Capítulo 10

Teoría cinética de gases

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

10.4 Solución: [*Véase* la Figura 10.2].

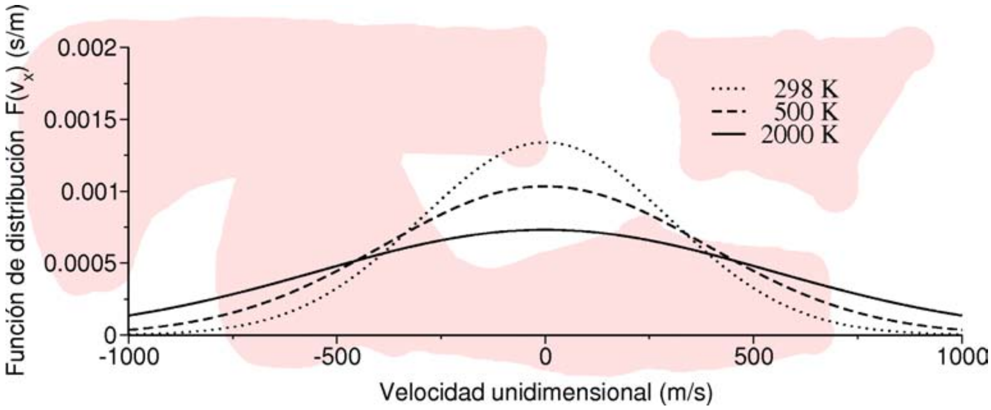

Figura 10.2 Distribución de velocidades unidimensionales.

10.5 Solución: Construimos un fichero en una hoja de cálculo en el que la primera columna es la velocidad comprendida entre -1000 y 1000 m/s y la segunda columna contiene la definición de la distribución unidimensional de velocidades, que en el caso del Ar viene dada por: *=POTENCIA((39.9*POTENCIA(10;(-3))/(2*3.141592*8.3145*298));(1/2))*EXP((-39.9*POTENCIA(10;(-3))*POTENCIA(A201;2))/(2*8.3145*298))*. La representación gráfica de los datos obtenidos se recoge en la Figura 10.3. Según observamos, la distribución se estrecha al aumentar la masa molecular del gas.

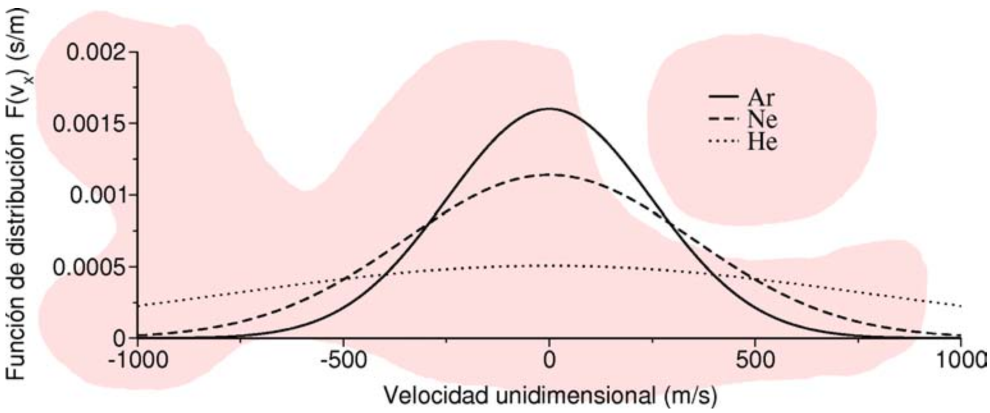

Figura 10.3 Distribución de velocidades unidimensionales para algunos gases nobles.

