

Ecuación de Estado

Calculemos la presión ejercida sobre las paredes del recipiente por las moléculas chocando contra ellas. Por (4), v en magnitud permanece constante en la colisión y $v \text{ sen } \theta$ no cambia, luego la componente normal $v \text{ cos } \theta$ solo cambia de signo. El cambio en la cantidad de movimiento para una molécula de masa m sufriendo una colisión $\theta \phi v$ es: $2 m v \text{ cos } \theta$, por lo tanto por (3), el cambio en la cantidad de movimiento de todas las moléculas efectuando colisiones $\theta \phi v$ será:

$$dAdt(2mv \cos \theta) \frac{1}{4\pi} v dn_v \text{ sen } \theta \cos \theta d\theta d\phi = \frac{1}{2\pi} m v^2 dn_v \text{ sen } \theta \cos^2 \theta d\theta d\phi dAdt$$

El cambio en mv obtenido en todas las colisiones por partículas con velocidades entre v y $v + dv$ independientemente de la dirección es:

$$dAdt m v^2 dn_v \int_0^{\pi/2} \text{ sen } \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{3} m v^2 dn_v dAdt$$

El cambio en la cantidad de movimiento que resulta de colisiones por todas las moléculas será:

$$\frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dn_v dAdt$$

Por definición, el producto de la fuerza promedio \bar{F} por el tiempo en que actúa, es igual al impulso de la fuerza e igual al cambio en la cantidad de movimiento producida por ella

$$d\bar{F} dt = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dn_v dAdt$$

y por consiguiente,

$$p = \frac{d\bar{F}}{dA} = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dn_v \quad (9)$$

Deducción alternativa de la presión con funciones de distribución

El número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de superficie de aquellas moléculas con velocidades en $(d\omega, dv)$ es:

$$nf(v) v dv \frac{d\Omega}{4\pi} \cos \theta$$

y el total es

$$nf(v) v dv \frac{d\Omega}{4\pi} \cos \theta dAdt$$

El cambio total en la cantidad de movimiento es $(-2mv \cos\theta)$, por lo tanto la cantidad de movimiento transmitida a dA en dt es

$$nf(v)v dv \frac{d\omega}{4\pi} \cos\theta dA dt (2mv \cos\theta)$$

por lo tanto la fuerza transmitida a la pared en dt , es igual al cambio en la cantidad de movimiento en el intervalo dt , de donde

$$d'F = nf(v)dv \frac{d\omega}{4\pi} \cos^2 \theta dA (2mv)$$

la presión ejercida por todas las moléculas del gas sobre las paredes del recipiente es:

$$p = \frac{d\bar{F}}{dA} = \frac{1}{2\pi} mn \int_0^\infty v^2 f(v) dv 2\pi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2 \theta d\theta$$

$$p = \frac{1}{3} mn \bar{v}^2$$

o bien,

$$pV = \frac{1}{3} mN \bar{v}^2$$

Como $N = \nu N_0$, si N_0 es el número de Avogadro y ν es el número de moles

$$\therefore pV = \frac{2}{3} N_0 \nu \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

La energía cinética de translación de las moléculas en un mol es:

$$U = \frac{N_0}{2} m \bar{v}^2$$

$$pV = \frac{2}{3} \nu U$$

que es la bien conocida ecuación de Bernoulli

Fenomenológicamente, se sabe que la ecuación de estado de un gas ideal es:

$$pV = \nu RT$$

$$pV = \nu N_0 \frac{R}{N_0} T, \quad k \equiv \frac{R}{N_0} \quad \text{es la constante de Boltzmann}$$

y por lo tanto, $pV = \nu N_0 kT$

Definimos la temperatura del gas como una cantidad que es proporcional a la velocidad cuadrada media de las moléculas en el gas

$$kN_0T = \frac{2}{3}U$$

$$kT = \frac{1}{3}m\bar{v}^2$$

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3k}{2}T = \bar{u}_c$$

Nótese que T está definida con respecto a la energía cinética translacional media \bar{u}_c , un aumento de T implica un aumento de dicha energía de las moléculas del gas. Entonces,

$$U = \frac{3}{2}N_0kT = \frac{3}{2}RT$$

$$U_{\text{vmoles}} = \frac{3}{2}\nu RT = \frac{3}{2}NkT$$

La ecuación nos dice que para un gas ideal, U depende solo de T y no de la presión, volumen, ó los espacios moleculares en cuestión. Las energías cinéticas medias de H_2 , He , O_2, \dots , son todas iguales a la misma temperatura. Además, de dicha ecuación:

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (15)$$

Recordemos que la velocidad sónica C en un gas ideal, estaba dada por:

$$C = \sqrt{\frac{K_s}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (16)$$

de ambas ecuaciones vemos que $C \approx v_{rms}$ pero C es un poco menor, como era de esperarse. En la ec. (16) K_s es la compresibilidad adiabática y ρ la densidad. (Ver cualquier texto de Termodinámica).

