

Tema 3: Teoría Cinética de Gases

- 1. Introducción**
- 2. Funciones de distribución de la velocidad**
- 3. Velocidades características**
- 4. Distribución de Energías**
- 5. Colisiones con la pared. Efusión**
- 6. Colisiones Intermoleculares y Recorrido Libre Medio**
- 7. Bibliografía**

1. Introducción

La Teoría Cinética de Gases (TCG), aunque históricamente anterior a la Termodinámica Estadística (TE), es de hecho una parte más de ésta. La TCG comparte objetivos y procedimientos con la TE: explicar las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas haciendo uso de la estadística. Lo que particulariza a la TCG es el hecho de centrarse en explicar las propiedades de los gases (en particular los gases ideales) a partir de las propiedades cinéticas de sus constituyentes (átomos o moléculas).

La TCG tiene sus raíces en los trabajos de Bernouille llevados a cabo alrededor de 1738 y fue desarrollada por Maxwell, Clausius y Boltzmann entre los años 1858 y 1868. La formulación de la TE que hemos estudiado surge a principios del siglo XX con los trabajos de Gibbs y es por tanto posterior. Si embargo, los conocimientos que ya hemos adquirido de TE nos van a permitir hacer una presentación de la TCG más sencilla y directa que la que se ciñe al desarrollo histórico.

Puesto que la TCG surge para explicar las propiedades de los gases, donde las energías de interacción intermoleculares suelen ser pequeñas, se centra en las propiedades cinéticas de las moléculas o átomos que los forman, es decir, en sus velocidades y en cómo éstas determinan las propiedades del gas. Puesto que ya hemos analizado, desde la TE, las propiedades termodinámicas, en este capítulo nos centraremos en las propiedades mecánicas (especialmente colisiones) y en su dependencia con la velocidad molecular.

En su formulación original la TCG parte de cuatro supuestos básicos:

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. Es necesario recordar que la teoría atómica de la materia no fue plenamente aceptada hasta principios del siglo XX y de hecho esta

- hipótesis fue atacada de forma importante por algunos grandes científicos de la época (como el premio Nóbel de química y padre de la química física Ostwald).
2. Se consideraba que las partículas constituyentes del gas se movían de acuerdo con las ecuaciones de Newton. Evidentemente, en el momento de formular la TCG no se conocía aún la mecánica cuántica. Sin embargo, ya hemos discutido con anterioridad que el movimiento de traslación puede tratarse de forma satisfactoria clásicamente excepto en casos muy determinados (masas muy pequeñas, temperaturas muy bajas o densidades extremadamente elevadas).
 3. En su formulación original la TCG consideraba únicamente gases ideales: las partículas no interactuaban entre sí y su tamaño era despreciable frente al volumen total del sistema. La presentación que heramos en este tema, partiendo ya de algunos resultados de la TE, permite obviar esta condición mostrando que los resultados son igualmente válidos para gases reales (y líquidos).
 4. Los choques entre partículas y con las paredes del recipiente se consideran perfectamente elásticos, conservándose la energía cinética traslacional. Esto equivale a ignorar transferencias energéticas con la rotación y la vibración y por tanto obviar la estructura interna de las partículas que pasan a considerarse como esferas rígidas (no deformables) caracterizadas por un determinado diámetro molecular (normalmente identificado como d).

En lo que sigue del tema 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, haciendo uso de ellas, las colisiones intermoleculares y con las paredes de una muestra de gas.

2. Funciones de distribución de la velocidad

Para conocer las propiedades de una muestra macroscópica de gas a partir de las velocidades de sus constituyentes no es necesario conocer cuál es la velocidad de cada una de las moléculas que la componen, sino cómo se distribuye dicha propiedad (velocidad) entre los elementos que forman la población a estudiar (moléculas). Es decir, el problema de caracterizar la velocidad de las moléculas de un gas se ‘reduce’ a conocer la probabilidad de que una molécula tenga una determinada velocidad.

2.1. Funciones de distribución de la velocidad

Para conocer la distribución de velocidades de una muestra de moléculas podemos definir hasta tres funciones de distribución diferentes según estemos interesados en las componentes de la velocidad (v_x , v_y , v_z), el vector velocidad (\vec{v}) o el módulo de la velocidad (v).

Para conocer la fracción de moléculas cuya componente x de la velocidad esté comprendida entre v_x y v_x+dv_x o, lo que es equivalente, la probabilidad de encontrar una molécula cuya componente x de la velocidad esté comprendida entre esos valores, definiremos la correspondiente función de distribución $g(v_x)$:

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

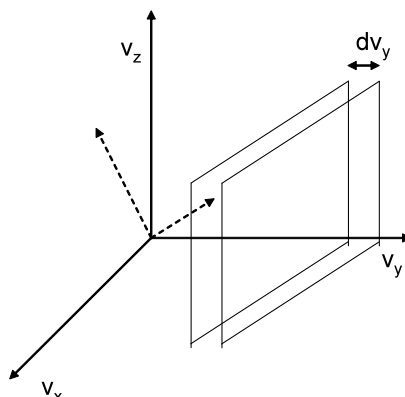
De igual forma podemos definir una función de distribución para las componentes v_y y v_z de la velocidad:

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

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

Si todas las direcciones del espacio son equivalentes, cosa que podremos asumir si el centro de masas de la nuestra de gas no se desplaza y si podemos desprestigiar la contribución del campo gravitatorio, entonces las tres funciones $g(v_x)$, $g(v_y)$ y $g(v_z)$ son funciones idénticas, que difieren sólo en la variable de la que dependen.

La probabilidad de encontrar moléculas con una componente de la velocidad (por ejemplo la v_y) comprendida entre v_y y v_y+dv_y se puede representar gráficamente en un espacio de velocidades. En este espacio, la velocidad de cada molécula viene dada por un vector. Si la punta del vector está comprendida entre un plano paralelo al $v_z v_x$ situado en v_y y otro situado en v_y+dv_y entonces esta molécula tiene la velocidad deseada. Esta situación viene representación en la siguiente figura.



Por otra parte, podemos estar interesados en la distribución del vector velocidad. Para obtener la fracción de moléculas con vector velocidad comprendido entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ definiremos la función de distribución del vector velocidad $\phi(\vec{v})$:

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

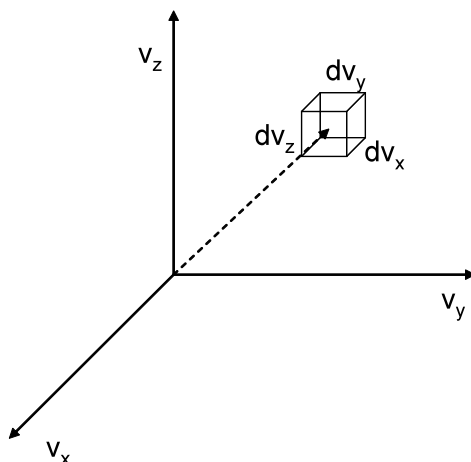
La probabilidad de encontrar una molécula con vector velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ es igual a la probabilidad de encontrar una molécula cuyas componentes de la velocidad estén comprendidas entre v_x y v_x+dv_x , v_y y v_y+dv_y y v_z y v_z+dv_z . Si los movimientos a lo largo de los tres ejes son independientes, esta probabilidad podrá obtenerse como el producto de la probabilidad de tres sucesos independientes:

