Tema 2. Teoría Cinética de Gases

1. Introducción
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 2. Teoría Cinética de Gases

Bibliografía

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

  Síntesis, Madrid, 2008 (**Capítulos 5 y 6)**

- I. Levine *Fisicoquímica (5ª ed.)*

  McGraw-Hill, Madrid, 2004 **(Capítulo 15)**

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

vamos a escribir la **función de partición** desde un punto de vista clásico para poder, desde ella, deducir cuáles son las **velocidades moleculares** que presenta una muestra de gas en unas determinadas condiciones.

Esa **distribución de velocidades** se puede caracterizar usando diferentes funciones de distribución referidas a las **componentes** de la velocidad, el **vector** velocidad o el **módulo** de la velocidad

Una vez hayamos obtenido las **funciones de distribución** seremos capaces de **estudiar las colisiones intermoleculares y con las paredes** de una muestra de gas.

2. Funciones de Distribución

Función de distribución

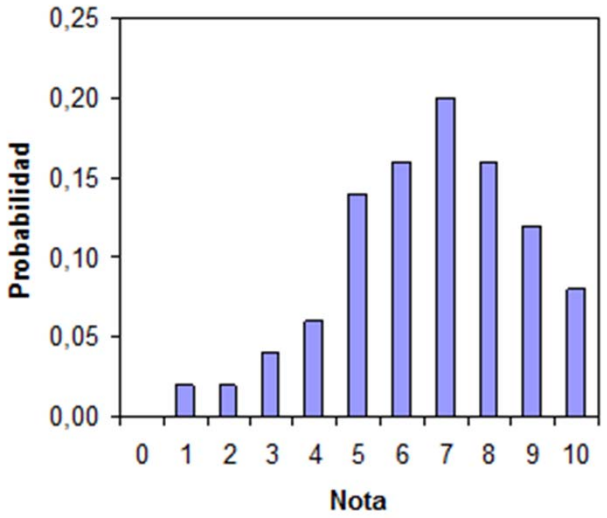
Caracterizar la velocidad de las moléculas de un gas ⇒ conocer la probabilidad de que una molécula tenga una determinada velocidad.

Cuando se tienen variables continuas, su distribución entre la población no se caracteriza por un conjunto discreto de valores de la probabilidad, sino por una función que proporciona
la **densidad de probabilidad** o **función de distribución**

2. Funciones de Distribución

Función de distribución

Nota (x_i)	N_i	p_i
0	0	0
1	1	0,02
2	1	0,02
3	2	0,04
4	3	0,06
5	7	0,14
6	8	0,16
7	10	0,20
8	8	0,16
9	6	0,12
10	4	0,08
	$\sum_i N_i = 50$	$\sum_i p_i = 1$



2. Funciones de Distribución

Función de distribución

Cuando tenemos una **variable continua** es necesario hablar de la probabilidad de que la **variable x tome un determinado valor entre x y x+Δx**. Evidentemente, el resultado dependerá de la amplitud del intervalo considerado (Δx).

$$p(x) = \frac{N_{x-x+\Delta x}}{N}$$

Si nuestra muestra es muy grande nos preguntamos cuál es la probabilidad de que la **variable x tome un determinado valor entre x y x+dx**

La probabilidad será un diferencial (el número de casos presentando valores en ese intervalo sería infinitesimal también dN):

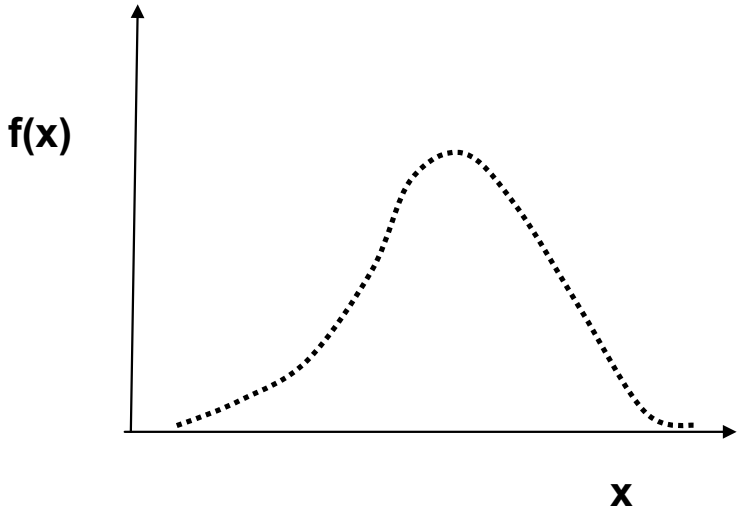
$$dp(x) = \frac{dN_{x-x+dx}}{N}$$

2. Funciones de Distribución

Función de distribución

Para evitarnos trabajar con diferenciales y poder tener una función finita se *define* **la función de distribución de la variable x** (f(x)) **como la densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de intervalo**, de forma que:

$$dp(x) = f(x)dx$$



2. Funciones de Distribución

Función de distribución

Si estamos interesados en obtener la nota media:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_i N_i x_i = \sum_i p_i x_i$$

