

Teoría Cinética

Notas de clase Paulo Valente.

25 de mayo de 2020

1. Introducción

Hasta ahora, hemos considerado los fluidos como medios continuos. Sin embargo, sabemos que la materia es formada de átomos, que forman por su vez moléculas. El límite de un medio continuo es una aproximación bien razonable para describir las *propiedades macroscópicas*, como presión, densidad, volumen, temperatura.

En ese capítulo se busca describir un gas a través de un conjunto de partículas independientes. Primero, hagamos una diferenciación grosera entre sólidos, líquidos y gases

- **Sólidos:** muy densos; muchas partículas apretadas y que no se trasladan; pocos espacios vacíos entre partículas.
- **Líquidos:** densidades intermedias; distancia media entre partículas es mayor; más libertad de movimiento para las partículas; más espacios vacíos
- **Gases:** Muy poco densos; pocas partículas independientes; mucha movilidad de las partículas; grandes distancias entre partículas; muchos espacios vacíos.

2. Hipótesis de Gas Ideal

El modelo consiste en plantear hipótesis y ver las consecuencias sobre magnitudes observables. Veamos primero las hipótesis fundamentales

1. El gas es formado por un número de partículas muy grande. Del orden del número de Avogadro $N_A \sim 10^{23} \text{ part/lt}$.
2. El volumen de cada partícula es despreciable con respecto al volumen de un recipiente macroscópico. De hecho, el radio medio del Hidrógeno es del orden de 10^{-10} m , dando un volumen atómico $V_{\text{atomico}} \sim 10^{-30} \text{ m}^3 \times 10^{23} \sim 10^{-7} \text{ m}^3$.
3. Las partículas se mueven en todas las direcciones y poseen todas las velocidades posibles: *isotropía de velocidades*.
4. Las partículas no interactúan entre si; solo durante las colisiones, que se suponen muy rápidas.
5. Todas las colisiones, tanto entre partículas como con las paredes, son perfectamente elásticas.

3. La Presión

- Es la consecuencia de las **sucesivas colisiones de las partículas con las paredes** del recipiente que contiene el gas.

- Cada colisión imprime **una fuerza sobre la pared** durante un intervalo de tiempo muy corto.
- La fuerza media dividida por el area de la superficie del recipiente, nos dá la presión interna. O sea,

$$P = \frac{\bar{F}}{S} \quad (1)$$

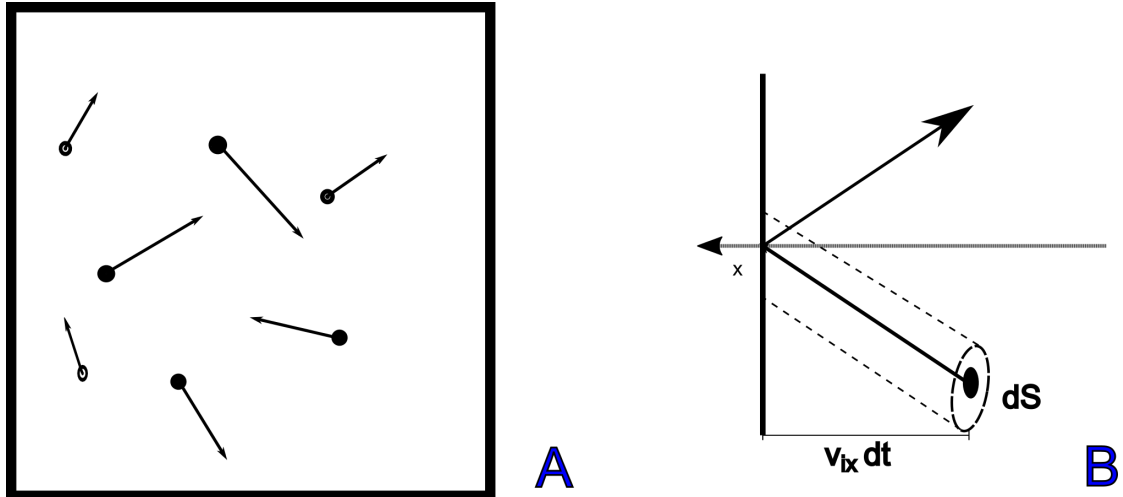


Figura 1: (A) Imagen pictórica de las partículas de un gas con sus vectores de velocidad; (B) Analisis de la colisión de una partícula con la pared.

