Distribución de Velocidades Moleculares

Nos concierne ahora tratar el siguiente problema: ¿cuántas moléculas tienen una velocidad de dirección y magnitud especificada? Esto nos conduce al cálculo de las funciones de distribución de velocidades que fue trabajado por Maxwell en 1853. La velocidad promedio de las moléculas está dado por $\overline{\upsilon} = \int_0^\infty \upsilon dn_\upsilon$. Independientemente, construyamos el espacio de velocidades de las moléculas del gas. Este espacio es un espacio cartesiano rectangular cada uno de sus ejes representando las componentes *x, y, z* de una molécula. Llamémoslas υ_x, υ_y, υ_z. La magnitud de la velocidad al cuadrado estará dada por la ecuación:

$$\upsilon^2 = \upsilon_x{}^2 + \upsilon_y{}^2 + \upsilon_z{}^2$$

Puesto que cada vector esta definido por sus componentes podemos hallar a los tres puntos representativos de estos vectores en este espacio y considerar el problema de determinar la forma en que los puntos representativos están distribuidos en el "espacio de velocidades". Así el número de puntos en el volumen $d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$ es igual al número de moléculas con velocidades comprendidas entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$, υ_y y $\upsilon_y + d\upsilon_y$, υ_z y $\upsilon_z + d\upsilon_z$. Obviamente estos elementos de volumen deben satisfacer las mismas restricciones que los volúmenes dV introducidos en la quinta hipótesis. Esto es claro porque vamos a describir la distribución de puntos en este espacio mediante una función continua, luego el número de puntos representativos debe ser muy grande en cada elemento de volumen.

Consideremos ahora la probabilidad de que la componente de velocidad υ_x tenga un valor entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$. Vamos a llamar a esta probabilidad

$$f(\upsilon_x)d\upsilon_x$$

y ésta es igual al número de puntos que se encuentran en la franja υ_x , $\upsilon_x + d\upsilon_x$ dividido entre N, o sea es la fracción de puntos con esta velocidad, por lo tanto

$$f(\upsilon_x)d\upsilon_x = \frac{dN\upsilon_x}{N} \qquad (20)$$

Análogamente las probabilidades para las componentes y y z serán expresiones iguales a (20). Sin embargo no es evidente que $f(\upsilon_y)d\upsilon_y$ no esté afectada por el valor encontrado para $f(\upsilon_x)$. Vamos a suponer que este es el caso, esto es, vamos a introducir la llamada hipótesis de la lotería.

Con esta hipótesis la probabilidad que la velocidad $\overline{\mathrm{V}}$ tenga componentes $d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$ es simplemente:

$$f(\upsilon_x)f(\upsilon_y)f(\upsilon_z)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z \tag{21}$$

o sea, ésta es la fracción de moléculas cuyos vectores de velocidad tienen componentes entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$, υ_y y $\upsilon_y + d\upsilon_y$, υ_z y $\upsilon_z + d\upsilon_z$ simultáneamente.

Pero por la hipótesis 6, todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables, lo cual implica que podemos introducir una función $F(\upsilon)$ que depende solo de υ y tal que $F(\upsilon)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$ nos dé el número de puntos contenidos en el elemento de volumen $d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$.

Es entonces claro que:

$$F\left[\sqrt{\upsilon_x{}^2 + \upsilon_y{}^2 + \upsilon_z{}^2}\right]d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z = f(\upsilon_x)f(\upsilon_y)f(\upsilon_z)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$$

o bien

$$F\left[\sqrt{\upsilon_x{}^2 + \upsilon_y{}^2 + \upsilon_z{}^2}\right] = f(\upsilon_x)f(\upsilon_y)f(\upsilon_z) \tag{22}$$

para determinar F y f procedamos formalmente a partir de (22):

$$\frac{dF}{d\upsilon_x} = \frac{dF}{d\upsilon}\cdot\frac{d\upsilon}{d\upsilon_x} = \frac{\upsilon_x}{\upsilon}\frac{dF}{d\upsilon} = f(\upsilon_y)f(\upsilon_z)\frac{df(\upsilon_x)}{d\upsilon_x}$$

$$\frac{\upsilon_x}{\upsilon}\frac{dF}{d\upsilon} = \frac{df(\upsilon_x)}{d\upsilon_x}f(\upsilon_y)f(\upsilon_z)$$

dividiendo entre (22)

$$\frac{\upsilon_x}{\upsilon}\frac{d\ln F}{d\upsilon} = \frac{d\ln f(\upsilon_x)}{d\upsilon_x} \tag{23}$$

