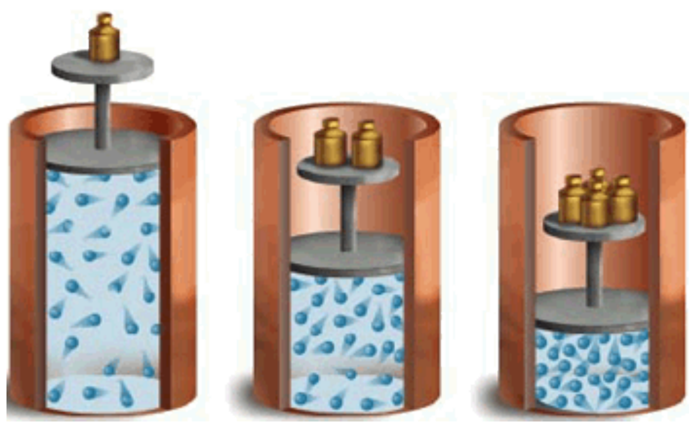
Clase 2

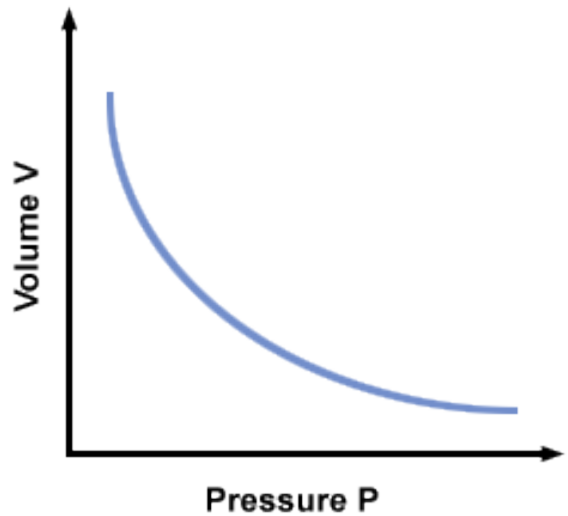
Ley de Boyle (1662)

Ecuación de estado empírica para gases a baja densidad:

$$PV = P_0 V_0$$

$$T = \text{constante}$$

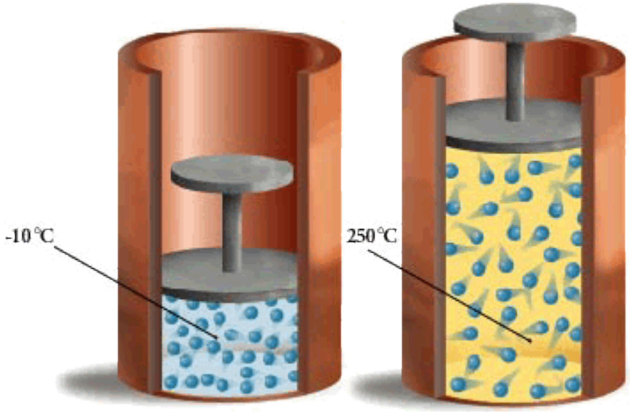


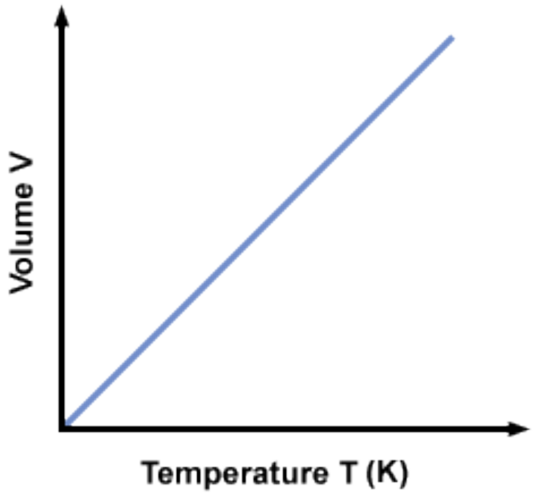


Ley de Gay-Lussac (1802)

Ecuación de estado empirica para
gases a baja densidad (**T** en escala de Kelvin):

$$\boxed{\begin{array}{c} \dfrac{V}{T} = \dfrac{V_0}{T_0} \\[1em] P = \text{constante} \end{array}}$$





¿Como se relacionan **P**, **V** y **T** al ir de un estado a otro?

$$(P_0, T_0, V_0) \longrightarrow (P, T, V)$$

1 - Proceso Isotermal: $PV_0' = P_0 V_0 \quad ; \quad T_0 = const.$

2 - Proceso Isobárico: $\dfrac{V}{V_0'} = \dfrac{T}{T_0} \quad ; \quad P_0 = const.$

$$\Rightarrow \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = const. \propto N$$

