

### Ecuación barométrica

Sea  $\phi = mgz$  y calculemos la fracción de moléculas que se encuentran entre  $z$  y  $z + dz$  independientemente de su velocidad

$$\begin{aligned} \left( \iint f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} dx dy \right) dz &= f(z) dz \\ &= \frac{\iint dx dy e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\iint dx dy dz e^{-\frac{mgz}{kT}}} \\ f(z) dz &= \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT}}} \end{aligned}$$

para una columna de altura infinita. Entonces

$$\begin{aligned} f(z) dz &= \frac{e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\frac{mg}{kT}} \\ &= \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} \\ f(z_1) dz_1 &= \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz_1}{kT}} \\ f(z_2) dz_2 &= \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz_2}{kT}} \\ \frac{f(z_1)}{f(z_2)} &= e^{-\frac{mg(z_1 - z_2)}{kT}} \end{aligned}$$

que es la famosa ley de Perrin

$f(z) dz$  es la fracción de moléculas entre  $z$  y  $z + dz$ , por lo tanto en una columna de área unitaria el número de moléculas a esta altura es, suponiendo que el gas es ideal,

$$f(z) dz n = n_z = \frac{p_z}{kT}$$

$$p(z) = nmge^{-\frac{mgz}{kT}} \quad ; \quad \text{para } z = 0 \quad p(0) = nmg$$

$$p(z) = p(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad \text{que es la llamada ley de las atmósferas.}$$

### Ejercicio:

Obtener esta ecuación a partir de los principios de la hidrostática suponiendo el aire como gas ideal. ¿Cuál es la distribución de velocidades en presencia de un campo gravitacional?

### Formulación general del principio de equipartición de la energía

Todo grado de libertad cuya coordenada aparezca en forma cuadrática en la energía de una molécula, contribuye a la energía promedio de la misma en  $\frac{1}{2}kT$ .

Supongamos que,

$$\mathcal{E}(x, y, z, \dots, v_x, v_y, v_z, \dots) = a\xi^2 + \mathcal{E}(x, y, z, \dots)$$

donde  $\xi$  es alguna coordenada cuadrática en  $\mathcal{E}$ . Entonces

$$\begin{aligned} f(x, y, z, \dots, v_x, v_y, v_z, \dots) dx dy dz \dots &= \frac{e^{-\frac{(a\xi^2 + \mathcal{E}')}{kT}} dx dy dz \dots}{\int dx dy dz \dots \int dv_x dv_y dv_z \dots e^{-\frac{(a\xi^2 + \mathcal{E}')}{kT}}} \\ \overline{a\xi^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a\xi^2 e^{-\frac{a\xi^2}{kT}} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a\xi^2}{kT}} d\xi} \end{aligned}$$

pues todos los demás términos desaparecen al integrar claramente,

$$\begin{aligned} \overline{a\xi^2} &= kT^2 \frac{d}{dT} \ln \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a\xi^2}{kT}} d\xi \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{1/2} \\ \overline{a\xi^2} &= \frac{kT}{2} \end{aligned}$$

ya vimos que:

$$\begin{aligned} a\xi^2 &= \frac{1}{2} m v_x^2 \\ \overline{a\xi^2} &= \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{kT}{2} \\ \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} &= \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{kT}{2} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3kT}{2}$$

En general, la energía media por molécula si esta posee  $f$  grados de libertad es:

$$\bar{w} = \frac{fkT}{2}$$

Recordando que  $\nu = \frac{N}{N_0}$ , entonces la energía interna total del sistema será:

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{NfkT}{2} \\ &= \nu \frac{N_0kT}{2} \\ &= \nu \frac{fRT}{2}\end{aligned}$$

$$C_v = \nu \frac{fR}{2}$$

$$\boxed{C_v^* = \frac{fR}{2}}$$

$$C_p^* - C_v^* = R$$

$$\begin{aligned}C_p^* &= \left(\frac{f}{2} + 1\right)R \\ &= \left(\frac{f+2}{2}\right)R\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{C_p^*}{C_v^*} \\ &= \left(\frac{f+2}{2}\right) \frac{2}{f} \\ &= \frac{f+2}{f} \\ &= 1 + \frac{2}{f}\end{aligned}$$

$$\boxed{\gamma = \frac{2}{f} + 1}$$

Estos resultados establecen que una molécula tiene un total de  $f$  grados de libertad de los cuales tres son traslacionales, así el principio de equipartición de la energía, dice que si la energía asociada con un grado de libertad es cuadrática con la variable correspondiente, ese grado de libertad contribuye a la energía media de la molécula por  $\frac{1}{2}kT$ . Ejemplos: rotación  $\frac{1}{2}I\omega^2$ , vibración  $\frac{1}{2}kx^2$ , etc.

