$ 

Como la dirección x es arbitraria, la misma f_1 corresponderá a las direcciones $\hat{y}$, y $\hat{z}$

$N f_1(v_y)\,dv_y$ = # partículas cuya $v_y \in [v_y, v_y+dv_y]$
$N f_1(v_z)\,dv_z$ = " " " $v_z \in [v_z, v_z+dv_z]$

$\Rightarrow N \underbrace{f_1(v_x) f_1(v_y) f_1(v_z)}_{F(\vec{v})}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$ = # partículas con $\vec{v} \in [\vec{v}, \vec{v}+d^3\vec{v}]$

Pero como no hay direcciones preferentes,

$$F(\vec{v}) = F(\vec{v}^{\,2}) = F(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$$

también
$$f_1(v_x) = f_1(v_x^2)$$
$$f_1(v_y) = f_1(v_y^2)$$
$$f_1(v_z) = f_1(v_z^2)$$

$$\therefore\ f_1(v_x^2)\,f_1(v_y^2)\,f_1(v_z^2) = F(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$$

lo cual se cumple sólo si $f_1(v) = A e^{-Bv^2}$

$A e^{+Bv^2}$ NO sirve

$\Rightarrow$ # partículas con $\vec{v} \in [\vec{v}, \vec{v} + d^3\vec{v}] = N A^3 e^{-B(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x\, dv_y\, dv_z$

$$= \underbrace{N A^3 e^{-Bv^2} 4\pi v^2}_{f(v)} dv$$

$$f(v) = 4\pi v^2 A^3 e^{-Bv^2}$$

(i) <u>Normalización</u>: $1 = \int_0^\infty f(v)\,dv = 4\pi A^3 \int_0^\infty v^2 e^{-Bv^2} dv$

$$\int_0^\infty v^2 e^{-Bv^2} dv = \frac{1}{B^{3/2}} \underbrace{\int_0^\infty s^2 e^{-s^2} ds}_{\sqrt{\pi}/4} = \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}}$$

Bernoulli

$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

$$1 = \frac{4\pi A^3 \sqrt{\pi}}{4 B^{3/2}} \Rightarrow \boxed{4\pi A^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} B^{3/2}}$$

(ii) sabemos que $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ (teo. equipartición)

Pero $\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 f(v)\,dv = \frac{1}{2} m \int_0^\infty 4\pi A^3 v^4 e^{-Bv^2} dv$

$$= \frac{1}{2} m \frac{4}{\sqrt{\pi}} B^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-Bv^2} dv$$

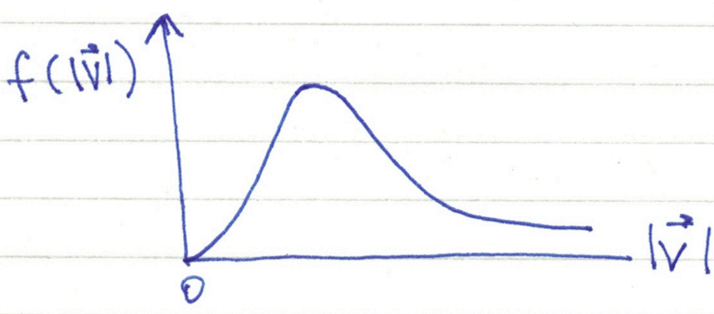
$$\int_0^\infty v^4 e^{-Bv^2} dv = \frac{1}{B^{5/2}} \underbrace{\int_0^\infty s^4 e^{-s^2} ds}_{\frac{3\sqrt{\pi}}{8}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8 B^{5/2}}$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v^2}}_{\frac{3}{2} k_B T} = \frac{1}{2} m \frac{4 B^{3/2}}{\cancel{\sqrt{\pi}}} \cdot \frac{3 \cancel{\sqrt{\pi}}}{8 B^{5/2}} = \frac{3m}{4B}$$

$$\therefore \frac{\cancel{3}}{2} k_B T = \frac{\cancel{3} m}{4B} \Rightarrow \boxed{B = \frac{m}{2 k_B T}}$$

$$\Rightarrow 4\pi A^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} B^{3/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2 k_B T}\right)^{3/2} = \boxed{4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}}$$

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi k_B T}\right]^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 e^{-E/kT}.$$



1) $$\langle v\rangle = \frac{\int_0^\infty v f(v)\,dv}{\int_0^\infty f(v)\,dv} = \frac{\cancel{A}\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2}\,dv}{\cancel{A}\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,dv}$$

