

Elementos de Teoría Cinética Clásica de los Gases Ideales.

1.- Introducción.-

La Teoría Cinética de los Gases constituye una primera aproximación a una descripción estadística de las propiedades fundamentales de los sistemas macroscópicos.

Ya hacia fines del siglo 19 la evidencia experimental acumulada, proveniente principalmente de la Química y de la Física, había conducido a los científicos a reconocer casi sin lugar a dudas que la materia -no obstante mostrarse ésta como continua a nuestros sentidos- se halla compuesta en realidad de un gran número de partículas que interactúan mutuamente, en estado de continuo movimiento. En la actualidad nos referimos a estas partículas como átomos, los que generalmente se asocian en moléculas. El desarrollo siguiente de la Física Atómica y posteriormente de la Física Nuclear ha revelado que los átomos son estructuras complejas en sí, compuestas de un núcleo central de carga eléctrica positiva donde reside la mayor parte de su masa, circunscrito a una región de dimensiones del orden de los 10^{-13} cm., rodeado de una nube de electrones (partículas de carga eléctrica negativa), que deja finalmente las dimensiones de los átomos en los 10^{-8} cm. Los núcleos de las diversas especies de átomos simples aparecen a su vez también como sistemas compuestos formados por partículas denominadas nucleones (protones y neutrones), ligadas por fuerzas nucleares muy intensas y de corto alcance, de naturaleza aún en gran parte desconocida, superpuestas a las fuerzas electromagnéticas que se desarrollan entre los protones.

Ahora bien, sin constituir los átomos en modo alguno una unidad elemental última de la materia, debido a que éstos conservan su individualidad para las energías que entran en juego en la gran mayoría de los procesos sufridos por los sistemas que serán motivo de nuestro estudio, se justifica el que ignoremos deliberadamente la estructura más fina y consideremos los gases por ejemplo, como compuestos simplemente por átomos. Estudiaremos entonces las propiedades de estos sistemas a escala macroscópica a partir del comportamiento colectivo de estos componentes microscópicos.

Estas ideas se aplicaron primeramente a los gases, sistemas en los que las fuerzas de interacción entre partículas son débiles, en un intento por interpretar la ecuación de estado de un gas ideal desde el punto de vista microscópico.

La adopción de un modelo atómico para el gas ideal a cuyo ámbito pareció natural en ese entonces extender el dominio de aplicación de las leyes y conceptos de la mecánica clásica, unido al desarrollo de métodos estadísticos para manejar sistemas con un número tan alto como 10^{23} partículas, condujo a la obtención de expresiones para la presión, temperatura y energía interna del gas en función de valores medios de propiedades de las partículas, tales como su energía cinética y velocidad. Estos resultados alentadores marcaron un hito en el desarrollo de la naciente Teoría Cinética de los Gases.

Equation
Se obtuvieron igualmente expresiones para el espectro de velocidades de las partículas, camino libre medio recorrido por ellas, para el coeficiente de viscosidad del gas y se proporcionó asimismo un medio de tratar los fenómenos de transporte en general.

En la predicción de los calores específicos de los gases ideales monoatómicos se obtuvo una concordancia perfecta con los resultados experimentales. No sucedió lo mismo no obstante con los gases bi y poliatómicos, para los que los resultados dependen fuertemente de las características del modelo adoptado; un mayor grado de sofisticación introducido en la concepción del modelo parecía más bien tender a empeorar las cosas.

falla
La *falla*, como pudo entenderse más tarde, residía en la aplicación irrestricta de la Mecánica Clásica a esta escala microscópica al amparo de los éxitos obtenidos. Bajo ciertas condiciones esto conducía a resultados correctos, pero para otras situaciones más complicadas a una discrepancia total con la realidad.

En otros campos de la física clásica surgían conflictos parecidos, de modo que junto con el advenimiento del siglo presente comienza a configurarse una nueva mecánica, la Mecánica Cuántica, a partir de nuevos postulados que los físicos se ven forzados a aceptar, encarando nuevos aspectos del mundo físico que se abrían a su razón, si bien no directamente a sus sentidos. Sólo entonces llega a resolverse por completo el problema de los calores específicos.

2.- Modelo de un gas ideal monoatómico.

Las siguientes hipótesis básicas conforman el modelo utilizado en la Teoría Cinética para un gas perfecto en equilibrio termodinámico y en particular en equilibrio térmico a la temperatura T con las paredes diatérmicas del recipiente que lo contiene:

a) Conjunto muy grande de partículas (átomos) idénticas que se mueven al azar, chocando elásticamente entre ellas y contra las paredes del recinto en que se encuentran confinadas.

b) Ausencia de fuerzas de interacción entre partículas con excepción de las fuerzas impulsivas que se desarrollan durante los choques, que representan contactos de cualquier orden entre ellas.

c) Todas las ubicaciones posibles dentro del volumen V que ocupa el gas como también todas las direcciones para la velocidad son igualmente probables para una partícula cualquiera.

El inmenso número de colisiones por unidad de tiempo que sufren estas partículas, que implican transferencias de energía y cambios continuos de dirección, actúa como mecanismo regulador que configura una situación de equilibrio dinámico microscópico en el que se produce una distribución espacial uniforme (densidad de partículas o número medio de partículas por unidad de volumen constante en el tiempo), como asimismo distribuciones particulares de otras propiedades como sus velocidades, energías cinéticas, caminos libres, etc.

Como una consecuencia directa de las condiciones puestas en el modelo, se obtiene que sobre cualquiera dirección arbitraria x el número medio de partículas con componente v_x de su velocidad es igual al número medio con componente $-v_x$, y que las partículas pueden considerarse como quasi libres que entre choques sucesivos se mueven con movimientos rectilíneos uniformes.

