

TEORÍA CINÉTICA DE GASES

Distribución de Maxwell–Boltzmann

Según la estadística de Boltzmann, si un sistema, descrito clásicamente, está en equilibrio termodinámico con un foco térmico a la temperatura absoluta T, la probabilidad de hallar este sistema en un estado particular  $E_r$  de energía viene dada por:

$$P_r = C e^{-\frac{E_r}{kT}} \tag{1}$$

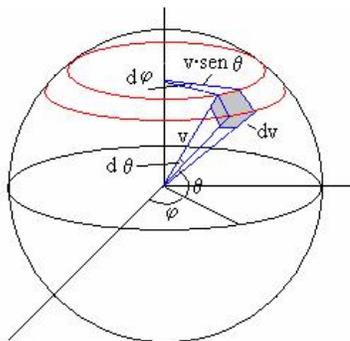
De esta expresión se pueden obtener gran cantidad de distribuciones de probabilidad para sistemas termodinámicos, como es el caso de la *Distribución de velocidades de Maxwell*, con la cual podemos estimar como se distribuyen las partículas de un gas según su velocidad.



Ludwig Boltzmann

$$\begin{aligned} f(v)d^3v &= \text{número de partículas con velocidades} \\ &\text{comprendidas entre } v \text{ y } v + dv, \\ &\text{por unidad de volumen} \\ &= A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v \end{aligned}$$

donde  $d^3v$  es el elemento de volumen en el espacio de las velocidades (usualmente se utiliza en esféricas),



$$d^3v = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \tag{2}$$

A es una constante que podemos obtener de la condición de normalización, ya que estamos tratando con una distribución continua de probabilidad.

Si integramos la distribución de velocidades sobre todas las velocidades posibles, obtendremos todas las partículas por unidad de volumen, luego, integramos sobre todo el volumen y obtendremos el número total de partículas N.

$$N = \int \dots \int f(v) d^3v d^3r = \underbrace{\int d^3r}_V \int f(v) d^3v \tag{3}$$

entonces,

$$n = \frac{N}{V} = \int f(v) d^3v \quad (4)$$

$$= \int A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v \quad \text{pero,} \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (5)$$

$$= A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \quad (6)$$

$$= A \left[ \frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2} \quad (7)$$

así,

$$A = n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \quad (8)$$

finalmente, la **distribución de velocidades de maxwell** resulta;

$$f(v) d^3v = n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$$

Aplicaciones y otros aspectos de esta distribución serán abarcados en los problemas que se presentan a continuación, principalmente el fenómeno conocido como **efusión** y la derivación de la ecuación de estado de los gases ideales.



*James Clerk Maxwell*

Antes de empezar con los problemas es necesario conocer la siguiente integral paramétrica;

$$I(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx \quad (9)$$

El valor de esta integral se puede obtener utilizando la siguiente recurrencia ( $n \geq 0$ );

$$I(n) = \frac{(n-1)}{2\alpha} I(n-2) \quad (10)$$

$$I(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$I(1) = \frac{1}{2\alpha}$$

PROBLEMAS

P1

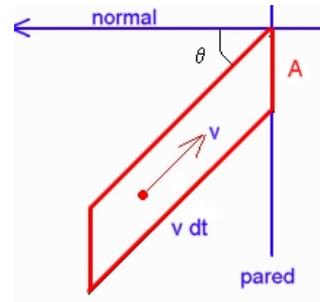
1. Calcular el número de partículas, contenidas en un recipiente de volumen  $V$ , que chocan con un área  $A$  en un tiempo  $\Delta t$  con velocidades comprendidas entre  $v$  y  $v + dv$ , y direcciones que forman un ángulo con la normal entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ .
2. Demostrar la ley de los gases ideales,  $P = nkT$ , utilizando la distribución de velocidades de Maxwell. Para esto considere la presión como choques elásticos de las partículas sobre una de las paredes del recipiente.

Sol.

Recordemos que la distribución de Maxwell nos entrega la información de cuantas partículas, por unidad de volumen, tienen velocidades comprendidas entre  $v$  y  $v + dv$ . Luego, sólo falta distinguir cuáles de estas partículas cumplen con incidir con un ángulo entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  en un tiempo  $\Delta t$ .

Un razonamiento simple, basado en la figura, da cuenta que el número de partículas buscado corresponde a la cantidad de partículas que se encuentran dentro del cilindro de la figura, de volumen

$$V_{cilindro} = v\Delta t A \cos(\theta) \quad (11)$$



esto debido a que, las partículas que se encuentren fuera de este volumen y se muevan con una velocidad  $v$ , no alcanzarán a llegar al área  $A$  en un tiempo  $\Delta t$ .

