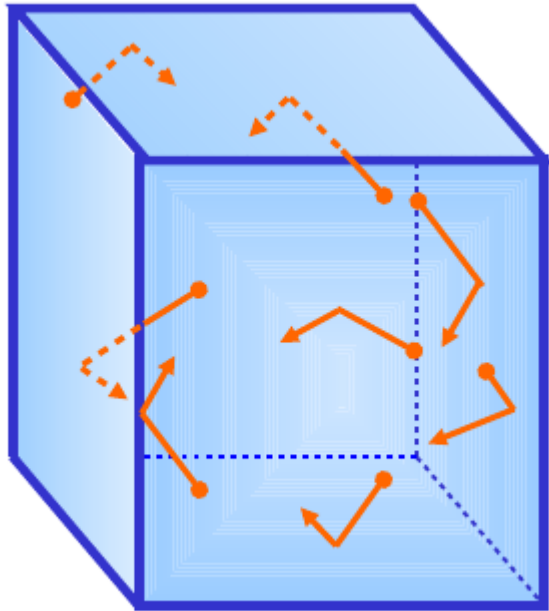


Teoría cinética de los gases ideales



Física II ECEN

Licenciatura en Física- Profesorado en Física.

2020

Introducción general

El punto de vista de la termodinámica clásica es enteramente macroscópico. Los sistemas se describen en base a sus propiedades macroscópicas, tales como la presión, la temperatura y el volumen. No formula hipótesis microscópicas y es una ciencia puramente empírica. Sin embargo, hacia fines del siglo XVIII la química había establecido firmemente la hipótesis atómica, la cual empezaba a adoptarse también en la física. En efecto (Wikipedia) “En 1738 [Daniel Bernoulli](#) publicó la obra [Hydrodynamica](#), sentando las bases de la teoría cinética de los gases y planteando los argumentos, que todavía se utilizan hoy en día, de que los gases se componen de un gran número de moléculas que se mueven en todas las direcciones, que su impacto en una superficie causa la presión del gas que sentimos, y que lo que se experimenta en forma de calor es simplemente la energía cinética de su movimiento. La teoría no fue aceptada de inmediato, en parte debido a que la [conservación de la energía](#) todavía no se había establecido y a que los físicos no sabían cómo las colisiones entre moléculas podrían ser perfectamente elásticas.” Siguiendo la Wikipedia, podemos ver que “Otros pioneros de la teoría cinética (no considerados por sus contemporáneos) fueron [Mikhail Lomonosov](#) (1747), [Georges-Louis Le Sage](#) (ca. 1780, publicado en 1818), [John Herapath](#) (1816) y [John James Waterston](#) (1843), que conectaron sus investigaciones con el desarrollo de las [explicaciones mecánicas de la gravitación](#). En 1856, [August Krönig](#) (probablemente después de leer un artículo de Waterston) creó un modelo cinético simple de gas, que sólo consideraba el movimiento de traslación de las partículas.”

“En 1857 [Rudolf Clausius](#), según sus propias palabras independientemente de Krönig, desarrolló una versión de la teoría similar, pero mucho más sofisticada, que incluía no solo movimientos moleculares traslacionales, como Krönig, si no también rotacionales y vibracionales. En este mismo trabajo introdujo el concepto de [camino libre medio](#) de una partícula. En 1859, después de leer un artículo de Clausius, [James Clerk Maxwell](#) formuló la [distribución de Maxwell](#) de las velocidades moleculares, lo que le dio la proporción de moléculas que tienen una determinada velocidad en un rango específico. Esta fue la primera ley estadística en la física.”

Sin embargo, es interesante lo que tardó la hipótesis atómica en ser aceptada en la comunidad de la física, ya que también según Wikipedia: “En **el comienzo del siglo XX**, muchos físicos empezaron a considerar que los átomos eran construcciones puramente hipotéticas, en lugar de objetos reales. Sin embargo, un importante punto de inflexión fueron los artículos sobre el movimiento browniano de [Albert Einstein](#) (1905) y [Marian Smoluchowski](#) (1906), que lograron hacer ciertas predicciones cuantitativas precisas basándose en la teoría cinética.” Según parece, [Wilhelm Ostwald](#), uno de los líderes de la escuela

antiatómica, comunicó a [Arnold Sommerfeld](#) que había sido transformado en un creyente en los átomos por la explicación de Einstein del movimiento browniano. La teoría cinética, que Einstein había usado, tenía como hipótesis básica la existencia de átomos.

Así la materia empezaba a ser considerada como formada por un gran número de átomos o moléculas. Siendo la mecánica clásica (de Newton, o sus variantes Lagrangiana o Hamiltoniana) la única teoría que describía la mecánica de los cuerpos, **lo natural era aplicar la mecánica clásica de Newton a los átomos de la materia**. El problema que surge al intentar hacer esto, es que es completamente imposible resolver el problema de 10^{23} cuerpos en interacción, ya que ni siquiera es posible resolver analíticamente el problema de 3 cuerpos en interacción continua, sin hacer aproximaciones.

Lo que se puede hacer entonces resolver un sistema no interactivo, o sea buscar un límite donde la energía cinética sea mucho mayor que la energía potencial, de forma tal que toda la energía sea cinética. Así, surge la teoría cinética. Lo natural además es pensar en la fase gaseosa, ya que en las fases líquidas o sólidas las moléculas están mucho más ligadas entre sí, o sea, su energía potencial de interacción es mucho más importante. Así, según mostraría después la mecánica estadística, el límite de altas temperaturas y bajas presiones de un gas, o sea el gas ideal, es el límite deseado.

La esencia de resolver un caso no interactivo es resolver el problema de una sola partícula, y luego aplicar el resultado a 10^{23} partículas, tomando valores medios de las cantidades en vez de considerar su dispersión estadística. Para que esto funcione es central que las partículas no interactúen entre sí permanentemente, como sucedería si sintieran algún potencial generado por las demás. Si ese fuese el caso, o sea, si no fueran partículas independientes, no podríamos resolver el problema de una partícula y luego aplicar los resultados al promedio, sino que deberíamos resolver el problema de todas las partículas a la vez, que como ya dijimos es imposible.

Hay dos teorías microscópicas diferentes pero relacionadas mediante las cuales es posible expresar todas las variables termodinámicas como ciertos promedios de las propiedades moleculares, la *teoría cinética* y la *mecánica o termodinámica estadística*. La teoría cinética se ocupa de los detalles del movimiento y del choque molecular, aplica las leyes de la mecánica clásica a cada una de las moléculas de un sistema y de ellas deduce, por ejemplo, expresiones de la presión, temperatura, energía interna y calores específicos. La termodinámica estadística ignora las características de las moléculas individuales y aplica consideraciones de probabilidad al gran número de moléculas que constituyen cualquier porción de materia. En un principio ambas teorías se desarrollaron sobre la hipótesis de que

las leyes de la mecánica clásica, deducidas del comportamiento macroscópico de la materia, son aplicables a partículas como moléculas y electrones.

Sin embargo hechos experimentales mostraron que, en determinados regímenes de temperaturas y/o presiones, estas hipótesis no eran totalmente correctas. El hecho de que los sistemas en pequeña escala no obedezcan las mismas leyes que los sistemas macroscópicos ha llevado al desarrollo de la mecánica cuántica. La termodinámica estadística se ve así enriquecida con ciertos aportes de ésta que consiguieron aclarar con éxito algunas de las características poco satisfactorias provenientes de la mecánica clásica. Las magnitudes de las velocidades de las moléculas individuales varían en un gran intervalo, ya que las moléculas están en constante movimiento al azar, colisionando entre ellas y con las paredes del recipiente que contiene al gas. Durante un pequeño intervalo de tiempo, una partícula sufre varias colisiones, y cada colisión cambia tanto el módulo como la dirección de su velocidad. Sin embargo es posible hablar de una velocidad promedio de la partícula, ya que en cada instante las partículas tienen velocidades menores, iguales o mayores que el promedio, es decir, hay una distribución característica de las velocidades moleculares de un gas dado. En el desarrollo de la teoría cinética de gases se analizan propiedades en base a la velocidad cuadrática media de las moléculas y no se considera la distribución característica de las mismas.

La finalidad de este apunte es tratar sólo los aspectos cinéticos de la teoría molecular, partiendo de la definición de un gas ideal desde el punto de vista microscópico. Se hace también una breve introducción al campo de la termodinámica estadística, con la finalidad de aplicar las leyes de la mecánica clásica a los átomos de dicho gas estadísticamente, y demostrar que la definición microscópica de un gas ideal está de acuerdo con la definición macroscópica que provee la termodinámica clásica.