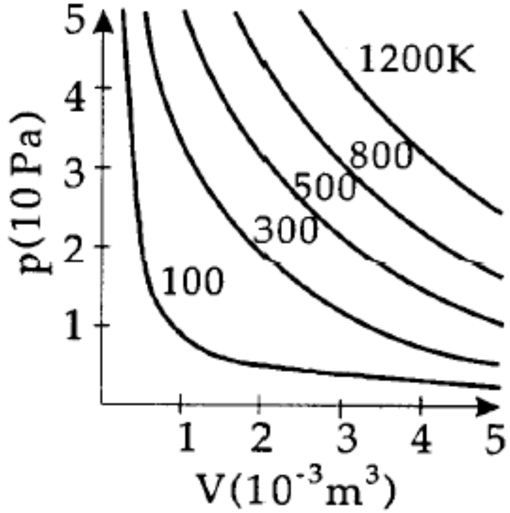
porque (PV)/T es una variable extensiva

$$\Rightarrow \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = kN$$

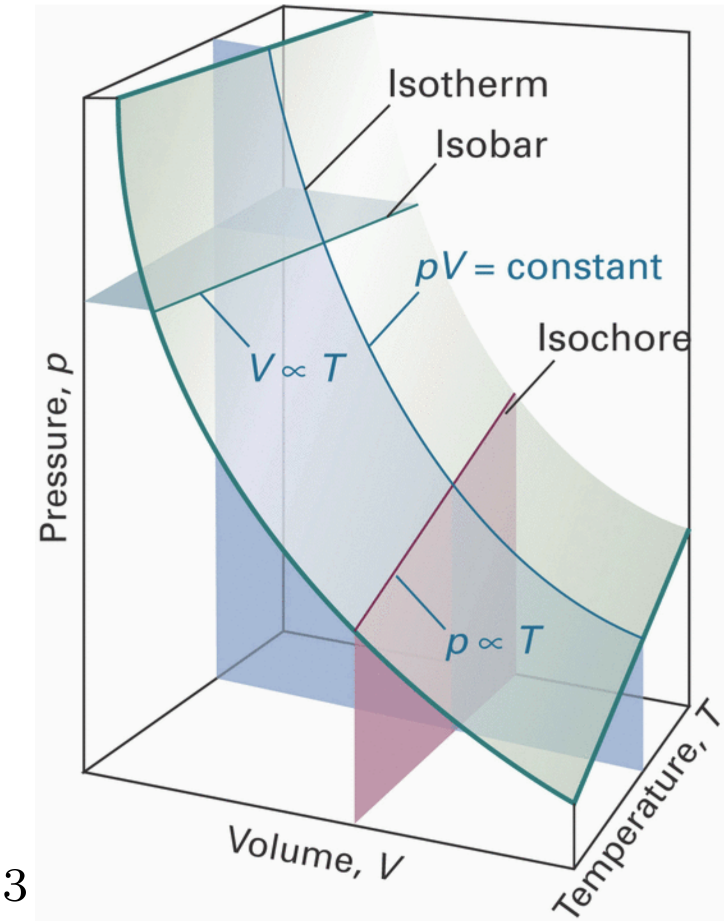
$$\boxed{PV = NkT} \quad ; \quad k = 1.380658 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

Constante de Bolztmann

Ecuación de Estado de un Gas Ideal



$$\boxed{PV = NkT}$$



Definición: $1\ \mathrm{mol} = 1\ \dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{u}} = N_A$

$$N = nN_A \quad ; \quad N_A = 6.0221413 \cdot 10^{23}$$

$$\boxed{PV = nRT} \quad ; \quad R = N_A k = 8.3144621\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

n = # de moles ; R=Constante de Gas Ideal

Teoría Cinética de un Gas Ideal

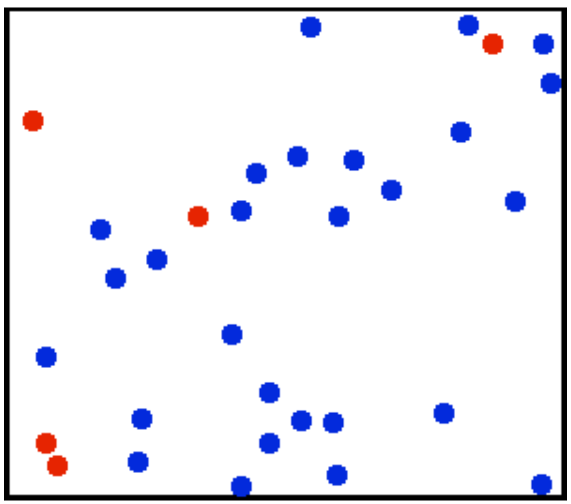
Descripción microscópica de un gas ideal:

Cada partícula en el gas tiene velocidad **v**, la que cambia constantemente, pero si el sistema tiene muchas partículas (**N**>>1) y esta en equilibrio, en promedio hay siempre el mismo numero de partículas en cierto intervalo **d³v**.

