# Tema 3. Teoría Cinética de Gases


**1. Introducción**

**2. Funciones de distribución de la velocidad**

**2.1. Función de distribución**

**2.2. Funciones de distribución de la velocidad**

**3. Velocidades Características**

**4. Distribución de Energías**

**5. Colisiones con las Paredes. Efusión**

**6. Colisiones Intermoleculares y recorrido libre medio**

**7. Bibliografía**

# Tema 3. Teoría Cinética de Gases

## Bibliografía


- I. Tuñón y E. Silla *Química Molecular Estadística*

  Síntesis, Madrid, 2008
- J. Bertrán y J. Núñez (coords)*Química Física*

  Ariel, Barcelona 2002
- I. Levine *Fisicoquímica (4ª ed.)*

  McGraw-Hill, Madrid 1999
- T. Engel, P. Reid *Química Física*

  Pearson, Madrid, 2006

# 1. Introducción

## Desarrollo: 1858-1868

## Formulación Original:

1. *Se consideraba que una muestra macroscópica de gas estaba constituida por un número enorme de átomos o moléculas, requisito necesario para poder tomar promedios estadísticos.*

2. *Se consideraba que las partículas constituyentes del gas se movían de acuerdo con las ecuaciones de Newton.*

3. *En su formulación original la TCG consideraba únicamente gases diluidos formados por moléculas cuyo tamaño era despreciable frente al volumen total del sistema.*

4. *Los choques entre partículas y con las paredes del recipiente se consideran perfectamente elásticos, conservándose la energía cinética traslacional e ignorándose la estructura interna de las moléculas.*

# 2. Funciones de Distribución

- Función de distribución de las componentes $v_x$; $v_y$; $v_z$

*Fracción de moléculas con la componente x de la velocidad comprendida entre $v_x$ y $v_x+dv_x$*

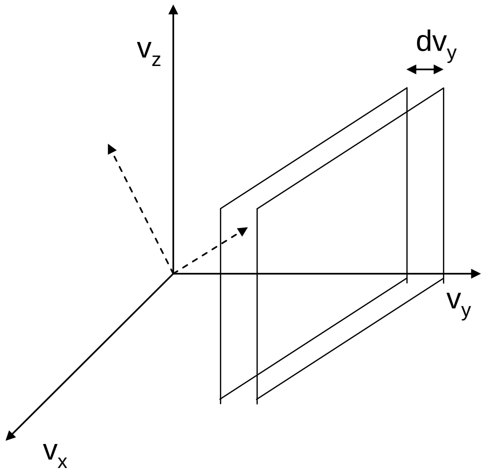
$$\frac{dN_{v_x}}{N} = dp(v_x) = g(v_x)dv_x$$

*Fracción de moléculas con la componente z de la velocidad comprendida entre $v_z$ y $v_z+dv_z$*

$$\frac{dN_{v_z}}{N} = dp(v_z) = g(v_z)dv_z$$

*Fracción de moléculas con la componente y de la velocidad comprendida entre $v_y$ y $v_y+dv_y$*

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = dp(v_y) = g(v_y)dv_y$$




***Si las direcciones son equivalentes***

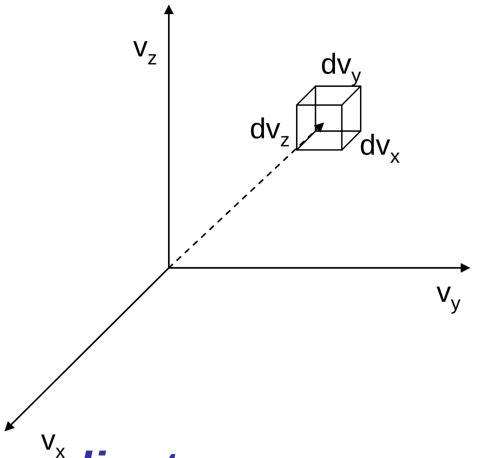
$$\boxed{g(v_x) \equiv g(v_y) \equiv g(v_z)}$$

# 2. Funciones de Distribución

● Función de distribución del vector velocidad

*Fracción de moléculas con vector velocidad comprendido entre* $\vec{v}$ *y* $\vec{v}+d\vec{v}$

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = dp(\vec{v}) = \phi(\vec{v})d\vec{v} = \phi(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$