Definición microscópica del Gas Ideal

Desde el punto de vista microscópico, un gas ideal se define en base a las siguientes hipótesis:

1. Todo volumen macroscópico de gas está constituido por un gran número de moléculas. Todas sus moléculas son idénticas si el gas es un elemento o compuesto estable. (Tener en cuenta que en condiciones normales de presión atmosférica y temperatura ambiente hay aproximadamente 3×10^{25} moléculas por metro cúbico).
2. Las moléculas se encuentran separadas por distancias grandes, comparadas con sus propias dimensiones y están en estado de continuo movimiento. Esto significa que el volumen ocupado por las moléculas es una fracción sumamente pequeña del volumen ocupado por el gas.

3. Las moléculas no ejercen fuerzas entre sí, ni están sometidas a ninguna fuerza externa, excepto cuando chocan.
4. Los choques de moléculas entre sí y con las paredes son perfectamente elásticos y tiene duración despreciable. Se considera que las paredes del recipiente son perfectamente lisas y por lo tanto en los choques de las moléculas con las paredes, no hay cambio en la velocidad tangencial.
5. En ausencia de fuerzas externas, las moléculas están distribuidas uniformemente por todo el recipiente (homogeneidad). Si N es el número total de moléculas en un recipiente de volumen V , el número de moléculas por unidad de volumen será $n_V = N/V$.
6. Todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables (isotropía).
7. Las moléculas obedecen las leyes de Newton del movimiento.

Podemos condensar todas estas hipótesis en decir que vamos a definir un gas ideal como un gran número de moléculas no interactuantes entre sí, que solo tienen energía cinética y sufren choques elásticos, y que ocupan un volumen mucho mayor al volumen de ellas mismas, con condiciones de isotropía y homogeneidad. A ellas aplicaremos las leyes de Newton.

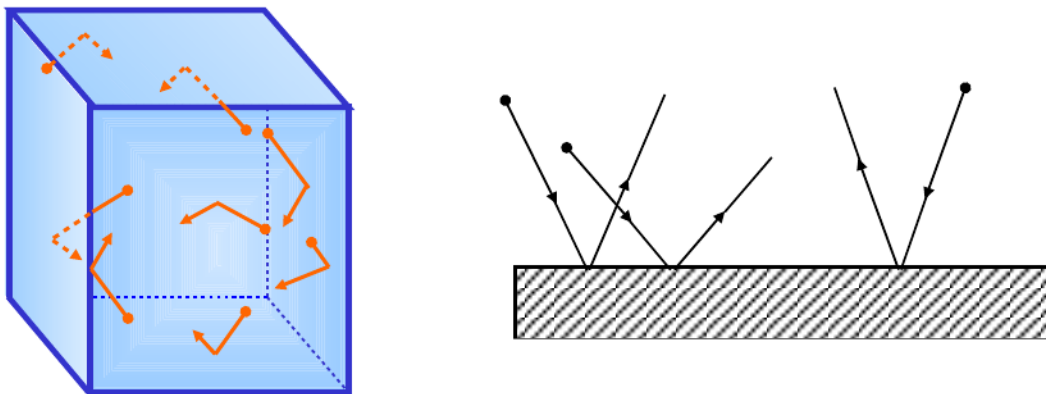


Figura 1 : Colisiones moleculares con las paredes del recipiente

Puede decirse que un gas ideal es un gas diluido, de manera que la distancia media entre moléculas es grande comparada con el alcance de las fuerzas intermoleculares (del orden de 10^{-10}m). La interacción entre moléculas es muy poco frecuente. Se puede representar un gas ideal como un conjunto de moléculas puntuales, sin interacción apreciable entre ellas, más allá del choque elástico, que

se desplazan libremente en todas direcciones con velocidades diferentes del orden de cien metros por segundo (figura 1).

La presión de un gas ideal

Considérese un gas ideal compuesto por N moléculas encerrado en un recipiente de volumen V . En un extremo del recipiente hay un pistón móvil (figura 2). Se quiere evaluar la fuerza que se ejerce sobre el pistón debido al hecho de que existen moléculas en movimiento en la caja. A medida que las moléculas se mueven en el interior de la caja con diferentes velocidades, golpean contra el pistón. Si en el exterior hubiese vacío, cada vez que el pistón fuese golpeado adquiriría un pequeño momento y gradualmente sería empujado hacia fuera. Para evitar que el pistón se mueva, el mismo debe ser sostenido con una fuerza F .

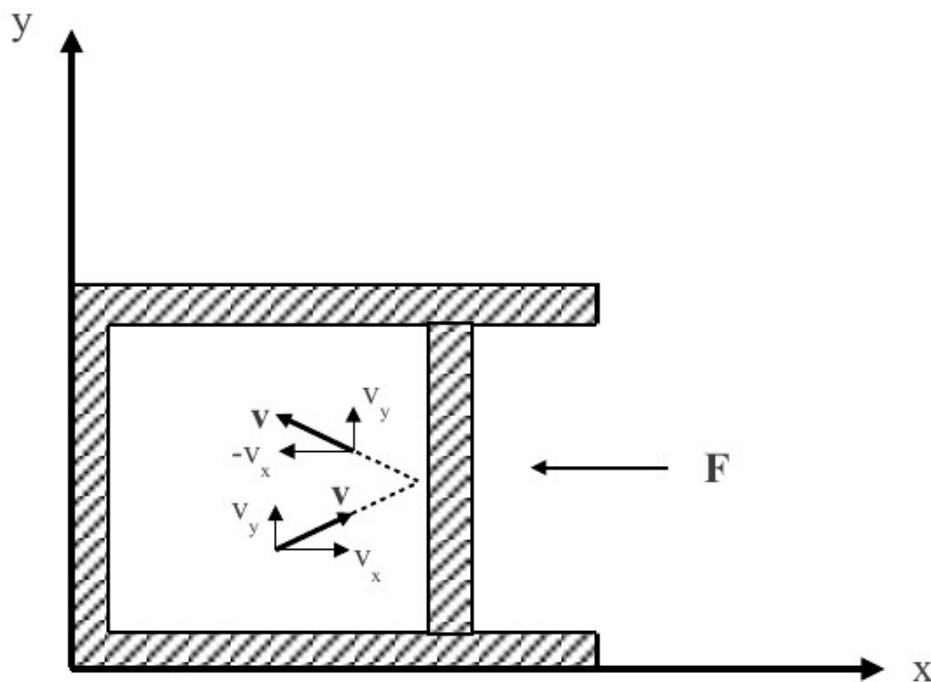


Figura 2: Cambio en la velocidad de las moléculas del gas después de chocar con una pared.

¿Cuál debe ser el valor de la fuerza aplicada para equilibrar los múltiples choques de las moléculas?

En cada colisión hay una transferencia de momento lineal (cantidad de movimiento) entre el pistón y cada una de las moléculas que impactan sobre él. La fuerza será la cantidad de movimiento entregada en cada choque por el número de colisiones por unidad de tiempo que las moléculas realizan con la pared.

Como las colisiones son *totalmente elásticas*, si una partícula llega al pistón con una cierta velocidad v , con componentes v_x , v_y , v_z , rebotará invirtiendo su

componente x de velocidad, aunque tal proceso no tendrá ningún efecto sobre v_y ni v_z . Por lo tanto el cambio del momento lineal de la partícula será:

$$p = p_f - p_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x \quad (1)$$

Esto significa que la cantidad de movimiento transferida al pistón en cada choque será $2mv_x$, ya que la cantidad de movimiento total se conserva.

Para conocer el momento total transferido al pistón, se debe calcular el número de choques que se producen en un intervalo de tiempo Δt . Para encontrar cuántas moléculas golpean el pistón es necesario notar que, si una partícula tiene una dada velocidad dirigida hacia el pistón, lo golpeará siempre que esté lo suficientemente cerca. Si está demasiado lejos, hará solamente una parte del camino hacia el pistón en ese intervalo de tiempo, pero no lo alcanzará. Por lo tanto, **sólo aquellas moléculas que estén a una distancia $v_x \Delta t$ (o menor) del pistón llegarán al mismo en el intervalo de tiempo Δt** (ver figura 3). El número de colisiones en ese intervalo de tiempo es igual al número de moléculas que se encuentran en una región dentro de la distancia $v_x \Delta t$. El área del pistón es A , el volumen ocupado por las partículas que llegarán al pistón es $v_x \Delta t \cdot A$. Por lo tanto este número de partículas es el producto de ese volumen multiplicado por el número de átomos por unidad de volumen, es decir $v_x \Delta t \cdot A \cdot n_V$.