La energía media total de una molécula con  $f$  grados de libertad será:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2}fkT \quad (47)$$

para el sistema 
$$N\bar{\omega} = \frac{N}{2}fkT = \frac{f}{2}n_oRT$$

donde  $n_o$  es el número de moles en el sistema.

### Teoría Clásica de los Calores Específicos

De acuerdo con (47),  $U$  es igual a la suma de energías individuales de una molécula multiplicada por  $N$ , por lo tanto:

$$U = \frac{N}{2}fkT = \frac{f}{2}v_oRT \quad (48)$$

es la energía interna de un gas compuesto por moléculas con  $f$  grados de libertad,

considere  $u^* = \frac{U}{v_o}$ , entonces: 
$$u^* = \frac{U}{v_o} = \frac{f}{2}RT$$

$$C_v^* = \left( \frac{\partial u^*}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{2} = \frac{f}{2}R \quad (49)$$

y para gases ideales: 
$$C_p^* = C_v^* + R = \left( \frac{f+2}{2} \right)R \quad (50)$$

$$\gamma = \frac{C_p^*}{C_v^*} = \frac{f+2}{2} \quad (51)$$

Estas expresiones nos muestran como la teoría clásica molecular y el principio de equipartición, nos permite calcular los calores específicos de gases ideales. Nótese que de acuerdo con la teoría,  $C_p$ ,  $C_v$  y  $\gamma$ , son independientes de  $T$ . Veamos como checa esto con el experimento.

a) Gases monatómicos  $U = \frac{3}{2}RT \quad (f=3)$

$$C_v^* = \frac{3}{2}R \quad C_p^* = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

Comparemos con los valores de los gases monatómicos de la tabla siguiente:

Gas	$\gamma$	$C_p^*/R$	$C_v^*/R$	$C_p^*-C_v^*/R$
He	1.659	2.52	1.519	1.001
Ne	1.64	-	-	-
A	1.67	2.52	1.509	1.008
Kr	1.68	-	-	-
Xe	1.66	-	-	-
H <sub>2</sub>	1.41	3.42	2.438	0.9995
O <sub>2</sub>	1.401	3.52	2.504	1.005
N <sub>2</sub>	1.404	3.5	2.448	1.005
CO	1.404	3.5	2.488	1.005
NO	1.400	3.52	2.512	1.005
Cl <sub>2</sub>	1.36	4.12	3.02	1.09
CO <sub>2</sub>	1.304	4.4	3.38	1.027
NH <sub>3</sub>	1.31	4.48	3.42	1.06
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1.08	16.6	15.4	1.23

$C_p^*$  y  $\gamma$  están medidas experimentalmente.  $T \sim 300^\circ\text{K}$ . Los valores teóricos y experimentales sólo coinciden satisfactoriamente para los gases monatómicos.

## Gases Diatómicos

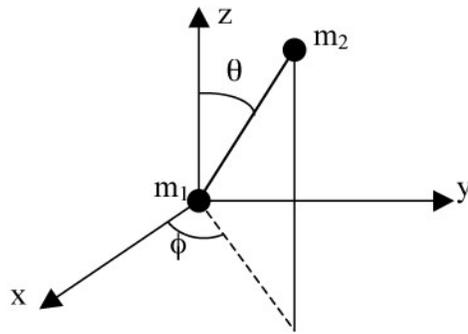


Figura 1.8. Gases diatómico de masas  $m_1$  y  $m_2$

$$f = 3 + 2 \text{ rotacionales} = 5$$

También puede pensarse en una vibración de las moléculas a lo largo de su eje, que da otros dos grados de vibración  $\therefore f = 7$ , con este valor:

$$C_p^* = \frac{9}{2}R \quad C_v^* = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1.29$$

que no concuerda con el experimento. Sin embargo si hacemos  $f = 5$

$$C_p^* = 3.5 \quad C_v^* = 2.5 \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