***Si las componentes de la velocidad $v_x$ $v_y$ $v_z$ son independientes***

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \frac{dN_{v_x}}{N}\cdot\frac{dN_{v_y}}{N}\cdot\frac{dN_{v_z}}{N}$$

$$\phi(\vec{v})dv_x dv_y dv_z = g(v_x)dv_x g(v_y)dv_y g(v_z)dv_z$$

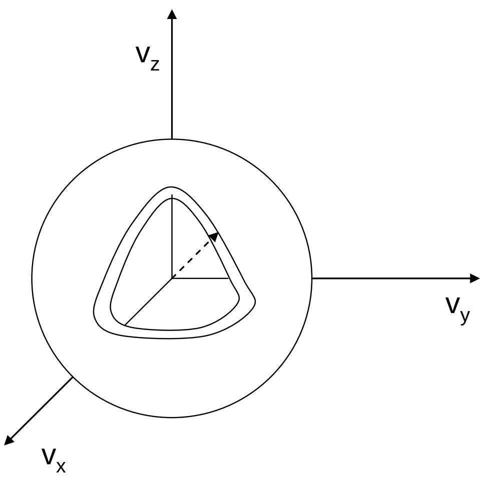
$$\boxed{\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)}$$

# 2. Funciones de Distribución

● Función de distribución del módulo de la velocidad

*Fracción de moléculas con módulo velocidad comprendido entre v y v+dv*

$$\frac{dN_v}{N} = dp(v) = G(v)dv$$



# 2. Funciones de Distribución

## Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

*Tratamiento cuántico:* *Probabilidad de encontrar una molécula (o fracción de moléculas) en un estado traslacional* $n_x$

$$p_{n_x} = \frac{N_{n_x}}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{n_x}}{kT}}}{\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{n_x}}{kT}}}$$

*Tratamiento clásico:* *Densidad de Probabilidad de encontrar una molécula (o fracción de moléculas) con componente x de la velocidad comprendida entre* $v_x$ *y* $v_x+dv_x$

$$g(v_x) = \frac{dp(v_x)}{dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}} \Rightarrow \boxed{g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)}$$

# 2. Funciones de Distribución

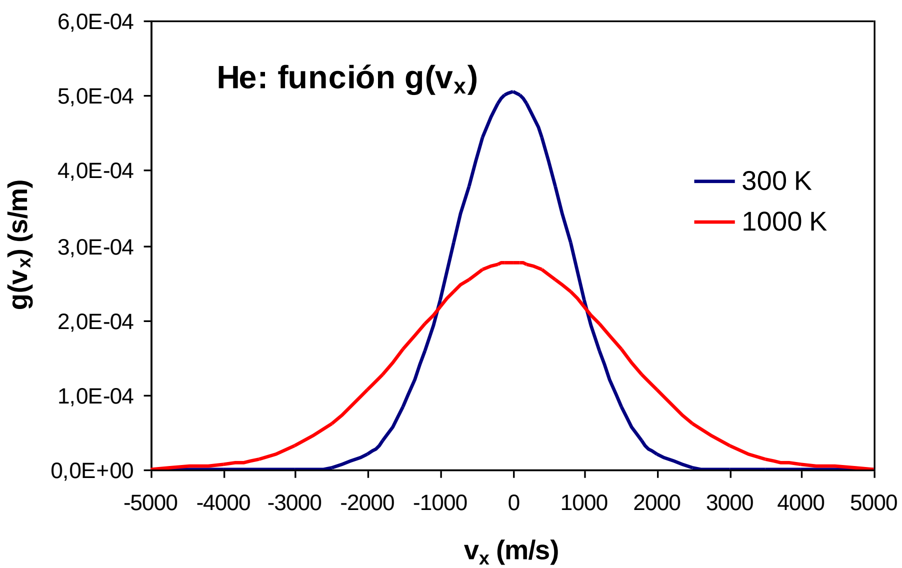
## Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