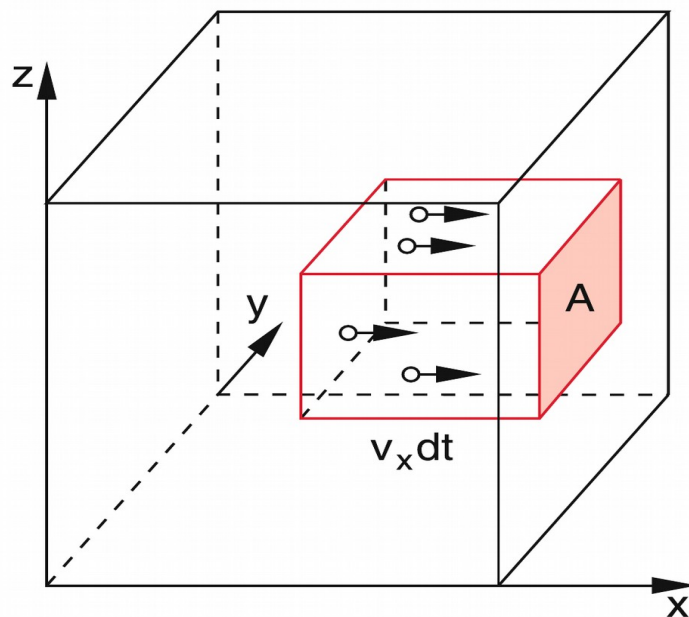


Figura 3: cuántas moléculas chocan contra un área A en un tiempo Δt ?

Que sucede si consideramos el choque de las moléculas entre sí? No cambia para nada el resultado anterior, pues cada vez que dos moléculas chocan intercambian momento entre ellas, por lo que podemos considerar (desde el punto de vista de su momento) que se “intercambian” entre ellas, no variando nada respecto a lo que había antes del choque.

Luego, el momento total transferido resulta ser:

$$\Delta P = (2 m v_x) (n_v v_x \Delta t A), \quad (2)$$

de modo que la fuerza es:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = 2 m n_v v_x^2 A \quad (3)$$

La fuerza por unidad de área, o **presión**, ejercida por estas moléculas de gas es:

$$p = 2 n_v m v_x^2 \quad (4)$$

En un gas las moléculas se mueven en direcciones diferentes y con velocidades diferentes. Así, para obtener la presión del gas, v_x^2 debe ser sustituida por el promedio $\langle v_x^2 \rangle$. En términos estadísticos, en cualquier instante la mitad de las moléculas por unidad de volumen en la vecindad del área A tienen una componente de su velocidad dirigida hacia la pared mientras que la otra mitad se aleja de la misma. Sólo las moléculas que se muevan hacia el pistón contribuirán a los choques, por lo tanto se debe dividir por un factor 2 a la expresión anterior. La presión puede escribirse como:

$$p = n_v m \langle v_x^2 \rangle \quad (5)$$

El módulo de la velocidad molecular está relacionado con sus componentes mediante la expresión $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, de modo que:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (6)$$

Como según la hipótesis 6 las velocidades moleculares están distribuidas isotrópicamente (no hay dirección privilegiada), resulta que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ y, en consecuencia, $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{rms}^2$. En este resultado se considera que el conjunto de moléculas posee una misma velocidad media dada por $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$, donde rms es la raíz cuadrática media (root-mean-square) de la velocidad. Notar que es importante elevar al cuadrado antes de tomar el valor medio, ya que si se invierte el orden, $\sqrt{\langle v \rangle} = 0$, ya que $\langle v \rangle = 0$ al haber tantas partículas con velocidad v_x como con $-v_x$, y lo mismo para las otras direcciones. Más abajo

veremos las moléculas obedecen una distribución de velocidades que se denomina distribución de Maxwell de velocidades.

Haciendo esta sustitución en la expresión obtenida para la presión p , se tiene:

$$p = \frac{1}{3} n_v m v_{rms}^2 = \frac{1}{3} \rho v_{rms}^2 \quad (7)$$

donde el producto $n_v m$ es simplemente la masa por unidad de volumen, es decir, la densidad ρ .

En la ecuación (7) se relaciona una cantidad macroscópica (la presión p) con el valor medio de una cantidad microscópica (v_{rms}). Los promedios pueden tomarse sobre tiempos cortos o largos, sobre regiones del espacio grandes o pequeñas. De ella podemos obtener la velocidad cuadrática media en función de la presión:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{PM}}$$

donde PM representa el peso molecular $PM=M/n=m/N_0$

Por otro lado, del análisis anterior podemos resumir una fórmula para el número de choques por unidad de tiempo que recibe un área A de pared, al cual denominaremos η :

$$\eta = \frac{1}{2\sqrt{3}} n_v A v_{rms} \Delta t$$

Temperatura y energía cinética

Si se multiplican los dos miembros de la ecuación (7) por el volumen V , se obtiene la siguiente ecuación:

$$p V = \frac{1}{3} \rho V v_{rms}^2$$

en donde el producto ρV es simplemente la masa total del gas. La masa del gas también se puede escribir como $N m$, donde N es el número total de moléculas y m la masa de cada una de ellas. Efectuando esta sustitución, se obtiene:

$$p V = \frac{1}{3} N m v_{rms}^2$$

Esta cantidad corresponde a dos tercios de la energía cinética de traslación total de las moléculas, es decir:

$$p V = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} N m v_{rms}^2 \right) = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_k \rangle \quad (8)$$

$\langle \varepsilon_k \rangle$ es la energía cinética media de una molécula. Comparando la ecuación (8) con la ecuación de estado de un gas ideal, $pV = nRT$, se concluye que la energía cinética media de traslación de las moléculas es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas ideal:

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} \frac{n}{N} R T \quad (9)$$

Puede considerarse a la ecuación (9) como una definición de la temperatura del gas en base a una teoría microscópica o teoría cinética.

El número de moles n en la expresión (9) puede escribirse como el número total de moléculas dividido el número de Avogadro (número de moléculas por mol, N_0), obteniéndose la siguiente expresión:

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T \quad (10)$$

La relación R/N_0 se denomina constante de Boltzmann o constante universal de los gases por molécula. Se la identifica con la letra k_B y en el Sistema Internacional de medida, tiene el valor

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / molécula K.} \quad (11)$$

Reescribiendo la ecuación (10) se tiene:

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (12)$$

Esta ecuación muestra que **la temperatura absoluta de un gas ideal es directamente proporcional a la energía cinética media de traslación de sus moléculas**, sin importar a qué presión y volumen están. En promedio, las partículas tienen mayores energías cinéticas cuanto más caliente esté el gas. Es importante observar también que sólo interviene la energía cinética de traslación y no otras energías, como la energía de rotación o vibración. La razón para ello es que el resultado se obtiene de la cesión de cantidad de movimiento a las paredes, a la cual sólo contribuye el movimiento de traslación.

- **Ejemplo 1:** ¿Puede una única partícula tener temperatura?

Cada partícula en un gas tiene energía cinética. Más aún, la ecuación (12) establece una relación entre la energía cinética promedio por partícula y la temperatura de un gas ideal. Es válido concluir que una única partícula tiene una temperatura? No.

Se sabe que un gas contiene una gran cantidad de moléculas con una distribución de velocidades. Por ello, las partículas no tienen todas la misma energía cinética, sino que poseen una distribución de energías desde valores cercanos a cero hasta valores extremadamente grandes. Si cada partícula tuviese una temperatura asociada con su energía cinética, habría un amplio rango de temperaturas diferentes dentro del gas. Sin embargo esto no es así, ya que en el equilibrio térmico el gas tiene una sola temperatura, temperatura que puede registrarse con un termómetro colocado dentro del gas. Así, **la temperatura es una propiedad que caracteriza al gas globalmente**, un hecho que es inherente en la relación (12). El término v_{rms} es una velocidad *promedio* de la partícula y por ello $\frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2$ es la *energía cinética promedio* y es característica de todo el gas. Como la temperatura absoluta es proporcional a ésta, no puede ser atribuida a cada partícula del gas individualmente. Se concluye entonces que *una única partícula no tiene una temperatura*.

Si dos gases ideales tienen la misma temperatura, la relación (12) indica que la energía cinética promedio de cada una de las partículas del gas es la misma. Sin embargo, las velocidades promedio de las diferentes partículas no son las mismas, ya que las masas pueden ser diferentes.

- **Ejemplo 2:** La velocidad de las moléculas en el aire

El aire es principalmente una mezcla de nitrógeno N_2 (masa molecular = 28.0 u) y oxígeno O_2 (masa molecular = 32.0 u). Suponiendo que cada uno se comporta como un gas ideal, determinar la velocidad cuadrática media v_{rms} de las moléculas de oxígeno y nitrógeno cuando la temperatura del aire es de 293K.