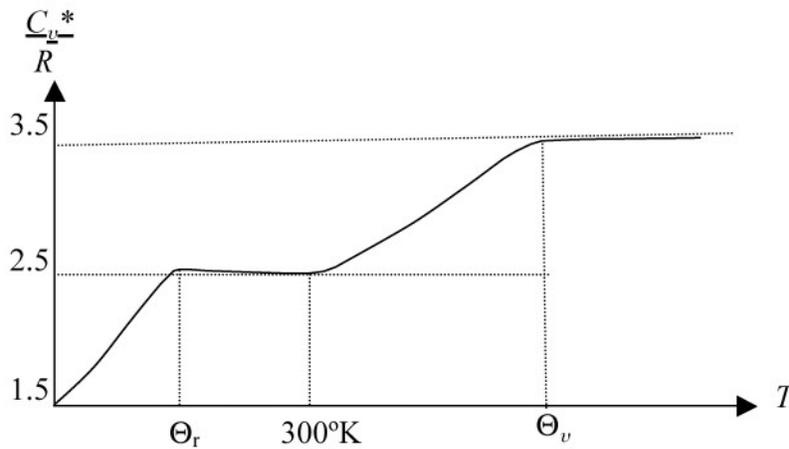
que concuerda bastante bien con los resultados para los gases diatómicos. En este caso o los grados de libertad vibracionales o rotacionales no están excitados ( $\theta \sim 300^\circ\text{K}$ ) o bien, no se cumple el principio de equipartición. Para gases poliatómicos la concordancia es solo cualitativa.

Datos de la tabla 1.67  $> \gamma > 1$  que predice la teoría

$$\begin{aligned} \text{de (51)} \quad f\gamma &= \gamma + 2 \\ \gamma(f - 1) &= 2 \\ f &= \frac{2}{\gamma} + 1 \end{aligned}$$

Si de los valores experimentales sustituimos  $\gamma$ ,  $f$  no resulta un entero. Eso implica que el concepto de equipartición no es tan simple.

Por último, la teoría clásica no explica el comportamiento de los gases diatómicos y poliatómicos con la temperatura. En efecto, si tomamos el hidrógeno como caso típico, se obtiene una curva como la que sigue:



$\Theta_r \sim 2$  y  $15^\circ\text{K}$  sólo para el  $\text{H}_2$   
 $\theta_r \sim 80^\circ\text{K}$   
 $\Theta_v \sim 4000^\circ\text{K}$

entre  $100\text{K}$  y  $350\text{K}$   
 la teoría clásica es consistente  
 con el experimento

Figura 1.9 Calor específico molal como función de la temperatura para el hidrógeno.

Solamente debe indicarse que, para remover estas discrepancias es necesario recurrir a la mecánica estadística cuántica.

### Calor específico de un sólido

De acuerdo con Einstein, un sólido está formado por un arreglo periódico tridimensional de átomos, que pueden oscilar con la misma frecuencia  $\nu$  con respecto a sus posiciones de equilibrio, como osciladores armónicos. Cada átomo del sólido tiene entonces 6 grados de libertad  $\left(\frac{1}{2}kx^2\right)$  y por lo tanto, la energía interna del sólido esta dada por:

$$U = 3NkT = 3\nu_0 RT$$

$$C_v^* = \left(\frac{\partial u^*}{\partial T}\right) = 3R = 24.9 \times 10^3 \frac{\text{joules}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

que es la bien conocida fórmula de Dulong y Petit. Sin embargo la teoría clásica vuelve a fallar a bajas temperaturas, donde sabemos que dicha ecuación ya no es válida.

### FENÓMENOS DE TRANSPORTE

Los fenómenos de transporte constituyen la base de todo proceso físico donde se presentan el flujo de masa, de ímpetu y de energía. Las ecuaciones que gobiernan estos flujos contienen