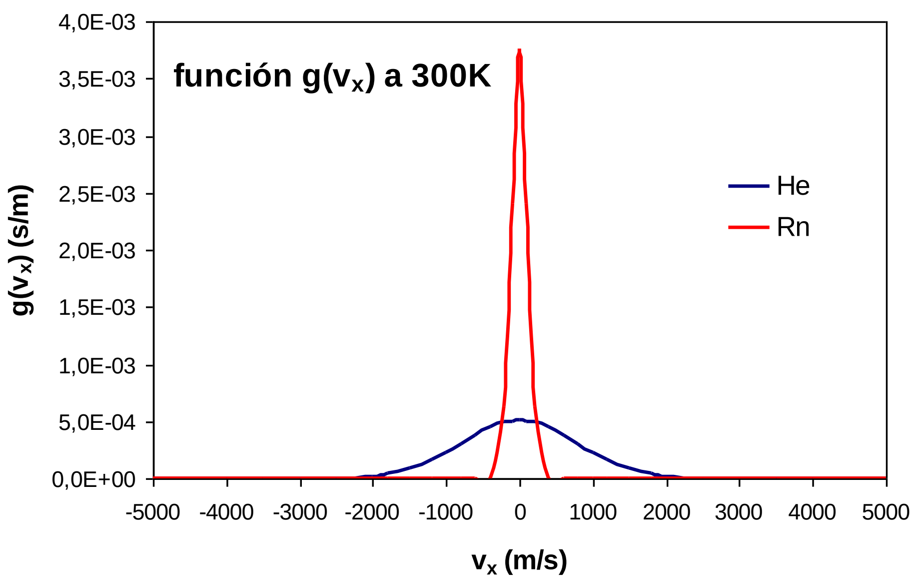
$$g(v_x) \equiv g(v_y) \equiv g(v_z)$$

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right)$$

$$g(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2kT}\right)$$

$$g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2kT}\right)$$



# 2. Funciones de Distribución

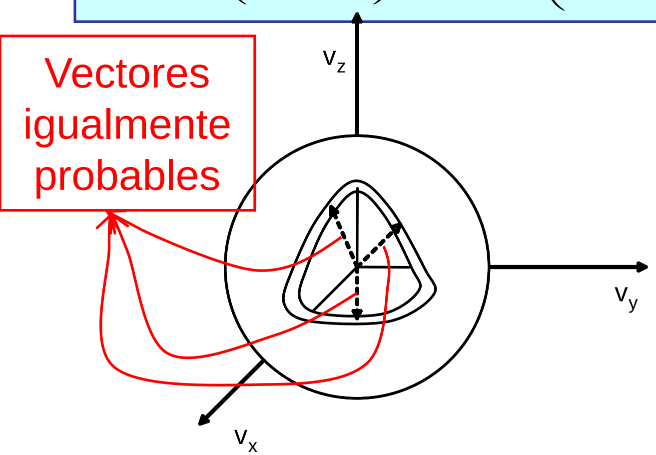
## Obtención funciones distribución $\phi$(v)

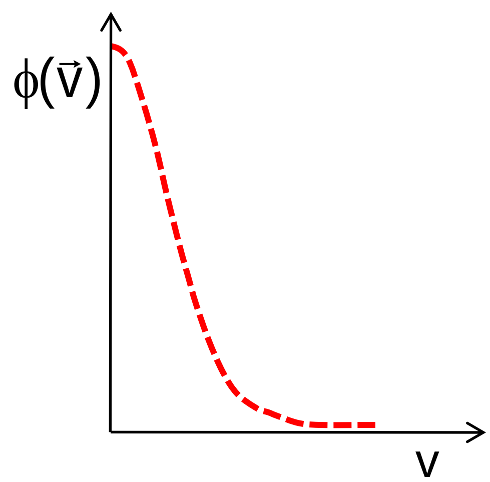
$$\boxed{\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)}$$

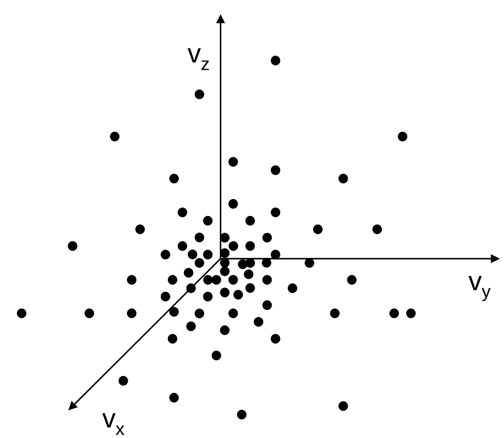
$$\phi(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$

$$\phi(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} - \frac{mv_y^2}{2kT} - \frac{mv_z^2}{2kT}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right)$$

$$\boxed{\phi(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}$$

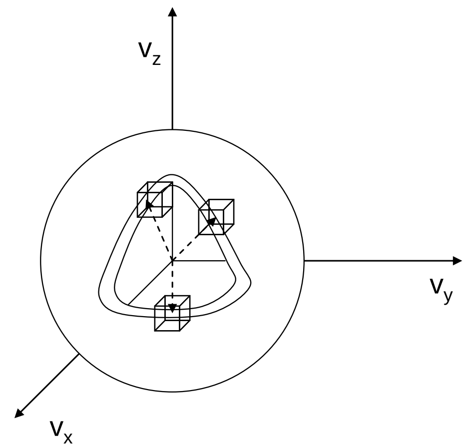


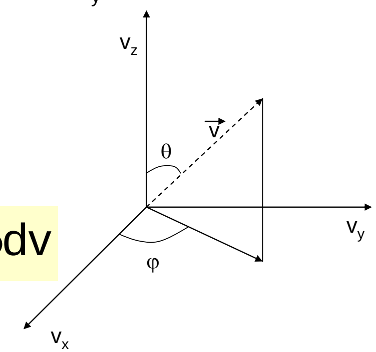



# 2. Funciones de Distribución

## Obtención funciones distribución G(v)




$$\frac{dN_v}{N} = \int_{\text{orientación}} \frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \int_{\text{orientación}} \phi(\vec{v})\,dv_x dv_y dv_z$$