La velocidad media v_{rms} puede calcularse a partir de la ecuación (12). La energía cinética media es $\frac{3}{2} kT$, y es la misma para ambos tipos de moléculas a la misma temperatura. Sin embargo, las masas de las moléculas del nitrógeno y oxígeno son diferentes.

La energía cinética promedio por partícula es:

$$\langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (13)$$

Mediante el número de Avogadro y la masa molecular se calcula la masa de cada molécula:

$$m(N_2) = \frac{\text{masa molecular}}{\text{número moléculas}(N_o)} = \frac{28 \text{ g/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$m(O_2) = \frac{32 \text{ g/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5.31 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

Una vez conocida la masa, se calcula la velocidad v_{rms} :

$$v_{rms}(N_2) = \sqrt{\frac{2\langle \epsilon_k \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{2(6.07 \times 10^{-21} \text{ J})}{4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}}} = 511 \text{ m/s}$$

$$v_{rms}(O_2) = \sqrt{\frac{2\langle \epsilon_k \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{2(6.07 \times 10^{-21} \text{ J})}{5.31 \times 10^{-26} \text{ Kg}}} = 478 \text{ m/s}$$

En el caso de una molécula de hidrógeno, cuya masa es 3.34×10^{-27} kg, su v_{rms} es 1940 m/s. *Cuanto más pequeñas sean las masas de las moléculas, mayor será la velocidad que posean.* Las consecuencias de este hecho se analizan en el ejemplo 3.

- **Ejemplo 3:** Por qué no hay hidrógeno en nuestra atmósfera?

El hidrógeno, que debe haber estado presente en los primeros años de la atmósfera terrestre, ha desaparecido de la misma. Uno se pregunta como pudo producirse el escape hacia el espacio exterior si las moléculas de hidrógeno deberían ser atraídas hacia el centro de la tierra por una fuerza gravitacional. La respuesta está en el concepto de velocidad de escape. Si un objeto se mueve alejándose de la tierra con una velocidad igual o superior a la velocidad de escape, dejará la tierra para no retornar. La velocidad de escape es de aproximadamente 11200 m/s, por lo tanto si la molécula de hidrógeno posee una velocidad igual o superior a ésta, se alejará de la atmósfera. Aunque la velocidad media es sólo un 17% de la velocidad de escape, algunas moléculas se mueven a velocidades varias veces la v_{rms} , según la distribución de velocidades de Maxwell. Estas velocidades son las que producen el escape hacia el espacio. En los billones de años transcurridos desde la formación de la tierra, ha habido suficiente tiempo para que el hidrógeno se escape.

Energía interna de un gas ideal

La energía interna U de una sustancia puede escribirse, en general, como

$$U = E_k^{(CM)} + E_{p(int)}$$

donde $E_k^{(CM)}$ es la energía cinética total respecto al centro de masas, mientras que $U = E_k^{(CM)} + E_{p(int)}$ es la energía debida a la interacción entre las moléculas mediante fuerzas (en general electromagnéticas). Como vimos, la esencia de la teoría cinética es ir al límite de los gases reales en el que el efecto de las fuerzas intermoleculares es relativamente débil, de modo que la energía potencial interna

del gas puede ser despreciable en comparación con la energía cinética de las moléculas.

Así, la energía de un gas ideal es puramente energía cinética molecular:

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = N \left(\frac{1}{2} m v_{rms}^2 \right) = N \langle \varepsilon_k \rangle \quad (14)$$

Comparando las ecuaciones (12) y (14) se llega a la conclusión de que la energía interna de un gas ideal compuesto por N partículas y a una temperatura T es:

$$U = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right) \quad (15)$$

o, de modo equivalente, debido a la definición de k ($Nk_B = N(R/N_0) = nR$), es:

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Por lo tanto, aquí vemos como la teoría cinética de gases ideales obtiene el resultado de que la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura. Esta era la conclusión del experimento de Joule-Gay Lussac en el cual el hecho de haberlo hecho con un gas no ideal se compensaba con el hecho de que el agua no variaba su temperatura por tener mucha mayor C_p que el gas. Esta relación no es válida para los gases reales o para otro tipo de sustancias líquidas o sólidas. Sin embargo *la idea de que la temperatura es una medida de la energía cinética de traslación de las moléculas que componen a la sustancia puede seguir siendo tomada como válida.*

La relación $pV = nRT$ establece que la presión de un gas aumenta con la temperatura (si los otros factores se mantienen constantes). Esto se debe a que cuanto mayor sea la temperatura, mayores serán las energías moleculares y las velocidades. En consecuencia, existe un cambio mayor en el momento molecular cuando una molécula choca con las paredes, y por lo tanto, también una presión mayor sobre la pared.

Se puede concluir que el modelo de un gas ideal describe con bastante precisión a los gases reales si la densidad del gas es lo suficientemente pequeña (o equivalentemente la presión es baja, ya que de acuerdo a la ecuación 7, densidad y presión son proporcionales), para que la distancia intermolecular media sea grande en comparación con el tamaño molecular, y si la temperatura es lo suficientemente alta para que la energía potencial intermolecular media sea pequeña comparada con la energía cinética molecular.

Principio de equipartición de la energía

Uno de los resultados más importantes de la teoría cinética es la relación que se obtiene al comparar las ecuaciones teórica y empírica de los gases ideales (ecuación 12). Para ello se consideró a cada molécula como un punto geométrico y se supuso que su energía cinética era puramente traslacional. Como resultado de la ecuación (12), y considerando que las velocidades verifican la igualdad $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, la energía cinética media por molécula asociada a cualquier componente de velocidad, por ejemplo a v_x , es:

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{6} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (16)$$

Como la energía cinética de traslación total por molécula es $3k_B T/2$, resulta que la energía cinética de traslación asociada a cada componente de velocidad es justamente un tercio del total.

Cada variable independiente que es necesario especificar para determinar la energía de una molécula se llama *grado de libertad*. Como la energía cinética de traslación de una molécula se determina mediante las tres componentes de velocidad de su centro de masa, tiene tres grados de libertad y la energía cinética de traslación se divide por igual entre ellos, es decir, hay una *equipartición* de la energía entre los tres grados de libertad de traslación.

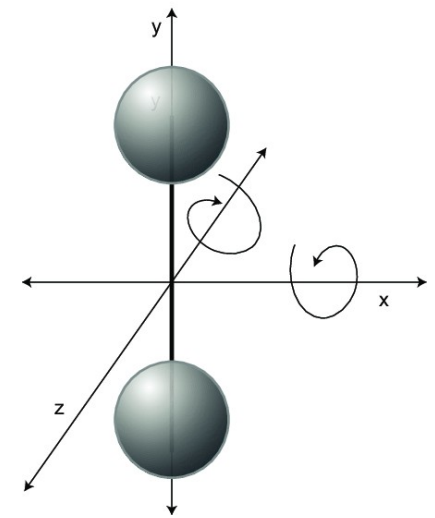
Sin embargo las moléculas reales no son puntos geométricos sino que tienen tamaño finito. Tienen momentos de inercia, lo mismo que masa, con lo cual pueden tener energía cinética de rotación además de traslación. También se debe esperar que se produzcan rotaciones a causa de los choques al azar contra otras moléculas y contra las paredes. Como el vector velocidad angular de una molécula que gira puede tener componentes según los tres ejes de coordenadas, es posible que una molécula tenga tres grados de libertad de rotación y, si el cuerpo es rígido, en total seis grados de libertad. Como las moléculas no son estructuras perfectamente rígidas se espera que puedan oscilar o vibrar a causa de los choques con otras moléculas, dando lugar aún a más grados de libertad. Sin indicar ningún tipo determinado, se dice que una molécula tiene f grados de libertad, de los cuales tres son de traslación.

La energía total de un sistema constará de la **energía cinética de traslación** asociada con las componentes de velocidad, cuyos términos son del tipo $\frac{1}{2} m v^2$; de la **energía cinética de rotación**, cuyos términos son de la forma $\frac{1}{2} I \omega_x^2$, de la **energía cinética de vibración** de los átomos de la molécula, cuyos términos son del tipo $\frac{1}{2} \mu \omega_\xi^2$ (μ es la masa reducida) y de la **energía potencial elástica** entre los átomos en la molécula, cuyos términos son de la forma $\frac{1}{2} K \xi^2$ (K es la constante de la fuerza). Notar que todos son términos de energía cinética salvo el de energía potencial elástica. Aunque existan otras clases de contribuciones a la

energía, como la magnética por ejemplo, la energía total de un gas queda descrita, con buena aproximación, en términos de las ya mencionadas. Aunque estos términos tienen orígenes diversos, todos tienen la misma forma matemática, es decir, la energía asociada con cualquier grado de libertad es una función cuadrática de la variable requerida para especificar dicho grado de libertad.