Llamemos:

$$\Phi(\upsilon) = \frac{1}{\upsilon}\frac{d\ln F}{d\upsilon} \qquad , \qquad \Phi(\upsilon_x) = \frac{1}{\upsilon_x}\frac{d\ln f(\upsilon_x)}{d\upsilon_x} \tag{24}$$

así (23) queda como:

$$\Phi(\upsilon) = \Phi(\upsilon_x)$$

$$\therefore \quad \frac{\partial\Phi(\upsilon)}{\partial\upsilon_y} = 0\,, \qquad \text{esto implica} \qquad \frac{\partial\Phi(\upsilon)}{\partial\upsilon} = 0 \qquad \text{, o bien,}$$

$$\Phi(\upsilon) = const.$$

Hagamos $const. = -2\beta$

$$\Phi(\upsilon_x) = -2\beta$$

$$\frac{1}{\upsilon_x}\frac{d\ln f(\upsilon_x)}{d\upsilon_x} = -2\beta$$

$$d\ln f(\upsilon_x) = -2\beta\upsilon_x d\upsilon_x = \frac{df(\upsilon_x)}{f(\upsilon_x)}$$

$$\ln f(\upsilon_x) = -\beta\upsilon_x{}^2 + \ln(cons\tan te)$$

$$\ln\frac{f(\upsilon_x)}{\alpha} = -\beta\upsilon_x{}^2$$

$$\therefore \qquad \boxed{f(\upsilon_x) = \alpha e^{-\beta\upsilon_x{}^2}} \tag{25}$$

donde α y β son dos constantes por determinar.

De manera que la fracción de puntos con velocidades contenidas en el elemento de volumen $d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$ es igual a:

$$F(\upsilon)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z = \alpha^3 \exp - \beta\left(\upsilon_x{}^2 + \upsilon_y{}^2 + \upsilon_z{}^2\right)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$$

y el número total de puntos con velocidades entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$, υ_y y $\upsilon_y + d\upsilon_y$, υ_z y $\upsilon_z + d\upsilon_z$ será:

$$dN_{\bar{\upsilon}} = F(\upsilon)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z N$$

$$dN_{\bar{\upsilon}} = N\alpha^3 e^{-\beta\upsilon^2} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z N \tag{26}$$

$$dn_{\bar{\upsilon}} = N\alpha^3 e^{-\beta\upsilon^2} \tag{27}$$

es el número de dichos puntos por unidad de volumen. Como vemos el número de puntos por unidad de volumen es independiente de la dirección y solo depende de υ. La ecuación (27) es la llamada función de distribución de Maxwell y es conveniente expresarla en otras formas.

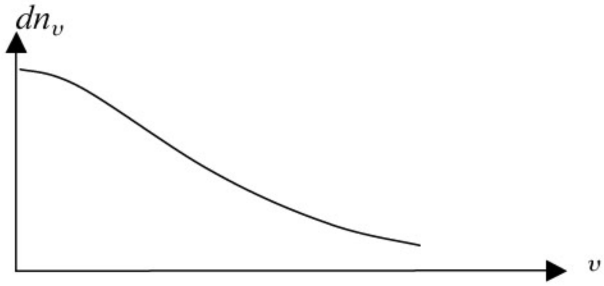

Figura 1.3. Función de distribución de puntos por unidad de volumen

Si uno quiere conocer el número de moléculas con velocidades cuyas magnitudes están comprendidas entre υ y $\upsilon + d\upsilon$, entonces debemos tomar en cuenta que en una cáscara esférica de radio υ, la densidad de puntos es uniforme. El volumen de esta cáscara es $4\pi\upsilon^2 d\upsilon$ por lo tanto el número de puntos de dicha cáscara es:

$$dN_\upsilon = N\alpha^3 e^{-\beta\upsilon^2} 4\pi\upsilon^2 d\upsilon$$

$$\therefore \quad dN_\upsilon = 4\pi N\alpha^3 \upsilon^2 e^{-\beta\upsilon^2} d\upsilon \qquad (28)$$

$\frac{dN_\upsilon}{d\upsilon}$ = número de puntos que se encuentran en el intervalo comprendido entre υ y $\upsilon + d\upsilon$. La gráfica de esta función es:

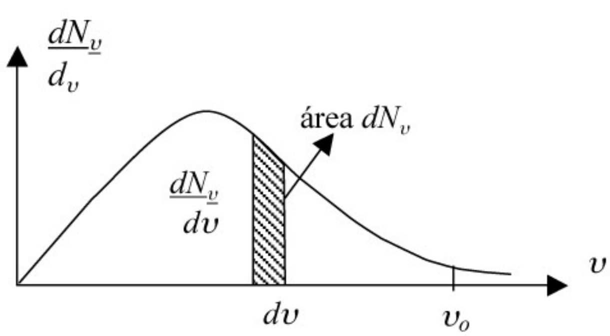

Figura 1.4. Función de distribución de puntos por intervalo de velocidad.