$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$$

$$\frac{dN_v}{N} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \phi(\vec{v})\, v^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv =$$

$$= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta$$

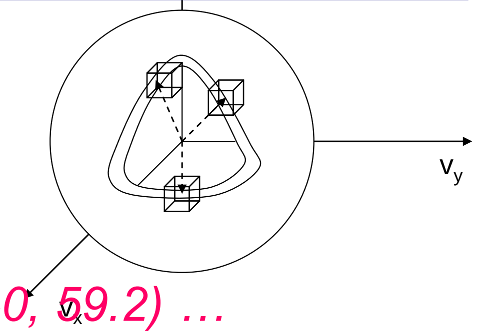
$$\left.\begin{aligned} \frac{dN_v}{N} &= 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \\ \frac{dN_v}{N} &= G(v)\,dv \end{aligned}\right\}$$

$$\boxed{G(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}$$

# 2. Funciones de Distribución

## Obtención funciones distribución G(v)

$$\phi(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

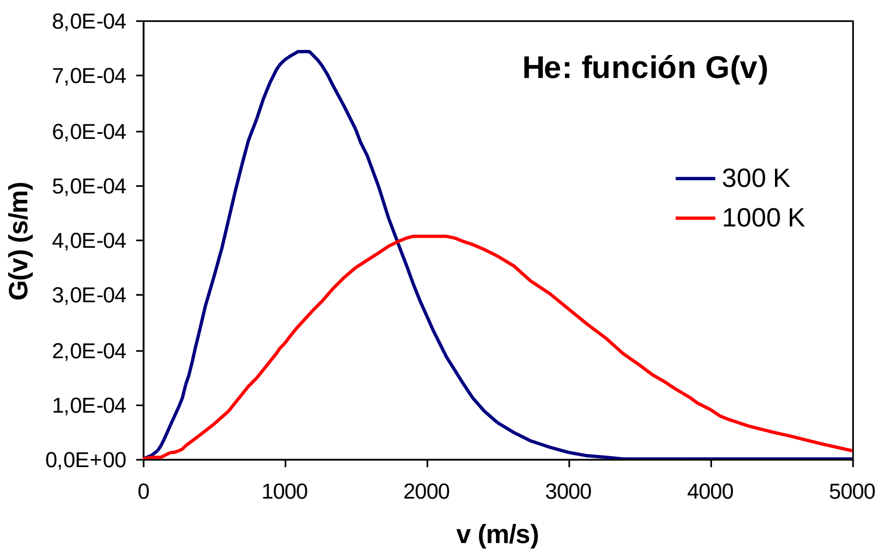


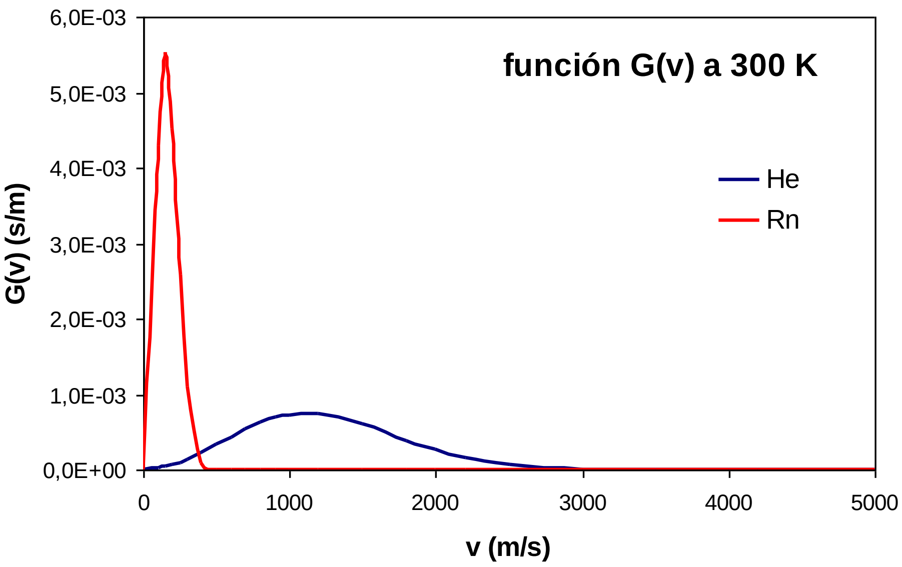

$$G(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

*Vector con módulo 0 (0, 0, 0)*

*Vectores con módulo 100 (100, 0, 0); (0, 100,0), …(70, 40, 59.2) …*

*Prob módulo v = prob de tener 1 vector con ese módulo x nº de vectores con ese módulo*