(multiplicar cada uno de los posibles resultados (x_i) por su probabilidad y sumar)

Nota (x_i)	N_i	p_i
0	0	0
1	1	0,02
2	1	0,02
3	2	0,04
4	3	0,06
5	7	0,14
6	8	0,16
7	10	0,20
8	8	0,16
9	6	0,12
10	4	0,08
	$\sum_i N_i = 50$	$\sum_i p_i = 1$

2. Funciones de Distribución

Función de distribución

Si estamos interesados en obtener la nota media:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_i N_i x_i = \sum_i p_i x_i$$

(multiplicar cada uno de los posibles resultados (x_i) por su probabilidad y sumar)

En el caso de una variable continua el valor medio:
[multiplicar la variable por la probabilidad (dp(x)) y sumando (integrando) para todos los posibles valores]

$$dp(x) = f(x)dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x\,dp(x) = \int_{\forall x} x f(x)dx$$

De igual manera podemos calcular el valor promedio de cualquier propiedad que dependa de x (h(x)):

$$\langle h(x) \rangle = \int_{\forall x} h(x)\,dp(x) = \int_{\forall x} h(x) f(x)dx$$

2. Funciones de Distribución

Funciones de distribución de velocidad

- 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

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = dp(v_x) = g(v_x)dv_x \qquad dp(x) = \frac{dN_{x-x+dx}}{N} \qquad dp(x) = f(x)dx$$

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

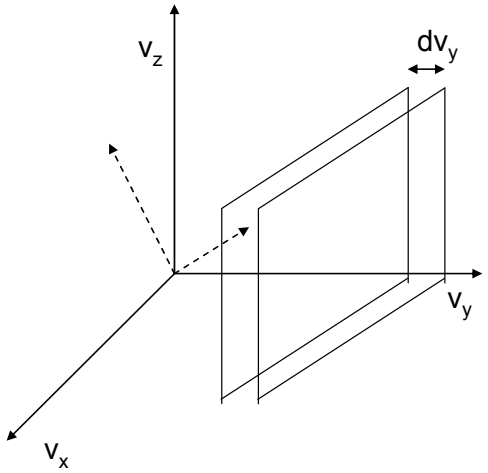
$$\frac{dN_{v_z}}{N} = dp(v_z) = g(v_z)dv_z$$

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

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



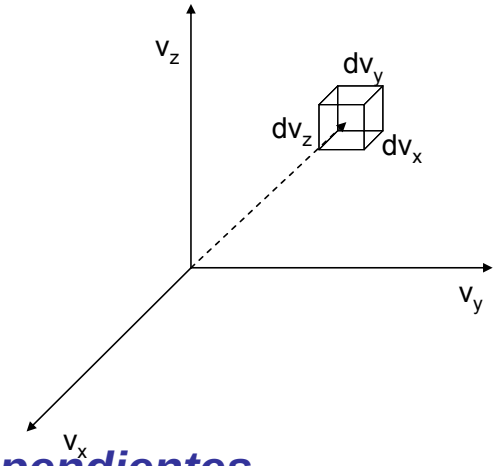
2. Funciones de Distribución

Funciones de distribución de velocidad

- 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

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

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

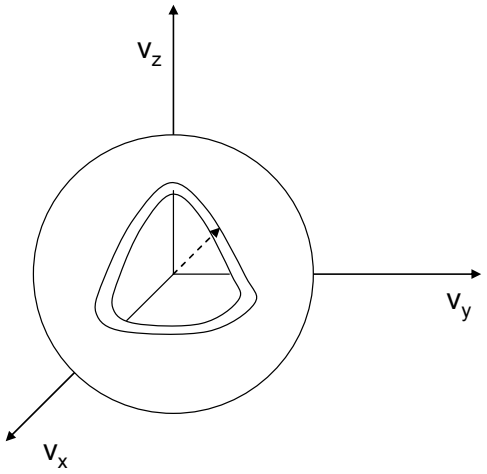
$$\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

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: $g(v_i)$

Probabilidad de encontrar una molécula (o fracción de moléculas) en un estado energético j:

$$p_j = \frac{N_j}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$

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: el movimiento traslacional viene caracterizado por v_x y la Energía ***no está cuantizada*** *: ½ mv_x^2*
la probabilidad de encontrar una molécula con una v_x:

$$dp(v_x) = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}$$

2. Funciones de Distribución

Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

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

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

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

2. Funciones de Distribución

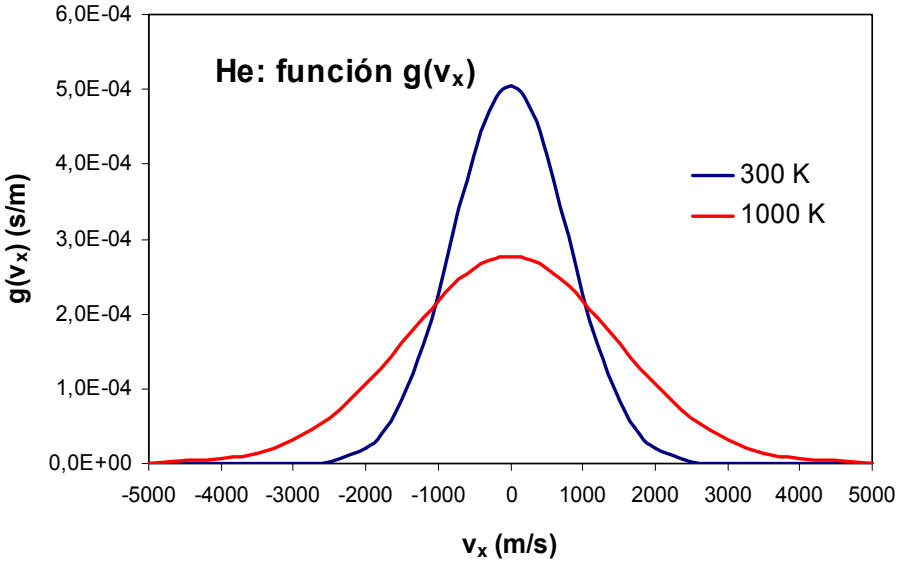
Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

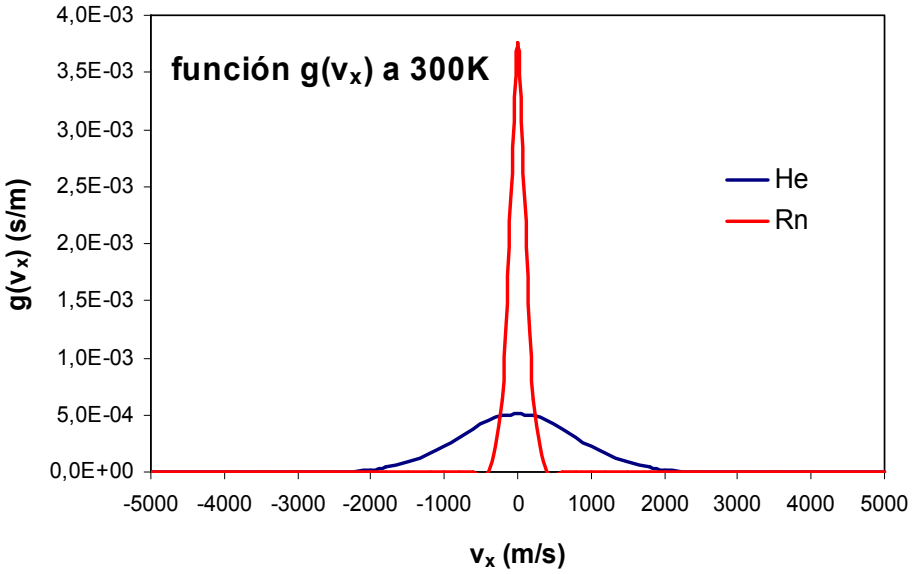
$$g(v_x) \equiv g(v_y) \equiv g(v_z)$$

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

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

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





2. Funciones de Distribución

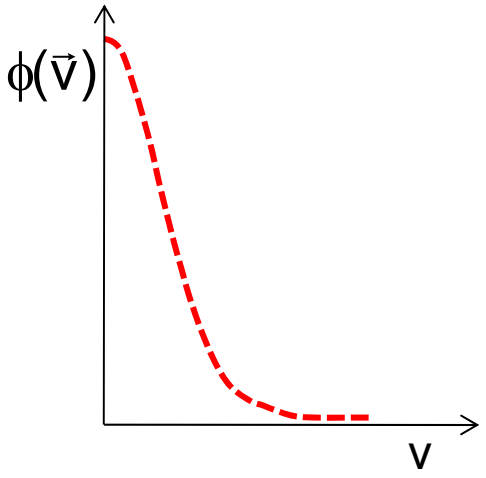
Obtención funciones distribución $\phi(\vec{v})$

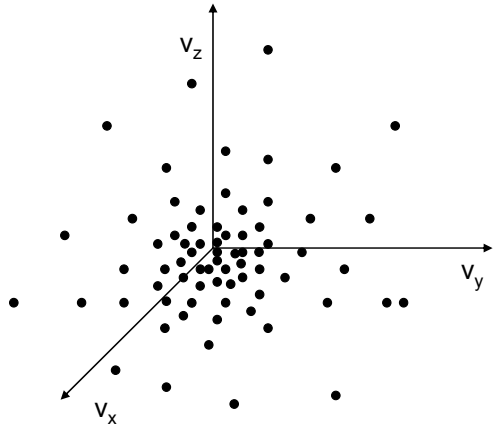
$$\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