Por otro lado, la fuerza es dada por

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2)$$

3.1. Analizando las colisiones con la pared

Como resultado de la colisión con la pared, la componente de velocidad ortogonal a la pared (componente x en el dibujo) cambia de signo ($v_{ix}^{despues} = -v_{ix}^{antes}$).

Usando la conservación del momento lineal, encontramos que la partícula sufrió un cambio en su momento lineal de

$$\Delta p_{ix} = v_{ix}^{despues} - v_{ix}^{antes} \quad (3)$$

$$= 2mv_{ix} \quad (4)$$

Por lo tanto este es el momento entregado a la pared *por colisión*. Cada colisión transfiere Δp_{ix} a la pared.

La fuerza total sobre la pared sería dada por la suma de todos los momentos intercambiados por unidad de tiempo.

$$\bar{F}_x = \frac{\sum_i \Delta p_i}{\Delta t} = \frac{\sum_i 2mv_{ix}}{\Delta t} \quad (5)$$

Para efectuar la suma se divide la velocidad en franjas. Existe un *continuo* de valores posibles para las direcciones y magnitudes de las velocidades. Vamos hacer una separación por franjas, así la suma pasa a ser *discreta*, por *clases* de velocidad.

LLamaremos

- $\bar{n}_1 = \frac{N_1}{V}$ es la densidad de partículas con velocidad v_1 .
- $\bar{n}_2 = \frac{N_2}{V}$ es la densidad de partículas con velocidad v_2 .

- $\bar{n} = \frac{N}{V}$ es la densidad total de partículas.
- $\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \dots + \bar{n}_i + \dots$

Entonces el momento transferido por clase de velocidades v_i es el número medio de colisiones de las partículas multiplicado por el momento transferido por colisión, o sea

$$dp_{i_x} = d\bar{n}_i \Delta p_i = d\bar{n}_i 2m v_{i_x} \quad (6)$$

$d\bar{n}_i$ Es el número medio de colisiones de las partículas con velocidad v_i , que es dado por las moléculas contenidas en el volumen mostrado en la figura 1(B).

$$d\bar{n}_i = \frac{N_i}{V} \times dS v_{i_x} dt \quad (7)$$

Entonces, el momento entregado por las partículas de velocidad v_i queda

$$dp_{i_x} = \bar{n}_i 2m (v_{i_x})^2 dS dt \quad (8)$$

Pasando el dS y dt para el otro lado encontramos

$$\frac{dp_{i_x}}{dS dt} = \bar{n}_i 2m (v_{i_x})^2 \quad (9)$$

Si vemos que dp_{i_x}/dt es la fuerza media causada por las partículas de velocidad v_i , entonces $\frac{dF_i}{dS}$ es la presión de esas partículas sobre el ares dS .

Entonces podemos decir que la presión (ec. 1) causada por las partículas v_i es

$$P_i = \bar{n}_i 2m (v_{i_x})^2 \quad (10)$$

La presión total se obtiene sumando sobre todas las velocidades posibles, pero reconociendo que solamente las componentes con $v_{i_x} > 0$ contribuyen a las colisiones, ya que la partícula que viaja en sentido contrario se aleja de la pared y no contribuye a la colisión.

$$P = 2m \sum_{v_{i_x} > 0} \bar{n}_i (v_{i_x})^2 \quad (11)$$

Notar que el producto $\bar{n}_i (v_{i_x})^2$ puede ser visto como un término de un promedio con ponderación. Podemos decir que de todas las velocidades posibles de \bar{n}_1, \bar{n}_2 , etc existe una media, simbolizada por $\langle v_x^2 \rangle$, que representa la media de las velocidades cuadráticas $(v_{i_x})^2$ ponderadas por las densidades relativas \bar{n}_i . Así,