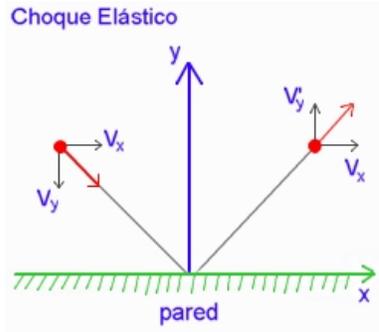
Luego,

$$d\Phi = [f(v)d^3v][V_{cilindro}] = n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 \Delta t A \cos\theta \sin\theta dv d\theta d\phi \quad (12)$$

debemos integrar  $\phi$  entre  $0 \rightarrow 2\pi$  para obtener el resultado final.

$$\Phi = 2\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 \Delta t A \cos\theta \sin\theta dv d\theta \quad (13)$$

Esta expresión corresponde al número de partículas con velocidad entre  $v$  y  $v + dv$  que inciden con un ángulo  $\theta$  al área  $A$  en un tiempo  $\Delta t$ , que equivale a calcular, por ejemplo, el flujo de partículas que saldrían por un agujero de área  $A$  por unidad de tiempo y unidad de área, sólo bastaría con dividir el resultado por  $A$  y  $\Delta t$  (Efusión). Esto será tratado en los problemas posteriores, por ahora continuemos con la segunda parte del problema, la cual se trata de demostrar la ecuación de estado de los gases a partir del resultado que se acaba de obtener.



Debemos calcular la presión ejercida por todas las partículas que chocan (elásticamente) con la pared y le transfieren momentum a esta, lo cual se ve claramente de la segunda ley de Newton;

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (14)$$

También sabemos que la presión corresponde a la fuerza ejercida por unidad de área sobre un cuerpo, es decir;

$$P = \frac{F}{A} \quad (15)$$

fiyémonos primero en una partícula y calculemos el momentum transferido en el choque,

$$\left. \begin{aligned} v_i &= v \sin\theta \mathbf{i} - v \cos\theta \mathbf{j} \\ v_f &= v \cos\theta \mathbf{j} + v \sin\theta \mathbf{i} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta p = 2 m v \cos\theta$$

Luego, la fuerza y la presión que la partícula ejerce sobre la pared es;

$$F = \frac{2 m v \cos\theta}{\Delta t} \quad P = \frac{2 m v \cos\theta}{\Delta t A} \quad (16)$$

Pero queremos la presión ejercida por todas las partículas, no solo por una, es decir, multiplicamos la expresión anterior por  $\Phi$  e integramos sobre todas las velocidades y cubriendo todo ángulo de incidencia, para así obtener la contribución de todas las partículas;

$$P = \int \frac{2 m v \cos\theta}{\Delta t A} \Phi = \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} 4\pi m f(v) v^4 \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, dv^1 \quad (17)$$

$$P = 4\pi m n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta}_{1/3} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^4 \, dv \quad (18)$$

$$= \frac{4\pi m}{3} n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} I \left[ n = 4, \alpha = \frac{m}{2kT} \right] \quad (19)$$

$$= \frac{4\pi m}{3} n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \frac{(4-1)2kT}{2m} I \left[ n = 2, \alpha = \frac{m}{2kT} \right] \quad (20)$$

$$= 4\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} kT \frac{2kT}{2m} I \left[ n = 0, \alpha = \frac{m}{2kT} \right] \quad (21)$$

$$= 4\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} kT \frac{kT}{m} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \quad (22)$$

$$= n k T \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \left[ \frac{2\pi kT}{m} \right]^{3/2} \quad (23)$$

$$= n k T \quad (24)$$

<sup>1</sup>Notar que la integral sobre las velocidades se extiende sólo de 0 a  $\infty$ , lo que es lógico ya que solo queremos considerar las partículas que van en el sentido hacia la pared y no las que se alejan.

