Teoría cinética de los gases

Modelo molecular del gas ideal

Al desarrollar este modelo, haremos las siguientes suposiciones:

- El número de moléculas es grande, así como la separación promedio entre ellas comparada con sus dimensiones.
- Las moléculas sigan las leyes del movimiento de Newton, pero como se mueven en una forma aleatoria. Se mueven con diferentes velocidades cada una, pero con una velocidad promedio que no cambia con el tiempo.

Las moléculas están sujetas a colisiones elásticas entre ellas y con las paredes del recipiente que en promedio son elásticas. Por lo tanto se conserva tanto el momento lineal como la energía cinética de las moléculas.

Modelo molecular del gas ideal

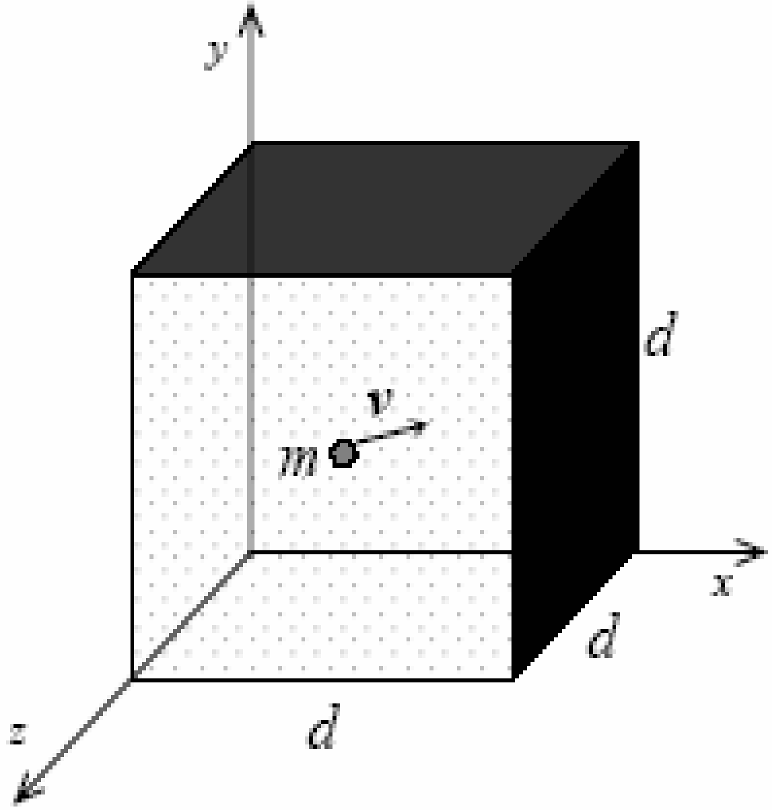
- Las fuerzas entre moléculas son despreciables excepto durante una colisión. Se considera que las fuerzas eléctricas o nucleares entre las moléculas son de corto alcance, por lo tanto solo se consideran las fuerzas impulsivas que surgen durante el choque.
- El gas bajo consideración es una sustancia pura. Es decir todas las moléculas son idénticas.
- El gas se encuentra en equilibrio térmico con las paredes del envase.

Interpretación molecular de la presión

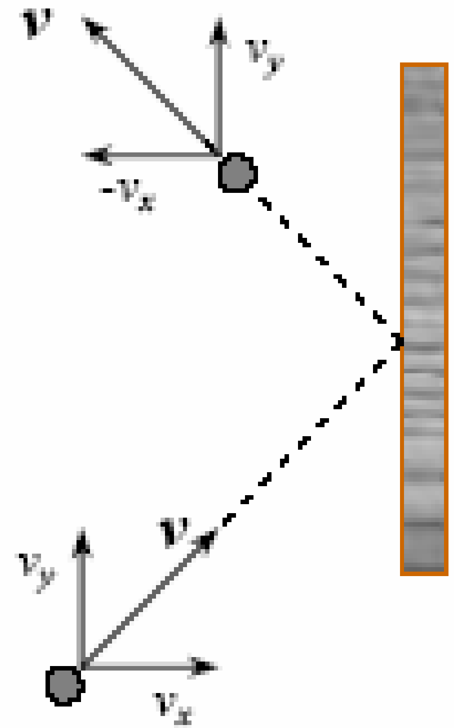
Tenemos un gas ideal en que se encuentran *N* moléculas en un envase de volumen *V*. Se supone que el envase tiene forma de un cubo de lado *d*, como se ve en la figura.

Considerar el choque de una molécula con velocidad ***v*** moviéndose contra la cara derecha de la caja.