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\bar{n}_1 (v_{1_x})^2 + \bar{n}_2 (v_{2_x})^2 + \dots}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \dots} \quad (12)$$

Donde el denominador es el número medio de partículas, o sea $\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \dots$. Entonces

$$\sum_{v_{i_x} > 0} \bar{n}_i (v_{i_x})^2 = \bar{n} \langle v_x^2 \rangle \quad (13)$$

y la ecuación de la presión queda

$$P = 2m \sum_{v_x > 0} \bar{n} (v_x)^2 \quad (14)$$

Por otro lado, para simplificar, notamos que $\sum_{v_{i_x} > 0} = \frac{\text{todas}}{2}$, o sea, si sumamos sobre todas las componentes (tanto positivas como negativas) obtenemos el doble del valor. Com eso podemos simplificar la expresión para

$$P = m_i \bar{n} \langle v_x^2 \rangle \quad (15)$$

Por último, vemos que esta expresión involucra solamente una componente de la velocidad. Pero, por la hipótesis de isotropía espacial, todas las velocidades deben ser iguales en media, o sea

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (16)$$

y

$$\langle \bar{v}^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad (17)$$

así, la presión queda dada por

$$P = \frac{m_i \bar{n}}{3} \langle \bar{v}^2 \rangle \quad (18)$$

Para mejor interpretación, la reescribimos

$$P = \frac{2N}{3V} \frac{m_i \langle \bar{v}^2 \rangle}{2} \quad (19)$$

Donde se reconoce $\frac{m_i \langle \bar{v}^2 \rangle}{2}$ como la *energía cinética media* de las partículas. Como veremos en la próxima sección, identificaremos esta como la *energía interna* del sistema.

4. Temperatura

En los libros de termodinámica y mecánica estadística hay diversas maneras de relacionar la expresión anterior con el concepto de temperatura.

4.1. Un camino

Es posible simplemente postular (sin demostrar) el *Teorema de la equipartición de la energía*, que dice que: *La energía interna total puede ser determinada si para cada grado de libertad de movimiento posible, se suma una unidad de $\frac{k_B T}{2}$* , donde T es la temperatura absoluta del sistema (medida en Kelvin) y k_B es la *constante de Boltzmann*. $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J/K.

Así, el término $\frac{m_i \langle \bar{v}^2 \rangle}{2}$ encontrado para la presión, corresponde a la energía interna de translación de las moléculas, así para 3 grados de libertad

$$\frac{m_i \langle \bar{v}^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (20)$$

que permite escribir

$$P = \frac{2N}{3V} \frac{3}{2} k_B T \quad (21)$$

$$PV = N k_B T \quad (22)$$

que es conocida como *Ecuación de estado del Gas Ideal*. Utilizaremos el concepto de Masa Molar y el Número de Avogadro para reescribirla.

Se define el *número de moles* n como $n = m/M$, donde m es la masa de la muestra en gramos y M es la masa molar (de la molécula) expresada en gramos. En la tabla periódica se muestran las masas *atómicas*.

El número de moles tb puede ser expresado como $n = N/N_A$, donde N es el número de partículas y $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ es el número de Avogadro, que representa el número de partículas contenidas en 1 mol de sustancia. Así, $N = n N_A$, o sea

$$PV = nN_A k_B T \quad (23)$$

$$PV = nRT \quad (24)$$

donde $R = N_A k_B$ es la *constante universal de las gases*. $R = 8,311 \text{ J}/(\text{molK})$

Moraleja 1: Postulando el teorema de equipartición de la energía, obtuvimos la ecuación de estado del gas ideal.