La razón por la cual el número de puntos máximo por unidad de intervalo $d\upsilon$ no es máximo en el origen, es que aún y cuando la densidad es máxima en este punto el volumen es caso cero esto es, no hay punto con velocidad nula. El número de moléculas con velocidades comprendidas entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$ es de acuerdo con (20) y (25),

$$dN\upsilon_x = N\alpha e^{-\beta\upsilon_x^2} d\upsilon_x \qquad (29)$$

y esta es una función de distribución Gaussiana. La distribución de Maxwell para las velocidades, es el producto de tres funciones Gaussianas independientes.

Evaluación de α y β

La constante α la podemos obtener de dos condiciones:

$$\int_0^\infty dN_\upsilon = N\int_{-\infty}^\infty F(\upsilon) d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z = N$$

o bien, la probabilidad de encontrar una molécula con velocidad υ_x es 1,

$$\int_{-\infty}^\infty f(\upsilon_x) d\upsilon_x = 1$$

$$\alpha\int_{-\infty}^\infty e^{-\beta\upsilon_x^2} d\upsilon_x = 1$$

$$= 2\alpha\int_0^\infty e^{-\beta\upsilon_x^2} d\upsilon_x$$

lo cual establece que,

$$\frac{2\alpha}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = 1$$

$$\therefore \qquad \alpha = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \qquad (30)$$

Por lo tanto (28) se escribe ahora como:

$$dN_\upsilon = 4\pi N\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \upsilon^2 e^{-\beta\upsilon^2} d\upsilon \qquad (31)$$

Para evaluar la constante β, hagamos uso de la interpretación cinética de temperatura.

Habíamos visto que para un gas ideal,

$$\frac{1}{2} m\overline{\upsilon}^2 = \frac{3}{2} kT$$

y como

$$\overline{\upsilon}^2 = \frac{1}{N}\int_0^\infty \upsilon^2 dN_\upsilon$$

tenemos que:

$$\frac{1}{2}\frac{m}{N}\int_0^\infty 4\pi N\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\upsilon^4 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon=\frac{3}{2}kT$$

$$4\pi m\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\int_0^\infty \upsilon^4 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon=3kT$$

$$\int_0^\infty \upsilon^4 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon=\frac{1}{2}\int_0^\infty \upsilon^3 e^{-\beta\upsilon^2}d(\beta\upsilon^2)$$

$$=\frac{1}{2\beta}\left(-e^{-\beta\upsilon^2}\upsilon^3\Big|_0^\infty+\int_0^\infty 3\upsilon^2 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon\right)+\frac{3}{2\beta}\int_0^\infty \upsilon^2 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon$$

$$=\frac{3}{4\beta^2}\int_0^\infty \upsilon e^{-\beta\upsilon^2}(d\beta\upsilon^2)$$

$$=\frac{3}{4\beta^2}\left\{-e^{-\beta\upsilon^2}\upsilon\Big|_0^\infty+\int_0^\infty e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon\right\}$$

$$=\frac{3}{4\beta^2}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$=\frac{3}{8}\frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{5/2}}$$

$$\therefore\qquad \int_0^\infty \upsilon^4 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon=\frac{3}{8}\frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{5/2}}$$

substituyendo

$$4\pi m\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}\left(\frac{3}{8}\frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{5/2}}\right)=3kT$$

$$\frac{1}{2}m\beta^{-1}=kT$$

$$\boxed{\beta=\frac{m}{2kT}} \qquad (32)$$

y (31) queda:

$$dN_{\vec{\upsilon}}=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}}\upsilon^2 d\upsilon \qquad (33)$$

que representa el número de moléculas con magnitudes de velocidad comprendidas en el intervalo υ y $\upsilon+d\upsilon$.