# 3. Velocidades Características

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

*Velocidad media (módulo)*

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v\,dp(v) = \int_0^\infty v\,G(v)\,dv$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{1}{2\left(\frac{m}{2kT}\right)^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}}$$

*Velocidad cuadrática media (módulo)*

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2\,dp(v) = \int_0^\infty v^2 G(v)\,dv$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{4!\,\pi^{1/2}}{2^5 2! \left(\frac{m}{2kT}\right)^{5/2}} = \left(\frac{3kT}{m}\right)$$

$$\boxed{v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}}$$

# 3. Velocidades Características

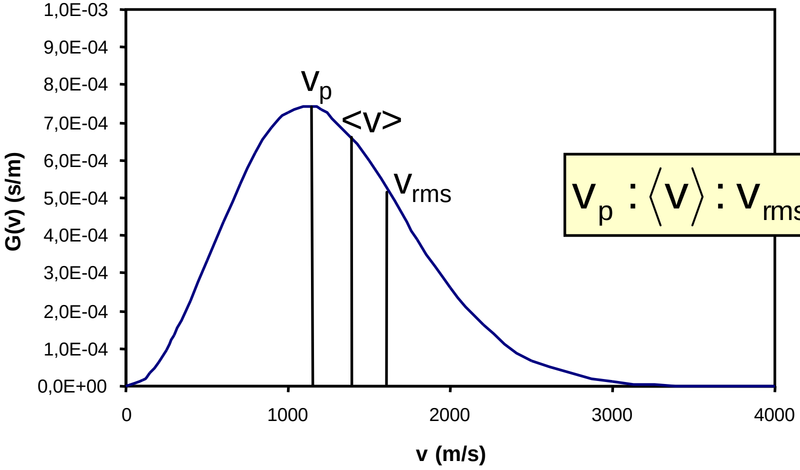
*Velocidad más probable*

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v}\left[4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\right]$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left[2v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - \frac{mv^3}{kT}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\right] = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\left[2 - \frac{mv^2}{kT}\right]$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0 \begin{cases} v = 0 \\ e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \rightarrow v = \infty \\ 2 - \frac{mv^2}{kT} = 0 \rightarrow v = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \end{cases}$$




$$v_p : \langle v \rangle : v_{rms} \equiv \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$$

$$v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

# 4. Distribución de Energías

$$\frac{N_\varepsilon(\varepsilon_{tras} \geq \varepsilon_0)}{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} dp(\varepsilon_{tras}) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} G(\varepsilon_{tras})d\varepsilon_{tras}$$

$$\boxed{\frac{dN_v}{N} = G(v)dv = 4\pi v^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv}$$

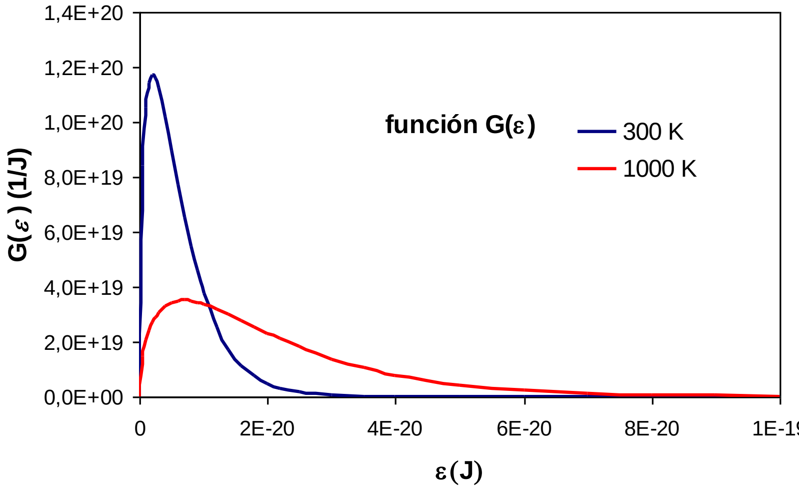
$$\Downarrow$$

$$\varepsilon_{tras} = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \left(\frac{2\varepsilon_{tras}}{m}\right)^{1/2} \Rightarrow dv = \left(\frac{1}{2m\varepsilon_{tras}}\right)^{1/2} d\varepsilon_{tras}$$