3.- Distribuciones, probabilidades y valores medios.

Cuando se pretende describir el estado de movimiento de un sistema como el descrito, formado por un número de partículas del orden de $2,7 \times 10^{19}$, que corresponde por ejemplo al número de moléculas por cm^3 en un gas que se encuentra en condiciones normales de temperatura y presión, salta a la vista la imposibilidad de pretender especificar posición y velocidad para cada una de ellas y el problema se encara en la teoría cinética molecular valiéndose de los valores medios de ciertas magnitudes relacionadas con el movimiento como son por ejemplo, velocidad y energía cinética.

Supongamos una propiedad arbitraria ξ de las partículas que depende del movimiento de ellas y que pueda tomar cualquier valor entre cero e infinito. Supongamos que se establece una distribución de valores de ξ entre el total de partí-

culas, de modo que esta distribución, correspondiente a una determinada situación de equilibrio macroscópico del sistema, se mantiene constante en el tiempo si bien el conjunto de partículas que muestran un cierto valor de ξ está cambiando continuamente.

Siendo infinitamente grande el número de valores posibles en ξ a la vez que finito (a pesar de lo grande) el número de partículas del sistema, el concepto de distribución sólo tiene significado en el sentido de determinar el número promedio de partículas que tienen su valor de ξ dentro de un cierto intervalo $d\xi$ en torno a ξ , o lo que es lo mismo, el número promedio de partículas con sus valores de ξ comprendidos entre ξ y $(\xi + d\xi)$.

Llamando n al número de partículas por unidad de volumen y dn_{ξ} al número de ellas con valores de ξ comprendidos entre ξ y $\xi + d\xi$, resulta evidente que dn_{ξ} dependerá del tamaño del intervalo $d\xi$, como asimismo dependerá en alguna forma del valor de ξ y del número mismo n , esto es,

$$dn_{\xi} \sim nf(\xi)d\xi \quad (1)$$

de modo que llamando A a una constante de proporcionalidad, podemos escribir:

$$dn_{\xi} = Anf(\xi)d\xi \quad (2)$$

Debido a la enorme magnitud del número n y a que ξ puede tomar cualquier valor, en este caso entre 0 e ∞ , se considera a ξ como variable continua, lo que determina las características de dn_{ξ} .

El valor de la constante A se determina de la condición $\int dn_{\xi} = n$, en que la integral sobre las ξ se calcula entre 0 e ∞ , lo que incluye a todas las partículas. En esta forma se tiene

$$A = \frac{1}{\int_0^{\infty} f(\xi)d\xi} \quad (3)$$

$$y \quad dn_{\xi} = n \frac{f(\xi) d\xi}{\int_0^{\infty} f(\xi) d\xi} \quad (4)$$

$$\text{Cuando } \int_0^{\infty} f(\xi)d\xi = 1 \quad (5)$$

se dice que la función $f(\xi)$ está normalizada y usualmente nos referimos a la ecuación (5) como a la ecuación de normalización.

La función $f(\xi)$ se denomina función de distribución.

Es costumbre trabajar con funciones de distribución normalizadas para las que la distribución (2) toma la forma

$$dn_{\xi} = nf(\xi)d\xi \quad (6)$$

ma Escribamos a continuación la ecuación (6) en la forma

$$\frac{dn_{\xi}}{n} = f(\xi)d\xi \quad (7)$$

Cualquiera partícula puede en principio adquirir por algún momento durante su desplazamiento un valor de ξ comprendido dentro del intervalo $\xi, \xi+d\xi$. Siendo dn_{ξ} el número medio de partículas que en todo instante se encuentran efectivamente con valores de ξ en el intervalo considerado (número de "casos favorables") y n el número total de casos posibles, el cociente dn_{ξ}/n del primer miembro de la ecuación (7) corresponde en consecuencia a la probabilidad de que una partícula cualquiera posea el valor de ξ establecido.

La función $f(\xi)$ desde este punto de vista recibe el nombre de densidad de probabilidad.

* El valor medio aritmético o simplemente el valor medio de ξ para este conjunto de partículas se define como

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int \xi dn_{\xi}}{\int dn_{\xi}} \quad (8)$$

o equivalentemente, según se desprende directamente de (8),

$$\langle \xi \rangle = \int \xi \frac{dn_{\xi}}{n} = \int \xi f(\xi) d\xi \quad (9)$$

Se observa que es indispensable para llegar a calcular estos valores medios el conocer la distribución dn_{ξ} respectiva o su probabilidad asociada dn_{ξ}/n , lo que en última instancia se reduce a la necesidad de determinar la función de distribución (densidad de probabilidad), $f(\xi)$.

En esta forma, (8) y (9) se reducen a

$$\langle \xi \rangle = \int_0^{\infty} \xi f(\xi) d\xi \quad (10)$$

En general puede determinarse también el valor medio de una función continua cualquiera $\phi(\xi)$ mediante una generalización de (10):

$$\langle \phi(\xi) \rangle = \int_0^{\infty} \phi(\xi) f(\xi) d\xi \quad (11)$$

4.- Distribución de caminos libres y camino libre medio.

Se denomina camino libre al recorrido rectilíneo de una molécula cualquiera del gas entre dos choques consecutivos. Las partículas se desplazan así en zig-zag, con cambios de dirección totalmente al azar y caminos libres de distintas longitudes.

Calculemos en primer lugar cual es la probabilidad de choque para una partícula al recorrer un dx sobre una dirección X .