El número de moléculas con velocidades comprendidas entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$, υ_y y $\upsilon_y + d\upsilon_y$, υ_z y $\upsilon_z + d\upsilon_z$ esta dada por:

$$dN_{\vec{\upsilon}} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z \qquad (34)$$

y el número de moléculas con velocidades comprendidas entre υ_x y $\upsilon_x + d\upsilon_x$ es

$$dN_{\vec{\upsilon}_x} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}} d\upsilon_x \qquad (35)$$

con (33) podemos ahora calcular las tres velocidades características de un gas, esto es, la velocidad media $\overline{\upsilon}$, la velocidad media cuadrática $\upsilon_{rms} = \sqrt{\overline{\upsilon}^2}$ y la velocidad más probable dada por la condición $\frac{dN_\upsilon}{d\upsilon} = 0$ y que denotaremos por υ_m.

Tenemos por definición:

$$\overline{\upsilon} = \frac{1}{N}\int_0^\infty \upsilon dN_\upsilon = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \upsilon^3 e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} d\upsilon$$

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \upsilon^3 e^{-\beta\upsilon^2} d\upsilon &= \frac{1}{2\beta}\int_0^\infty \upsilon^2 e^{-\beta\upsilon^2} d(\beta\upsilon^2) \\
&= \frac{1}{\beta}\int_0^\infty \upsilon e^{-\beta\upsilon^2} d\upsilon \\
&= \frac{1}{2\beta^2}\int_0^\infty e^{-x} dx \\
&= \frac{1}{2\beta^2}\left(-e^{-x}\right)\Big|_0^\infty \\
&= \frac{1}{2\beta^2}
\end{aligned}$$

por lo tanto

$$\overline{\upsilon} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{2}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{½}$$

$$\overline{\upsilon} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \qquad (36)$$

$$\overline{\upsilon}^2 = N-1\int_0^\infty \upsilon^2 dN_\upsilon = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)3/2\int_0^\infty \upsilon^4 e^{-\beta\upsilon^2}d\upsilon$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\frac{3}{8}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}\sqrt{\pi}$$

$$\overline{\upsilon}^2 = \frac{3kT}{m}$$

$$\therefore \qquad \overline{\upsilon}_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad (37)$$

un resultado ya conocido. Por último υ_m la encontramos de la condición:

$$\frac{d}{d\upsilon}\left(\frac{dN_\upsilon}{d\upsilon}\right) = 2\upsilon e^{-\beta\upsilon^2} + \upsilon^2(-2\beta\upsilon)e^{-\beta\upsilon^2} = 0$$

$$\beta\upsilon^2 = 1 \qquad \therefore \qquad \overline{\upsilon}_m = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \qquad \text{entonces}$$

$$\upsilon_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad (38)$$

de (36), (37) y (38) vemos que:

$$\frac{\overline{\upsilon}}{\sqrt{\frac{8}{\pi}}} = \frac{\upsilon_{rms}}{\sqrt{3}} = \frac{\upsilon_m}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

υ_m: $\overline{\upsilon}$: υ_{rms} = 1 : 1.128 : 1.224 magnitudes relativas.

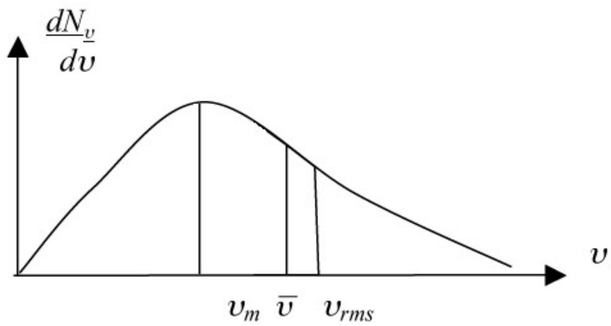

Figura 1.5. Magnitudes relativas entre las 3 velocidades

Función de error

Supongamos que queremos calcular el número de moléculas $N_{\upsilon_{x_o}}$ que tienen una componente de velocidad entre 0 y un valor υ_{x_o}. Este número está dado por:

$$N_{\upsilon_{x0}} = \int_0^{\upsilon_{x_o}} dN_{\upsilon_x} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\upsilon_{x_o}} e^{-\frac{m\upsilon_x^2}{2kT}} d\upsilon_x \qquad (39)$$

de (38) $\quad \upsilon_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

sustituyendo en (39) tenemos:

$$N_{\upsilon_{x0}} = N\sqrt{\frac{1}{\pi}}\frac{1}{\upsilon_m}\int_0^{\upsilon_{x_o}} e^{-\frac{\upsilon_x^2}{\upsilon_m^2}} d\upsilon_x$$

llamando $\frac{\upsilon_x}{\upsilon_m} = x$ tenemos

$$N_{\upsilon_{x0}} = \frac{N}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x_o} e^{-x^2} dx \qquad (40)$$

Se define la función de error como,

$$erf(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x_0} e^{-x^2} dx \qquad (41)$$