P2



Considere el casco de un astronauta que se encuentra realizando una caminata espacial. El casco del astronauta se puede considerar como una esfera adiabática de volumen  $V$ , y que se mantiene a una temperatura  $T_0$ . La presión dentro de la máscara se debe mantener a  $P_0$ . Por simplicidad suponga que al interior de la máscara sólo hay presencia de oxígeno. Por accidente se produce una perforación de área  $A$ . El astronauta puede soportar una máxima pérdida de presión del 50% de  $P_0$ . Deduzca una expresión para la variación de temperatura de la presión en la casco y determine el tiempo máximo que se puede demorar en volver a la nave, para no sufrir daños neurológicos. Datos: Temp. casco  $T$ , Vol. casco  $V$ , Área orificio  $A$ , Presión del casco  $P_0$

Sol:

La velocidad media de las moléculas está dada por;

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad (25)$$

Primero tenemos que encontrar una relación entre  $P$  y  $N$ , puesto que ya conocemos cómo varía  $N$  en el tiempo;

$$PV = NKT \implies N = \frac{PV}{KT} \quad (26)$$

Según la relación de masas;

$$N(t) = N_o + N_{entra} - N_{sale} \quad / \frac{d}{dt} \quad (27)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_s}{dt} \quad (28)$$

$$\frac{dN_s}{dt} = -\frac{1}{4}n\bar{v}A \quad (29)$$

donde  $n = \frac{N}{V}$  Reemplazando en la ecuación (2), se obtiene;

$$\frac{dP}{dt} \frac{V}{KT} = -\frac{1}{4} \left( \frac{PV}{KT} \right) \frac{\bar{v}A}{V} \quad (30)$$

donde  $\frac{V}{KT} = \text{constante}$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{\bar{v}AP}{V} / \int \quad (31)$$

$$\ln \frac{P}{P_o} = -\frac{1}{4} \frac{\bar{v}A}{V} t \Leftrightarrow P = P_o e^{\left(\frac{-\bar{v}At}{4V}\right)} \quad (32)$$

Esto último es análogo a

$$N = N_o e^{\left(\frac{-\bar{v}At}{4V}\right)} \quad (33)$$

Además,

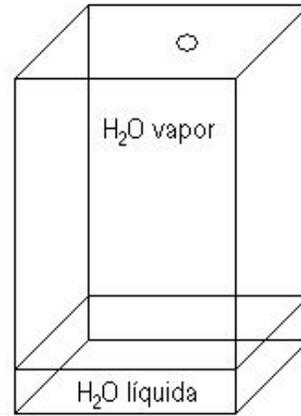
$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (34)$$

Ocupando estas últimas relaciones se obtiene;

$$\frac{P_o}{2} = P_o e^{\left(\frac{-\bar{v}At}{4V}\right)} \implies t = -\frac{4V}{\bar{v}A} \ln \frac{1}{2} \quad (35)$$

P3

Considere un recipiente con valor saturado de agua a  $100^{\circ}\text{C}$  y a  $1,04 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  en equilibrio térmico. El recipiente contiene en el fondo un poco de agua saturada líquida. Calcule la densidad molecular  $n$  del vapor. Calcule la energía cinética media de las moléculas de vapor en  $\text{J/Kg}$ . Calcule el camino libre medio de las moléculas de vapor y la frecuencia de las colisiones. Si el recipiente tiene un orificio de diámetro igual al camino libre medio de las moléculas de vapor de agua, calcule el flujo molecular en moléculas por segundo que escapan por el agujero y calcule el tiempo necesario para que escape por el agujero un gramo de vapor de agua. (Datos:  $PM = 0,018 \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}$  y  $d_{\text{orificio}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ )



Sol:

Al haber un poco de agua líquida en el fondo del recipiente se produce una renovación de las moléculas de aire que se escapan por el agujero.  $\implies n = \text{cte}$ , donde  $n$  corresponde a la densidad molecular

$$PV = NKT \implies P = \frac{NKT}{V} \implies P = nKT \quad (36)$$

Del enunciado sabemos que:

$$P_o = 1,014 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (37)$$

y

$$T_o = 100^{\circ}\text{C} \quad (38)$$

Reemplazando en la ecuación de  $n$ , se tiene:

$$n = \frac{P}{KT} = \frac{P_o}{KT_o} = 1,96 \cdot 10^5 [\text{moléculas por unidad de volumen}] \quad (39)$$

Nos piden energía por unidad de masa, es decir  $\frac{E}{m}$ .

Sabemos que

$$E = \frac{3}{2} NKT \quad (40)$$

Si dividimos a ambos lados por el volumen obtenemos

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} \frac{N}{V} KT \quad (41)$$

donde  $n = \frac{N}{V}$  y  $m = \frac{V}{v}$

Según la ecuación de los gases ideales  $Pv = \tilde{R}T \implies v = \frac{\tilde{R}T}{P} = 1,70 [\text{ms}^{-1}]$  Finalmente

$$\frac{E}{vm} = \frac{3}{2} \frac{N}{K} T \quad (42)$$

y

$$\frac{E}{m} = \frac{3}{2}nvKT = 258,6 [K JKg^{-1}] \quad (43)$$

Camino Libre Medio ( $\lambda$ )

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (44)$$

con  $\sigma$ (área de una molécula) =  $\frac{\pi d^2}{4}$ , donde  $d$  es el diámetro de la molécula, y  $n$  la densidad molecular. Como se conoce el diámetro de las moléculas, entonces se reemplaza en la ecuación y se obtiene  $\lambda = 7,22 \cdot 10^{-7} m$ .