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

Y por lo tanto, teniendo en cuenta las definiciones de las funciones de distribución introducidas hasta ahora:

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

Gráficamente, sobre el espacio de velocidades lo que estamos obteniendo es la probabilidad de encontrar un vector velocidad cuyo extremo caiga en el interior de un elemento de volumen $dv_x dv_y dv_z$:

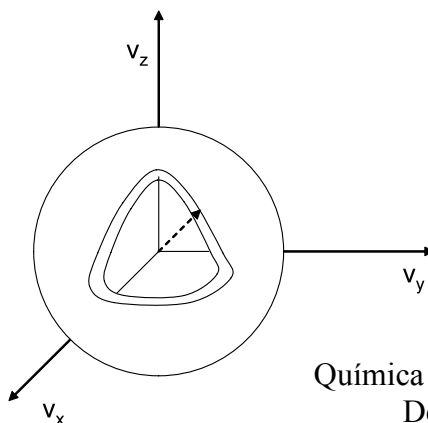


Si, como hemos dicho, asumimos que todas las direcciones del espacio son equivalentes, entonces la probabilidad de encontrar un determinado vector velocidad no dependerá de la orientación del vector, sólo de su módulo, tal y como veremos posteriormente.

Si estamos interesados en conocer la fracción de moléculas con un determinado módulo de velocidad, o lo que es lo mismo, la probabilidad de encontrar una molécula cuyo módulo de la velocidad esté comprendido entre v y $v+dv$, definiremos una nueva función de distribución de los módulos de la velocidad $G(v)$:

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

Gráficamente, esta probabilidad puede representarse en el espacio de velocidades por la probabilidad de encontrar vectores velocidad cuyo extremo esté comprendido entre una esfera de radio v y otra de radio $v+dv$



2.2. Obtención de las funciones de distribución de la velocidad

Tal y como hemos visto en los temas anteriores, la probabilidad de encontrar una molécula en un determinado estado energético j viene dada por:

$$p_j = \frac{e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}$$

En concreto, la probabilidad de que una molécula se encuentra en el estado rotacional caracterizado por el número cuántico n_x o fracción de moléculas que se encuentran en ese estado, vendrá dado por:

$$p_{n_x} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_{n_x}}{kT}\right)}{\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_{n_x}}{kT}\right)}$$

Como ya hemos analizado, resulta adecuado describir el movimiento traslacional desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, excepto si nos encontramos a temperaturas bajísimas muy cercanas al cero absoluto o en condiciones poco habituales respecto de la dimensión del recipiente que contiene al sistema o la masa de las partículas. El equivalente clásico de la probabilidad dada por la expresión anterior puede obtenerse introduciendo los cambios necesarios para pasar desde la Mecánica Cuántica a la Clásica, es decir, desde un conjunto discreto de microestados hasta un continuo energético. Así, en lugar de hablar de probabilidad, será necesario introducir la correspondiente densidad de probabilidad o función de distribución. Además, desde un punto de vista clásico, el movimiento traslacional a lo largo del eje x viene caracterizado no por un número cuántico, sino por un determinado valor de la velocidad v_x , la cual puede variar continuamente. En este modelo clásico, la energía no está cuantizada y su valor es: $\epsilon_x = \frac{1}{2}mv_x^2$. Por último, para hacer la correspondencia entre

la función de partición cuántica y clásica debemos sustituir la suma sobre los distintos valores de la energía por una integral sobre todos los posibles valores de la velocidad

molecular. De esta forma, La densidad de probabilidad de encontrar moléculas con componente x de la velocidad comprendida entre v_x y v_x+dv_x vendrá dada por:

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

donde la suma (integral) sobre todos los posibles valores de v_x se extiende desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Esta integral es del tipo $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax)dx$ y su solución es $\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$. Así

pues, podremos escribir:

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

y teniendo en cuenta la definición de la función de distribución $g(v_x)=dp(v_x)/dv_x$:

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

De igual manera, para las demás componentes de la velocidad podremos escribir:

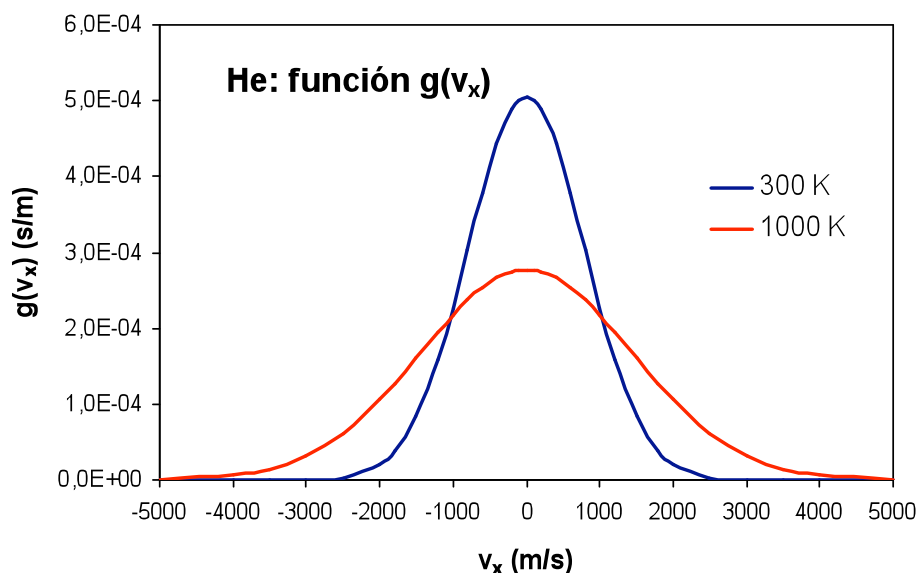
$$g(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right)$$

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

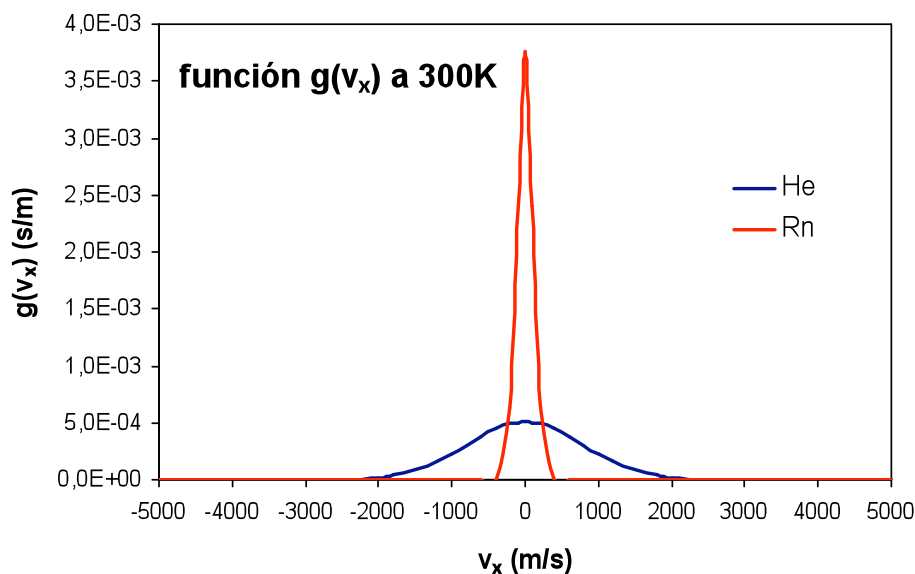
En la siguiente figura aparece representada la función $g(v_x)$ para el Helio a dos temperaturas distintas. Siendo esta función una densidad de probabilidad, las unidades de la función de distribución son las de velocidad a la menos uno (s/m en el sistema internacional). La función de distribución de las componentes de la velocidad es una función gaussiana centrada en el valor $v_i=0$. Se trata por tanto de una función simétrica respecto al origen y la densidad de probabilidad de encontrar moléculas con velocidad $v_i=c$ será la misma que la de encontrar moléculas con velocidad $v_i=-c$. El valor medio de las componentes de la velocidad $\langle v_i \rangle = 0$. Puede observarse que el valor más probable de