Suponiendo un diámetro medio σ para las moléculas del gas considerado, decimos que existe colisión entre ellas (en ausencia de fuerzas intermoleculares), toda vez que sus centros se colocan a distancia σ . Mirado desde otro punto de vista, cuando una partícula se aproxima a otra podemos considerar que esta última ofrece una sección transversal efectiva de choque tal que siempre que el centro de la partícula proyectil cae dentro de esta sección transversal existe choque. Esta sección transversal efectiva vale entonces $\pi\sigma^2$.

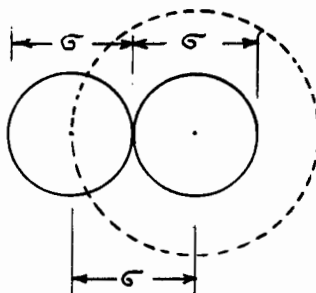


Fig. 1

Evaluemos a continuación para una partícula que en un momento dado avanza en una dirección X , la probabilidad de que choque al recorrer un dx . Para esto consideremos normalmente a la dirección del movimiento un elemento de volumen definido por dos planos paralelos de área A separados por la distancia dx . Las partículas en su interior las imaginaremos inmóviles y el elemento de volumen es tan delgado que podemos pensar además que las partículas

no se traslapan. En el volumen $dV = Adx$ existen entonces $nAdx$ partículas, siendo n la densidad de partículas. Tomando en cuenta que cada una de ellas ofrece una sección efectiva al choque igual a $\pi\sigma^2$, el área total cubierta será aproximadamente igual a $nAdx\pi\sigma^2$.

Ahora bien, la probabilidad geométrica de choque se ob-

tiene del cociente $\frac{nA\pi\sigma^2 dx}{A}$

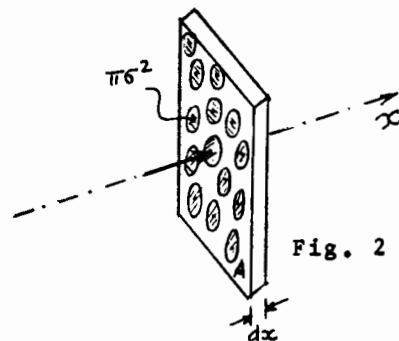


Fig. 2

de modo que esta probabilidad resulta independiente de A y podemos escribirla:

$$\text{Prob. de choque en } dx = \frac{dx}{\lambda} \quad (12)$$

con
$$\lambda = \frac{1}{n\pi\sigma^2}$$

Un cálculo riguroso, que toma en cuenta el movimiento relativo de las partículas resulta bastante laborioso y conduce al resultado correcto de λ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2} \quad (13)$$

que es el que emplearemos en nuestros cálculos.

Si a continuación llamamos $P(x)$ a la probabilidad de que una partícula tenga un camino libre mayor que x , la probabilidad para que una partícula tenga un camino libre mayor que $x + dx$ será $P(x + dx)$ y podrá expresarse aproximadamente, despreciando los términos de orden superior en un desarrollo de Taylor:

$$P(x+dx) = P(x) + \frac{dP(x)}{dx} dx \quad (14)$$

Por otra parte, $P(x+dx)$ puede también expresarse como el producto de la probabilidad $P(x)$ de que la partícula tenga un camino libre mayor que x (es decir, de que no choque en x), por la probabilidad de que la partícula no choque en el dx siguiente, esto es, por $(1 - \frac{dx}{\lambda})$ por tratarse de sucesos independientes. Se tiene así:

$$P(x+dx) = P(x) \cdot (1 - \frac{dx}{\lambda}) \quad (15)$$

Igualando (14) y (15) obtenemos la ecuación diferencial para $P(x)$:

$$\frac{dP(x)}{P(x)} = - \frac{dx}{\lambda}$$

de donde finalmente se tiene

$$P(x) = \text{cte.} \cdot e^{-x/\lambda}$$

De la condición $x=0$, $P(0)=1 \Rightarrow \text{cte.} = 1$ y

$$P(x) = e^{-x/\lambda} \quad (16)$$

es la función probabilidad buscada.

Finalmente, para determinar la distribución de caminos libres llamemos dn_x al número medio de moléculas por unidad de volumen con caminos libres comprendidos entre x y $x + dx$. Así la probabilidad $\frac{dn_x}{n}$ de que una partícula tenga un

camino libre en el intervalo $x, x + dx$ puede expresarse como el producto de la probabilidad de que la partícula no choque en x , por la probabilidad de choque en el dx siguiente:

$$\frac{dn_x}{n} = P(x) \cdot \frac{dx}{\lambda}$$

o sea:

$$dn_x = \frac{n}{\lambda} e^{-x/\lambda} dx \quad P(x) = \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda} \quad (17)$$

El gráfico correspondiente a la función de distribución se muestra en la figura 3.

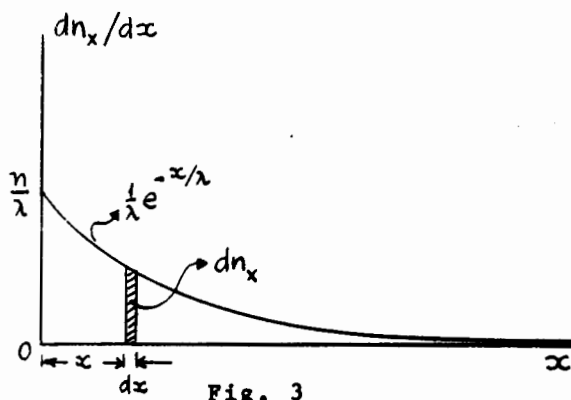


Fig. 3

El área de una franja como la indicada en la figura representa al número dn_x de partículas por unidad de volumen con caminos libres comprendidos entre x y $x + dx$ y el área total es igual al número n .

