

9. Capacidades caloricas a volumen constante.

Para un gas ideal monoatómico, la energía de sus moléculas es energía cinética de traslación. La energía cinética media por molécula es $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$, de modo que si se tiene N moléculas de gas, la energía total será igual a $N \cdot \frac{3}{2} kT$, la que interpretamos entonces como lo que en termodinámica es la "energía interna" de la masa gaseosa. Así,

$$U = \frac{3}{2} N kT$$

$$\text{Luego, } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} N k$$

o $C_v = \frac{3}{2} N \frac{R}{N_0} = \frac{3}{2} \nu R$, donde ν es el número de moles $\frac{N}{N_0}$ que corresponde al valor atribuido en la termodinámica para C_v de gases ideales monoatómicos.

Este éxito animó a los investigadores a intentar obtener C_v para gases ideales biatómicos. Para esto se apoyaron inicialmente en el llamado "principio de equipartición de la energía" que establece la adjudicación de $\frac{1}{2} kT$ por cada grado de libertad de una molécula que tenga la forma de un término cuadrático de su energía.

Basados primitivamente en el hecho ya señalado que

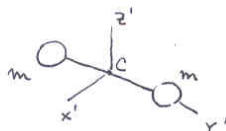
$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore \left\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT$$

de modo que a cada término cuadrático se asigna $\frac{1}{2} kT$.

Seguidamente se hubo de adoptar un modelo para la molécula biatómica: dos masas iguales unidas por un vínculo lineal rígido de masa nula:



Este sistema dinámico presenta cinco grados de libertad, tres correspondientes al movimiento de translación de su centro de masa y dos grados de libertad rotacionales. Respecto de esto último, consideramos un sistema de coordenadas móvil ligado a la molécula, con origen en su centro de masa C . Se tiene entonces que los momentos de inercia respectivos son

$$I_{x'x'} = I_{z'z'} \quad \text{y} \quad I_{y'y'} = 0$$

Las energías cinéticas rotacionales correspondientes son entonces: $\frac{1}{2} I_{x'x'} \omega_{x'}^2$ y $\frac{1}{2} I_{z'z'} \omega_{z'}^2$.

De este modo, invocando el principio de equipartición de la energía se tiene para las N moléculas que componen la masa de gas:

$$U = N \cdot 5 \cdot \frac{1}{2} kT$$

$$U = \frac{5}{2} N kT$$

$$\text{de donde } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2} Nk = \frac{5}{2} \nu R$$

En igual forma, al observar discrepancias respecto de estos valores en ciertos gases biatómicos en algunos tramos de temperaturas, se intentó afinar el modelo, introduciendo dos grados más de libertad correspondientes a la posible vibración lineal de las moléculas.

$$\text{De este modo, } U = \frac{7}{2} N kT \quad \text{y} \quad C_v = \frac{7}{2} Nk = \frac{7}{2} \nu R$$

En el caso de moléculas biatómicas el modelo parecía no funcionar adecuadamente.

Distribución de velocidades:

La distribución de velocidades en una masa de gas compuesta de N partículas está dada por

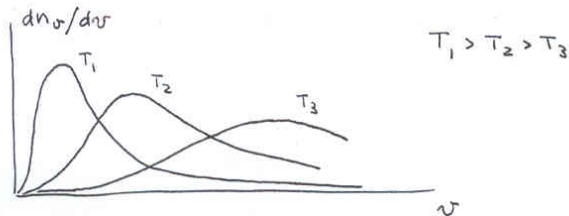
$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Dividiendo por el volumen V que ocupa el gas se obtiene:

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

O sea, el número medio de partículas por unidades de volumen con sus velocidades comprendidas entre v y $v+dv$.

El gráfico correspondiente es:



para tres valores del parámetro T .

La deducción en la teoría cinética es bastante elaborada, de manera que la dejaremos para el capítulo sobre termodinámica estadística donde resulta mucho más simple.

Aplicaciones

En numerosas aplicaciones aparecen integrales del tipo

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

n	0	1	2	3	4	5	6	7
$f(n)$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{15}{16} \left(\frac{\pi}{a^7} \right)^{1/2}$	$\frac{3}{a^4}$

1.-

- Velocidad más probable: v_{mp}

Es el valor de la velocidad al que corresponde el máximo en la curva de distribución

$$\frac{d}{dv} \left[\frac{dn_v}{dv} \right] = 0 \rightarrow \boxed{v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

- Velocidad media.

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int v dn_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \rightarrow \boxed{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}$$

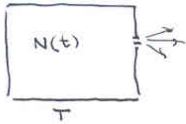
- Velocidad cuadrática media: $\langle v^2 \rangle^{1/2} = v_{cm}$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n} \int v^2 dn_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\therefore \boxed{v_{cm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}}$$

2. Efusión: escape de partículas por un orificio de muy pequeñas dimensiones, en la pared del recipiente que contiene el gas.

Sea A el área del orificio. Supongamos además, en particular, que la situación es de tal naturaleza que las partículas que escapan y ninguna otra partícula entran al recipiente, de volumen V . Las paredes se mantienen a la temperatura T constante.



Sea $N(t)$ el número de partículas en un instante t
 y dN el número de partículas que escapan en un dt

$$\therefore dN = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle A dt$$

$$= -\frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle A dt$$

$$\therefore \frac{dN}{N} = -\frac{\langle v \rangle A}{4V} dt$$

Integrando la ecuación diferencial anterior

$$\ln N = - \frac{\langle v \rangle A}{4V} t + \ln c_0$$

$$\therefore N(t) = c_0 \cdot e^{-\frac{\langle v \rangle A}{4V} t}$$

Si Para $t=0$ se tiene que $N(0) = N_0$, entonces $c_0 = N_0$ y

$$\boxed{N(t) = N_0 e^{-\frac{\langle v \rangle A}{4V} t}}$$

Notar que $\langle v \rangle = c_0$ ya que $T = c_0$. pues $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$