La probabilidad de que la velocidad de una partícula esté en el intervalo **d³v** centrado en **v** está dada por una distribución de velocidades **f(v)** que no cambia si el sistema está en equilibrio y que cumple:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 1$$

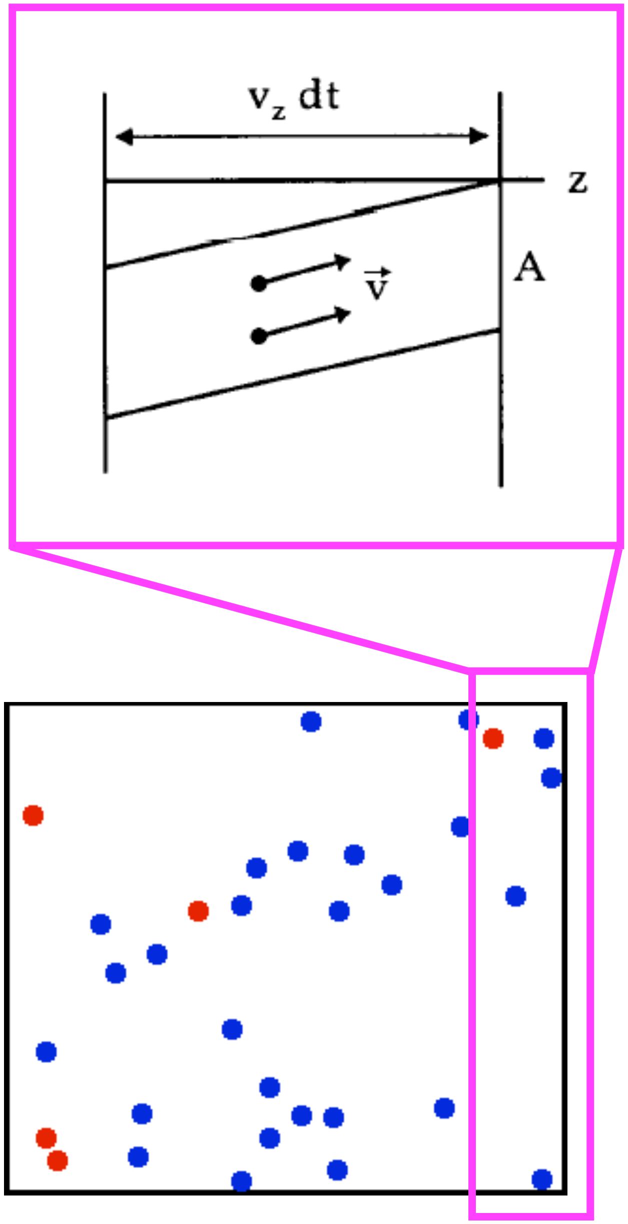
El número de partículas con velocidad en el intervalo **d³v** centrado en **v** es:



$$dN = N f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

$$\Rightarrow \; f(\vec{v}) = \frac{1}{N}\frac{dN}{d^3\vec{v}}$$

Teoría Cinética de un Gas Ideal



La presión **P** es causada por el choque de las partículas contra la pared del contenedor.

