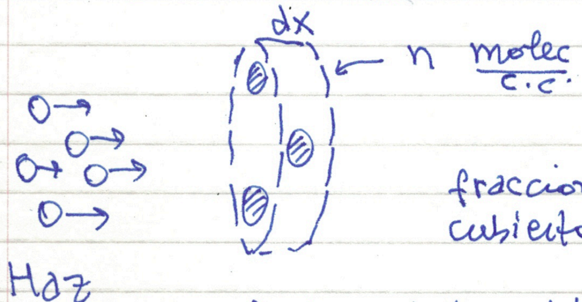
Camino libre medio λ: distancia media recorrida por una molécula entre colisiones con otras moléculas.

Sea d = "radio" de una molécula



fracción area 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 $= e^{-\alpha x}\alpha\,dx$

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

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

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

Ex: λ para aire a STP.

$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \longleftrightarrow$ vol 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

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

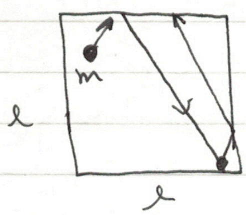
$$\Rightarrow P(x) = e^{-x/\lambda}$$

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

Espacio profundo: 0.5 átomos/cc

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

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



$2mV_z$ transf. a tapa superior, en $t = 2\ell/V_z$

$$F_z \simeq \frac{2mV_z^2}{2\ell} = \frac{m}{\ell}V_z^2$$

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

$$\Rightarrow \text{Presión sobre tapa} \therefore P = \frac{1}{\ell^2}\frac{M}{\ell}\overline{V_z^2} = \frac{M\overline{V_z^2}}{\ell^3} = \frac{M\overline{V_z^2}}{V}$$

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

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

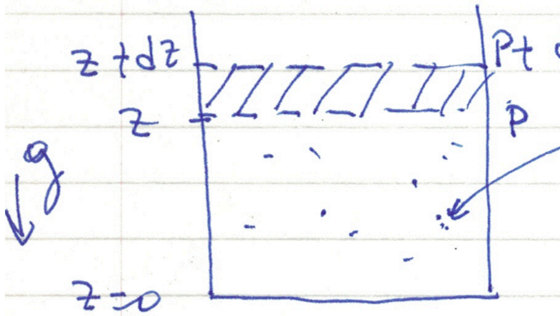
$$\left.\begin{array}{l} P = 10^5\ N/m^2 \\ M/V = 1\ kg/m^3 \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\sqrt{\overline{V^2}} = 10^3\ (m/s)}$$

aire

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

Razón? COLISIONES entre MOLÉCULAS.

Fórmula barométrica



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

pero gas ideal $PV = N k_B T$

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

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

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

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

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

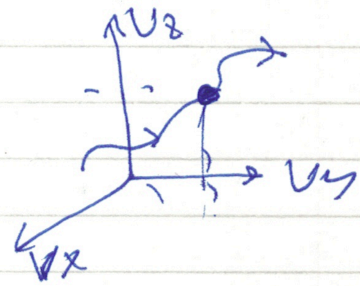
la prob. de hallar la molécula a altura z es..

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

Distribución de Maxwell-Boltzmann

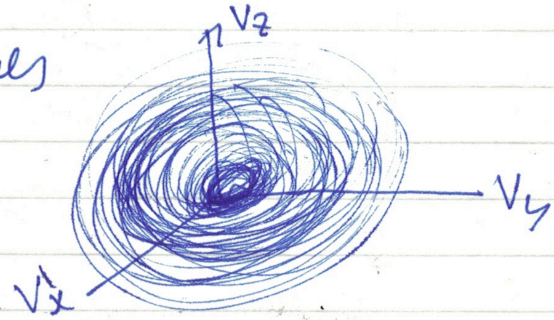
1859: gas formado por átomos/moléculas colisionando elásticamente entre ellos ó con las paredes del recipiente. → obedec. las leyes de Newton.

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^{23} moléculas



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

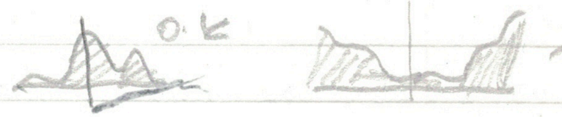
En 100 cc de aire hay $\sim 10^{21}$ moléculas
Dividiendo este volumen en 10^9 partes, c/parte tendrá 10^{12} molec. $\Rightarrow$ fluctuación $= O(10^6)$ ∴ cada celda tendrá fluctuación de 1 parte en 1 millón

∴ 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.

<u>Definimos</u> $f_1(V_x)$ tq

$N f_1(V_x) dV_x$ = # partículas cuya $V_x \in [V_x, V_x + dV_x]$

obviamente, $\int_{-\infty}^{\infty} f_1(V_x) dV_x = 1$ $\Rightarrow$



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

$N f_1(V_y) dV_y$ = # partículas cuya $V_y \in [V_y, V_y + dV_y]$
$N f_1(V_z) dV_z$ = " " " $V_z \in [V_z, V_z + dV_z]$

$$\Rightarrow N \underbrace{f_1(V_x) f_1(V_y) f_1(V_z)}_{F(\vec{V})} dV_x dV_y dV_z = \text{\# partículas con } \vec{V} \in [\vec{V}, \vec{V} + d\vec{V}]$$

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

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

Bernoulli

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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