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

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

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

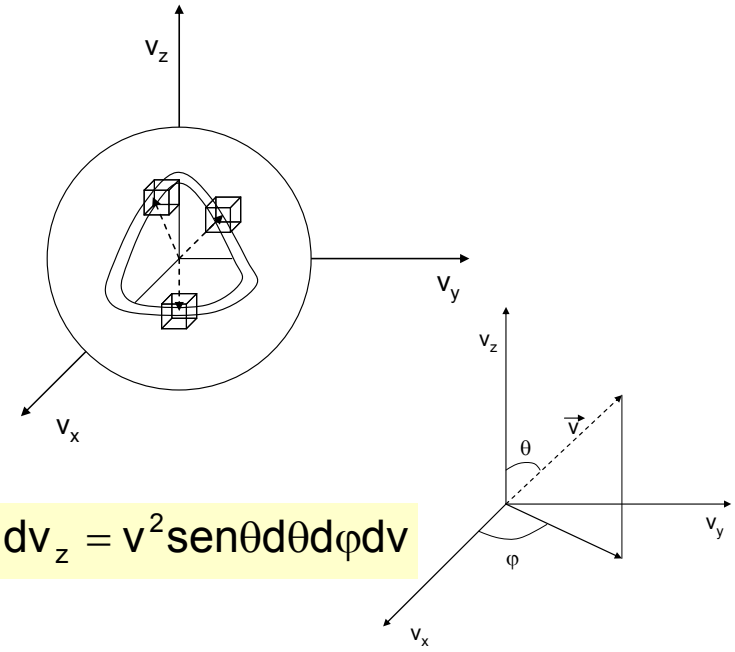




2. Funciones de Distribución

Obtención funciones distribución G(v)

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



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

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

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

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

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

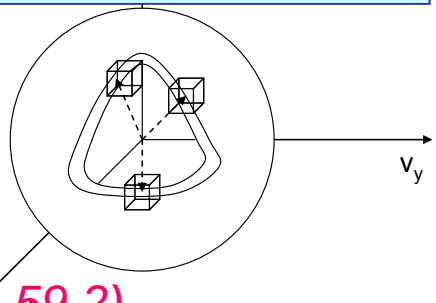
$$G(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

2. Funciones de Distribución

Obtención funciones distribución G(v)

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

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

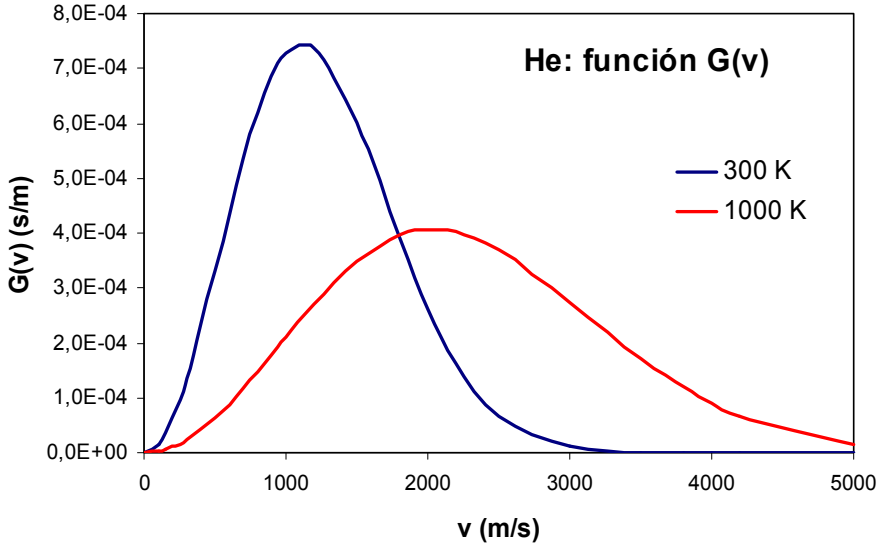


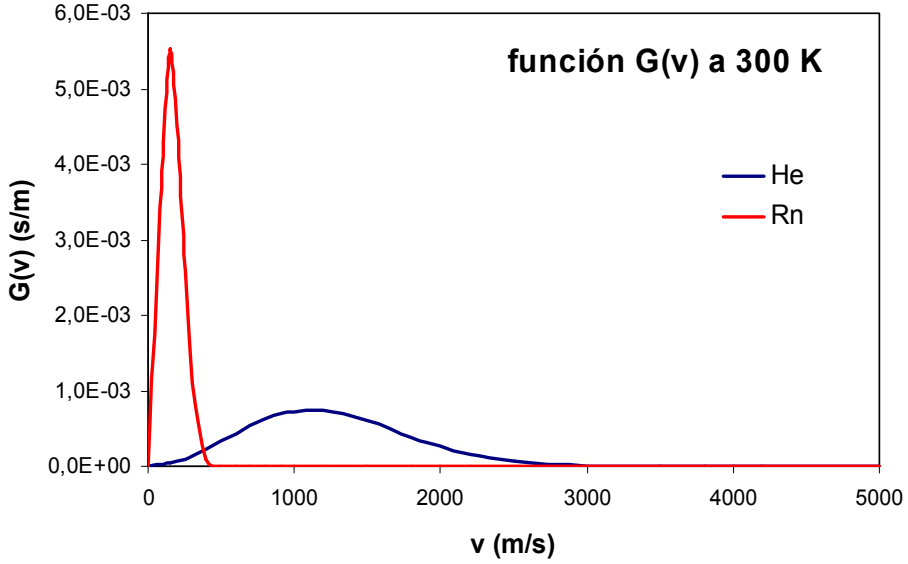
Vector con módulo 0 (0, 0, 0)