El camino libre medio se obtiene ahora de

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} x e^{-x/\lambda} dx$$

La integral del tipo $\int_0^{\infty} x e^{-ax} dx$ puede resolverse

por ejemplo poniendo

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax} dx = - \int_0^{\infty} \frac{d}{da} e^{-ax} dx = - \frac{d}{da} \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = - \frac{d}{da} \left(\frac{1}{a} \right)$$

Luego

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}$$

De este modo se tiene que el camino libre medio va le precisamente

$$\langle x \rangle = \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2} \quad (18)$$

Se observa que el camino libre medio λ depende entonces no solamente del tipo de gas, a través de la dimensión σ , sino que también de la densidad n de partículas en forma inversa.

Del camino libre medio resulta fácil determinar el número medio Z de choques experimentado por una partícula del gas por unidad de tiempo. Llamando ℓ a la longitud total recorrida por una partícula durante un tiempo t , podemos escribir que

$$\lambda = \frac{\ell}{Zt} = \frac{\langle v \rangle t}{Zt}$$

en que $\langle v \rangle$ es la velocidad media de una partícula.

De este modo, el número Z es

$$Z = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \quad (19)$$

Ahora el número medio total de choques experimentado por las n partículas en la unidad de volumen será

$$Z' = \frac{nZ}{2} = \frac{n\langle v \rangle}{2\lambda} \quad (20)$$

Donde hemos dividido por dos para no contar dos veces el mismo choque. Se ha supuesto además que el choque múltiple (encuentro de más de dos partículas) es muy poco probable.

5.- Número de choques contra una superficie.

Las partículas de un gas chocan continuamente entre ellas pero además chocan con las paredes del recinto que ocupan como asimismo contra la superficie de cualquier cuerpo que se coloque en su interior. Nos proponemos calcular el número de tales choques por unidad de área y unidad de tiempo.

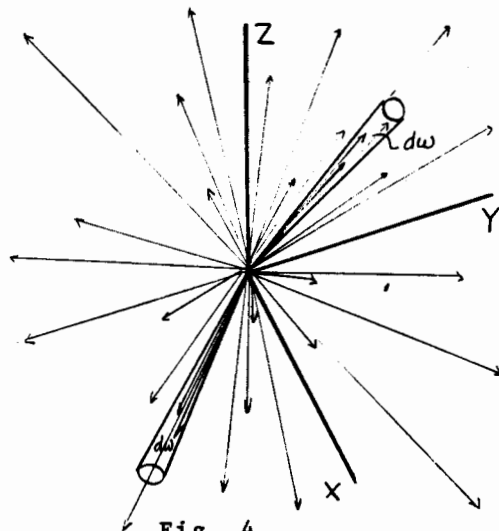


Fig. 4

Si para las n partículas en la unidad de volumen se llevaran a un origen común O sus vectores velocidad correspondientes a un mismo instante arbitrario t , se obtendría una distribución esféricamente simétrica, de acuerdo a las características ya analizadas del modelo de gas ideal que hemos definido en el párrafo 2.

Es así como el número medio de partículas en la unidad de volumen cuyos vectores velocidad, independientemente de su tamaño o módulo, quedaran comprendidos dentro de un ángulo sólido

$d\omega$ orientado en una dirección definida por las coordenadas polares θ, ϕ sería constante, esto es, independiente de dicha orientación. Esta constancia es consecuencia directa de la si-

metría señalada, la que implica la invariancia de la distribución ante una rotación cualquiera del sistema de coordenadas X, Y, Z.

Llamando dn_{ω} al número de partículas por unidad de volumen con sus velocidades comprendidas dentro del ángulo sólido $d\omega$ orientado en torno a la dirección definida por los ángulos θ y ϕ , la probabilidad de que una partícula tenga su vector velocidad en un instante cualquiera en $d\omega$ es

$$\frac{dn_{\omega}}{n} = K d\omega \quad (21)$$

$$o \quad dn_{\omega} = n K d\omega \quad (22)$$

en que K es una constante.

Por integración sobre todas las partículas en (22) se obtiene el valor de la constante K:

$$\int dn_{\omega} = n = n K \int_0^{4\pi} d\omega$$

La integral $\int_{\omega} d\omega$ extendida a todo el espacio en torno a 0 es igual a 4π estereoradianes, de donde

$$K = \frac{1}{4\pi}$$

y

$$dn_{\omega} = \frac{n}{4\pi} d\omega \quad (23)$$

De la definición $d\omega = \frac{dA}{r^2}$ en que dA es un elemento de área sobre la superficie de una esfera de radio r, se puede expresar $d\omega$ en coordenadas polares esféricas:

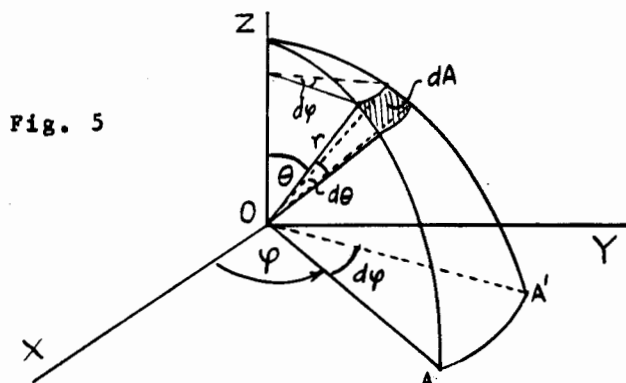


Fig. 5

$$dA = r \sin \theta d\phi \cdot r d\theta$$

$$= r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$d\omega = \frac{dA}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (24)$$

Combinando (23) y (24) obtenemos:

$$dn_{\theta, \phi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \quad (25)$$

que corresponde al número de partículas por unidad de volumen con velocidades comprendidas entre $\theta, \theta + d\theta$ y $\phi, \phi + d\phi$.

