

Física de los gases

Un gas consiste en átomos o moléculas que llenan el **volumen** del contenedor y ejercen **presión** sobre las paredes del mismo. Además, podemos asignarle un valor de **temperatura**.

Las variables termodinámicas describen la condición o el estado macroscópico de un gas (variables de estado). La ecuación que interrelaciona éstas variables se denomina **ecuación de estado**.

La **teoría cinética de los gases** relaciona el movimiento de los átomos con las tres variables señaladas.

La cantidad de gas en un volumen dado conviene expresarla en términos del **número de moles**,

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{masa del sistema}}{\text{masa molar de la sustancia}}$$

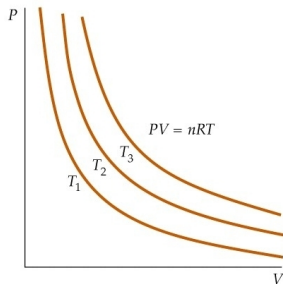
Un mol de sustancia contiene $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ partículas.

Gas ideal

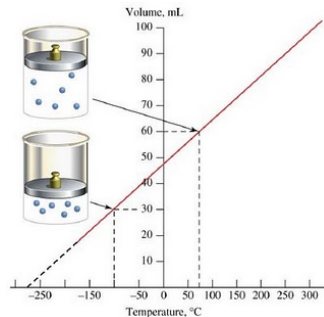
Un gas es ideal cuando se pueden despreciar las fuerzas entre moléculas y el tamaño finito de las moléculas que lo componen.

Es un gas de baja densidad.

La ecuación de estado de un gas ideal es simple y se determinó experimentalmente.



Ley de Boyle



Ley de Charles y Gay-Lussac

Ley de gases ideales

Las leyes de Boyle y de Charles y Gay-Lussac son casos especiales de una expresión más general,

$$PV = nRT = Nk_B T$$

n : número de moles

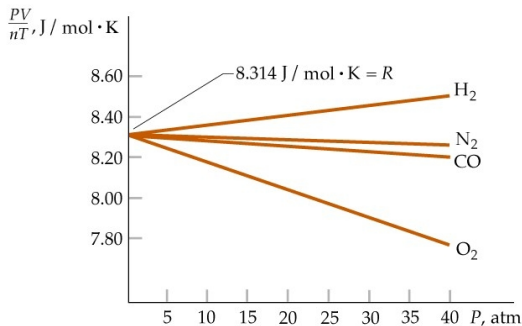
N : número de átomos

Constante universal de los gases

$$R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

Constante de Boltzmann, $k_B \equiv R/N_A$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

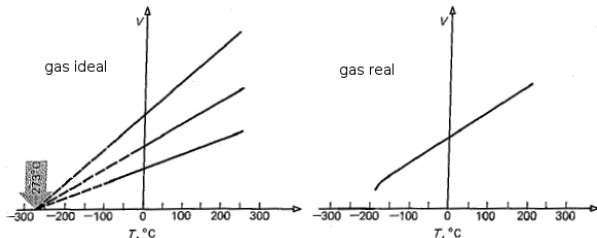


Mediciones para distintos gases reales

Gases reales

La ley de gases ideales predice bastante bien el comportamiento de muchos gases reales en condiciones de presión cercana a la presión atmosférica y de temperaturas ordinarias.

Las desviaciones de las predicciones se hacen importantes cuando la presión es muy grande o la temperatura es muy baja.



El origen de las desviaciones está en que los gases reales se condensan.

Mezclas de gases

Pensemos en una mezcla de gases que no reaccionan químicamente entre sí y que se pueden considerar como gases ideales.

Experimentalmente se encuentra que

$$P = \sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i k_B T}{V} \qquad P_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} P$$

La presión que ejerce cada gas, como si estuviera solo, se llama presión parcial.

Ley de Dalton de las presiones parciales

Teoría cinética de los gases

La teoría cinética de los gases relaciona las variables termodinámicas macroscópicas con promedios simples de cantidades microscópicas de las moléculas en el gas.