Una molécula monoatómica considerada como un punto geométrico sólo puede tener energía cinética de traslación, $f=3$. En cambio una molécula diatómica (con una estructura análoga a la de una pesa constituida por dos partículas puntuales unidas por una barra metálica) puede tener también energía cinética de rotación. En general, su eje de rotación tendría cualquier dirección en el espacio y su vector velocidad angular tres componentes rectangulares. En ese caso la molécula contaría con tres grados de libertad de rotación, y el número total de grados de libertad sería $f=6$. Sin embargo se suele eliminar un grado de libertad rotacional, ya que dos masas puntuales unidas por una barra (línea) rígida no tiene momento de inercia respecto del eje que une las masas, por lo que $f=5$. Su energía sería:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2$$



Una molécula diatómica rígida

gas diatómico sin vibración.

donde I_A e I_B son los momentos de inercia respecto a los ejes A y B alrededor de los cuales gira la molécula con velocidades respectivas ω_A y ω_B .

Pero si la temperatura es tan alta que lo que representamos como una barrera rígida que une los átomos de la molécula diatómica comienza a vibrar, a la energía anterior debemos sumarle las energías correspondientes a una frecuencia de vibración. Su energía ε puede escribirse:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2} \mu \omega_\xi^2 + \frac{1}{2} K \xi^2$$

donde la coordenada ξ es el desplazamiento de los átomos a partir de su separación correspondiente al equilibrio, y ω_ξ es la derivada de este desplazamiento respecto al tiempo. Estos dos últimos términos son los que representan la contribución a la energía de una frecuencia de vibración. Notar que esta es una vibración alrededor del centro de masas de la molécula.

Mediante la mecánica estadística se puede demostrar que cuando el número de partículas es grande y la mecánica Newtoniana es válida, todos los términos de las expresiones anteriores tienen el mismo valor promedio, el cual depende sólo de la temperatura. Este teorema, conocido como teorema de la equipartición de la energía, afirma entonces que *la energía disponible solamente depende de la temperatura y se distribuye en partes iguales entre cada una de las formas independientes mediante las cuales las moléculas pueden absorber energía*. Cada uno de esos modos independientes de absorción de energía se llaman grados de libertad. Este principio llamado equipartición de la energía fue deducido por Clerk Maxwell.

La energía media total de una partícula con f grados de libertad es entonces $\bar{\epsilon} = f/2 k_B T$, y la energía total de N moléculas es:

$$N \bar{\epsilon} = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} n R T \quad (17)$$

Pero hay que destacar que la temperatura sigue siendo una medida tan solo de la energía cinética de traslación de las moléculas del gas. Los grados de libertad de rotación, o vibración alrededor del centro de masa, no contribuyen a la temperatura.

Teoría clásica de los calores específicos

Considerando el modelo molecular de un sistema se puede identificar su energía interna como la suma de las energías de cada una de las moléculas que lo constituyen. Por lo tanto la energía total asociada a los f grados de libertad de cada una de las N moléculas de un gas se puede igualar con la energía interna U :

$$U = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} n R T \quad (18)$$

Aquí se refuerza lo que se remarcó antes respecto a que la temperatura es una medida tan solo de la energía cinética de traslación. Para una misma temperatura un gas con más grados de libertad tiene más energía porque además de energía de traslación debe tener en igual medida energía para los otros grados de libertad.

Según la hipótesis anterior, se tiene que el calor específico molar a volumen constante es:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} R T \right) = \frac{f}{2} R$$

y dado que para un gas ideal

$$c_p = c_v + R = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R ,$$

la razón entre los calores específicos es:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\left(\frac{f}{2}\right) R + R}{\left(\frac{f}{2}\right) R} = \frac{f + 2}{f} \quad (19)$$

En tanto los principios de la termodinámica dan una expresión para la diferencia entre los calores específicos a presión y a volumen constante, la teoría molecular junto con el principio de equipartición predice el valor real de los calores específicos y su relación γ , en función del número de grados de libertad f y de la constante universal R determinada experimentalmente. **De acuerdo con esta teoría son todos constantes e independientes de la temperatura.**

Lo que podemos interpretar de la fórmulas para c_v y c_p está otra vez directamente relacionado con que la temperatura del gas está relacionada tan solo con la energía cinética de traslación. Para ser concretos, si se entrega una misma cantidad de calor δQ a un gas con $f=3$ y a otro con $f=5$, el gas con $f=5$ distribuirá esa energía entre más grados de libertad que el de $f=3$, y entonces los grados de libertad de traslación recibirán menos energía en el gas con $f=5$ que en el de $f=3$. Por lo tanto aumentará menos la temperatura en el gas con $f=5$ que en el de $f=3$. Como $c = \delta Q/dT$, al ser menor dT en el gas de $f=5$ que en el $f=3$, su c_v o su c_p serán mayores.

En los gases *monoatómicos* las moléculas tienen sólo movimiento de traslación. Como $f=3$, se tiene que:

$$c_v = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R = 1.5 R ; c_p = \frac{f+2}{2} R = \frac{5}{2} R = 2.5 R$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67 .$$

Estos valores concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales de los gases monoatómicos dados en la Tabla I. Además los calores específicos de estos gases son prácticamente independientes de la temperatura.

Tabla I

Tipo de gas	Gas	c_p / R	c_v / R	$(c_p - c_v) / R$	$\gamma = c_p / c_v$
Monoatómico	He	2.50	1.506	0.991	1.66
	A	2.51	1.507	1.005	1.67
Diatómico	H ₂	3.47	2.47	1.00	1.40

	O ₂	3.53	2.52	1.01	1.40
	N ₂	3.50	2.51	1.00	1.40
	Cl ₂	4.07	3.00	1.07	1.36
Poliatómico	CO ₂	4.47	3.47	1.00	1.29
	CH ₄	4.30	3.30	1.00	1.30
	NH ₃	4.41	3.32	1.10	1.33
	Aire	3.50	2.50	1.00	1.40

En los gases **diatómicos** se pueden considerar las moléculas, como se mencionó en la sección previa, como partículas puntuales unidas por una barra. Despreciando el momento de inercia respecto al eje de la barra que une las esferas, la molécula tiene dos grados de libertad de rotación.. Si se toma $f=5$, se obtiene:

$$c_v = \frac{5}{2} R = 2.5 R \quad ; \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40 .$$

Estos valores, excepto en el caso del Cl₂, son casi iguales a los valores medios de c_v y γ para las moléculas diatómicas presentados en la Tabla I. Esto indica que a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, esta moléculas se comportan como si la energía molecular total se distribuyese entre los grados de libertad de traslación y de rotación, de acuerdo al principio de equipartición.

En el modelo de los gases poliatómicos, cada molécula contiene tres o más átomos (unidos entre sí según el modelo de las barras) de modo que, energéticamente, la molécula es capaz de girar alrededor de cada uno de tres ejes mutuamente perpendiculares. Por lo tanto en un gas poliatómico que tenga tanto movimiento traslacional como rotacional, se tienen seis grados de libertad, y $\gamma = 1.33$.

Sin embargo en estas estimaciones no se han considerado las contribuciones de energía de las vibraciones de los átomos en las moléculas. Al aumentar los grados de libertad, la teoría prevé un decrecimiento en la razón de los calores específicos, lo cual concuerda en general con la experiencia. Esto lleva a que en lugar de tener un modelo teórico para todos los gases, sea necesario un modelo empírico diferente para cada gas. El hecho experimental de la variación de los calores específicos de los gases con la temperatura indicaría que, además de todas las consideraciones realizadas, los grados de libertad pueden variar con la temperatura. Esto significa que moléculas que a cierta temperatura sólo se trasladan, empiezan a girar al aumentar la misma, e incluso a altas temperaturas, los choques hacen que los átomos vibren con lo cual las absorciones de energía son diferentes, lo cual lleva a que haya variaciones de c_v y c_p . Al examinar la variación de los calores específicos con la temperatura, las divergencias entre la experiencia y la teoría anterior se hace más evidente. Excepto para los gases monoatómicos, los calores específicos de todos los gases aumentan al crecer la

temperatura y disminuyen cuando la temperatura baja.