las componentes de la velocidad (el valor donde la función alcanza un máximo) es también el $v_i=0$. Además la función se anula sólo para velocidades igual a $\pm\infty$. Es interesante destacar el efecto de la temperatura. Para un mismo gas, el aumento de la temperatura produce un aumento en la densidad de probabilidad de encontrar moléculas con valores altos (positivos o negativos) de las componentes de la velocidad, mientras que disminuye la probabilidad de encontrar moléculas con valores pequeños. Obviamente, el área encerrada bajo la curva se mantiene constante ya que la función de distribución debe estar normalizada.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} dp(v_x) = \frac{N_{v_x}(-\infty \leq v_x \leq +\infty)}{N} = 1$$



En la siguiente figura se presenta la función de distribución a 300 K para dos gases de masas moleculares muy distintas: el helio (4 g/mol) y el Radón (222 g/mol). Puede observarse en la expresión de la función de distribución que el efecto de la masa es el inverso al de la temperatura. Allí donde la temperatura aparece dividiendo la masa molecular aparece multiplicando. Esto implica que el efecto es justo el inverso. Una disminución de la masa molecular (como ocurre al pasar del Radón al Helio) tiene el mismo efecto que un aumento de la temperatura: la función de distribución se ensancha, aumentando para valores altos de la velocidad y disminuyendo para valores pequeños (alrededor de $v_i=0$)



Teniendo

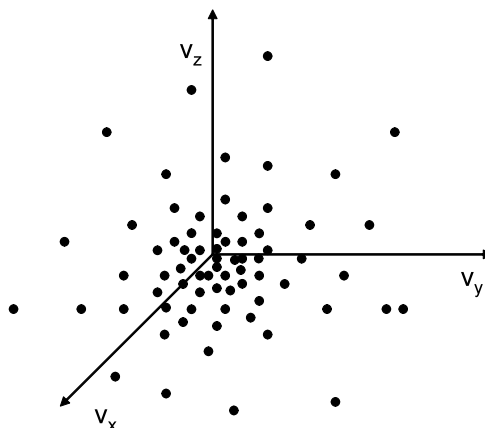
en cuenta la relación que hemos encontrado anteriormente entre la función de distribución del vector velocidad y de las componentes de la velocidad:

$$\begin{aligned} \phi(\vec{v}) &= g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \cdot \\ &\cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \end{aligned}$$

Tal y como habíamos argumentado la función de distribución del vector velocidad no depende de la orientación de este vector, sino exclusivamente de su módulo.

Esta función de distribución no puede representarse de forma convencional ya que necesitaríamos cuatro dimensiones (tres para los valores de v_x , v_y , v_z y una para la función). Obviamente, la representación en función del módulo resultaría en una semi-gaussiana ya que el módulo sólo se define para valores positivos. Una forma común de representar esta función es mediante una nube de puntos sobre el espacio de velocidades. Los mayores valores de la función se corresponden con aquellas zonas con mayor densidad de puntos, tal y como se indica en la siguiente figura. Obviamente, ya

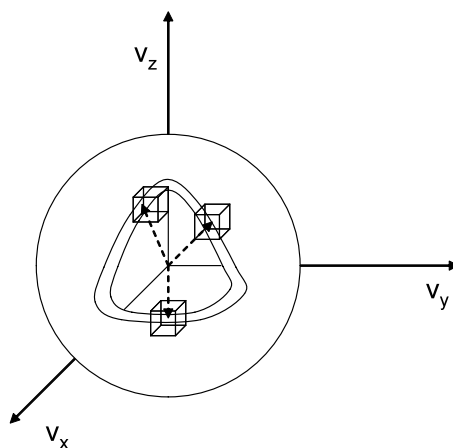
que las funciones $g(v_i)$ presentan el máximo para $v_i=0$, la función de distribución del vector velocidad tendrá su valor máximo en $v_x=v_y=v_z=0$.



Para encontrar la fracción de moléculas con un determinado módulo de la velocidad y por tanto su función de distribución $G(v)$ podemos partir del resultado que acabamos de alcanzar. La función de distribución $\phi(\vec{v})$ nos proporciona la fracción de moléculas con un determinado vector velocidad. Si lo que queremos es la fracción con un determinado módulo tendremos que sumar todas aquellas moléculas cuyo vector velocidad tenga ese módulo aunque presenten distintas orientaciones:

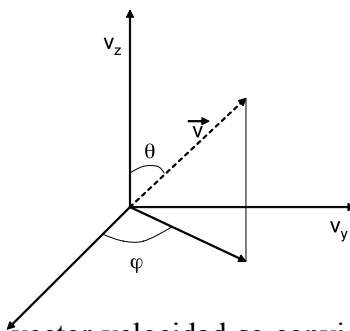
$$\frac{dN_v}{N} = \int_{\text{orientación}} \frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \int_{\text{orientación}} \phi(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

Esta suma viene gráficamente representada en la siguiente figura, donde se muestra que la probabilidad de encontrar moléculas con un determinado módulo se obtiene sumando probabilidades de encontrar moléculas con vectores velocidad que presenten ese módulo y distintas orientaciones.



Para realizar la integral es conveniente expresar el elemento de volumen utilizando coordenadas esféricas, ya que la integral que vamos a realizar consiste exactamente en una suma de elementos diferenciales sobre la superficie de una esfera:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$$



Así, la integral sobre toda orientación posible del vector velocidad se convierte en una integral sobre todo valor posible de los ángulos φ y θ :

$$\begin{aligned} \frac{dN_v}{N} &= G(v)dv = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi(\vec{v}) v^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \end{aligned}$$