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

---





2. Funciones de Distribución

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

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

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

distribuciones de velocidad
de Maxwell-Boltzmann:

- Tratamiento clásico de la traslación.
- Sistema en equilibrio.
- Válidas para cualquier sistema gas o líquido.

3. Velocidades Características

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

Velocidad media (módulo)

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

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

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

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

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \begin{cases} \text{He} : 1256 \text{ m/s} \\ N_2 : 475 \text{ m/s} \\ CO_2 : 379 \text{ m/s} \end{cases}$$

Velocidad cuadrática media (módulo)

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

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

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

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

«root-mean square»

3. Velocidades Características

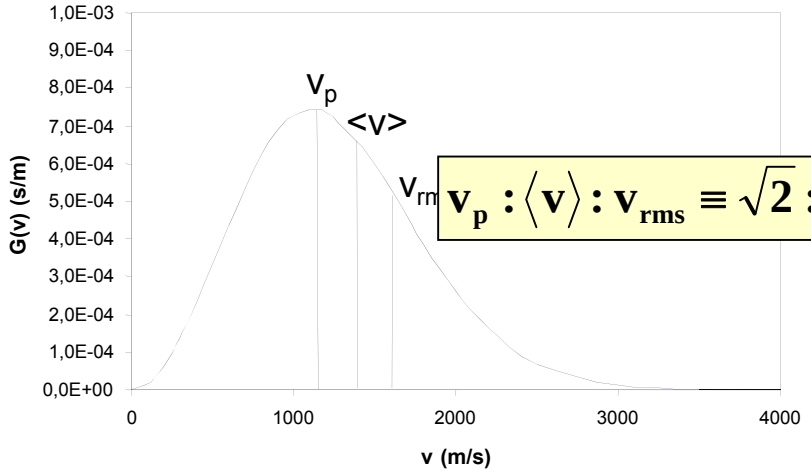
Velocidad más probable

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

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

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

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



$$\mathbf{v_p : \langle v \rangle : v_{rms} \equiv \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} \equiv 1 : 1.128 : 1.225}$$

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

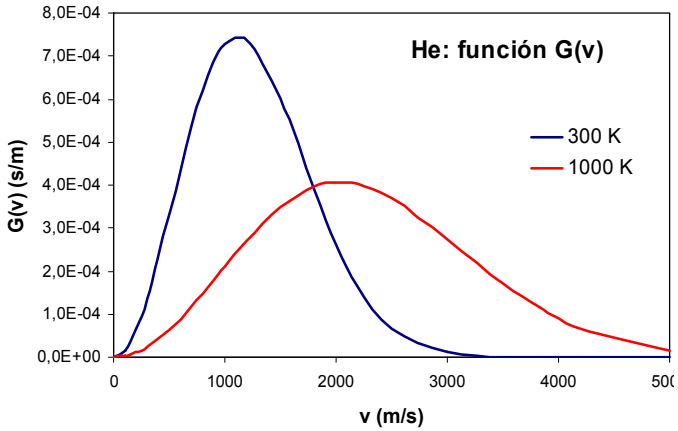
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

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

4. Distribución de Energías

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

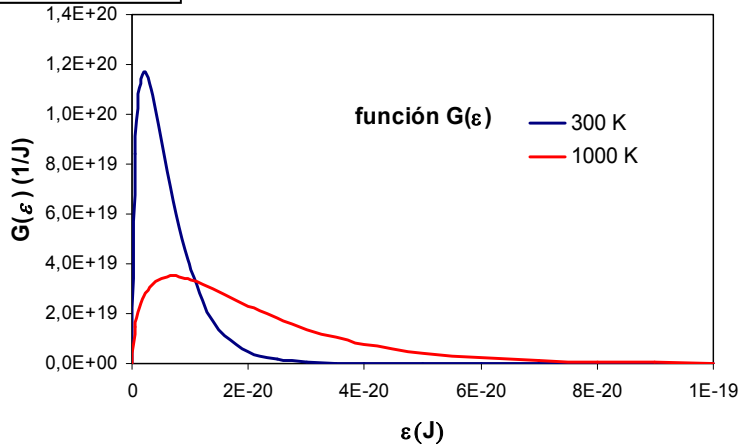
$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$