10.6 Solución: Definiendo la velocidad cuadrática media unidimensional mediante

$$\overline{v_i^2} = \frac{\int_0^\infty v_i^2 dN_{v_i}}{N} \qquad i \in [x, y, z]$$

siendo N el numero total de partículas y N_{v_i} el número de partículas con velocidad v_i, según el eje i, la energía media de traslación de una partícula de masa m responde a

$$\begin{aligned}
E_i &= \frac{1}{2}m\overline{v_i^2} = \frac{m}{2N}\int_{-\infty}^{\infty} v_i^2 dN_{v_i} \\
&= \frac{1}{2}\frac{m}{N}\int_{-\infty}^{\infty} v_i^2 N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}dv_i = \frac{1}{2}m\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} v_i^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}dv_i \\
&= \frac{1}{2}m\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} 2\int_0^{\infty} v_i^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}dv_i = m\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} v_i^2 e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}dv_i \\
&= m\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\frac{1}{2^2}\sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2kT}\right)^3}} = \frac{1}{2}kT
\end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la ley de distribución de velocidades de Maxwell en una dimensión. Disponemos de una expresión idéntica para cada una de las tres coordenadas cartesianas.

10.7 Solución: La distribución de Boltzmann en una dimensión es

$$f(v_i)dv_i = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{-mv_i^2/2RT}dv_i \qquad \text{con } i \in [x,y,z]$$

por tanto, en dos dimensiones vendrá dada por la expresión

$$f(c)dc = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right) e^{-\frac{M}{2RT}(v_x^2+v_y^2)}dv_x dv_y$$

con $c^2 = (v_x^2 + v_y^2)$. Obtenemos el elemento de volumen $dv_x dv_y$ transformando las coordenadas cartesianas a polares (*véase* la Figura 10.4), con lo que tenemos

$$\text{Área} = \int_0^{2\pi} c\ dc\ d\phi = 2\pi c\ dc$$

y a partir de aquí

$$f(c)dc = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right) e^{-\frac{M}{2RT}c^2} 2\pi c dc = \frac{M}{RT} e^{-\frac{M}{2RT}c^2} c dc$$

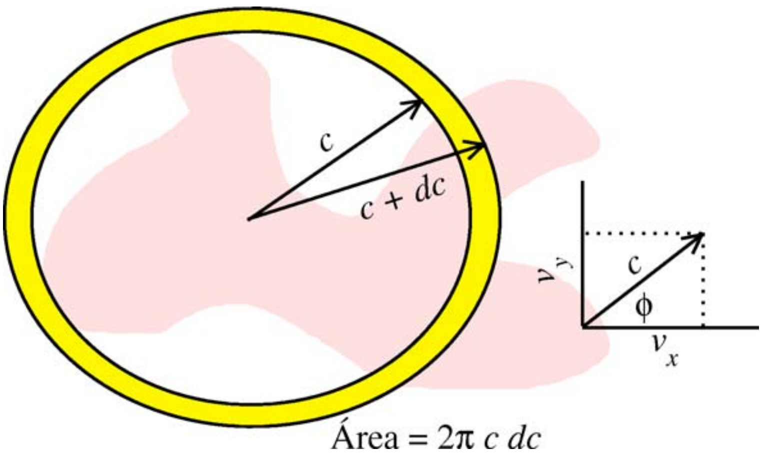

Figura 10.4 Elemento de superficie diferencial.

10.8 Solución: Si designamos la velocidad media mediante c, la ley de distribución de velocidades en dos dimensiones expresa la fracción de moléculas cuya velocidad está comprendida entre c y $c+dc$

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{M}{RT} e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c\, dc$$

con lo que

$$c_{\text{media}} = \frac{\int_0^\infty c\, dN_c}{N} = \frac{M}{RT} \int_0^\infty e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^2\, dc$$

La integral a resolver es del tipo

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

por tanto

$$\int_0^\infty e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^2 dc = \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{M}{2RT}\right)^3}} = \sqrt{\frac{\pi R^3 T^3}{2M^3}}$$

y la velocidad media es

$$c_{\text{media}} = \overline{c} = \frac{M}{RT} \sqrt{\frac{\pi R^3 T^3}{2M^3}} = \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}$$