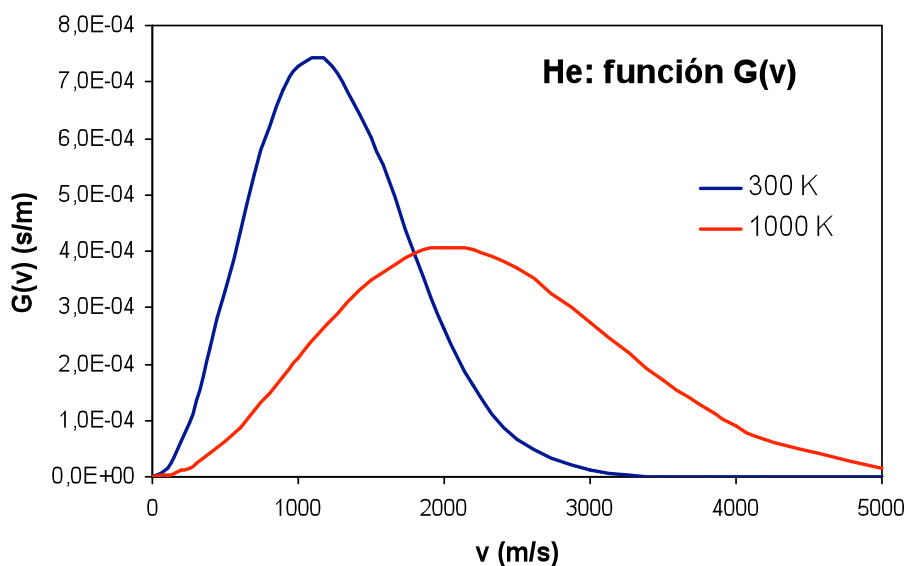
Con lo que la función de distribución que estábamos buscando es:

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

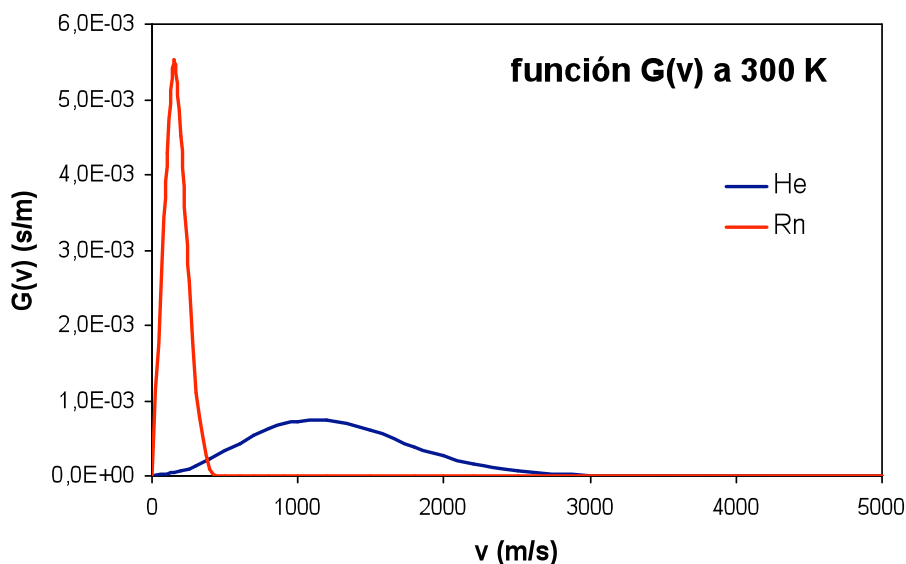
Esta función contiene una doble dependencia con el módulo v de la velocidad. Por una parte presenta el término parabólico v^2 y por otra el término exponencial $\exp(-v^2)$. El primero es un término creciente con v mientras que el segundo es decreciente. El resultado aparece en la siguiente figura donde se ha representado la función $G(v)$ para el Helio a dos temperaturas. La función $G(v)$ no tiene el máximo en $v=0$, a pesar de que hemos visto que el vector más probable es el $v_x=v_y=v_z=0$. El motivo es el siguiente. El vector más probable es efectivamente el $(0,0,0)$ pero sólo hay uno de estos vectores. Sin embargo, si nos preguntamos por la probabilidad de que una molécula tenga un módulo de velocidad digamos de 100 m/s, existen muchos vectores que cumplen esta condición: $(100, 0, 0)$; $(0, 100, 0)$; $(70, 40, 59.2)$; $(57.7, 57.7, 57.7)$;... Cada uno de estos vectores tiene una probabilidad menor que el $(0, 0, 0)$ pero al haber muchos con módulo 100,

resulta que este módulo es mucho más probable que el módulo 0. Así, en general, la función de distribución de módulos de velocidad es el resultado de la combinación de dos factores: el número de vectores que nos pueden dar un determinado módulo multiplicado por la probabilidad de cada uno de esos vectores (que recordemos depende sólo del módulo). El término $4\pi v^2$ (que es la superficie de la esfera de radio v) nos da el número de vectores que podemos combinar para obtener ese módulo, mientras que el término $\exp(-v^2)$ nos da la probabilidad de cada uno de esos vectores.

Como se observa en la figura, a valores pequeños del módulo v domina el término parabólico (v^2) y $G(v)$ crece cuadráticamente. Sin embargo, a valores grandes de v domina el término exponencial ($\exp(-v^2)$) y $G(v)$ decae rápidamente hasta anularse en el infinito. Al aumentar la temperatura se observa un ensanchamiento de la función de distribución, aumentando la probabilidad de encontrar moléculas con valores altos del módulo de la velocidad y el máximo (módulo más probable) se desplaza a valores mayores.



El efecto de la masa sobre la función $G(v)$ es el inverso al de la temperatura, igual que ocurría para las componentes de la velocidad. Un aumento de masa (al pasar de Helio a radón) se traduce en un estrechamiento de la función $G(v)$ y un desplazamiento del máximo a valores más pequeños. Es decir, aumenta la probabilidad de encontrar moléculas con un valor pequeño del módulo de la velocidad.



Es

importante recordar que el área encerrada bajo la función se conserva, ya que la probabilidad de encontrar moléculas con cualquier valor del módulo (entre 0 e ∞) tiene que ser siempre la unidad:

$$\frac{N_v(0 \leq v \leq \infty)}{N} = \int_0^{\infty} dp(v) = \int_0^{\infty} G(v) dv = 1$$

A modo de resumen hemos de destacar que las funciones de distribución de la velocidad que hemos deducido (conocidas en general como *distribuciones de velocidades de Maxwell-Boltzmann*) reposan sobre dos hipótesis básicas. La primera es el tratamiento clásico de la traslación, que ya hemos visto con anterioridad que es válido para la mayoría de sustancias a casi cualquier temperatura por encima del cero absoluto. La segunda es que nuestro sistema debe de encontrarse en equilibrio, ya que hemos partido de la probabilidad de ocupación de los distintos microestados del sistema, *en equilibrio*.

Por otra parte, en la deducción que hemos hecho no hemos supuesto nada con respecto al sistema bajo estudio y por lo tanto las funciones de distribución servirán para explicar el movimiento traslacional de las moléculas de un gas sea éste ideal o real, e incluso serán válidas para los líquidos. Sin embargo, el tratamiento efectuado no es aplicable al caso de los sólidos. En éstos, el movimiento de los átomos o moléculas que lo forman no es libre, sino que están confinados, vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio. Este movimiento de vibración no puede ser descrito clásicamente, tal y como ya hemos discutido.