4.2. Otro camino

Podemos también obtener la ecuación de Gas ideal a partir de una visión *macroscópica*, tal cual descrito en el capítulo de gases ideales y sus procesos, a través de leyes empíricas, tales como la *Ley de Boyle*, *Ley de Gay-Lussac* y *Ley de Charles*, donde se concluye que $PV = nRT$. Entonces

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (25)$$

que debe ser igualada al resultado obtenido para la presión en la sección anterior

$$P = \frac{2N}{3V} \frac{m_i \langle \vec{v}^2 \rangle}{2} \quad (26)$$

Así,

$$\frac{nRT}{V} = \frac{2N}{3V} \frac{m_i \langle \vec{v}^2 \rangle}{2} \quad (27)$$

$$\cancel{N} \frac{R}{N_A} T = \frac{2\cancel{N}}{3} \frac{m_i \langle \vec{v}^2 \rangle}{2} \quad (28)$$

Por otro lado, $R/N_A = k_B$ y entonces obtengo que la energía cinética de traslación es

$$\frac{m_i \langle \vec{v}^2 \rangle}{2} = 3 \left(\frac{k_B T}{2} \right) \quad (29)$$

Esa expresión nos dice que la energía cinética media (por partícula) contribuye con 3 veces el factor $\frac{k_B T}{2}$, que es una forma de expresar el teorema de la equipartición de la energía.

Moraleja 2: Partimos de la ec. de Gas ideal obtenida empíricamente y llegamos a una expresión para el teorema de equipartición de la energía.

5. Energía interna

El teorema de equipartición nos lleva a analizar cuales son los movimientos posibles de las moléculas formadas por más de un átomo, ya que este objeto deja de ser un objeto puntual y tenemos que contabilizar el movimiento relativo de sus partes, tales como las rotaciones, vibraciones y otros modos de oscilación posibles en moléculas mayores.

5.1. grados de libertad posibles para los gases ideales

1. **Gases Monoatómicos.** En general Gases Nobles, columna VIIIA. Son partículas puntuales. Sus movimientos posibles son la traslación en las tres direcciones espaciales. $GL = 3$.
2. **Gases diatómicos.** O_2, N_2, H_2, \dots Formados por dos núcleos atómicos, cuyas masas se ubican a cierta distancia media, definiendo una dirección. Además de trasladarse, el par puede también girar alrededor de dos direcciones posibles. $GL = 5$.

3. **Moléculas Poliatómicos.** CH_4 , NH_3 , H_2O , ... en general no están limitadas a un plano, pueden moverse y girar en todas las direcciones. $GL = 6$. Además de la traslación y rotación, algunas moléculas pueden vibrar, como un acordeon o como una cuerda vibrante, de manera que nuevos grados de libertad porán contribuir a la energía interna.