Para la velocidad cuadrática media tenemos

$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^\infty c^2 dN_c}{N} = \frac{\int_0^\infty c^2 N_c \frac{M}{RT} e^{-\frac{Mc^2}{2RT}}\, c\, dc}{N} = \frac{M}{RT} \int_0^\infty e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^3\, dc$$

La integral a resolver es del tipo

$$\int_{-\infty}^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

con lo que

$$\int_0^\infty e^{-\frac{Mc^2}{2RT}} c^3\, dc = \frac{1}{2\left(\frac{M}{2RT}\right)^2} = \frac{2^2 R^2 T^2}{2M^2} = \frac{2R^2 T^2}{M^2}$$

de donde, finalmente

$$\overline{c^2} = \frac{M}{RT} \frac{2R^2 T^2}{M^2} = \frac{2RT}{M}$$

10.9 Solución: La interpretación geométrica del espacio de las velocidades se puede concretar en una esfera centrada en el origen de coordenadas, reemplazando las coordenadas cartesianas del espacio por las componentes cartesianas de la velocidad. Entonces el elemento diferencial de volumen vendrá dado por la superficie esférica de radio v (módulo de la velocidad) y de espesor dv, es decir, $4\pi v^2 dv$.

10.10 Solución: Siendo las tres coordenadas cartesianas independientes, la función de distribución de la rapidez vendrá dada por el producto de las funciones de distribución unidimensionales.

$$f(v)\, dv = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

con lo que obtenemos

$$f(v)\, dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

Introduciendo el elemento de volumen diferencial en el espacio de las velocidades

$$f(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

o alternativamente, como $R = N_a\, k$ y $M = N_a\, m$, tenemos

$$f(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

10.11 Solución: En la Figura 10.5 se incluyen las funciones de distribución de la rapidez para las temperaturas 298 K (puntos), 500 K (trazos) y 1000 K (línea continua), obtenidas a partir de una hoja de cálculo que en la primera columna incluye la rapidez y en la segunda columna *=4*3.14159*POTENCIA((20.18*POTENCIA(10;(-3))/(2*3.141592*8.3145*298));(3/2))*POTENCIA(A200;2) *EXP((-20.18*POTENCIA(10;(-3))*POTENCIA(A200;2))/(2*8.3145*298))*, para la temperatura $T = 298$ K.

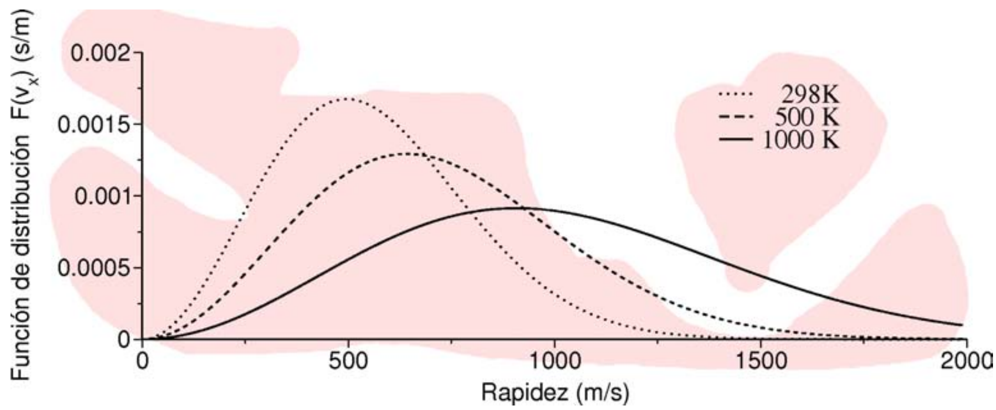

Figura 10.5 Función de distribución de rapidez para el Ne a diferentes temperaturas.