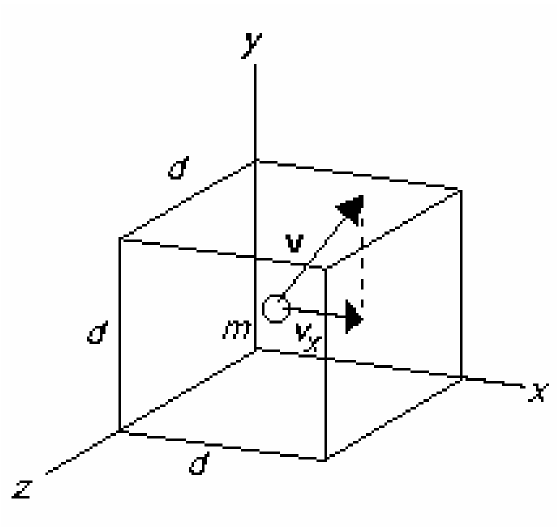
Las componentes de la velocidad de la molécula son v_x, v_y y v_z.



- Al chocar elásticamente con la pared, la componente x de la velocidad se invierte, pero las componentes y y z no se modifican, estas componentes (excepto la z) se ilustran en la figura.
- Como la componente *x* del momento de la molécula antes del choque es mv_x y después del choque se invierte siendo ahora $-mv_x$, y la componente *y* del momento lineal no cambia, la variación del momento lineal de la molécula está dado por:



Una caja cúbica con lados de longitud *d* que contiene un gas ideal.

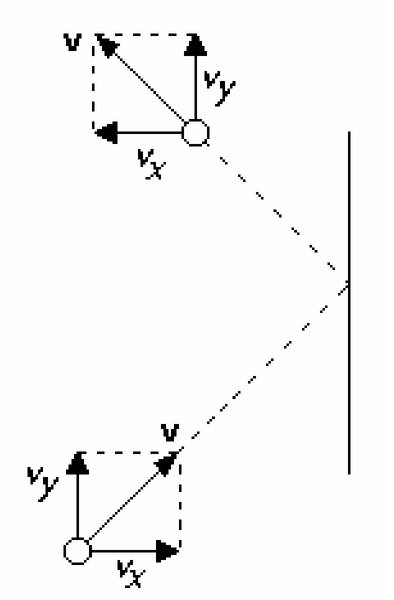


$$\Delta p_x = -\,mv_x - (mv_x) = -\,2\ mv_x$$

momento lineal

$$F_1 \Delta t = \Delta p = \text{-}2\ mv_x$$

Una molécula choca elásticamente con la pared del recipiente.



$$F_1 = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2d/v_x} = \frac{mv_x}{d}$$

El cambio de momento debido a una molécula es:

$$\Delta p_x = -mv_x - (mv_x) = -2\ mv_x$$

La fuerza que se ejerce en la pared es:

$$F_1 \Delta t = \Delta p = -2\ mv_x$$

Se puede escribir como:

$$F_1 = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2d/v_x} = \frac{mv_x}{d}$$

Para todas las moléculas del gas:

$$F = \frac{m}{d}\left(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \Lambda\right)$$

El valor promedio de la velocidad en la dirección x es para N moléculas es:

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \Lambda + v_{xN}^2}{N}$$

Así pues, la fuerza total sobre la pared puede escribirse

$$F = \frac{Nm}{d}\overline{v_x^2}$$

El teorema de Pitágoras relaciona el cuadrado de la velocidad con el cuadrado de sus componentes:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

En consecuencia, el valor promedio de v^2 es:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

En virtud de que el movimiento es completamente aleatorio, los valores promedio de las componentes de velocidad son iguales entre sí. Entonces, encontramos que:

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

Así, la fuerza sobre la pared es:

$$F = \frac{N}{3}\left(\frac{m\overline{v^2}}{d}\right)$$

Esta expresión nos permite encontrar la presión total sobre la pared:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2} = \tfrac{1}{3}\left(\frac{N}{d^3}m\overline{v^2}\right) = \tfrac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right)m\overline{v^2}$$

$$P = \tfrac{2}{3}\left(\frac{N}{V}\right)\left(\tfrac{1}{2}m\overline{v^2}\right)$$

Este resultado muestra que la presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen y a la energía cinética traslacional promedio de la molécula, $\tfrac{1}{2}m\overline{v^2}$

Interpretación molecular de la temperatura

Es posible comprender más profundamente el significado de la temperatura si escribimos la ecuación anterior la escribimos como:

$$PV = \tfrac{3}{2} N\left(\tfrac{1}{2} m\overline{v^2}\right)$$

Comparándola con la ecuación de estado de un gas ideal:

$$PV = Nk_{\mathrm{B}}T$$

De aquí encontramos que

$$T = \frac{2}{3k_{\mathrm{B}}}\left(\tfrac{1}{2} m\overline{v^2}\right)$$

la ***temperatura es una medida directa de la energía cinética molecular media***

Podemos despejar la energía cinética molecular como:

$$\tfrac{1}{2} m\overline{v^2} = \tfrac{3}{2} k_{\mathrm{B}} T$$

Puesto que $\overline{v_x^2} = \tfrac{1}{3}\overline{v^2}$, se concluye que

$$\tfrac{1}{2} m\overline{v_x^2} = \tfrac{1}{2} k_{\mathrm{B}} T$$

El siguiente teorema, llamado el **teorema de la equipartición de la energía**, establece que:

La energía de un sistema en equilibrio térmico se divide por igual entre todos los grados de libertad.