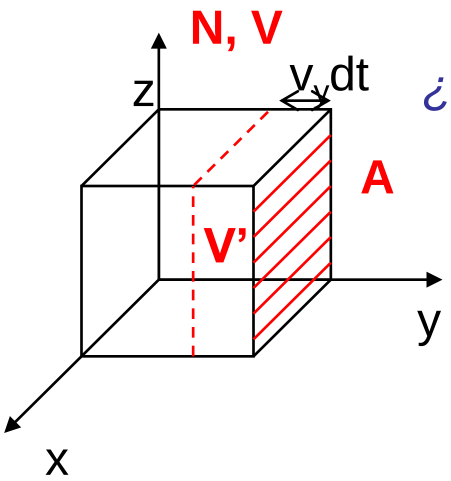
$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{dN_\varepsilon}{N} = G(\varepsilon_{tras})d\varepsilon_{tras} = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\varepsilon_{tras}^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}\right)d\varepsilon_{tras}}$$

$$\boxed{G(\varepsilon_{tras}) = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\varepsilon_{tras}^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}\right)}$$



# 5. Colisiones con la Pared




*¿Cuántas colisiones se producen por unidad de tiempo y de área?*

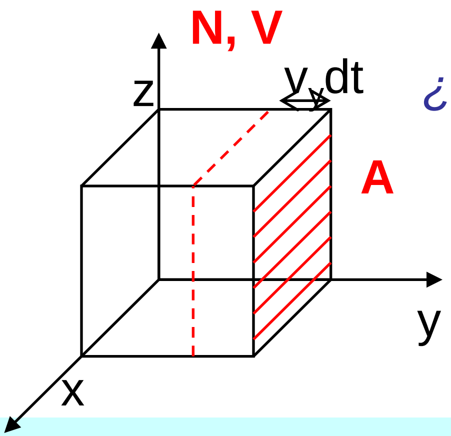
1º Consideremos las moléculas con componente y de la velocidad entre $v_y$ y $v_y+dv_y$

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = g(v_y)dv_y \qquad dN_{v_y} = Ng(v_y)dv_y$$

2º ¿Cuántas de éstas colisionan con la pared en un dt?

$$dN_{P,v_y} = \frac{V'}{V} dN_{v_y} = \frac{A v_y dt}{V} Ng(v_y)dv_y \qquad (\text{si } v_y > 0)$$

# 5. Colisiones con la Pared




*¿Cuántas colisiones se producen por unidad de tiempo y de área?*

**3º Cuántas colisionan con la pared en total (cualquier valor de $v_y$)**

$$dN_P = \int_0^\infty dN_{P,v_y}(v_y) = \int_0^\infty \frac{Av_y dt}{V} N g(v_y) dv_y$$

$$dN_P = \frac{NAdt}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y = \frac{NAdt}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{kT}{m} = \frac{NAdt}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

**4º ¿Cuántas colisiones se producen por unidad de área y de tiempo?**

$$\frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{N}{V}$$

$$\times \frac{4}{4}$$

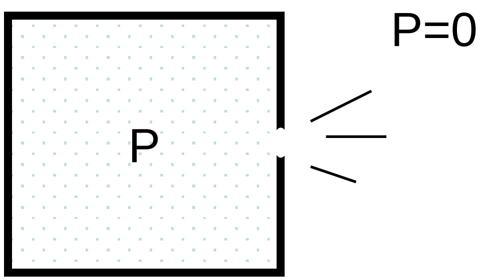
$$\boxed{Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \frac{1}{4}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{N}{V} = \frac{1}{4}\langle v \rangle \frac{N}{V}}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

$$\boxed{Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}}$$

# 5. Colisiones con la Pared

## Efusión




$$\boxed{Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \frac{1}{4}\langle v\rangle \frac{N}{V} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}}$$

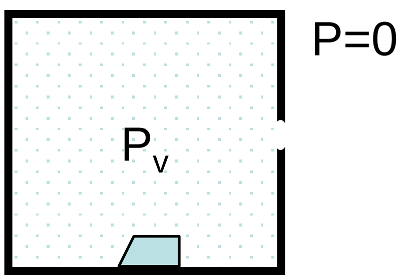
**¿Cómo disminuye el nº de moléculas en el interior?**

$$\frac{dN}{dt} = -A_{or}Z_P = -\frac{A_{or}P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

## Aplicaciones:

1- Separación de isótopos por formación compuestos volátiles (ej. $UF_6$)