10.12 Solución: Si la velocidad de giro es ω, el desplazamiento entre los orificios de los dos discos viene dado por $\theta = \omega t$, siendo t el tiempo que transcurre desde que la molécula alcanza el primer disco hasta que alcanza el segundo disco, es decir, el tiempo que tarda en recorrer la distancia $d = vt$, luego $t = \frac{d}{v}$ y por tanto $v = \omega \frac{d}{\theta}$.

10.13

Solución: La función de distribución de velocidades es

$$f(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{(-Mv^2/2RT)} dv$$

La condición de máximo es

$$\left(\frac{df(v)}{dv}\right)_{v=v_{\rm mp}} = 0 \Longrightarrow v_{\rm mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Los valores para He y Ar son

$$v_{\rm mp,He} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ {\rm K}}{0.004\ {\rm kg\,mol^{-1}}}} = 1113\ {\rm m\,s^{-1}}$$

$$v_{\rm mp,Ar} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ {\rm J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ {\rm K}}{0.0399\ {\rm kg\,mol^{-1}}}} = 352.40\ {\rm m\,s^{-1}}$$

10.14 Solución: En orden decreciente los valores son:

$$v_{\mathrm{mp,H_2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{0.002\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}} = 1574\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$v_{\mathrm{mp,Ne}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{0.020\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}} = 497.7\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$v_{\text{Jumbo a velocidad de crucero}} = \frac{900000\ \mathrm{m}}{3600\ \mathrm{s}} = 250\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$v_{\text{coche de fórmula 1}} = \frac{340000\ \mathrm{m}}{3600\ \mathrm{s}} = 94.4\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

10.15 Solución: La velocidad media es mayor que la velocidad más probable:

$$v_{\mathrm{med,Ar}} = \langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8,314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{\pi\, 0.0399}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 397.6\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

$$v_{\mathrm{mp,Ar}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{0.0399\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}} = 352.40\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

10.16 Solución: Velocidad raíz cuadrática media

$$v_{\mathrm{rms,Kr}} = \sqrt{v^2} = \left(\int_0^\infty v^2\, F(v) dv\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{0.0838}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 297.8\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

velocidad más probable

$$v_{\mathrm{mp,Kr}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{0.0838\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}} = 243.17\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

velocidad media

$$v_{\mathrm{med,Kr}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{\pi\, 0.0838}\right)^{\frac{1}{2}} = 274.39\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

El orden decreciente es: velocidad raíz cuadrática media, velocidad media y velocidad más probable. Porcentualmente hay una diferencia de 22.46 %.

10.17 Solución: velocidad media: $\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} > 340\ \mathrm{m\,s^{-1}}; T > 340^2\ \mathrm{m^2\,s^{-2}} \left(\frac{\pi\, 0.0399\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}}{8 \cdot 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}}\right) = 217.8\ \mathrm{K}$

10.18 Solución: La fracción de moléculas con una velocidad igual o menor que v se calcula mediante

$$\frac{\Delta N_0^v}{N} = \int_0^v \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^v v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Si efectuamos el cambio de variable $x = \frac{v}{v_{\mathrm{mp}}}$, siendo v_{mp} la velocidad más probable

$$x = \frac{v}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

con lo que

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

y la fracción de moléculas con rapidez igual o inferior a v viene dada por

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N_0^v}{N} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^v \frac{2kT}{m}x^2 e^{-x^2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^x x^2 e^{-x^2} dx \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \underbrace{x}_{u}\underbrace{e^{-x^2}(-2xdx)}_{dv}\end{aligned}$$

donde hemos indicado las partes para efectuar la integral

$$\begin{aligned} u &= x & v &= e^{-x^2} \\ du &= dx & dv &= -2xe^{-x^2}\,dx\end{aligned}$$

con lo que finalmente tenemos

$$\frac{\Delta N_0^v}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[xe^{-x^2} - \int_0^x e^{-x^2}dx\right] = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2} + \phi_e(x)$$