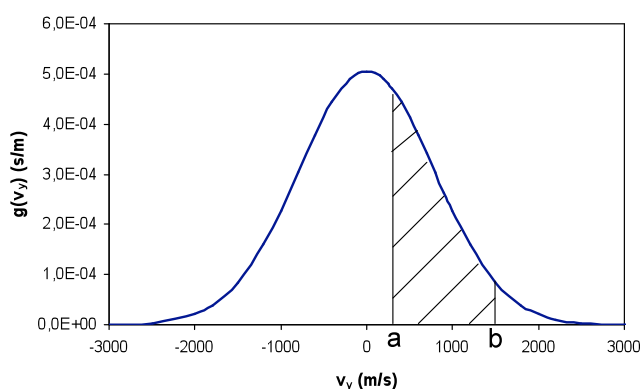
Existen diversas pruebas más o menos indirectas sobre la validez de la distribución de Maxwell-Boltzmann para las velocidades moleculares. Entre las primeras podemos destacar el análisis de la anchura de las señales espectrales como consecuencia del efecto Doppler. Efectivamente el desplazamiento molecular respecto a la fuente emisora provoca un desplazamiento de la frecuencia que depende de la velocidad relativa de la molécula. Entre las segundas podemos destacar el experimento llevado a cabo por Miller y Kursch que determinaron la velocidad de las moléculas de un haz colimado procedente de un horno (este trabajo fue publicado en 1955 en la revista *Physical Review*, volumen 99, página 1314).

3. Velocidades características

Una vez conocidas las funciones de distribución es posible conocer cuántas moléculas de nuestra muestra macroscópica de gas cumplen unos determinados requisitos. Por ejemplo, la respuesta a la pregunta de cuál es la fracción de moléculas con la componente v_y de la velocidad comprendida entre dos valores determinados (a y b) sería:

$$\frac{N_{v_y}(a \leq v_y \leq b)}{N} = \int_a^b dp(v_y) = \int_a^b g(v_y) dv_y = \int_a^b \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y$$

Gráficamente esta integral corresponde al cálculo del área encerrada entre la función $g(v_y)$ y el eje v_y entre $v_y=a$ y $v_y=b$.



Si lo queremos es saber cuál es la fracción de moléculas que presentan un módulo de velocidad comprendido entre dos valores determinados (a y b) lo obtendremos resolviendo la integral:

$$\frac{N_v(a \leq v \leq b)}{N} = \int_a^b dp(v) = \int_a^b G(v)dv = \int_a^b 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

También es posible caracterizar la muestra de gas por algunos valores característicos de la velocidad. Ya sabemos que el valor medio de las componentes x, y, z de la velocidad es cero (ya que existe la misma probabilidad de que las moléculas recorran el eje en un sentido que en otro), sin embargo la velocidad media (entendida como módulo) no es cero. Esta velocidad media, como cualquier valor medio, se puede obtener a partir de la función de distribución:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v dp(v) = \int_0^{\infty} v G(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \end{aligned}$$

Esta integral puede resolverse con ayuda de tablas de integrales. En general, cuando la variable aparece con exponente impar antes de la exponencial:

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

Utilizando esta relación:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Por lo tanto, la velocidad media de una muestra de gas es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura y cuanto menor sea la masa de las moléculas. Para hacernos una idea, la velocidad medio a 298 K del helio es de 1256 m/s, la del nitrógeno 475 m/s y la del dióxido de carbono 379 m/s.

También es posible caracterizar la velocidad de la muestra a través de la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle$, la cual se obtiene siguiendo la misma técnica que para obtener cualquier propiedad promedio dependiente del módulo:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 dp(v) = \int_0^{\infty} v^2 G(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi v^4 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \end{aligned}$$

Para resolver esta integral, en la que la variable aparece con un exponente par antes de la exponencial, usamos la relación:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{2n! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

Con lo que la velocidad cuadrática media resulta ser:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{4! \pi^{1/2}}{2^5 2! \left(\frac{m}{2kT} \right)^{5/2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)$$

Y la raíz de la velocidad cuadrática media (o velocidad ‘root-mean square’, v_{rms}) es:

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

Además de las velocidades medias podemos usar la velocidad (módulo) más probable para caracterizar la muestra de moléculas que estamos estudiando. La velocidad más probable es aquel valor del módulo para el que la probabilidad se hace máxima o, lo que es equivalente, se hace máxima la función de distribución $G(v)$. Matemáticamente esto

significa encontrar el valor de v que hace nula la primera derivada de $G(v)$ respecto de v y negativa la segunda derivada. Si tomamos la primera derivada:

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

Hay tres valores distintos de v tales que $\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0$. Estos valores son $v=0$; $v=\infty$ y

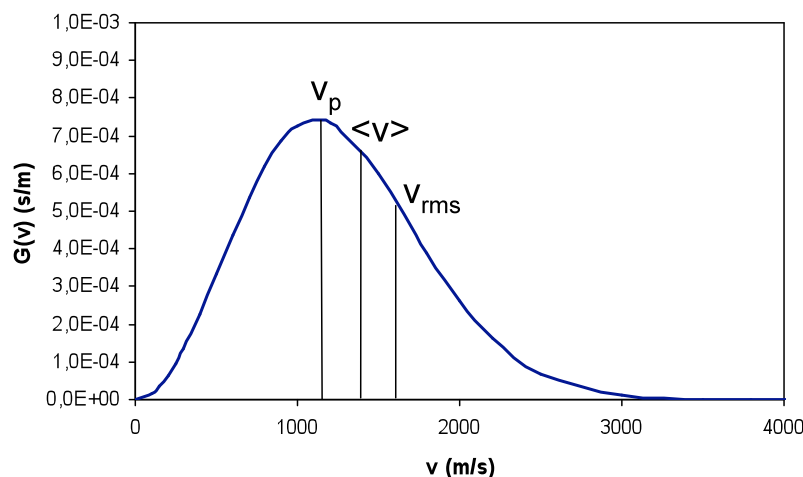
$v = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$. El único que es un verdadero máximo es el tercero, lo que se puede comprobar gráficamente (sobre la representación de $G(v)$ frente a v) o calculando la derivada segunda. Así, el valor más probable de la velocidad (v_p) resulta ser:

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

Las tres velocidades que hemos caracterizado, velocidad media, la raíz de la velocidad cuadrática media y la velocidad más probable mantienen una relación constante para cada tipo de gas y temperatura:

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

Por ejemplo, para el oxígeno molecular a 298 K la velocidad más probable es de 394 m/s, la velocidad media es de 444 m/s y la raíz de la cuadrática media 482 m/s. Siempre aparecen en este orden, tal y como se indica esquemáticamente en la siguiente figura.



4. Distribución de Energías

A veces puede ser más interesante caracterizar la muestra de gas en lugar de por la distribución de velocidades por la distribución de energía cinéticas de traslación (ϵ_{tras}). Este distribución, que puede ser obtenida de forma inmediata a partir de las que conocemos, resulta ser útil cuando lo que interesa saber es la energía cinética de traslación que tienen las moléculas de la muestra de gas y que pueden poner en juego en el caso de una colisión. Como veremos, un requisito típico para considerar que una colisión entre moléculas puede dar lugar a reacción es que tenga lugar con una energía mínima umbral (ϵ_0). Si sabemos la función de distribución de energía cinéticas de traslación ($G(\epsilon_{\text{tras}})$) podremos calcular rápidamente cuál es la fracción de moléculas que cumple esa condición:

$$\frac{N_{\epsilon}(\epsilon_{\text{tras}} \geq \epsilon_0)}{N} = \int_0^{\epsilon_0} dp(\epsilon_{\text{tras}}) = \int_0^{\epsilon_0} G(\epsilon_{\text{tras}}) d\epsilon_{\text{tras}}$$

Para obtener esta función de distribución sólo necesitamos realizar un cambio de variable sobre la función de distribución del módulo de velocidades, recordando la relación entre el módulo de la velocidad y la energía cinética de traslación:

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

Teniendo en cuenta que la probabilidad de encontrar moléculas con módulo de la velocidad entre v y $v+dv$ se escribe:

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

Haciendo el cambio de variable:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\epsilon}}{N} &= G(\epsilon_{\text{tras}})d\epsilon_{\text{tras}} = 4\pi \left(\frac{2\epsilon_{\text{tras}}}{m} \right) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{tras}}}{kT} \right) \left(\frac{1}{2m\epsilon_{\text{tras}}} \right)^{1/2} d\epsilon_{\text{tras}} = \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \epsilon_{\text{tras}}^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{tras}}}{kT} \right) d\epsilon_{\text{tras}} \end{aligned}$$

Con lo que la función de distribución que andamos buscando es:

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

Una propiedad interesante de esta función es que no depende de la masa de las moléculas que forman el gas y por lo tanto la misma función vale para cualquier gas. La fracción de moléculas con energías cinéticas comprendidas en un determinado intervalo es la misma para dos gases que se encuentren a la misma temperatura. Este resultado es coherente con el estudio de las propiedades termodinámicas de un gas ideal que habíamos realizado en el tema 1 a partir de las funciones de partición. Efectivamente, allí habíamos visto que la contribución traslacional a la energía interna molar era $3RT/2$, independientemente de la masa molecular del gas. Esta contribución a la energía interna puede calcularse ahora también como $N_A \cdot \langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle$, siendo $\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle$ la energía traslacional promedio de una molécula, la cual puede ser obtenida a partir de la función de distribución:

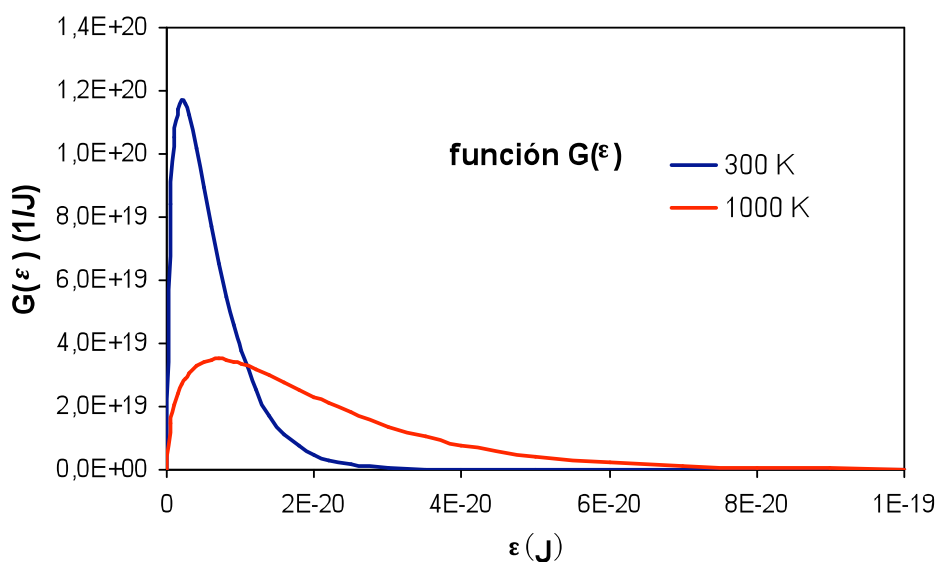
$$\langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\text{tras}} dp(\varepsilon_{\text{tras}}) = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\text{tras}} G(\varepsilon_{\text{tras}}) d\varepsilon_{\text{tras}} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon_{\text{tras}}^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{tras}}}{kT}} d\varepsilon_{\text{tras}}$$

Esta integral puede resolverse fácilmente haciendo el cambio de variable $\varepsilon_{\text{tras}} = x^2$ y utilizando las tablas de integrales:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^3 e^{-\frac{x^2}{kT}} 2x dx = 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} x^4 e^{-\frac{x^2}{kT}} dx = \\ &= 4\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \frac{4! \pi^{1/2}}{2^5 2! \left(\frac{1}{kT} \right)^{5/2}} = \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

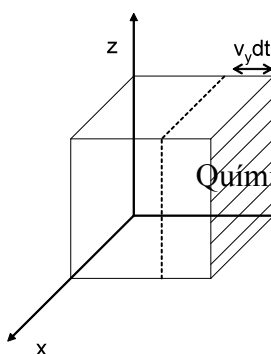
La energía traslacional molar es por tanto $U_{m,\text{tras}} = N_A \cdot \langle \varepsilon_{\text{tras}} \rangle = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$, el mismo resultado que habíamos obtenido utilizando la función de partición traslacional (derivada bajo la aproximación de alta temperatura o, lo que es lo mismo, asumiendo un comportamiento clásico).

La siguiente figura muestra una representación de la función de distribución energética a dos temperaturas distintas. La función recuerda a la $G(v)$ excepto en que presenta una asíntota vertical en el origen en lugar de horizontal como ocurría para $G(v)$. Por lo demás la función presenta un máximo y decae hasta anularse sólo por a valores infinitos. Por supuesto la función se ensancha y su máximo se desplaza a valores mayores cuando aumenta la temperatura, con lo que la fracción de moléculas que alcanzan un determinado umbral energético aumenta con la temperatura (esto explica, como veremos más adelante, que la velocidad de una reacción elemental aumente con la temperatura).



5. Colisiones con la pared. Efusión

Para calcular el número de colisiones que se producen entre las moléculas de un gas y las paredes del recipiente que lo contienen vamos a considerar un recipiente cúbico como el de la figura, de volumen V y cuyas paredes tienen área A . Este recipiente contiene N moléculas de un mismo tipo a una temperatura T . Para el cálculo vamos a considerar una de las caras, la que aparece rayada en la figura, aunque, obviamente, todas son equivalentes.



Química Física Avanzada. Cuarto curso
Departamento de Química Física
Curso 2009-2010

Consideremos las colisiones que pueden producirse en un cierto tiempo dt . Como la cara considerada es perpendicular al eje y , el hecho de que una molécula golpee o no sobre esa cara dependerá de la componente v_y de la velocidad de dicha molécula. Fijémonos primero en aquellas moléculas que presentan un determinado valor de la componente, entre v_y y v_y+dv_y . ¿Cuántas moléculas tenemos con esta velocidad?