La frecuencia de colisiones ( $f$ ) se calcula con la ecuación  $f = \frac{\bar{v}}{\lambda}$ , donde  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} = 662,43 [m s^{-1}] \Rightarrow f = 9,173 \cdot 10^9 [s^{-1}]$ .

Para el flujo,

$$F = \frac{dN}{dt} = -\frac{dN_s}{dt} = -\frac{1}{4}n\bar{v}A = 229 \cdot 10^{-9} [\text{moléculas } s^{-1}] \quad (45)$$

$F_m$ : Flujo Másico

$$F_m = \frac{FPM}{N_A} = 6,845 \cdot 10^{-18} [Kg s^{-1}] \quad (46)$$

Para que salga 1 gramo de vapor,

$$F_m = \frac{n}{t} \Rightarrow t = \frac{m}{F_m} = \frac{0,001}{F_m} = 1,46 \cdot 10^{14} [s] \quad (47)$$

lo cual es muchísimo tiempo.

**P4 Efusión** [Control 1 – S. Casassus 2004]

Modelamos la rarefacción de un gas ideal monoatómico con densidad  $n(t)$  contenido en un recipiente de volumen  $V$  debido al escape de partículas a través de una pequeña apertura de área  $A$  en una de las paredes. Suponemos que la pérdida de partículas es lo suficientemente lenta para que el gas esté esencialmente en equilibrio termodinámico en todo el tiempo  $t$ . Mantenemos el recipiente a una temperatura constante  $T$ .

1. La efusión del gas ocurre en el vacío, o en un medio cuya densidad  $n_{ext} \ll n$ . ¿Cuántas partículas se escapan en un tiempo  $dt$ ?
2. **a)** Escriba una expresión para  $dn/dt$ .  
**b)** Se abre la apertura en  $t_o$ , grafique  $n(t)$  para todo  $t$ .
3. Consideramos ahora un recipiente conteniendo helio y un medio externo compuesto por aire, ambos gases ideales, y ambos a la misma presión y temperatura en  $t = t_o$ . Una partícula de He saliente no vuelve a entrar.
  - a)** ¿Cómo cambian los resultados anteriores para  $n(t)$ , la densidad de He en el recipiente?.
  - b)** La presión del medio es constante. Calcule y grafique la presión total  $P(t)$  dentro del recipiente.

Sol.

En el problema 1 ya obtuvimos el número de partículas que chocan con un área  $A$ . Podemos utilizar este resultado, solamente hay que dividir por  $\Delta t$  y  $A$  para obtener el número de partículas por unidad de área y unidad de tiempo.

$$d\Phi = \frac{[f(v)d^3v][V_{cilindro}]}{\Delta t A} = 2\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^3 \cos\theta \sin\theta \, dv \, d\theta \quad (48)$$

Luego, debemos integrar

$\theta$  :  $0 \rightarrow \pi/2$  ya que no nos interesa el ángulo de incidencia, solo nos basta con que salga por el orificio (si  $\theta > \pi/2$  la partícula se aleja de la pared).

$v$  :  $0 \rightarrow \infty$  si  $v < 0$  la partícula se aleja de la pared.

$$\begin{aligned} \Phi &= 2\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^3 \, dv \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta \, d\theta}_{1/2} \\ &= 2\pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \frac{1}{2} I \left[ n = 3, \alpha = \frac{m}{2kT} \right] \\ &= \pi n \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \frac{1}{2} \left[ \frac{2kT}{m} \right]^2 \\ &= \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad \text{donde } \langle v \rangle \equiv \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \text{ es la velocidad media de las partículas} \end{aligned} \quad (49)$$

Si el agujero tiene área  $A$ , el recipiente va perdiendo moléculas como  $\Phi \cdot A$  por unidad de tiempo;

$$dN = -\Phi A dt \quad (50)$$

Entonces, la ecuación que nos da la variación del número  $N$  de moléculas del recipiente con el tiempo es;

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle A \quad \Rightarrow \quad \frac{dn}{n} = -\frac{1}{4} \frac{\langle v \rangle A}{V} dt \quad (51)$$

$$\boxed{n(t) = n_o e^{-\frac{\langle v \rangle A t}{V}}}$$