10.19 Solución: La fracción de moléculas con velocidades superiores a 340 m s^{-1} es

$$\frac{\Delta N_v^\infty}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2} - \phi_e(x)$$

donde $x = v/v_{\mathrm{mp}}$. La velocidad más probable para O_2 a T= 298.15 K es

$$v_{\mathrm{mp}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2\cdot 8.3145\,\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\cdot 298.15\mathrm{K}}{31.9898\cdot 10^{-3}\,\mathrm{g\ mol^{-1}}}} = 393.61\,\mathrm{m\ s^{-1}}$$

De acuerdo con esto

$$x = \frac{340}{393.61} = 0.8638$$

La función de error tiene la expresión

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx$$

y para calcularla desarrollamos en serie de potencias el integrando, con lo que obtenemos

$$e^{-x^2} = 1 - \frac{x^2}{1!} + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \cdots$$

con lo que obtenemos

$$\begin{aligned}\phi(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \left[1 - \frac{x^2}{1!} + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \cdots\right] dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[x - \frac{x^3}{1!\cdot 3} + \frac{x^5}{2!\cdot 5} - \frac{x^7}{3!\cdot 7} + \cdots\right]\end{aligned}$$

Usando una hoja de cálculo y situando en la columna A1 los valores del argumento y calculando en la columna C los valores de la función de error, incluyendo hasta la potencia 27 de la expresión integrada,

$$C1 = 2/(RAIZ(3,141592)) * (A1 - POTENCIA(A1;3)/3 + POTENCIA(A1;5)/(2*5)$$
$$- POTENCIA(A1;7)/(3*2*7) + POTENCIA(A1;9)/(4*3*2*9)$$
$$- POTENCIA(A1;11)/(5*4*3*2*11)$$
$$+ POTENCIA(A1;13)/(6*5*4*3*2*13)$$
$$- POTENCIA(A1;15)/(7*6*5*4*3*2*15)$$
$$+ POTENCIA(A1;17)/(8*7*6*5*4*3*2*17)$$
$$- POTENCIA(A1;19)/(9*8*7*6*5*4*3*2*19)$$
$$+ POTENCIA(A1;21)/(10*9*8*7*6*5*4*3*2*21)$$
$$- POTENCIA(A1;23)/(11*10*9*8*7*6*5*4*3*2*23)$$
$$+ POTENCIA(A1;25)/(12*11*10*9*8*7*6*5*4*3*2*25)$$
$$- POTENCIA(A1;27)/(13*12*11*10*9*8*7*6*5*4*3*2*27))$$

obtenemos el valor

$$\phi(0.8638) = 0.7781$$

La fracción de moléculas con velocidades superiores a 340 m s^{-1} es entonces

$$\frac{\Delta N_v^\infty}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} - \phi_e(x) = 1 + \frac{2}{1.7724} \cdot 0.8080 \cdot e^{-0.8080^2} - 0.7781$$
$$= 1 + 0.4746 - 0.7781 = 0.6965$$

el 69.65 % a 298.15 K.

10.20 Solución: Velocidad de colisiones

$$\frac{dn}{dt} = \tilde{n} A \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x = \tilde{n} A \frac{1}{4} v_{\text{med}}$$

donde n es el número de partículas, $\tilde{n}$ es la densidad de partículas, A es el área sobre la que inciden las partículas y la integral corresponde a la definición de velocidad unidimensional media. El número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área se denomina flujo colisional

$$Z = \frac{\frac{dn}{dt}}{A} = \frac{1}{4} \tilde{n}\, v_{\text{med}}$$
$$\tilde{n} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

luego

$$Z = \frac{1}{4} \tilde{n}\, v_{\text{med}} = \frac{1}{4} \frac{P}{RT} v_{\text{med}} = \frac{P N_A}{(2\pi M R T)^{\frac{1}{2}}} = \frac{(1.01325\ 10^5 \text{ Pa})(6.023\ 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{\left(2\pi\, 0.004 \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\, 298 \text{ K}^{-1}\right)^{\frac{1}{2}}}$$
$$= 7.73\ 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Número de colisiones sobre la sección transversal de 10 cm de radio por segundo

$$\frac{dn}{dt} = Z \cdot A = 7.73\ 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \pi \cdot (10 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2$$
$$= 2.43\ 10^{26} \text{ s}^{-1}$$