2- Método de Knudsen: determinación de presiones de vapor de sólidos y líquidos




En el interior se produce una pérdida de peso (w)

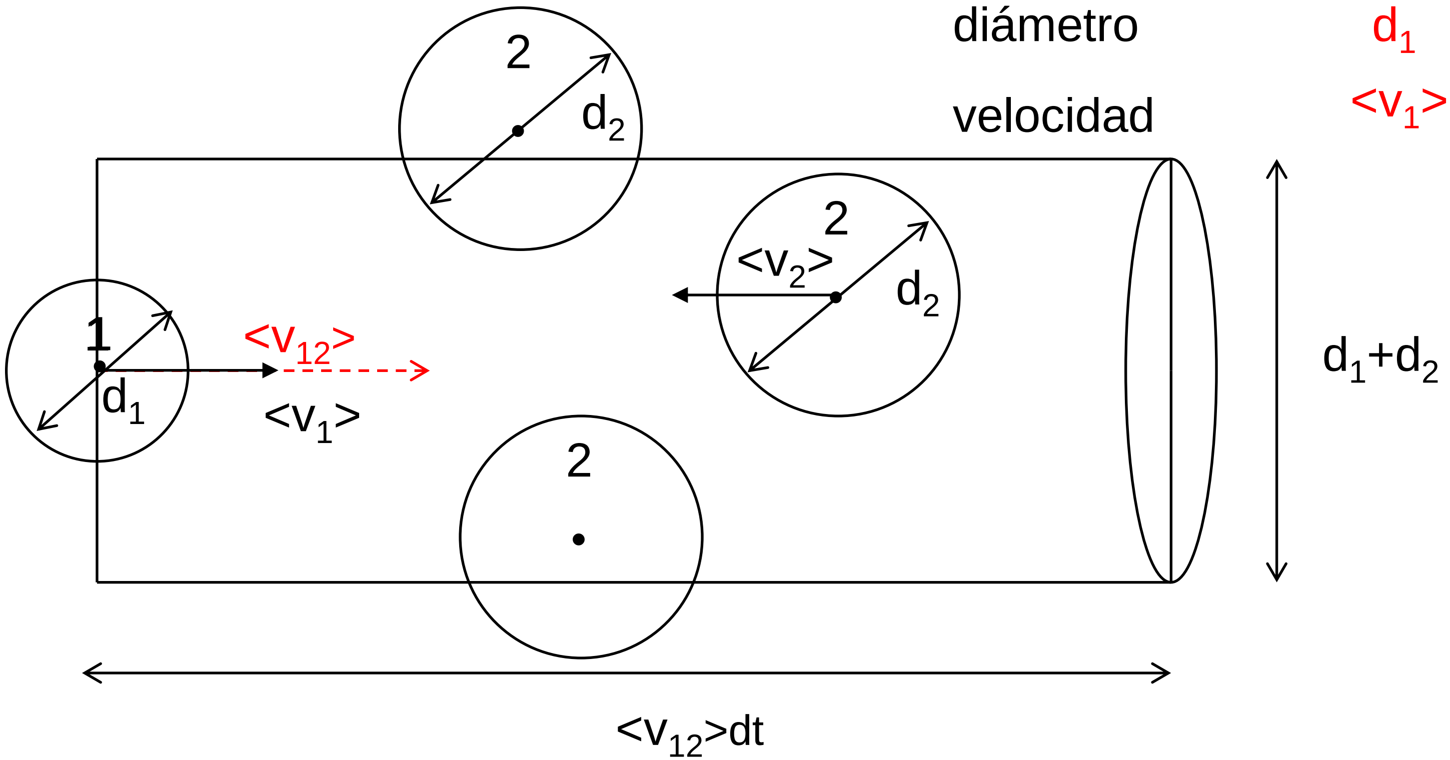
$$\frac{dw}{dt} = m\frac{dN}{dt} = -\frac{A_{or}P_v m}{(2\pi mkT)^{1/2}} = -P_v A_{or}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{\Delta w = -P_v A_{or}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\Delta t}$$

# 6. Colisiones Intermoleculares

Mezcla de dos gases en un volumen **V** a temperatura **T**

| | Tipo 1 | Tipo 2 |
|---|---|---|
| No. moléculas | $N_1$ | $N_2$ |
| diámetro | $d_1$ | $d_2$ |
| velocidad | $\langle v_1 \rangle$ | $\langle v_2 \rangle$ |




¿Con cuántas moléculas de tipo 2 puede chocar la de tipo 1 en dt?

$$V_{cil}\frac{N_2}{V} = \pi\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2 \langle v_{12}\rangle dt \frac{N_2}{V} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12}\rangle dt \frac{N_2}{V}$$

*diámetro de colisión*

# 6. Colisiones Intermoleculares

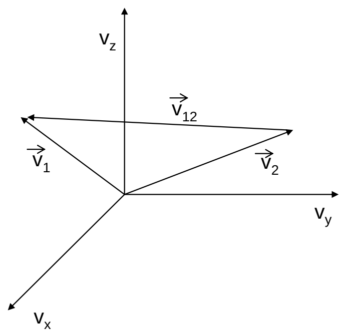
¿Cuántas colisiones con moléculas de tipo 2 sufre una de tipo 1 por u. de t.?