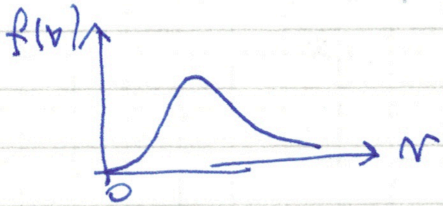
(i) $$\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,dv = -\frac{d}{d\alpha}\Big(\underbrace{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2}\,dv}_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}\Big) = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\frac{d}{d\alpha}\,\alpha^{-1/2} = \boxed{\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\,\alpha^{-3/2}}$$

(ii) $$\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2}\,dv = \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,\frac{d(v^2)}{2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty x e^{-\alpha x}\,dx = \frac{1}{2\alpha^2}\underbrace{\int_0^\infty u e^{-u}\,du}_{1}$$

$$= \boxed{1/2\alpha^2}$$

$$\langle v\rangle = \frac{\cancel{(1/2\alpha)}\;(1/2\alpha^2)}{\left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)\alpha^{-3/2}} = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{2\alpha^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad //$$



2) $$f(v) = A v^2 e^{-\alpha v^2}$$

$$0 = f'(v) = 2v e^{-\alpha v^2} + v^2 e^{-\alpha v^2}(-2\alpha v) = e^{-\alpha v^2}\left[2v - 2\alpha v^3\right]$$

$$\Rightarrow \cancel{2}\alpha v^3 = \cancel{2}v \Rightarrow \alpha v^2 = 1 \Rightarrow v = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2KT}{m}} \quad //$$

(3) $$\langle v^2\rangle = \frac{\int_0^\infty A v^4 e^{-\alpha v^2}\, dv}{\int_0^\infty A v^2 e^{-\alpha v^2}\, dv} = \frac{\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2}\, dv}{\frac{\sqrt{\pi}}{4}\,\alpha^{-3/2}}$$

$$\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2}\, dv = \frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\int_0^\infty e^{-\alpha v^2}\, dv\right) = \frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\alpha^{-1/2}\right)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{d}{d\alpha}\left(-\frac{1}{2}\alpha^{-3/2}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{4}\frac{d}{d\alpha}\left(\alpha^{-3/2}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{4}\cdot\left(-\frac{3}{2}\right)\alpha^{-5/2}$$

$$= \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\,\alpha^{-5/2}$$

$$\therefore \langle v^2\rangle = \frac{(3/8)\sqrt{\pi}\,\alpha^{-5/2}}{(\sqrt{\pi}/4)\,\alpha^{-3/2}} = \frac{3}{2}\alpha^{-1} = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3}{\cancel{2}}\frac{\cancel{2}kT}{m} =$$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \Rightarrow \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$ Eq. theorem.

$$v_{mp} < \langle v\rangle < \sqrt{\langle v^2\rangle}.$$

$$PV = \frac{M}{3}\langle v^2\rangle = \frac{Nm}{3}\langle v^2\rangle = \frac{N\cancel{m}}{\cancel{3}}\cdot\frac{\cancel{3}kT}{\cancel{m}} = N k_B T$$

ley de los gases ideales

05, August, 2010

Integrals

$$I_n = \int_0^\infty v^n e^{-\alpha v^2} dv \qquad (1)$$

$n = 2p+1$

$$I_n = \int_0^\infty v^{2p} v\, e^{-\alpha v^2} dv = \frac{1}{2}\int_0^\infty (v^2)^p e^{-\alpha (v^2)} d(v^2) = \frac{1}{2}\int_0^\infty x^p e^{-\alpha x} dx$$

$$= \frac{1}{2\alpha^{p+1}} \cdot \underbrace{\int_0^\infty s^p e^{-s} ds}_{p!} = \boxed{\frac{p!}{2\alpha^{p+1}}} \qquad (2)$$

$n = 2p$

$$I_n = \int_0^\infty v^{2p} e^{-\alpha v^2} dv = (-1)^p \frac{d^p}{d\alpha^p} \underbrace{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} dv}_{\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_0^\infty e^{-x^2} dx}$$

$$I \equiv \int_0^\infty e^{-x^2} dx$$

$$I^2 = \int_0^\infty e^{-x^2} dx \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy$$

$$r^2 = x^2 + y^2$$

$$r\,dr\,d\phi = dx\,dy$$

$$I^2 = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty dr\, r e^{-r^2} = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty r e^{-r^2} dr$$

$$= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty e^{-r^2} dr^2 = \frac{\pi}{4}\underbrace{\int_0^\infty e^{-s} ds}_{1} = \frac{\pi}{4}$$

$$\boxed{I = \frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$\therefore \boxed{I_n = (-1)^p \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{d^p}{d\alpha^p}\left(\alpha^{-1/2}\right)} \qquad (n = 2p).$$