También

$$\frac{3kT}{m} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

es la presión media ejercida por todas las moléculas del gas. Definiendo el promedio del cuadrado de las velocidades como

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_i N_i v_i^2}{N} = \frac{\sum_i n_i v_i^2}{n}$$

tenemos que para una distribución continua,

siendo p la presión medida experimentalmente. Por otra parte, de la ecuación (11)

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{v}^2$$

$$\therefore \boxed{pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2} \quad (12)$$

un resultado ya conocido. Estos resultados sólo ilustran diferentes interpretaciones de variables de estado de acuerdo con un modelo cinético.

A modo obtener una ecuación de estado, es preciso introducir el concepto de temperatura en la teoría, para ello nos valemos de la ecuación $kT = \frac{1}{3} m \bar{v}^2$ que sustituida en (12) vemos que coincide con la ecuación fenomenológica para el gas ideal

$$pV = \nu_0 RT$$

donde ν_0 es el número de moles dado por $\nu_0 = \frac{N}{N_0}$, N_0 es el número de Avogadro

$$pV = N \frac{R}{N_0} T$$

y como antes, $k = \frac{R}{N_0}$, $k = \frac{8.3149 \times 10^3}{6.0251 \times 10^{26}} = 1.3803 \times 10^{-23} \text{ joules} / \text{ } ^\circ K$ que es la constante de Boltzmann, entonces:

$$pV = NkT \quad (13)$$

Datos numéricos:

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{3}{2} kT &= \frac{3}{2} (1.38 \times 10^{-23}) 300 \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{ joules} \end{aligned}$$

$$1 \text{ e.v.} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

$$= \frac{6.21 \times 10^{-21}}{1.602 \times 10^{-19}} = 3.88 \times 10^{-2} = 0.0388 \text{ ev.} \ll 13.6 \text{ ev.} \text{ energía de ionización del H.}$$

$$\text{b) para } O_2, m = \frac{32}{6.03 \times 10^{26}} = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\bar{v}^2 = \frac{2(6.21 \times 10^{-21})}{5.31 \times 10^{-26}} = 23.4 \times 10^4 \text{ m/seg}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = v_{rms} = 482 \text{ m/seg}$$

$$v_{son}^{aire} = 350 \text{ m/seg}$$

$$v_{0,3} = 823 \text{ m/seg} \quad v_{son}^{aire} < v_{rms} < v_{0,3}$$

Clausius fue el primero en estudiar las propiedades de los gases tomando en cuenta el tamaño finito de las moléculas. Supuso que eran esferas de diámetro “d” : De aquí el concepto de colisión:

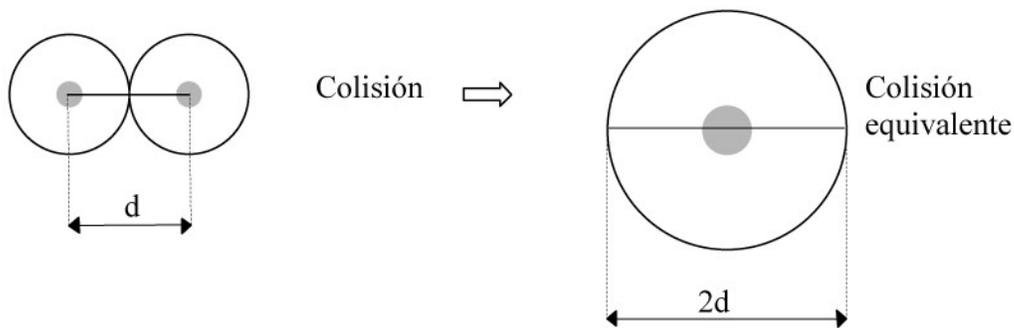


Figura 1.2. Modelo esferas para la descripción de las propiedades de los gases.

Volumen real = $V - Vol$ ocupado por esferas de diámetro d

$$\begin{aligned} &= V - \frac{1}{2} N \frac{4}{3} \pi (2d)^3 \\ &= V - \frac{16}{3} \pi d^3 N \\ &= V - b' \quad (b' = 4 \text{ volúmenes moleculares}) \end{aligned}$$

Entonces, la ecuación de estado se lee ahora

$$p (V - b') = N k T \quad (14)$$

que es la llama ecuación de Clausius