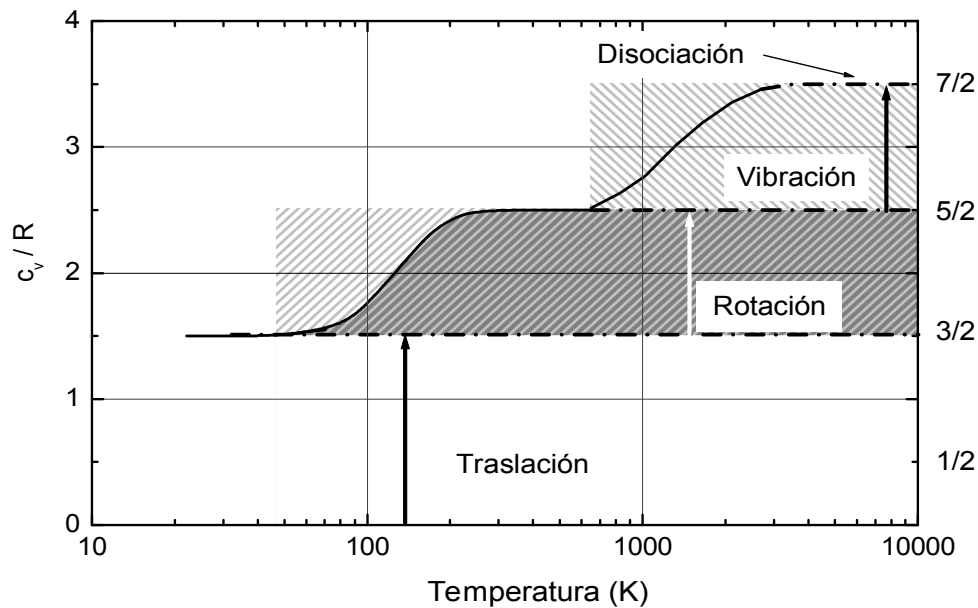


Figura 4: Calor específico molar c_v del hidrógeno con la temperatura.

A modo de ejemplo, se puede analizar el calor específico del hidrógeno (figura 4). El valor de 5 cal / mol K que se predice en el modelo de las moléculas diatómicas es característico en el intervalo de temperatura que varía de 250 a los $750 K$. Más allá de las $750 K$, c_v aumenta de modo continuo hasta 7 cal / mol K , mientras que por debajo de los $250 K$ c_v decrece a $3/2 R$, valor previsto por la teoría para un gas monoatómico, lo cual explica porque se puede considerar al aire como un gas monoatómico a temperatura ambiente. Una posible explicación es que a bajas temperaturas los grados de libertad de rotación y los de vibración de la molécula de hidrógeno parecen no tener ninguna participación en la variación de la energía interna, asociada a un cambio de temperatura. Al aumentar la temperatura empieza a ser posible la rotación, y a grandes temperaturas las colisiones entre moléculas hacen que los átomos de la molécula vibren y que ésta ya no se comporte como un cuerpo rígido. Diferentes gases, debido a su diferente estructura molecular, pueden mostrar estos efectos a distintas temperaturas. Así, una molécula de cloro vibra a la temperatura ambiente.

Aunque esta descripción es esencialmente correcta y permite una explicación

adecuada del comportamiento del gas a temperaturas altas, el comportamiento a bajas temperaturas no es el correcto, ya que los experimentos muestran que a bajas temperaturas los calores específicos de todas las sustancias tienden a cero. Estas dificultades se eliminan cuando se toman en consideración los principios de la mecánica cuántica y la mecánica estadística.

Finalmente, destacamos que también nos debe quedar la idea de que en general el calor específico da una medida de cuales son los grados de libertad activos en un sistema, y como ello varía con la temperatura.

Entendiendo la expansión libre y el trabajo de un gas desde la teoría cinética.

Consideremos una expansión libre, como la del experimento de Joule-Gay Lussac. Ya sabemos que la energía libre U no varía si el gas es ideal, pues $Q=W=0$ en este proceso. Como podemos entender lo que pasa desde la teoría cinética?

Está claro que, al expandirse contra el vacío, las moléculas del gas no chocan contra nada, por ende no pierden nada de energía al expandirse (solo persisten los choques entre ellas y contra las paredes, que no cambian la energía total del sistema). Así es que la energía interna U no varía. Por otro lado, al aumentar el volumen, baja la densidad de moléculas n_v y por lo tanto baja la cantidad de choques por unidad de tiempo. Así, aunque cada choque transmite, en promedio, la misma cantidad de momento contra las paredes, como el número de choques baja, *baja la presión.*

Por otro lado, si consideramos un gas que se expande pero ahora empujando un pistón con masa (también podemos suponer presión externa atmosférica), vemos que con cada choque contra el pistón las moléculas le transmiten momento, con el cual el pistón se mueve. Así en la expansión, el gas ahora sí pierde energía, por lo que su temperatura baja.

La atmósfera exponencial

En las secciones anteriores se discutieron algunas propiedades de los gases formados por un gran número de átomos o moléculas que chocan entre sí, pudiéndose afirmar que las propiedades macroscópicas de la materia pueden ser explicadas en término del movimiento de sus partes.

El objetivo ahora es conocer más acerca de las posiciones de las moléculas y de sus velocidades. Se busca respuesta a preguntas tales como:

- ¿cómo están distribuidas las moléculas en el espacio cuando no hay fuerzas actuando sobre ellas?
- ¿cómo están distribuidas en cuanto a velocidad?
- ¿cuántas moléculas se mueven con una velocidad, por ejemplo, tres veces mayor que la velocidad cuadrática media o cuántas se mueven con un cuarto de la misma?

Si bien las magnitudes de las velocidades de las moléculas varían en un gran intervalo, hay una distribución característica de las velocidades moleculares de cada gas.

El problema que se analizará en esta sección trata sobre la distribución de las moléculas en la atmósfera. Sirvió de base para la obtención de la distribución de velocidades de Maxwell. Se hace la suposición de que hay equilibrio térmico, ausencia de vientos y perturbaciones en la atmósfera, y campo gravitatorio uniforme. Si se supone que la temperatura es la misma a cualquier altitud, el número de moléculas por unidad de volumen, n_V , decrece con la altura según la ley de las atmósferas (ejemplo 5). Sin embargo, (según se desprende del análisis desarrollado en secciones previas y de la interpretación de la mecánica estadística de la temperatura) la ley de distribución de velocidades, cuya forma se supone desconocida, debe ser la misma a todas las alturas ya que sólo depende de la temperatura. Esta ley determina el ritmo al cual se mueven verticalmente la moléculas en la atmósfera a cualquier altitud y, por lo tanto, debe estar íntimamente relacionada con la disminución de n_V con la altura. Analizando en detalle esta relación se puede deducir la ley de distribución de la velocidad.

• Ejemplo 5

A partir de las leyes de la hidrostática y de la ecuación de estado de un gas ideal se puede deducir una expresión de la razón de las presiones correspondientes a dos alturas diferentes en un gas ideal a temperatura uniforme. Expresando la relación de la presión con la altura en forma exponencial se obtiene la ley de las atmósferas, aplicable a la atmósfera terrestre si se considera el aire como un gas ideal.

La ecuación que indica cómo la presión de un fluido en equilibrio estático varía con la altura sobre algún nivel de referencia es:

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g ;$$

a medida que la altura h aumenta (dh positiva), la presión p disminuye (dp negativa).

La densidad ρ de un gas ideal es:

$$\rho = \frac{Nm}{V} = n_V m$$

donde m es la masa de cada partícula. De la ecuación de estado del gas ideal $pV=NkT$, se puede obtener el número de partículas por unidad de volumen:

$$n_V = p/k_B T \quad (20)$$

Reemplazando esta expresión en la expresión de la densidad, se obtiene la variación de la presión con la altura:

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{p m g}{kT} \quad (21)$$

o equivalentemente $\frac{dp}{p} = -\frac{m g}{kT} dh$.

Suponiendo que g y T son constantes, e integrando esta expresión desde el valor p_o en el punto $h = 0$ (el nivel del mar) hasta el valor p en el punto h (por encima del nivel del mar), se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{m g}{k T} h ;$$

La presión p varía de forma exponencial con la altura y según la ley de las atmósferas:

$$p = p_o e^{-(mg/k_B T) h}$$

A temperatura constante T la densidad de moléculas n_V es directamente proporcional a la presión ($n_V = p/k_B T$). Combinando estas ecuaciones, se obtiene la siguiente expresión, que es una ley que relaciona la densidad de moléculas con la altura:

$$\ln \frac{n}{n_o} = -\frac{m g}{k T} h \quad (22)$$

n_o es el número de moléculas por unidad de volumen a la altura de referencia.