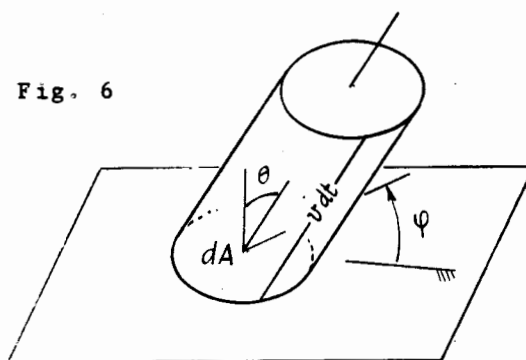
De (25) resulta inmediato obtener una expresión para el número de partículas por unidad de volumen con direcciones comprendidas entre $\theta, \theta + d\theta$; $\phi, \phi + d\phi$ y simultáneamente

con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$. Llamando dn_v al número de partículas por unidad de volumen con esta última condición, la fracción de ellas con orientación θ, ϕ queda dada por (25), reemplazando allí n por dn_v :

$$dn_{v,\theta,\phi} = \frac{dn_v}{4\pi} \sin\theta \, d\theta d\phi \quad (26)$$

Para determinar ahora el número de partículas (v, θ, ϕ) que chocan por unidad de área por unidad de tiempo, consideremos un cilindro oblicuo de área basal dA apoyado sobre una superficie en contacto con el gas. La dirección de su eje queda completamente especificada mediante el ángulo θ que forma con la normal a la superficie donde está apoyado y que da su inclinación, y por un ángulo ϕ con respecto a una dirección fija sobre esa misma superficie.

Fig. 6



El número medio de partículas que hay en todo instante dentro de ese cilindro es $n \, dV$ y entre ellas hay un cierto número que tienen precisamente las condiciones v, θ, ϕ . Este número corresponde a las partículas que chocan en un dt de tiempo contra el elemento de área dA , incidiendo con dirección θ, ϕ y con velocidad de módulo v , ya que una partícula en esas condiciones, aún encontrándose sobre la base superior del cilindro, llegará a chocar con dA en el intervalo de tiempo dt considerado. De hecho no es precisamente ella la que llega finalmente a chocar con dA ya que a ciencia cierta esta fue desviada ocupando otra su lugar con las mismas características y luego a esta última la reemplaza otra y así sucesivamente. Es mediante este mecanismo compensatorio, sin el cual no existiría el equilibrio dinámico que hemos mencionado anteriormente, que podemos considerar que el número de partículas (v, θ, ϕ) que hay en el cilindro da en general el número de choques con un elemento de área dA en un tiempo dt de partículas con velocidad comprendida entre v y $v + dv$ y direcciones entre θ y $\theta + d\theta$; $\phi, \phi + d\phi$.

El número de partículas v, θ, ϕ buscado resulta entonces

$$\begin{aligned} dn_{v,\theta,\phi} \cdot dV &= \frac{dn_v}{4\pi} \sin\theta \, d\theta d\phi \cdot (dA \cdot v dt \cos\theta) \\ &= v \frac{dn_v}{4\pi} dA dt \sin\theta \cos\theta \, d\theta d\phi \end{aligned} \quad (27)$$

El número de choques sobre dA de partículas con velocidad comprendidas entre v y $v+dv$ provenientes de todas las direcciones posibles del espacio frente a dA se obtiene integrando el segundo miembro de (25) sobre las variables θ y ϕ entre los límites 0 a $\pi/2$ y 0 a 2π respectivamente.

N° de choques en dA de partículas con velocidades entre v y v+dv en un dt.

$$= \frac{1}{4\pi} v dn_v dA dt \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi$$

$$= \frac{1}{4} v dn_v dA dt \quad (28)$$

ya que $\int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \int_0^1 \sin\theta d(\sin\theta) = \frac{1}{2} \sin^2\theta \Big|_0^1 = \frac{1}{2}$

y $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$

El número de choques ahora sobre el elemento de área dA en un tiempo dt por partículas de todas las velocidades v se obtiene integrando sobre la variable v:

N° total de choques en dA y en un dt

$$= \frac{1}{4} dA dt \int v dn_v$$

$$= \frac{1}{4} n \langle v \rangle dA dt \quad (29)$$

en que $\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int v dn_v$ es la velocidad media de las partículas del gas.

Finalmente se acostumbra a presentar el número de choques por unidad de área y unidad de tiempo, Q:

$$Q = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (30)$$

que aparece expresado en términos de la velocidad media $\langle v \rangle$

6.- Presión ejercida por un gas ideal.

Desde un punto de vista microscópico, las moléculas que chocan elásticamente sobre una superficie en el interior del gas sufren una variación de su cantidad de movimiento $\Delta \vec{p}$.

Examinemos esta situación en figura 7.

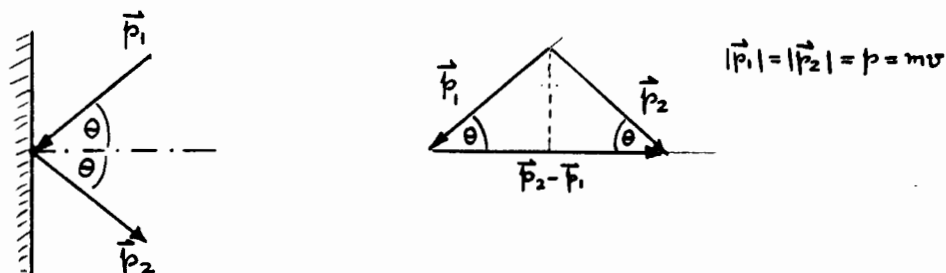


Fig. 7

Una partícula de masa m y velocidad v tiene una cantidad de movimiento lineal $\vec{p} = m\vec{v}$. En el choque elástico de esta partícula que incide formando un ángulo θ con la normal en el punto de incidencia sobre la superficie de un cuerpo de masa muchísimo mayor que su masa m , la cantidad de movimiento después del choque es igual en magnitud a la inicial. Además el ángulo en que sale la partícula después del choque es igual al de incidencia.