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

¿Cuántas pueden colisionar con a pared considerada en un intervalo dt ? Pues aquellas que estén viajando hacia la pared (es decir, $v_y > 0$) y se encuentren a una distancia lo suficientemente pequeña ($d \leq v_y dt$). Es decir, hemos de considerar únicamente aquellas moléculas que se encuentran dentro de un volumen $V' = A \cdot v_y dt$ comprendido entre la pared considerada y el plano punteado de la figura anterior. De todas las posibles moléculas la fracción que se encuentra en ese volumen es justamente V'/V . Así pues, en un intervalo de tiempo dt las moléculas con componente v_y comprendida entre v_y y v_y+dv_y que colisionan con la pared considerada serán:

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

Para obtener el número total de moléculas que golpean la pared en un intervalo dt hemos de sumar las contribuciones de todos los posibles valores de la componente v_y de la velocidad. Esto se consigue integrando para todos los valores de esta componente, en este caso entre 0 y $+\infty$ (ya que las moléculas con componente negativa no golpean la pared en el dt considerado):

$$\begin{aligned} dN_P &= \int_0^{\infty} dN_{P,v_y}(v_y) = \int_0^{\infty} \frac{Av_y dt}{V} Ng(v_y)dv_y = \frac{NA dt}{V} \int_0^{\infty} v_y \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y = \\ &= \frac{NA dt}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y = \frac{NA dt}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} = \frac{NA dt}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

El número de moléculas que colisionan con una pared depende del tamaño de la pared (A) y del tiempo considerado (dt). Una magnitud más útil es la frecuencia de colisión por unidad de área (Z_P) que se calcula como:

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

La frecuencia de colisión depende pues de la densidad del gas (N/V) y de su velocidad media ($\langle v \rangle$). Cuanto mayor son estas magnitudes mayor es la frecuencia de colisión con las paredes. Teniendo en cuenta que para un gas ideal $N/V=P/kT$, la relación anterior se puede escribir también:

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

Podemos hacernos una idea del valor de esta magnitud calculando el número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área para un gas como el oxígeno molecular en condiciones estándar (298 K y 10^5 Pa). El resultado es de $2.7 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, es decir, se producen alrededor de un mol de colisiones por segundo sobre cada centímetro cuadrado!

Esta expresión de las colisiones con una pared puede utilizarse para explicar y cuantificar el fenómeno de la efusión, es decir la salida de un gas de un recipiente cuando en éste se realiza un pequeño orificio y en el exterior se mantiene el vacío. Efectivamente, si sabemos el área del orificio (A_{or}) podemos calcular cuántas moléculas escapan por unidad de tiempo sin más que suponer que toda molécula que ‘colisionase’ con el orificio escapará del recipiente. En ese caso el número de moléculas contenidas irá disminuyendo a la velocidad dada por la expresión:

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

Esta expresión de la efusión es válida siempre que el orificio practicado sea lo suficientemente pequeño como para que escapen pocas moléculas por unidad de tiempo, condición necesaria para que en el interior se mantenga la distribución de velocidades de equilibrio. Además, un orificio pequeño evita que se produzcan grandes caídas de presión que provoquen flujos macroscópicos de gas hacia el exterior. Además, las paredes del recipiente han de ser suficientemente delgadas como para obviar las posibles colisiones con los cantos del orificio, lo que podría provocar la reentrada de alguna molécula.

La efusión tiene distintas aplicaciones. Una de las más conocidas es la de su utilización para separar isótopos. Efectivamente la efusión depende inversamente de la masa elevada a $\frac{1}{2}$, con lo cual los isótopos más ligeros escaparán más rápidamente del recipiente y en el interior se producirá un enriquecimiento progresivo en el isótopo más pesado. Así puede emplearse esta técnica para separar los isótopos ^{235}U y ^{238}U , para lo cual es necesario tenerlos en forma gaseosa, cosa que puede conseguirse formando el hexafluoruro de uranio (UF_6). Encerrando el gas en un recipiente y mediante la efusión podemos conseguir que lo que va quedando en el interior se vaya enriqueciendo progresivamente en el isótopo ^{238}U . Practicado de forma sucesiva, este procedimiento puede emplearse para conseguir separar isótopos hasta la pureza deseada.

Otra aplicación interesante de la efusión es el método Knudsen para determinar presiones de vapor de líquidos. Efectivamente si introducimos en un recipiente una cierta cantidad de líquido y dejamos que se alcance el equilibrio, tendremos una cierta cantidad de gas a la presión de vapor correspondiente (P_v). Si la efusión es lo suficientemente lenta, mientras quede líquido la presión del gas se mantendrá constante, gracias a la evaporación sucesiva de moléculas provenientes del líquido. En este caso, podemos determinar esta presión de vapor a través de la pérdida de peso del material que queda en el recipiente. Efectivamente, el peso en el interior (w) disminuye al ritmo al que se escapan las moléculas de gas:

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

Si la presión, la temperatura y el tamaño del orificio permanece constante, en un intervalo finito de tiempo Δt , se producirá una pérdida de peso Δw igual a:

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

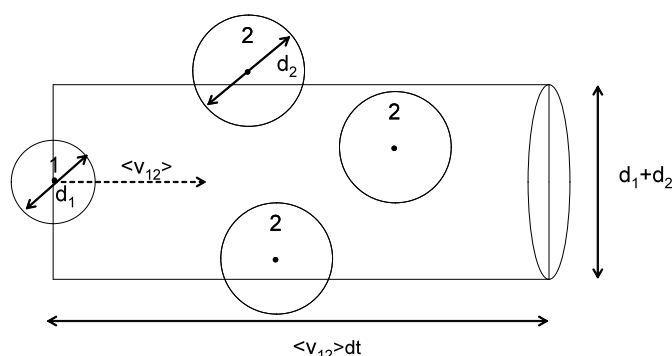
Pesando el recipiente al principio y final de la experiencia y sabiendo el tiempo transcurrido, podemos utilizar esta expresión para obtener la presión de vapor del líquido estudiado:

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

6. Colisiones Intermoleculares y Recorrido Libre Medio

Para considerar las colisiones intermoleculares vamos a tratar las moléculas del gas como esferas rígidas caracterizadas por un cierto diámetro (d). Vamos a estudiar el caso de una mezcla de dos gases ocupando un volumen V a la temperatura T formada por N_1 moléculas de tipo 1, como masa m_1 , y diámetro d_1 y N_2 moléculas de tipo 2, como masa m_2 , y diámetro d_2 . Además, vamos a simplificar el tratamiento suponiendo que todas las moléculas se mueven con módulo de la velocidad igual a la velocidad media, las de tipo 1 $\langle v_1 \rangle$ y las de tipo 2 $\langle v_2 \rangle$. Se trata de un modelo simplificado para la mezcla de dos reactivos gaseosos.

Calculemos primero las colisiones de una molécula de tipo 1 con las de tipo 2. Para ellos, en lugar de tratar el movimiento de los dos tipos de partículas consideraremos las de tipo 2 en reposo, mientras que la de tipo 1 se moverá con una velocidad igual a la velocidad relativa media $\langle v_{12} \rangle$. Esta estrategia permite describir nuestro problema tal y como aparece representado en la siguiente figura:



En un tiempo dt la partícula 1 recorrerá una distancia $\langle v_{12} \rangle dt$ y chocará con todas aquellas moléculas de tipo 2 que se encuentren a una distancia menor de la suma de los radios en cualquier momento de la trayectoria descrita por la 1. Es decir, la molécula

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

número de moléculas de tipo 2 que cumplen esta condición es:

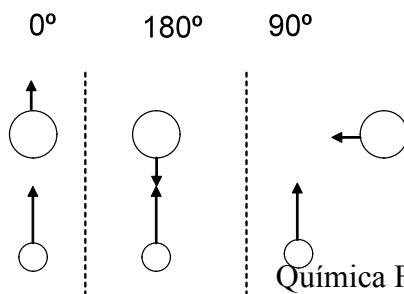
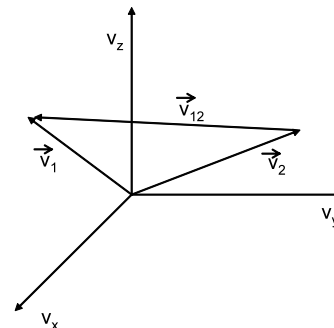
$$V_{\text{cil}} \frac{N_2}{V} = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \langle v_{12} \rangle dt \frac{N_2}{V} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle dt \frac{N_2}{V}$$

donde hemos introducido el concepto de diámetro de colisión (d_{12}) como suma de los radios de las moléculas implicadas, consideradas como esferas rígidas. En algunos contextos al área de la base del cilindro πd_{12}^2 se le denomina sección eficaz y se representa por el símbolo σ_{12} .