La energía cinética traslacional de *N* moléculas es simplemente *N* veces la energía promedio por molécula, entonces:

$$E = N\left(\tfrac{1}{2} m\overline{v^2}\right) = \tfrac{3}{2} N k_\mathrm{B} T = \tfrac{3}{2} nRT$$

La raíz cuadrada de $\overline{v^2}$ se conoce como *velocidad cuadrática media* de las moléculas (rms, por sus siglas en inglés). Para la velocidad rms tenemos:

$$v_\mathrm{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_\mathrm{B}T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Algunas velocidades rms

Gas	Masa molecular (g/mol)	v_{rms} a 20ºC (m/s)
H_2	2.02	1.902
He	4.0	1.352
H_2O	18	637
Ne	20.1	603
N_2 o CO	28	511
NO	30	494
CO_2	44	408
SO_2	64	338

EJEMPLO 12.7 Un envase con un volumen de 0.3 m^3 contiene 2 moles de helio a 20° C. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal, calcular a) la energía cinética total del sistema, b) la energía cinética promedio por molécula, c) la rms del helio.

Ejemplo: Un tanque de helio tiene volumen de $0.333m^3$ y contiene 2.00 moles de helio gaseoso a 20 gr. C. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal.

A) calcule la energía interna total del gas.

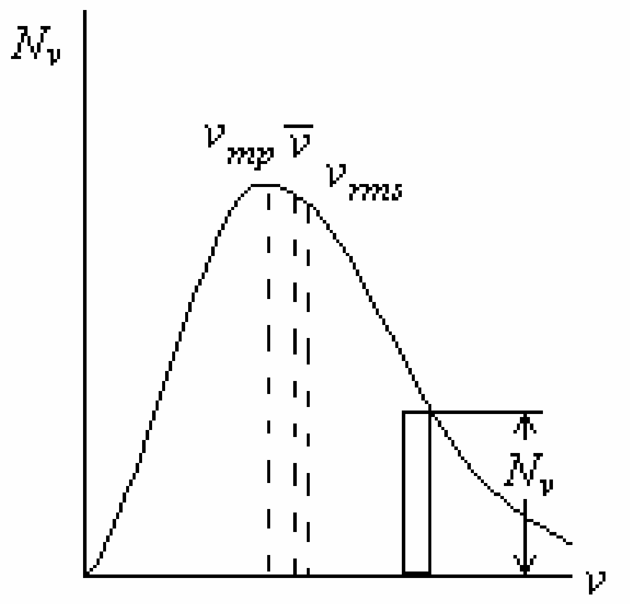
B. Cual es la energía cinética promedio por molécula.

Distribución de velocidades moleculares

Si *N* es el número total de moléculas, entonces en número de moléculas con velocidades entre *v* y *v* + *dv* es $dN = N_v dv$. Este número también es igual al área del rectángulo sombreado en la figura

La expresión fundamental que describe la distribución más probable de velocidades de N moléculas de gas es:

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



Como se indica en la figura, la velocidad promedio, es un poco menor que la velocidad rms. La velocidad más probable, v_{mp}, es la velocidad a la cual la curva de distribución alcanza un máximo. Utilizando la ecuación anterior encontramos que

$$v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3k_{\mathrm{B}}T/m} = 1.73\sqrt{k_{\mathrm{B}}T/m}$$

$$\bar{v} = \sqrt{8k_{\mathrm{B}}T/\pi m} = 1.60\sqrt{k_{\mathrm{B}}T/m}$$

$$v_{\mathrm{mp}} = \sqrt{2k_{\mathrm{B}}T/m} = 1.41\sqrt{k_{\mathrm{B}}T/m}$$

La ley de distribución de Maxwell-Boltzmann muestra que la distribución de velocidades moleculares de un gas depende de la masa así como de la temperatura.

A una temperatura dada, la fracción de partículas con velocidades que exceden un valor fijo aumenta a medida que la masa disminuye. Esto explica qué las moléculas más ligeras, como el hidrógeno y el helio, escapan con más facilidad de la atmósfera de la tierra que las moléculas más pesadas, como el nitrógeno y el oxígeno.

S28(S2). En un periodo de 1s, $5X10^{23}$ molequlas de nitrogeno chocan contra una pared de 8 cm ^{2} de area. Si las molequlas se mueven con una rapidez de 300 km/s y colosionan frontalente contra la pared, de forma perfectamente elastica, cual es la precion ejercida sobre la pared? La masa de la molequla de N2 es 4.68 10^{-26} kg.

P21.2 $\bar{F} = \frac{\left(5.00 \times 10^{23}\right)\left[2\left(4.68 \times 10^{-26} \text{ kg}\right)\left(300 \text{ m/s}\right)\right]}{1.00 \text{ s}} = 14.0 \text{ N}$

and $P = \frac{\bar{F}}{A} = \frac{14.0 \text{ N}}{8.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = \boxed{17.6 \text{ kPa}}$.