Del diagrama vectorial (Fig. 7b), se obtiene, teniendo en cuenta que $|\vec{p}_1| = |\vec{p}_2| = mv$,

$$|\Delta\vec{p}| = |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| = 2mv \cos\theta \quad (31)$$

La variación de la cantidad de movimiento debida a todas las partículas v , θ , ϕ que chocan con dA en un tiempo dt será, según (27) y (31):

$$\frac{1}{4\pi} v dn_v dAdt \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi = 2mv \cos\theta$$

Para tomar en cuenta la contribución de todas las partículas con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$, independientemente de su dirección, integramos sobre las variables θ y ϕ entre los límites adecuados:

$$\frac{m}{2\pi} v^2 dn_v dAdt \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta d\phi \quad (32)$$

$$\text{como } \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta = - \int_1^0 \cos^2\theta d(\cos\theta) = \frac{1}{3} \cos^3\theta \Big|_1^0 = \frac{1}{3}$$

la expresión (30) se convierte en

$$\frac{1}{3} m v^2 dn_v dAdt \quad (33)$$

Integrando en seguida sobre todas las velocidades tendremos la variación total de cantidad de movimiento de todas las moléculas que chocan con dA en el tiempo dt , lo que a su vez, por el teorema del impulso, podremos igualar con el producto de una fuerza media $d\bar{F}$ por dt :

$$\frac{1}{3} m \int v^2 dn_v \cdot dA dt = d\bar{F} \cdot dt$$

de modo que se obtiene finalmente, luego de reemplazar $\int v^2 dn_v = n \langle v^2 \rangle$ y ordenar

$$\frac{d\bar{F}}{dA} = P = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle \quad (34)$$

Hemos obtenido así una expresión para la presión P que ejerce un gas en términos de magnitudes moleculares, estableciendo un puente entre la escala microscópica y nuestra escala macroscópica. Esta es una de las expresiones fundamentales en la teoría cinética.

Podemos interpretar el producto mn a partir de la definición de n .

$$mn = m \frac{N}{V} = \frac{\text{masa del gas}}{V} = \rho$$

en que N es el número de partículas en el volumen V y ρ es la densidad del gas.

$$\text{En esta forma, } P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

$$\text{y } \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

El término $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ con dimensión de velocidad, que aparece en el primer miembro de (35) recibe el nombre de velocidad cuadrática media molecular y podemos observar que es posible calcular su valor sobre la base de mediciones experimentales de dos magnitudes macroscópicas como son la presión P y la densidad ρ del gas.

Para la estimación de un orden de magnitud de $\langle v^2 \rangle^{1/2}$, tomemos los valores de la presión y densidad del aire en condiciones normales, es decir, a 273K y 1 atm.

$$P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{ y } \rho = 1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Así:

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} \approx \sqrt{\frac{3 \times 1,013 \cdot 10^5}{1,29}} \approx 10^2 \sqrt{25} = 500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

7.- Temperatura y energía cinética.

De (34) se tiene:

$$P = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$$

en que se ha considerado la masa m constante para el orden de magnitud de la velocidad cuadrática media.

La energía cinética media $\langle \epsilon \rangle$ por molécula es

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle \quad (36)$$

y la energía cinética total del gas es igual a

$$E_c = N \langle \epsilon \rangle = N \langle \epsilon \rangle = N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle \quad (37)$$

De este modo,

$$P = \frac{2}{3} n \langle \epsilon \rangle \quad (38)$$

$$\text{o } PV = \frac{2}{3} N \langle \epsilon \rangle = \frac{2}{3} \langle E_c \rangle \quad (39)$$

en que observamos que la presión P es igual a $2/3$ de la energía cinética media de translación de las partículas en la undad de volumen del gas.

Es costumbre expresar las masas moleculares en la llamada escala atómica de masas, adoptada en 1958. La relación entre el gramo y la unidad de masa atómica resulta, de la definición de dicha escala:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{N_0} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} \quad \text{o} \quad 1 \text{ g} = N_0 \text{ u} \quad (40)$$

$$\text{con } N_0 = 6,02 \times 10^{23} \quad (41)$$

que ha sido determinado experimentalmente con gran precisión y por diversos procedimientos.

En esta forma, llamando m a la masa de una molécula, esta se expresa en unidades de masa atómica:

$$m = M \text{ u} \quad (42)$$

Al número M que resulta de expresar m en u se le denomina común e impropriamente como "peso molecular" de la substancia debiendo ^{bien} más hablarse de masa molecular.

Un mol o molécula gramo de una substancia se define como $M \text{ g}$ de la substancia, es decir, una cantidad en gramos, numéricamente igual a su peso molecular.

De este modo, llamando N al número de moléculas que hay en una substancia cualquiera, resulta evidente la relación:

$$m = \frac{M}{N} \text{ g} = \frac{M}{N} \cdot N_0 \text{ u}$$

De (42) y (43):

$$M \text{ u} = \frac{M}{N} N_0 \text{ u}$$

o sea que

$$N = N_0$$

Como la substancia es una substancia cualquiera, se tiene que en un mol de cualquier substancia hay N_0 moléculas y este número, una constante universal, recibe el nombre de número de Avogadro:

$$N_0 = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Se manifiesta en forma evidente la conveniencia de expresar en moles la masa en muchas situaciones.