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

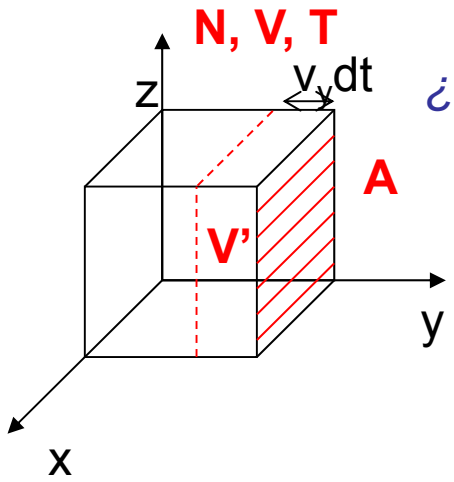
$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = G(\varepsilon_{tras})d\varepsilon_{tras} = 4\pi \left(\frac{2\varepsilon_{tras}}{m}\right)\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}\right)\cdot\left(\frac{1}{2m\varepsilon_{tras}}\right)^{1/2} d\varepsilon_{tras}$$

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



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

5. Colisiones con la Pared



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

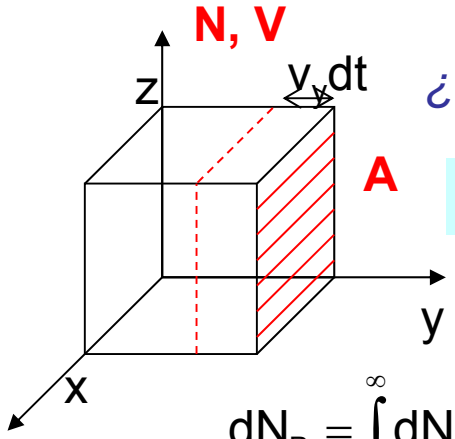
1º Consideremos las moléculas con componente y de la velocidad entre v_y y v_y+dv_y

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

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

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

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)

$$dN_P = \int_0^\infty dN_{P,v_y}(v_y) = \int_0^\infty \frac{Av_y dt}{V} N g(v_y) dv_y = \int_0^\infty \frac{NAdt}{V} v_y \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y$$

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

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

Z_P: frecuencia de colisión por unidad de área

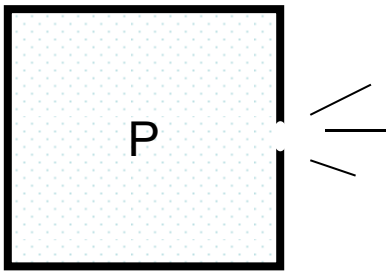
$$Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{N}{V} \quad \times \frac{4}{4} \rightarrow \quad Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \frac{1}{4}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{N}{V} = \frac{1}{4}\langle v \rangle \frac{N}{V}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \rightarrow \quad Z_P = \frac{1}{A}\frac{dN_P}{dt} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

$O_{2(g)}$ 298 K y 1 atm:
$Z_P = 2{,}7 \times 10^{23}\ cm^{-2}.s^{-1}$

5. Colisiones con la Pared

Efusión



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

¿Cómo disminuye el nº de moléculas en el interior?

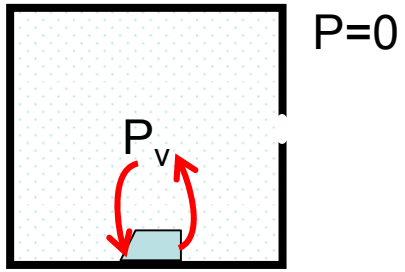
$$\frac{dN}{dt} = -A_{or}Z_P = -\frac{A_{or}P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

$$\mathbf{\frac{dN}{dt} = -\frac{A_{or}N_A P}{(2\pi MRT)^{1/2}}}$$

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)