Si se tienen distintos tipos de moléculas con masas diferentes, disminuyen con exponenciales diferentes. Las más pesadas disminuirán con la altura más rápidamente que las livianas. Por lo tanto se espera que, debido a que el oxígeno es más pesado que el nitrógeno, a medida que se va más y más arriba en una atmósfera con nitrógeno y oxígeno, la proporción de nitrógeno aumentará. Esto realmente no sucede, dado que no es una atmósfera isotérmica. Sin embargo hay una tendencia de las sustancias más livianas como el hidrógeno a predominar a alturas muy grandes en la atmósfera, porque las masas más pequeñas continúan

existiendo mientras que las exponenciales correspondientes a elementos de mayor masa se han extinguido (figura 5).

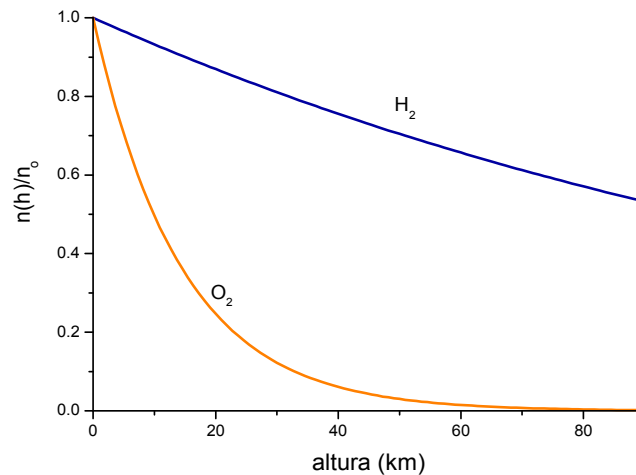


Figura 5: Densidad normalizada en función de la altura en el campo gravitacional terrestre para oxígeno y nitrógeno a temperatura constante.

Distribución de velocidades de las moléculas. Ley de Maxwell-Boltzmann.

No es de esperar que todas las moléculas de una muestra gaseosa tengan la misma velocidad de traslación, aunque el hecho de que masas iguales de un gas dado ejerzan igual presión a la misma temperatura y volumen demuestra que el valor medio del cuadrado de la velocidad es el mismo para todas. Tanto la teoría como la experiencia conducen al resultado de que no sólo la velocidad cuadrática media es igual en tales muestras, sino que las velocidades reales están siempre agrupadas del mismo modo alrededor de ésta. Los datos de esta clase se presentan matemática y gráficamente de la misma manera que la utilizada en estadística para dar la distribución de diferentes muestras.

La figura 6-a) es un diagrama de bloques o histograma de la distribución de velocidades de un número muy grande de moléculas de hidrógeno a la temperatura de 300K. El área de cada bloque representa el número de moléculas con velocidades comprendidas en el intervalo abarcado por dicho bloque particular. Así, el área del tercer bloque, contando desde la izquierda, representa el número de moléculas cuyas velocidades están comprendidas entre 1.0×10^5 cm/s y 1.5×10^5 cm/s. La suma de las áreas de todos los bloques corresponde al número total de moléculas. El intervalo cubierto por el diagrama incluye el 99.96 % de moléculas. El 0.04 % restante tiene velocidades mayores de 4×10^5 cm/s, con números cada

vez menores en ese intervalo. La velocidad cuadrática media a esta temperatura es 1.96×10^5 cm/s.

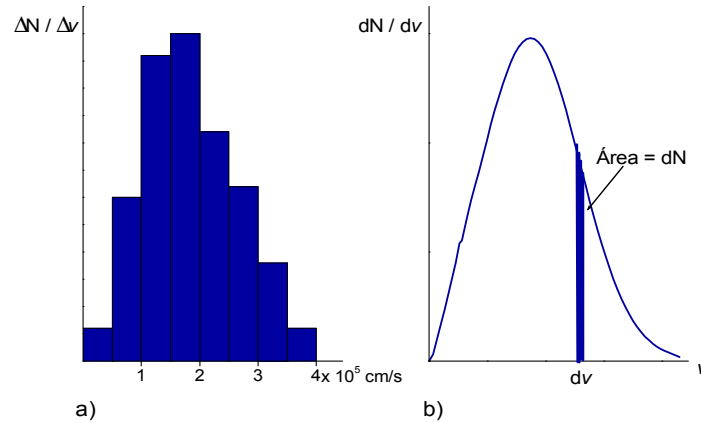


Figura 6: a) Distribución de velocidades moleculares; b) Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Si se hace cada vez más pequeño el intervalo de velocidades incluido dentro de cada bloque, éstos se estrechan y disminuye la diferencia de altura de uno al siguiente. El área permanece sin embargo constante, ya que corresponde al número total de moléculas. En el límite, cuando cada bloque abarca un intervalo infinitesimal, desde la velocidad v a la velocidad $v + dv$, las partes superiores de los bloques forman una curva continua representada en la figura 6 b). El número de moléculas dN , con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$, viene representado por el área de la franja sombreada de ancho dv . El área bajo la curva continua es igual al área total de los bloques de la figura 6 a). La ordenada de la curva continua correspondiente a un valor cualquiera de v es dN/dv , y su área es, por lo tanto, dN .

La ecuación que expresa la ordenada de la curva continua, es decir el valor de dN/dv en función de v , fue deducida, siguiendo métodos diferentes, por Maxwell y Boltzmann, y se conoce como función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. La ley de distribución* es:

$$N_v = \frac{dN}{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m v^2 / 2 k_B T} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-E_{cin}/k_B T} \quad (23)$$

En esta ecuación, T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzmann y m es la masa de una molécula. Para un dado gas, la distribución de las velocidades

* Su deducción escapa a los límites de este apunte y puede consultarse en la referencia [7]

dependen sólo de la temperatura. Es de notar entonces que aquí se está dando la distribución de velocidades de traslación de las moléculas del gas, y con E_{cin} nos referimos a esta energía.

El valor del número total de moléculas N de la muestra se determina sumando en conjunto (por integración) el número de moléculas presente en cada intervalo diferencial de la velocidad desde cero hasta infinito, es decir

$$N = \int N_v dv \quad (24)$$

La figura 7 es una representación gráfica de la distribución de Maxwell-Boltzmann de las velocidades de las moléculas de oxígeno a dos temperaturas diferentes, 300K y 1200K .

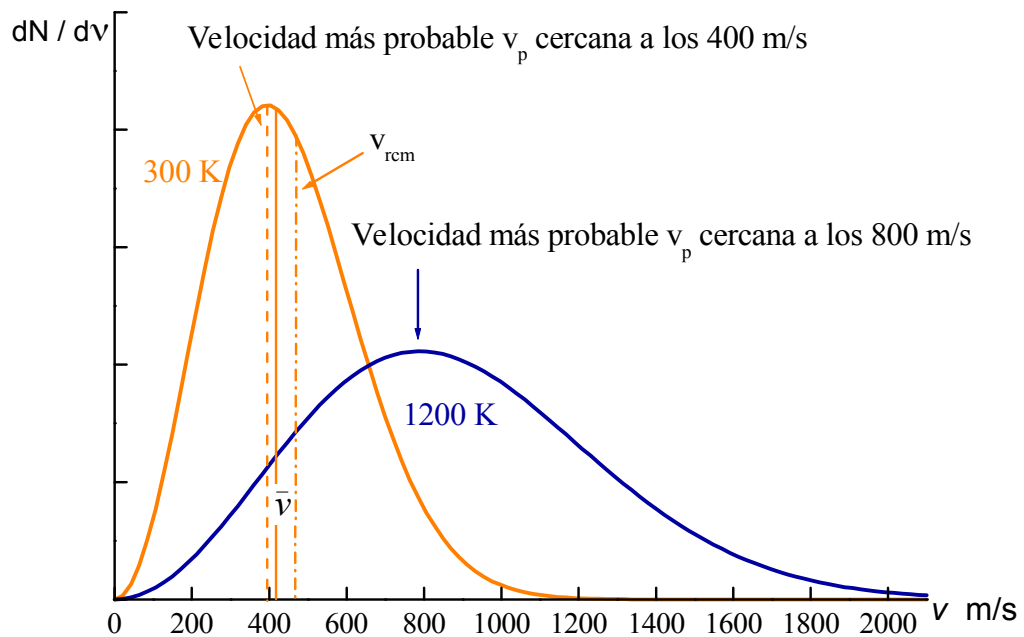


Figura 7: Distribución de Maxwell de las velocidades de 10^6 moléculas de oxígeno a dos temperaturas diferentes.