Para un gas ideal, el expresar en moles la cantidad de gas permite en termodinámica escribir la ecuación de estado:

$$PV = \nu RT \quad (44)$$

en que R es una constante universal.

(Empleamos ahora v para expresar el número de moles ya que en teoría cinética hemos adoptado n para la densidad de partículas).

El número de moles v de un gas puede calcularse de

$$v = \frac{M}{M} = \frac{N}{N_0} \quad (45)$$

en que M = masa total del gas en gramos; M = peso molecular del mismo; N = número total de partículas presentes; N_0 = N° de Avogadro.

La ecuación de estado (44) puede escribirse mediante (45) por ejemplo como:

$$PV = \frac{N}{N_0} RT$$

o sea

$$PV = N kT \quad (46)$$

y la presión P como

$$P = n kT \quad (47)$$

en que $k = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-23}$ Joule/K (48)

es la llamada constante de Boltzmann, constante universal que juega un papel fundamental en la teoría.

De las expresiones equivalentes para la presión de un gas ideal $P = n kT$ y $P = \frac{2}{3} n \langle \epsilon \rangle$ podemos introducir el concepto de temperatura en la teoría cinética al igualar los segundos miembros

$$kT = \frac{2}{3} \langle \epsilon \rangle$$

o $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (49)$

Observamos que la energía cinética media de translación de las moléculas resulta independiente de las masas de las mismas y de su número y tiene por lo tanto el mismo valor para diferentes gases que se encuentren a igual temperatura. Parece natural entonces considerar que la energía cinética media de translación de las moléculas de un gas pueda tomarse como medida de su temperatura. Así, la temperatura de fusión del hielo, por ejemplo, resulta igual a $5,65 \times 10^{-14}$ erg.

Aparentemente la temperatura 0°K correspondería al reposo de las moléculas del gas, sin embargo, la teoría cuántica establece que aún para esas condiciones existe una energía remanente no nula.

La expresión (49) nos muestra que la energía cinética media de translación de las moléculas es en general pequeña. Por ejemplo, para las altas temperaturas desarrolladas durante una explosión nuclear ($\sim 10^8$ K), corresponde una energía

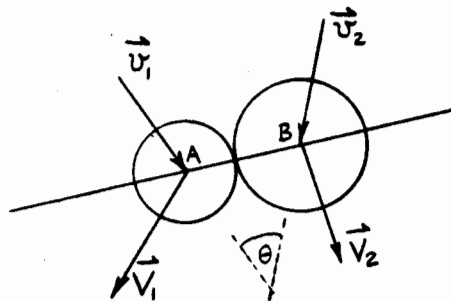
de 2×10^{-8} erg por molécula y para la temperatura más baja alcanzada en un laboratorio ($\sim 1,3 \times 10^{-6}$ K), la energía media por molécula resulta de sólo $2,8 \times 10^{-22}$ erg.

Por último, se obtiene también de todo lo anterior que

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (50)$$

que confirmaremos más tarde cuando deduzcamos la distribución de velocidades dn_v .

Que la energía cinética media de translación de las moléculas de un gas ideal exhibe propiedades observadas para la temperatura queda de manifiesto al estudiar lo que sucede al mezclar dos gases de masas moleculares m_1 y m_2 con distintas energías cinéticas medias $\langle \epsilon_1 \rangle$ y $\langle \epsilon_2 \rangle$



Para esto estudiamos primeramente la transferencia de energía en colisiones entre dos moléculas diferentes de masas m_1 y m_2 . Designando por \vec{v}_1 y \vec{v}_2 las velocidades respectivas antes del choque y por \vec{V}_1 , \vec{V}_2 las velocidades después del choque, puede estudiarse la transferencia de

energía de una molécula a la otra como resultado del mismo.

De la conservación de la energía en este choque elástico se tiene:

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2 \quad (51)$$

expresión que puede transformarse a

$$m_1 (v_1^2 - V_1^2) = m_2 (V_2^2 - v_2^2) \quad (52)$$

o mejor:

$$m_1 (\vec{v}_1 + \vec{V}_1) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{V}_1) = m_2 (\vec{v}_2 + \vec{V}_2) \cdot (\vec{v}_2 - \vec{V}_2) \quad (53)$$

Ahora, de la conservación de la cantidad de movimiento:

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2 \quad (54)$$

o sea:

$$m_1 (\vec{v}_1 - \vec{V}_1) = m_2 (\vec{V}_2 - \vec{v}_2) \quad (55)$$

Combinando las ecuaciones (53) y (55)

$$m_2 (\vec{v}_2 - \vec{V}_2) \cdot [(\vec{v}_1 + \vec{V}_1) - (\vec{v}_2 + \vec{V}_2)] = 0$$

Para el caso general de choque no central, esta ecuación nos da:

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_1 = \vec{v}_2 + \vec{v}_2 \quad (56)$$

De (54)

$$\begin{aligned} \vec{v}_2 &= (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 - m_1 \vec{v}_1) / m_2 \\ &= \frac{m_1}{m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_1) + \vec{v}_2 \end{aligned}$$

Introduciendo este valor de \vec{v}_2 en (56)

$$\vec{v}_1 = \frac{2m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_2 + \frac{m_1-m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_1 \quad (57)$$

En forma análoga se obtiene para \vec{v}_2 :

$$\vec{v}_2 = \frac{2m_1}{m_1+m_2} \vec{v}_1 - \frac{m_1-m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_2 \quad (58)$$