10.21 Solución: El cambio de presión en función de la velocidad de variación del número de partículas es

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{nRT}{V}\right) = \frac{RT}{V}\frac{dn}{dt} = \frac{RT}{V}(-ZA) = \frac{RT}{V}\frac{-PA}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

$$P = P_0 e^{-\left\{\frac{At}{V}\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}}$$

luego

$$t = \frac{V}{A}\left(\frac{2\pi M}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \ln\frac{P_0}{P}$$

$$= \frac{0.047\text{m}^3}{10^{-4}\text{m}^2}\left(\frac{2\pi\, 0.028 \text{ kg mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\cdot 298.15 \text{ K}}\right)^{\frac{1}{2}} \ln\frac{2\cdot 1.01325\; 10^5 \text{ Pa}}{10^{-6} \text{ Pa}}$$

$$= 103.37 \text{ s} = 1.72 \text{ min.}$$

10.22 Solución: La frecuencia de colisiones es

$$z_{O_2-O_2} = \frac{P_{O_2}N_A}{RT}A\sqrt{2}\left(\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1.01325\; 10^5 \text{ Pa}\cdot 6.023\; 10^{23}\text{ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\; 298 \text{ K}}\, 0.40\; 10^{-18}\text{ m}^{-2}\sqrt{2}$$

$$\cdot\left(\frac{8\cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}}{\pi\, 0.032 \text{ kg mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.843\; 10^{12}$$

luego

$$t_{\text{entre colisiones}} = \frac{1}{z_{11}} = \frac{1}{1.843\; 10^{12}} = 0.542\; 10^{-12}\text{ s} = 0.542 \text{ ps}$$

10.23 Solución: El recorrido libre medio es

$$\lambda = \frac{v_{\text{med}}}{Z_{O_2-O_2}} = \left(\frac{RT}{P_{O_2}N_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}A}$$

$$= \left(\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}}{1.01325\; 10^5 \text{ Pa}\cdot 6.023\; 10^{23}\text{ mol}^{-1}}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\cdot 0.4\; 10^{-18}\text{ m}^2}$$

$$= 7.17\; 10^{-9}\text{ m} = 7.17 \text{ nm}$$

10.24 Solución: El trabajo requerido para que un cuerpo de masa m_1 escape de un planeta de radio R y masa m_{planeta}, viene dado por

$$W = \int_R^{\infty} F dR = \int_R^{\infty} G\frac{m_1 m_{\text{planeta}}}{R^2}dR = G\frac{m_1 m_{\text{planeta}}}{R}$$

donde G es la constante de gravitación universal. Para poder escapar una molécula del planeta, su energía cinética debe igualar a ese trabajo, es decir,

$$G\frac{m_1 m_{\text{planeta}}}{R} = \frac{1}{2}m_1 v_{\text{escape}}^2$$

de donde deducimos

$$v_{\text{escape}} = \sqrt{\frac{2Gm_{\text{planeta}}}{R}}$$

Por otro lado, el peso de la molécula está relacionado con las masas del planeta y la constante de gravitación universal, puesto que la fuerza atractiva entre las masas del planeta y del cuerpo es equivalente al peso