A cualquier temperatura, el número de moléculas en un intervalo de velocidades dado Δv , aumenta conforme lo hace la velocidad hasta alcanzar un máximo (la velocidad más probable v_p) y después decrece asintóticamente hasta cero. La curva de distribución no es simétrica respecto a la velocidad más probable. Esto es así ya que la menor velocidad debe ser cero, en tanto que no hay un límite clásico a la mayor velocidad que pueda alcanzar una molécula. En este caso, la velocidad

promedio \bar{v} es algo mayor que el valor más probable. La velocidad cuadrática media v_{rcm} , por ser la raíz cuadrada del promedio de la suma de los cuadrados de las velocidades, es aún mayor. Al aumentar la temperatura, también lo hace la velocidad promedio \bar{v} , la velocidad cuadrática media v_{rcm} y más velocidad más probable v_p , de acuerdo con la interpretación microscópica de la temperatura. En este caso, el intervalo de velocidades típicas es mayor, de modo que la distribución se ensancha. Como el área bajo la curva de la distribución (que es el número total de moléculas de la muestra) sigue siendo la misma, la distribución debe hacerse más plana a medida que la temperatura aumenta, como se puede observar en la figura 7.

- **Ejemplo 6:**

Determinación de la velocidad promedio \bar{v} , la velocidad cuadrática media v_{rcm} y la velocidad más probable v_p de las moléculas de un gas en función de los parámetros del gas.

La cantidad $N(v)dv$ es el número de partículas en la muestra cuya velocidad está comprendida entre v y $v+dv$, y su valor queda determinado en la ecuación (23).

- * La velocidad promedio \bar{v} se determina en la forma común: el número de partículas en cada intervalo de velocidad se multiplica por la velocidad v característica del intervalo; a continuación se suman estos productos sobre todos los intervalos de la velocidad y se divide por el número total de partículas. Reemplazando la suma por una integral, se obtiene:

$$\bar{v} = \frac{\int N_v v dv}{N}$$

Sustituyendo la expresión de $N(v) dv$ e integrando, se obtiene:

$$\bar{v} = 1.59 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

- * La velocidad cuadrática media v_{rcm} queda determinada por:

$$\overline{v^2} = \frac{\int N_v v^2 dv}{N}$$

de donde se obtiene

$$v_{\text{rcm}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

- * La velocidad más probable v_p es la velocidad a la cual $N(v)$ tiene su valor máximo. Se obtiene planteando que $dN(v)/dv = 0$.

Usando el valor de $N(v)$ de la ecuación (23), se puede demostrar que

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}} .$$

En la figura 6 se muestran v_p , \bar{v} y v_{rcm} a 300K en la distribución de velocidades moleculares del oxígeno.

El exponente de e en la ecuación (23) puede escribirse del siguiente modo:

$$-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT} = -\frac{E_{\text{cin}}}{k_B T} .$$

El numerador del exponente de la ecuación (23) es la energía cinética de traslación un átomo o molécula del gas. Por lo tanto en el exponente se compara la energía cinética de traslación con la “energía térmica” del gas, es decir que el producto $k_B T$ proporciona un nivel de referencia para las energías moleculares.

La distribución de las velocidades moleculares, como se puede ver en la ecuación (23) depende de la masa de la molécula así como de la temperatura. Mientras menor sea la masa, mayor será la proporción de moléculas con gran velocidad a una dada temperatura. Análogamente al análisis desarrollado en la sección previa, se puede ver que es más fácil que a grandes alturas, el hidrógeno se escape de la atmósfera y no el oxígeno o el nitrógeno.

La distribución de velocidades de las moléculas de un líquido también se parece a la curva de la figura 7. El fenómeno de **evaporación** en un líquido puede entenderse a partir de esta distribución, en base al hecho de que algunas moléculas en el líquido tienen más energía que otras. Así, las moléculas en el líquido que tienen mayor velocidad pueden escapar de la superficie (**evaporarse**) a temperatura muy por debajo del punto normal de ebullición. Solamente esas moléculas pueden vencer las fuerzas de atracción de las moléculas de la superficie y escapar por evaporación. La energía cinética de las moléculas restantes se reduce, quedando el líquido a una temperatura menor. Por eso la evaporación es un fenómeno de enfriamiento.

La teoría cinética también explica como es posible transportar energía o cantidad de movimiento. Las moléculas que se caracterizan por determinada propiedad como por ejemplo tener mayores velocidades a causa de un calentamiento local, llevarán mediante las colisiones, esta propiedad especial y la alejarán de su lugar. De hecho, llevan la energía térmica de un lugar a otro:

* Si alguna de las moléculas afectan el sentido del olfato (por ejemplo las moléculas de un perfume), llevarán el aroma al moverse y chocar. El movimiento de esta propiedad se llama “transporte” de la propiedad (energía térmica, olor,

etc.) y se puede explicar mediante la teoría cinética. La termodinámica ordinaria no tiene nada que decir acerca de los fenómenos de transporte.

* Si se quema una bujía en un gas, hay un calentamiento local alrededor de la llama y, en promedio, las moléculas se mueven allí con mayor velocidad. Al extenderse el exceso de energía por el gas, mediante los choques, se establece el equilibrio térmico. Cuando las moléculas con mayor velocidad chocan con otras más lentas, se comparte la energía. A este proceso de compartir energía se lo llama conductividad térmica. Los métodos para medir conductividad térmica en un gas se pueden aplicar al “movimiento” térmico en los metales y otros sólidos.

Determinación Experimental de la distribución de velocidades

Maxwell obtuvo la ley de distribución de las velocidades moleculares en el año 1859. En aquella época no era posible comprobar su ley por medidas directas y recién en 1955 se pudo hacer una verificación experimental de gran precisión de la ley (en moléculas gaseosas).

Una forma de verificar la distribución de velocidades de Maxwell, es contar realmente el número de moléculas que hay en cada intervalo de velocidad. Uno de los dispositivos experimentales utilizados se muestra en la figura 8.

Se utiliza un selector de velocidades, que consiste en dos discos, D y D', cada uno con una muesca, que giran unidos por un eje central con velocidad angular ω . Las muescas están desplazadas un ángulo θ . De las moléculas de un gas que escapan de un horno a cierta temperatura sólo paran por la muesca e inciden en el detector aquellas cuya velocidad es $v = \frac{s\omega}{\theta}$, siendo s la distancia entre los discos.

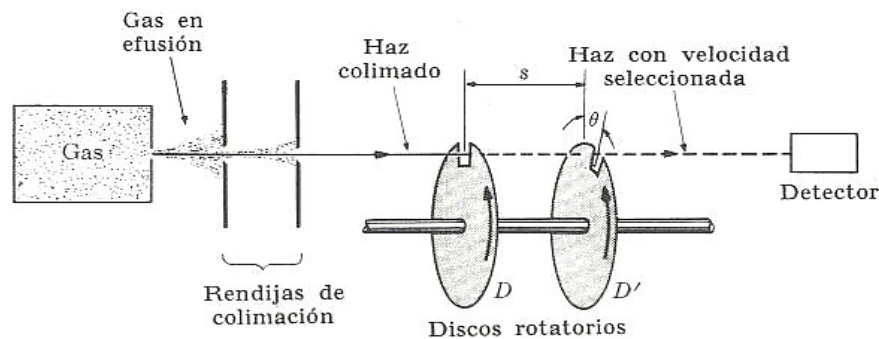


Figura 8: Selector de velocidades moleculares.

En realidad como ambas muescas tienen un ancho finito, las moléculas transmitidas tienen velocidades dentro de un cierto intervalo de Δv en el entorno

del valor dado. Si una molécula se mueve con demasiada rapidez, llega al segundo disco antes de que la ranura de éste tenga la posición adecuada. Si se mueve con demasiada lentitud, llega al segundo disco después de que la ranura ha pasado. Se puede cambiar la velocidad de las moléculas recibidas en el detector variando ω o θ . Un detector puede contar el número de moléculas que pasan por los dos discos. Haciendo estas mediciones para diversas velocidades v se obtiene la distribución de velocidades.

Referencias

1. Cutnell J., Johnson K., "Physics", John Wiley & Sons, Inc., 1998.
2. Alonso M., Finn E., "Física". Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.
3. Sears F., Salinger G., "Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística". Ed. Reverté, 1978.
4. Zemasnky M., "Calor y Termodinámica". Ed. Aguilar, 1979.
5. Sears F., Zemasnky M., "Física". Ed. Aguilar, 1973.
6. Feynman R., Leighton R., Sands M., "The Feynman lectures of physics". Vol.I, Fondo Educativo Interamericano S.A., 1971.
7. Resnick R., Halliday D., "Física para estudiantes de ciencias e ingeniería". Ed. Continental, 1961.
8. Serway R.A., "Física ". Ed. Mac Graw Hill, 1998.