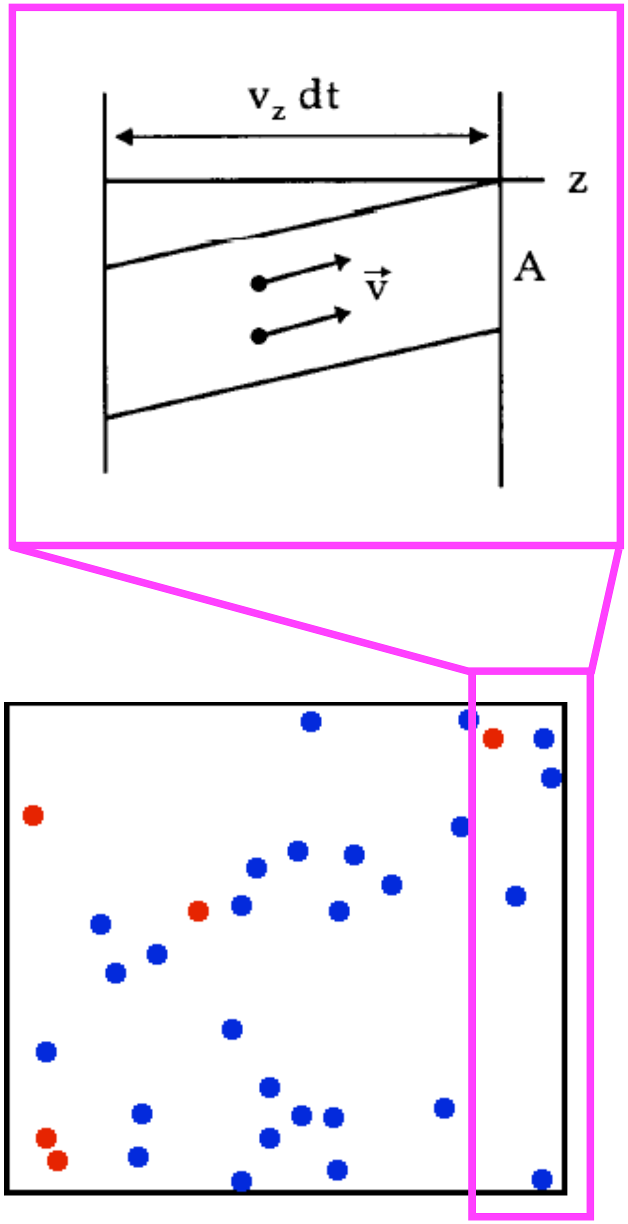
Consideremos el momentum **dp** que le transfieren por unidad de tiempo **dt** a un área **A** en la pared las partículas que tienen velocidad **v**:

$$P_{\vec{v}} = \frac{F}{A} = \frac{1}{A}\frac{dp}{dt} = \frac{1}{A}\frac{dN}{dt}\Delta p$$

Donde **dN** es el numero de partículas con velocidad **v=(v_x,v_y,v_z)** que chocan por intervalo de tiempo **dt**, y **Δp** es el momentum que se transfiere en cada choque. Definiendo el eje **z** normal al área **A**, una partícula de masa **m** que choca elásticamente transfiere un momentum:

$$\Delta p = 2mv_z$$

Teoría Cinética de un Gas Ideal



De las partículas que tienen velocidad **v**, solo chocan por intervalo de tiempo **dt** las que están a una distancia menor que **$v_z$dt** de la pared. Osea las que están dentro de un volumen:

$$dV = Av_z dt$$

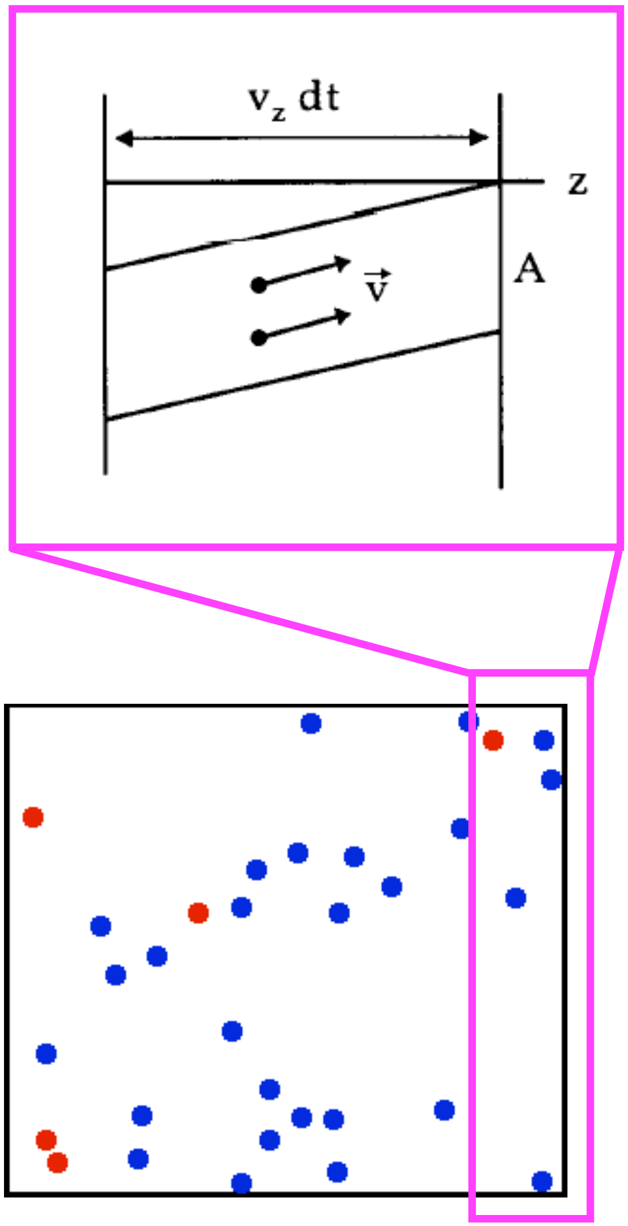
Por lo tanto si **V** es el volumen del sistema :

$$dN = N\frac{dV}{V}f(\vec{v})d^3\vec{v} = N\frac{Av_z dt}{V}f(\vec{v})d^3\vec{v}$$