Formemos ahora la diferencia de las energías cinéticas de translación correspondiente a un instante inmediato posterior al choque:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 - \frac{1}{2} m_2 v_2^2 - \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{2m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_2 + \frac{m_1-m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_1 \right)^2 - \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{2m_1}{m_1+m_2} \vec{v}_1 - \frac{m_1-m_2}{m_1+m_2} \vec{v}_2 \right)^2 \quad (59)$$

$$= \left[\frac{(m_1-m_2)^2 - 4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \right] \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 - \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right) + \frac{4m_1m_2(m_1-m_2)}{(m_1+m_2)^2} \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \quad (60)$$

Pensemos entonces en dos gases ideales de masas moleculares m_1 y m_2 , inicialmente a distintas temperaturas, que se han mezclado. En un instante dado, los choques de partículas m_1 con partículas m_2 se verifican con todos los valores posibles de las velocidades \vec{v}_1 y \vec{v}_2 en magnitud y dirección. Tomando valores medios en ambos miembros de la ecuación (60), y teniendo en cuenta que $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = \langle v_1 v_2 \cos \theta \rangle = 0$, ya que el coseno del ángulo que forman los vectores v_1 y v_2 en todos los choques del tipo considerado deben ser positivos y negativos con igual frecuencia,

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle - \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle = \frac{(m_1-m_2)^2 - 4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \left(\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle - \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle \right) \quad (61)$$

Así, la diferencia de energía cinética de los dos tipos de molécula después de un choque es menor que antes del mismo. En esta forma, después de un gran número de choques, la diferencia tenderá a cero, teniéndose que

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle$$

En otras palabras, la energía cinética media de translación para las moléculas de ambos gases se hacen iguales, cesando la transferencia de energía de un gas al otro: se dice que los gases han alcanzado el equilibrio térmico, lo que macroscópicamente se manifiesta por la igualación a sus temperaturas a un mismo valor T . De aquí que la igualdad de temperaturas implica que la energía cinética media de los distintos tipos de moléculas sea la misma y que las temperaturas sea una medida de dicha energía.

8.- Leyes de los gases.

a) Ley de Avogadro.

Para dos gases ideales que se encuentran a igual presión P podemos escribir, de (34)

$$P = \frac{1}{3} m_1 n_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{3} m_2 n_2 \langle v_2^2 \rangle \quad (62)$$

Si además se encuentran a igual temperatura, de (49) se tiene que:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \langle \epsilon_2 \rangle$$

o sea

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle \quad (63)$$

Combinando (62) con (63) se obtiene entonces:

$$n_1 = n_2$$

esto es, que dos gases ideales a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas por unidad de volumen. Esto es la conocida ley de Avogadro.

b) Ley de Dalton de las presiones parciales.

Cuando se tiene una mezcla de gases ideales diferentes en equilibrio a la temperatura T , la energía cinética media de cualquier tipo de molécula es, según (39), igual a $\frac{3}{2} kT$. Esto es válido también cuando dichos gases no se encuentren mezclados, siempre que ellos estén separadamente en equilibrio a igual temperatura T , ya que, según la relación (49), la energía cinética media de translación no depende de m ni tampoco de n .

Volviendo a nuestra mezcla de gases ideales, la presión total P , es, según (39)

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_c \rangle = \frac{2}{3} N \langle E \rangle$$

Si suponemos densidades de partículas n_1, n_2, n_3, \dots , para los distintos gases presentes, con $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$, contenidos en el mismo volumen V , $N = N_1 + N_2 + \dots$

$$PV = \frac{2}{3} (N_1 + N_2 + \dots) \langle E \rangle$$

$$= \frac{2}{3} N_1 \langle E \rangle + \frac{2}{3} N_2 \langle E \rangle + \frac{2}{3} N_3 \langle E \rangle \dots$$

$$= P_1 V + P_2 V + P_3 V$$

y finalmente:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

que es la ley de Dalton de las presiones parciales, entendiéndose por presión parcial a la presión que cada gas ejercería por separado ocupando por sí solo igual volumen a temperatura T .

9. Capacidades calóricas a volumen constante.

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

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

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

$$\text{o } C_v = \frac{3}{2} N \frac{R}{N_0} = \frac{3}{2} \nu R, \text{ donde } \nu \text{ es el número de moles } \frac{N}{N_0}.$$

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

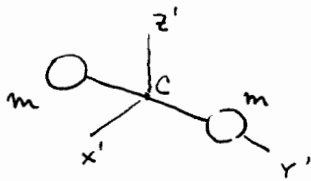
$$\langle \epsilon \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

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

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

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: $\frac{1}{2} I_{x'x'} \omega_{x'}^2$

$$\text{y} \quad \frac{1}{2} I_{z'z'} \omega_{z'}^2.$$

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

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

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

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

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.

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

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

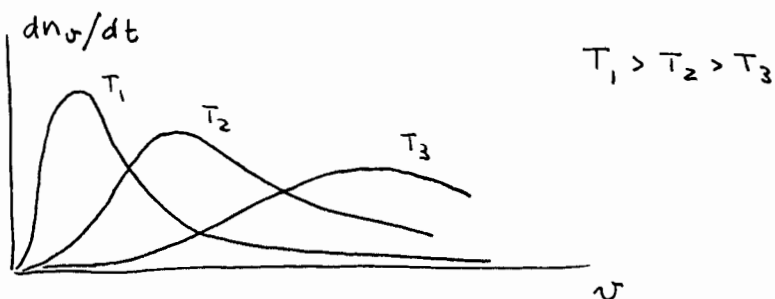
$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

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 unidad 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

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

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.

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

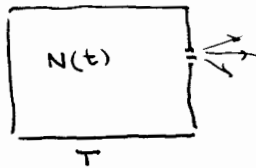
- Velocidad cuadrática media: $\langle v^2 \rangle^{1/2} = v_{cm}$

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

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

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 $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$