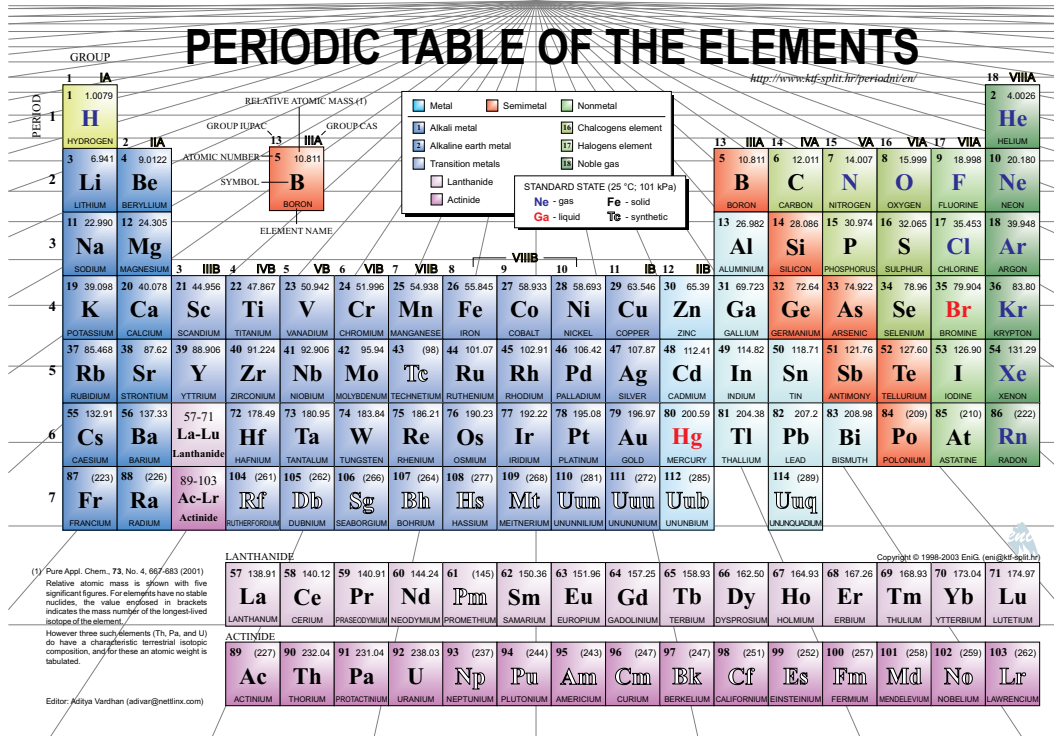


Figura 2: Tabla periódica de los elementos. La *masa atómica* es expresada en gramos en la parte superior derecha.

La tabla periódica (figura 2) representa todos los elementos conocidos. De allí sacaremos especialmente el valor de las masas molares (atómicas) de los elementos, para determinar la masas molares de las moléculas.

5.1.1. Ejemplo

El Oxígeno tiene masa atómica $M_O = 16,0 g$ (información de la tabla), pero cuando nos referimos al *gas Oxígeno* encontraremos moléculas de pares de átomos, así $M_{O_2} = 2 \times 16,0 = 32,0 g$. O sea, la **masa molar** es la masa total de la molécula que compone el gas.

Podemos concluir que para un gas ideal, existe una energía interna U , de origen mecánico, y que es dada por los movimientos posibles, o sea

$$U = E_{traslacion} + E_{rotaciones} + E_{vibraciones} \quad (30)$$

$$E_{traslacion} = \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m\langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m\langle v_z^2 \rangle}{2} \quad (31)$$

$$E_{rotaciones} = \frac{I_1\langle \omega_1^2 \rangle}{2} + \frac{I_2\langle \omega_2^2 \rangle}{2} + \frac{I_3\langle \omega_3^2 \rangle}{2} \quad (32)$$

$$E_{vibraciones} = \frac{k_1\langle r_1^2 \rangle}{2} + \frac{k_2\langle r_2^2 \rangle}{2} + \dots \quad (33)$$

Cada término contribuye a la temperatura media macroscópica independientemente.

$$U = (GL)n\frac{RT}{2} = (GL)N\frac{k_B T}{2} \quad (34)$$

6. En pocas palabras

La teoría cinética muestra que existe una energía *mecánica* contenida en el movimiento de un conjunto de partículas. Este movimiento induce fuerzas sobre la pared del recipiente, dando una justificativa microscópica en base la energía cinética para la magnitud macroscópica, que es la presión. Hasta aquí no entra la temperatura...

El teorema de la equipartición permite la conexión entre energía y temperatura, mientras que la relación macroscópica entre presión, volumen y temperatura pueden ser obtenidas empíricamente, sin hacer consideraciones microscópicas. El hecho de ambos caminos expresados en la sección anterior concuerden es una evidencia de la correctud de un modelo físico.

Por último notamos que hablamos exclusivamente de energías de origen mecánico, donde se excluyen todos los fenómenos electromagnéticos, o fuerzas externas al gas. Además, se excluye también la *interacción* entre las partículas. Así, el modelo de gas ideal es una primera aproximación al estudio de la materia macroscópica, pero para nada general.