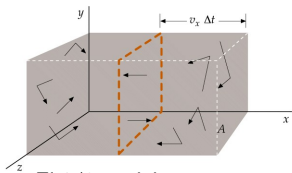
Las hipótesis básicas o fundamentales son:

- El gas está formado por esferas rígidas de diámetro despreciable comparado con la distancia entre ellas.
- En ausencia de fuerzas externas y despreciando el campo gravitacional, el número de moléculas por unidad de volumen es constante.
- Las moléculas no ejercen fuerzas entre sí, excepto cuando colisionan entre sí o contra las paredes del recipiente. Las colisiones son elásticas.
- Todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables.
- Las moléculas se mueven aleatoriamente y obedecen las leyes de Newton.

Presión: interpretación microscópica

La presión ejercida por el gas sobre el contenedor se debe a las colisiones entre las moléculas y las paredes del contenedor.

En un volumen V tenemos N moléculas de masa m moviéndose con rapidez v .



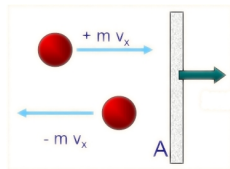
El número de moléculas que impactan en la pared durante un Δt es

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A$$

El $1/2$ se debe a que, en promedio, la mitad de las moléculas se mueven hacia la derecha.

La magnitud del cambio de momentum de todas las moléculas en un Δt es

$$(2 m v_x) \left(\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A \right) = \frac{N}{V} m v_x^2 A \Delta t$$



Presión: interpretación microscópica

La presión es fuerza por unidad de área.

La fuerza es el cambio de momentum por intervalo de tiempo debido al impacto en la pared (Ley de Newton).

En virtud del movimiento aleatorio,

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

donde $\langle v^2 \rangle$ es la velocidad cuadrática media.

La presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen y a la energía cinética traslacional promedio de las moléculas.

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle e_c \rangle$$

Temperatura: interpretación microscópica

Considerando la ley de gases ideales y la relación entre la presión y la energía cinética traslacional promedio de las moléculas,

$$P V = n R T \qquad P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

tenemos que

$$\frac{2}{3} N \langle e_c \rangle = n R T \quad \longrightarrow \quad \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} R T = \frac{3}{2} \frac{R T}{N_A} = \frac{3}{2} k_B T$$

La energía cinética traslacional de las moléculas de un gas depende exclusivamente de la temperatura.

Podemos escribir la temperatura en términos de propiedades mecánicas microscópicas del gas,

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle e_c \rangle}{k_B}$$

Energía interna de un gas ideal

Supongamos que se trata de un gas monoatómico y que la energía interna de nuestro gas ideal es simplemente la suma de las energías cinéticas de los átomos.

La energía cinética traslacional de un átomo depende sólo de la temperatura del gas

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Entonces, la energía interna de una muestra de n moles de un gas ideal ($n N_A$ átomos) viene dada por

$$U_{\text{gas ideal}} = (n N_A) \left(\frac{3}{2} k_B T \right) = \frac{3}{2} n R T$$

La energía interna de un gas ideal es función de la temperatura del gas únicamente.

Equipartición de la energía

La energía cinética traslacional de cada molécula de un gas es

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Una partícula puntual puede trasladarse en tres direcciones, es decir tiene 3 grados de libertad.

Cada grado de libertad contribuye con $k_B T/2$ a la energía de un sistema.

La **rapidez cuadrática media** de las moléculas está dada por

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

A una T dada, las moléculas más livianas se mueven, en promedio, más rápido.