Y la presión causada por las partículas con velocidad **v** esta dada por:

$$P_{\vec{v}} = \frac{2mv_z}{A}\frac{dN}{dt} = \frac{2Nmv_z^2 f(\vec{v})d^3\vec{v}}{V}$$

Teoría Cinética de un Gas Ideal



La presión total la obtenemos integrando sobre todas las velocidades **v** posibles que tengan **v_z>0** (i.e. que vayan en dirección a la pared):

$$P = \frac{N}{V}\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{0}^{\infty} 2mv_z^2 f(\vec{v})dv_z$$

Si el sistema está en equilibrio siempre hay el mismo numero de partículas viajando en direcciones opuestas por lo tanto:

$$\int_0^{\infty} 2mv_z^2 f(\vec{v})dv_z = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} 2mv_z^2 f(\vec{v})dv_z$$

$$\Rightarrow \quad PV = mN\int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(\vec{v})d^3\vec{v}$$

$$PV = mN\langle v_z^2\rangle$$

Velocidad cuadrática media en la dirección **z**

Teoría Cinética de un Gas Ideal

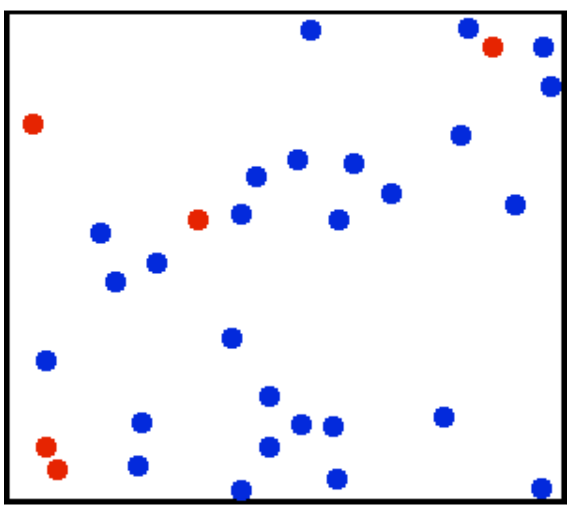
Los gases se comportan de forma isotrópica (i.e. no hay una dirección preferida en la que viajan las partículas). Por lo tanto la velocidad cuadrática media es la misma en todas las direcciones:

$$\langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$$

Por lo tanto:

$$\vec{v}^{\,2} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \Rightarrow \quad \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3}\langle \vec{v}^{\,2} \rangle$$

Y recuperamos la ecuación de estado para un gas ideal:



$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle \vec{v}^{\,2} \rangle = \frac{2}{3}N\langle \epsilon_{kin} \rangle = NkT$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2}kT}$$

La temperatura termodinámica es proporcional a la energía cinética promedio de las partículas del gas.

Significado Microscópico de la Temperatura

• La temperatura termodinámica mide la energía cinética promedio de las partículas de un sistema. Esto es cierto para todo sistema en equilibrio, no solo para los gases ideales.

• El "cero absoluto" de la escala de Kelvin corresponde a una situación en que la energía cinética de las partículas es cero.

• Para un gas ideal **T**=0 K implica **V**=0 y **P**=0. Veremos más adelante que la 3ra Ley de la Termodinámica nos dice que es fisicamente imposible alcanzar este estado .

Presión (**P**)

- La presión se define como la componente normal de la fuerza que actua sobre una superficie por unidad de área:

$$P = \frac{F_{\perp}}{A}$$

- La unidad S.I. de presión es el Pascal, que tiene unidades de densidad de energía (1 atm = 101325 Pa = 1.01325 bar):

$$[P] = \mathrm{Nm}^{-2} = \mathrm{Jm}^{-3} = \mathrm{Pa}$$

- Para un gas ideal la presión está directamente relacionada a la densidad de energía cinética (**e**) en el sistema:

$$P = \frac{2}{3}\frac{N\langle\epsilon_{kin}\rangle}{V} = \frac{2}{3}e$$