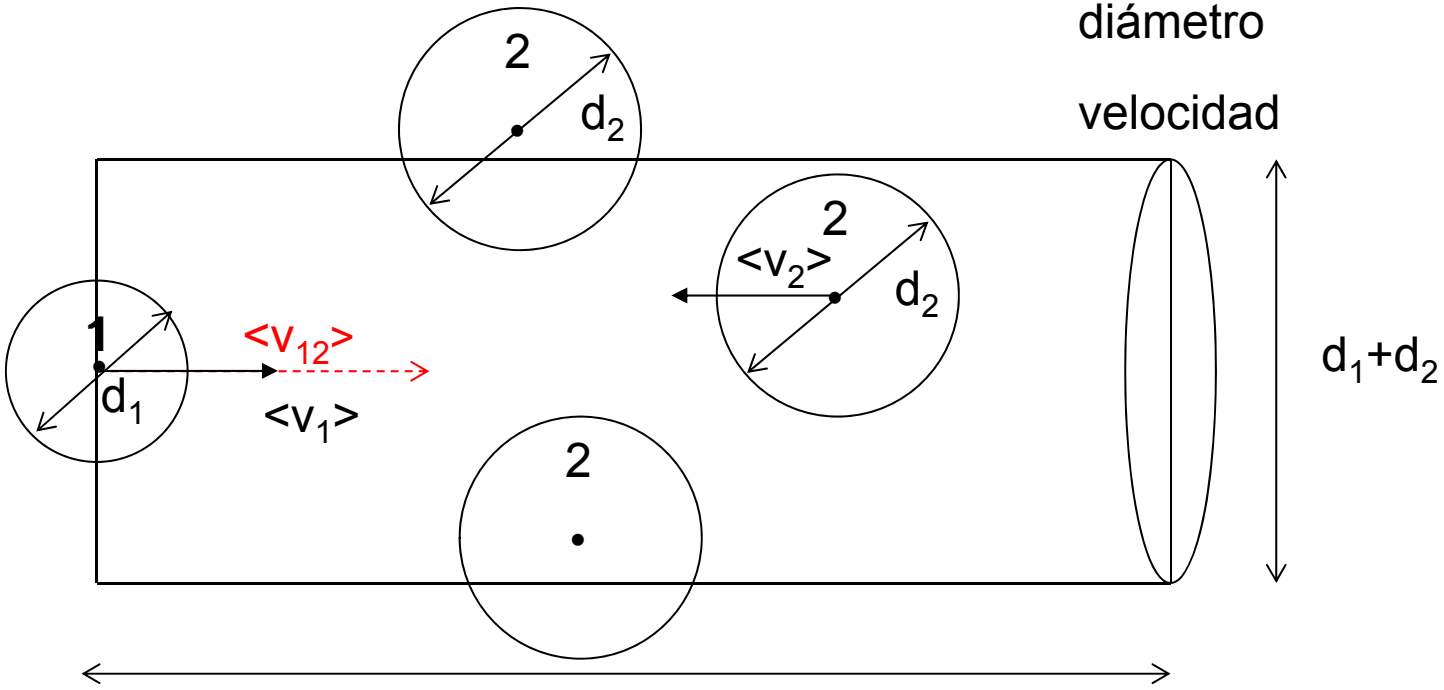
$$\frac{dw}{dt} = m\frac{dN}{dt} = -\frac{A_{or}P_v m}{(2\pi mkT)^{1/2}} = -P_v A_{or}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

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

6. Colisiones Intermoleculares

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

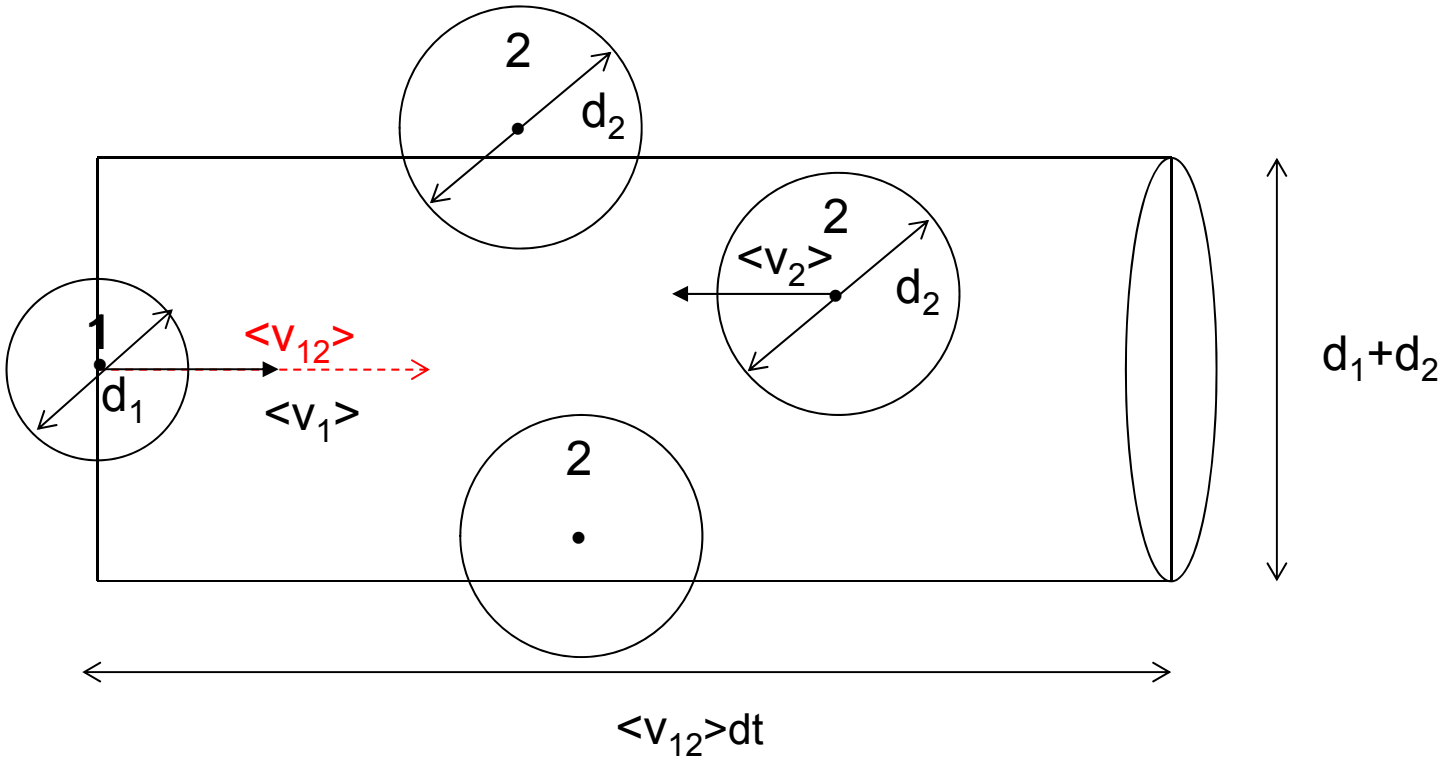
	Tipo 1	Tipo 2
No. moléculas	N_1	N_2
diámetro	d_1	d_2
velocidad	$\langle v_1 \rangle$	$\langle v_2 \rangle$