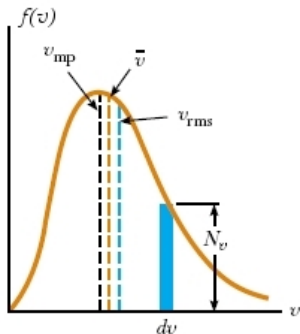
$$\frac{v_{rms1}}{v_{rms2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Distribución de rapidez molecular

La expresión que describe la distribución de rapidez molecular de manera muy precisa se conoce como **función distribución de Maxwell-Boltzmann**

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$



- El ancho de la distribución crece con la temperatura.
- A mayor temperatura, la velocidad más probable es mayor.
- El área bajo la curva es constante

Distribución de rapidez molecular

velocidad más probable

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \iff \mathbf{v_{mp}} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}$$

velocidad promedio

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

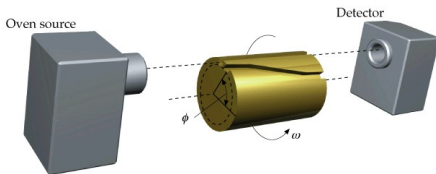
velocidad cuadrática media

$$\mathbf{v_{rms}} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

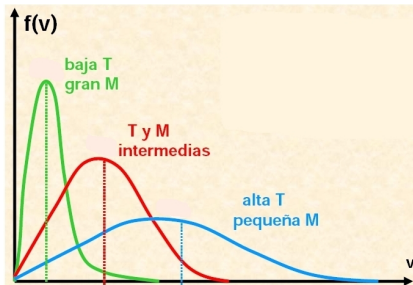
$$\mathbf{v_{mp}} < \langle \mathbf{v} \rangle < \mathbf{v_{rms}}$$

Distribución de rapidez molecular

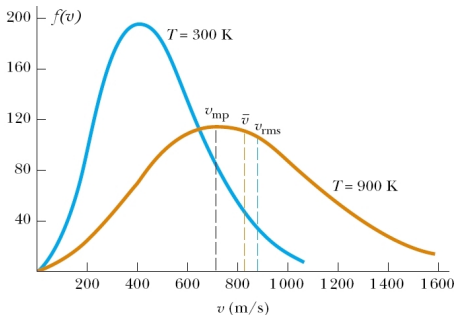
Esquema del dispositivo que permite determinar la $f(v)$



Variación de v_{rms} con la T del sistema y la M de las moléculas



Distribución de rapidez molecular

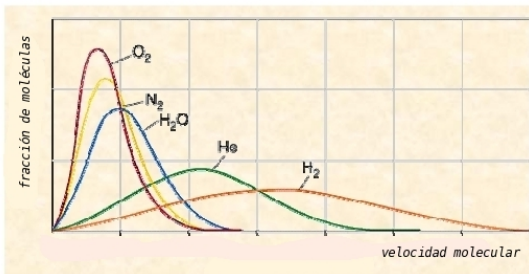


Distribución de velocidades para 10^5 moléculas de Nitrógeno a 300 y 900 K.

El área bajo la curva es igual al número total de moléculas.

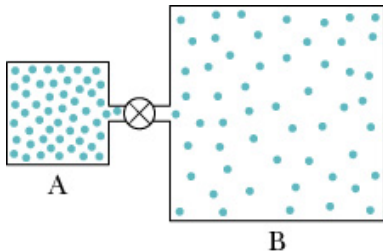
Distribución de velocidades para distintos gases a la misma T.

La v_{rms} cambia con la M de las moléculas.



Ejemplo I

El contenedor *A* de la figura mantiene un gas ideal a una presión de 5.0×10^5 Pa y a una temperatura de 300 K. Está conectado por un tubo delgado (con una válvula cerrada) al contenedor *B*, que tiene un volumen cuatro veces más grande que el volumen de *A*. El contenedor *B* contiene el mismo gas ideal para a una presión de 1.0×10^5 Pa y a una temperatura de 400 K. La válvula es abierta para igualar las presiones pero las temperaturas de cada contenedor es mantenida. ¿Cuál es la presión final?



Ejemplo II

La figura muestra una distribución de velocidades hipotética para una muestra de N partículas de un gas. Note que $P(v) = 0$ para $v > 2v_0$. ¿Cuáles son los valores de av_0 , $\langle v \rangle / v_0$ y v_{rms} / v_0 ? ¿Qué fracción de partícula tienen velocidades entre $1.5 v_0$ y $2.0 v_0$?