Con este resultado podemos ya calcular el número de colisiones que sufre una partícula de tipo 1 con las de tipo 2 por unidad de tiempo, o frecuencia de colisión z_{12} como:

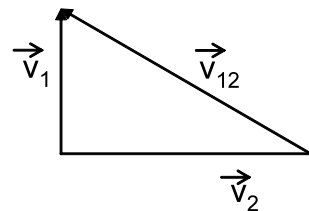
$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle \frac{N_2}{V} = \sigma_{12} \langle v_{12} \rangle \frac{N_2}{V}$$

Queda por encontrar el valor de la velocidad relativa media. Esta velocidad dependerá de dos factores, el módulo de las velocidades con que colisionan las moléculas de tipo 1 y 2 y su orientación. Respecto al módulo, hemos asumido que las moléculas se mueven todas con velocidades igual a la velocidad media. Respecto a la orientación, la colisión puede producirse con cualquier ángulo entre los vectores velocidad entre 0° y 180° . Si nuestras moléculas son esféricas no hay en principio ninguna orientación privilegiada y todas las situaciones son igualmente probables. En esas circunstancias el ángulo promedio entre los vectores velocidad en la colisión será de 90° .



Así, la colisión promedio 1-2 tiene lugar entre moléculas con velocidades con módulos $\langle v_1 \rangle$ y $\langle v_2 \rangle$ y formando un ángulo recto. En ese caso, la velocidad relativa media se puede obtener muy fácilmente:

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



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

Es decir, que la velocidad relativa media es la velocidad media de una molécula con masa igual a la masa reducida (μ). Sustituyendo esta expresión de la velocidad en la de la frecuencia de colisión, nos queda:

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

Si queremos saber la frecuencia total de colisiones de tipo 1-2, sólo tendremos que multiplicar la frecuencia de colisiones de una molécula de tipo 1 por el número de moléculas que tenemos, es decir, $N_1 z_{12}$. Esta magnitud suele tomar valores muy grandes, por lo que es más habitual expresar la frecuencia total de colisión por unidad de volumen (Z_{12}):

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

Nótese que en general, para una mezcla cualquiera $z_{12} \neq z_{21}$ pero $Z_{12} = Z_{21}$.

Si lo que queremos calcular son las colisiones de tipo 1-1, es decir, entre moléculas del mismo tipo, podemos deducir las expresiones correspondientes a partir de las anteriores.

Así, para la frecuencia de colisión de una molécula podríamos escribir:

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

donde, de acuerdo con nuestras definiciones $d_{11} = (d_1 + d_1)/2 = d_1$ y la velocidad relativa media sería:

$$\langle v_{11} \rangle^2 = \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_1 \rangle^2 = 2 \frac{8kT}{\pi m_1}$$

y sustituyendo en la expresión anterior, nos queda:

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \frac{N_1}{V}$$

El número total e colisiones de tipo 1-1 por unidad de tiempo y de volumen se puede obtener multiplicando la frecuencia z_{11} por el número de moléculas de tipo 1 y dividiendo por el volumen. Sin embargo, de esta forma contaríamos dos veces cada colisión entre moléculas del mismo tipo (la a con la b y la b con la a) por lo que es necesario dividir entre dos:

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \left(\frac{N_1}{V} \right)^2$$

Como puede observarse en esta fórmula y en la de Z_{12} , la frecuencia total e colisión por unidad de volumen depende del producto de las concentraciones de las moléculas implicadas en la colisión. Este es el origen microscópico de que en las leyes de velocidad de una etapa elemental parezcan el producto de las concentraciones de las especies reactivas.

Podemos hacernos una idea haciendo los cálculos de frecuencia de colisión de una molécula y frecuencia total por unidad de volumen para el caso del oxígeno molecular ($d=2.4 \text{ \AA}$) a 298 K y 10^5 Pa de presión, obteniéndose $z_{11}=2.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ y $Z_{11}=3.4 \cdot 10^{34} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Es decir, cada molécula en condiciones estándar, sufre del orden de mil millones de colisiones por segundo, mientras que en cada centímetro cúbico de gas podríamos contar del orden de diez mil moles de colisiones por segundo.

Hay que tener en cuenta, a la hora de emplear estas expresiones algunas de las limitaciones más notables. Ya hemos mencionado que hemos tomado nuestras moléculas como esferas rígidas, las cuales no presentan interacciones específicas entre ellas. La presencia de interacciones podría favorecer las interacciones en determinadas orientaciones. Además hemos tratado a todas las moléculas como si tuvieran la misma velocidad (igual a la velocidad media). Por último, hemos considerado sólo colisiones binarias, lo cual puede ser una buena aproximación en gases diluidos, pero hay que

recordar que tanto en líquidos como en gases concentrados las colisiones ternarias pueden cobrar importancia.

Un concepto relacionado con la frecuencia de colisión y que resulta muy útil a la hora de entender el comportamiento de los gases es el de recorrido libre medio: la distancia que en término medio recorre una molécula entre dos colisiones sucesivas. Esta magnitud, normalmente designada mediante la letra λ , se puede calcular como el cociente entre el espacio recorrido en un intervalo de tiempo y el número de colisiones que ha efectuado o, lo que es lo mismo, el cociente entre la velocidad (espacio por unidad de tiempo) y la frecuencia de colisión (colisiones por unidad de tiempo). Así, para un gas puro:

$$\lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_{11}} = \frac{\left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}\pi d_1^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2} \frac{N_1}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \frac{V}{N_1} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \frac{kT}{P}$$

expresión en la que hemos tenido en cuenta que para un gas ideal $N/V=P/kT$.

Para nuestro ejemplo, el oxígeno molecular a 298 K y 10^5 Pa, el recorrido libre medio resulta ser $\lambda = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1600 \text{ \AA}$, un valor mucho mayor que el tamaño molecular, pero mucho más pequeño que el tamaño del recipiente que puede encerrar a una muestra macroscópica del gas. Este valor indica que antes de poder recorrer la distancia entre dos paredes del recipiente (del orden de varios centímetros) nuestra molécula efectuará un gran número de colisiones con otras moléculas, Es decir, las colisiones intermoleculares (en estas condiciones) son mucho más frecuentes que las colisiones con las paredes del recipiente. Por otra parte, si tenemos el gas en condiciones de alto vacío ($P \approx 10^{-9} \text{ atm}$) el recorrido libre medio resulta ser del orden de $\lambda=160 \text{ m}$. Es decir, en condiciones de alto vacío la molécula recorre del orden de 160 metros entre una colisión con otra molécula y la siguiente. Dicho de otra manera, colisionará con mas frecuencia con las paredes que con el resto de moléculas.

Si nuestro gas resulta ser una mezcla de dos tipos de moléculas tendremos un recorrido libre medio distinto para cada una de ellas:

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

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

7. Bibliografía

- I. Tuñón & 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