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12}\rangle \frac{N_2}{V} = \sigma_{12} \langle v_{12}\rangle \frac{N_2}{V}$$

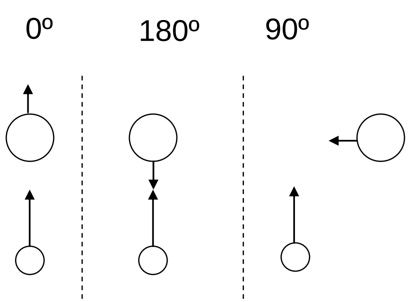
*sección eficaz*

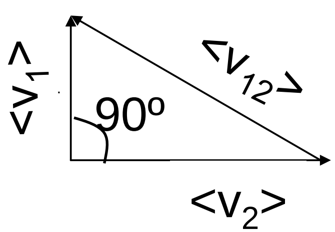
(frecuencia de colisión o colisiones por u. de t.)

***¿Cómo calculamos la velocidad relativa media?***




- Módulos: $<v_1>$ y $<v_2>$
- Angulo medio de colisión




$$\langle v_{12}\rangle^2 = \langle v_1\rangle^2 + \langle v_2\rangle^2$$

$$\langle v_{12}\rangle^2 = \frac{8kT}{\pi m_1} + \frac{8kT}{\pi m_2} = \frac{8kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = \frac{8kT}{\pi\mu}$$

$$\boxed{\langle v_{12}\rangle = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}}$$

$$\boxed{z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{N_2}{V}}$$

# 6. Colisiones Intermoleculares

*Frecuencia de colisión de una molécula tipo 1 con las de tipo 2*

$$\boxed{z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{N_2}{V}}$$

*Frecuencia de colisión TOTAL 1-2*

$$N_1 z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{N_2}{V} N_1$$

*Frecuencia de colisión TOTAL 1-2 por unidad de volumen*

$$\boxed{Z_{12} = \frac{N_1 z_{12}}{V} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V}}$$

**OJO!**

$$z_{12} \neq z_{21}$$

$$Z_{12} = Z_{21}$$

# 6. Colisiones Intermoleculares

*Frecuencia de colisión de una molécula tipo 1 con las de tipo 1*

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle \frac{N_2}{V} \quad \Rightarrow \quad z_{11} = \pi d_{11}^2 \langle v_{11} \rangle \frac{N_1}{V}$$

$$\langle v_{11} \rangle^2 = \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_1 \rangle^2 = 2\frac{8kT}{\pi m}$$

$$d_{11} = \frac{1}{2}(d_1 + d_1) = d_1$$

$$\boxed{z_{11} = \sqrt{2}\pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{N_1}{V}}$$

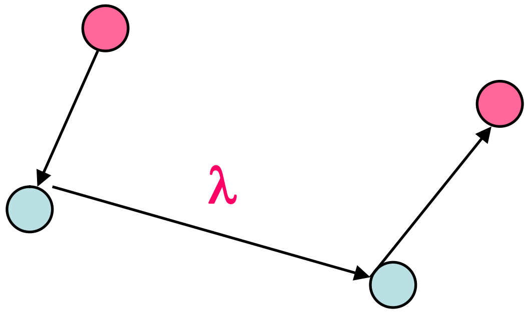
*Frecuencia de colisión TOTAL 1-1 por unidad de volumen*

$$\boxed{Z_{11} = \frac{1}{2}\frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \left(\frac{N_1}{V}\right)^2}$$

*Para no contar dos veces la misma colisión*

# 6. Colisiones Intermoleculares

*Recorrido Libre Medio*




$$\lambda = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{colisiones realizadas}} = \frac{\text{distancia}/t}{\text{colisiones}/t}$$

*Gas puro*

$$\lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_{11}} = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}\pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{N_1}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \frac{V}{N_1} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \frac{kT}{P}$$

*Mezcla 2 gases*

$$\lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_{11} + z_{12}}$$

$$\lambda_2 = \frac{\langle v_2 \rangle}{z_{21} + z_{22}}$$