$\langle v_{12} \rangle dt$ En dt , 1 recorrerá $\langle v_{12} \rangle dt$ y chocará con las 2 que estén a $d < (r_1+r_2)$ en la trayectoria de 1

1 puede colisionar con cualquier 2 cuyo centro se encuentre en el interior de un cilindro de altura $\langle v_{12} \rangle dt$ y base con área: $\pi\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2$

6. Colisiones Intermoleculares



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

$$\mathbf{V}_{cil}\frac{\mathbf{N}_2}{\mathbf{V}} = \pi\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2\langle v_{12}\rangle dt\frac{N_2}{V} = \pi d_{12}^2\langle v_{12}\rangle dt\frac{N_2}{V}$$

diámetro de colisión

6. Colisiones Intermoleculares

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

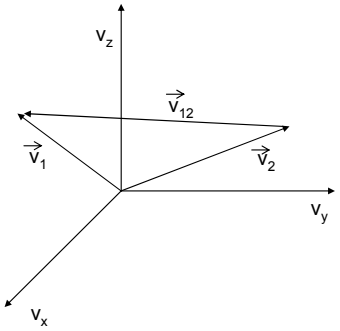
Colisiones = moléculas de tipo 2 que pueden chocar con 1 ⇨ $\pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle dt \frac{N_2}{V}$

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

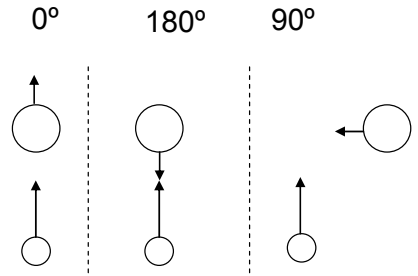
sección de colisión ó eficaz

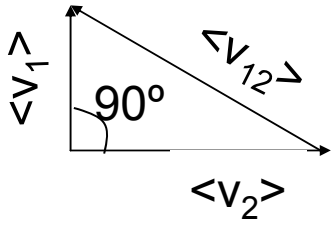
(frecuencia de colisión o colisiones por u. de t.)

¿Cómo calculamos la velocidad relativa media?



- Módulos: $\langle v_1 \rangle$ y $\langle v_2 \rangle$
- Angulo medio de colisión





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

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

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

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

μ: Masa reducida

6. Colisiones Intermoleculares

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Frecuencia de colisión TOTAL 1-1 por unidad de volumen

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

Para no contar dos veces la misma colisión

Datos: $O_{2(g)}$ (d=2.4 Å) a 298 K y 1 atm

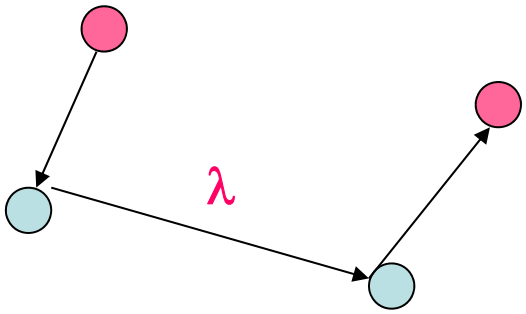
$z_{11} = 2.8 \times 10^9 s^{-1}$

$Z_{11} = 3.4 \times 10^{34} s^{-1} m^{-3}$

6. Colisiones Intermoleculares

Recorrido Libre Medio

Distancia que en término medio recorre una molécula entre dos colisiones sucesivas



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

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

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

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

Datos: $O_{2(g)}$ (d=2.4 Å) a 298 K y 1 atm
λ= 1600 Å

Datos: $O_{2(g)}$ (d=2.4 Å) a 298 K y 10^{-9} atm
λ= 160 m