$$m_1 g_{\text{planeta}} = G\frac{m_1 m_{\text{planeta}}}{R^2}$$

con lo que

$$G = g_{\text{planeta}}\frac{R^2}{m_{\text{planeta}}}$$

y sustituyendo en la velocidad de escape, tenemos

$$v_{\text{escape}} = \sqrt{2g_{\text{planeta}}R}$$

10.25 Solución: Para la velocidad de escape en cada uno de los planetas tenemos

$$v_{\text{Tierra}}^{\text{escape}} = \sqrt{2g_{\text{Tierra}}R} = \sqrt{2\cdot 9.81\,\text{m s}^{-2}\cdot 6.37\;10^6\,\text{m}} = 11179.42\,\text{m s}^{-1}$$
$$v_{\text{Marte}}^{\text{escape}} = \sqrt{2g_{\text{Marte}}R} = \sqrt{2\cdot 3.76\,\text{m s}^{-2}\cdot 3.38\;10^6\,\text{m}} = 5041.58\,\text{m s}^{-1}$$

Si igualamos la velocidad de las moléculas de gas a la velocidad media, podemos obtener la temperatura necesaria para alcanzarla. Así,

$$v_{\text{media}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{2g_iR}$$

de donde deducimos

$$T = \frac{v_{\text{escape}}^2\cdot\pi\cdot M}{8\cdot R}$$

Por tanto,

$$T_{\text{Tierra}} = \frac{11179.42^2\,\text{m}^2\ \text{s}^{-2}\cdot\pi\cdot 32\cdot 10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}}{8\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 188891.39\,\text{K}$$
$$T_{\text{Marte}} = \frac{5041.58^2\,\text{m}^2\ \text{s}^{-2}\cdot\pi\cdot 32\cdot 10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}}{8\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 38417.22\,\text{K}$$

10.26 Solución: En primer lugar determinamos la velocidad de escape de la atmósfera de la Tierra

$$v_{\text{Tierra}}^{\text{escape}} = \sqrt{2g_{\text{Tierra}}R} = \sqrt{2\cdot 9.81\,\text{m s}^{-2}\cdot 6.37\;10^6\,\text{m}} = 11179.42\,\text{m s}^{-1}$$

Vamos a determinar la proporción de moléculas de O_2 que tienen una velocidad mayor que la de escape a 298.15 K. Para ello hacemos uso de la relación

$$\frac{\Delta N_v^\infty}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2} - \phi_e(x)$$

donde

$$x = \frac{v}{v_{\text{mp}}} = \frac{v}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} = \frac{11179.42\,\text{m s}^{-1}}{\sqrt{\frac{2\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}\cdot 298.15\,K}{31.9898\;10^{-3}\,\text{g mol}^{-1}}}} = 28.3971$$

Para este valor del argumento la función de error, $\phi(28.3971)\approx 1$, de forma que tenemos

$$\frac{\Delta N_v^\infty}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}28.3971\cdot e^{-28.3971^2} - 1 \approx 0$$

No hay posibilidad de escape para las moléculas de oxígeno.

Repetimos el cálculo para las moléculas de hidrógeno, obteniendo

$$x = \frac{v}{v_{\mathrm{mp}}} = \frac{v}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} = \frac{11179.42\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{\sqrt{\frac{2\cdot 8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K}\cdot 298.15\,K}{2.0158\,10^{-3}\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}}} = 7.1284$$

Para este valor del argumento la función de error, $\phi(7.1284)$ se puede aproximar a la unidad, de forma que tenemos

$$\frac{\Delta N_v^\infty}{N} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} 7.1284 \cdot e^{-7.1284^2} - 1 = 6.87\,10^{-22} \approx 0$$

Las moléculas de hidrógeno tampoco pueden escapar de la atmósfera de la Tierra en condiciones normales.

10.27 Solución: La función densidad de probabilidad

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

para la molécula de O_2 en función de la temperatura responde a

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{32\,10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}{2\pi 8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\cdot T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-32\,10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}\cdot v^2/(2\cdot 8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}\cdot T)}$$
$$= 1.9050\,10^{-4} v^2 T^{-3/2} e^{-1.9243\,10^{-3} v^2/T}$$

Haciendo uso de una hoja de cálculo generamos la tabla de valores para las distintas velocidades y las diferentes temperaturas y las representamos gráficamente en la Figura 10.6.

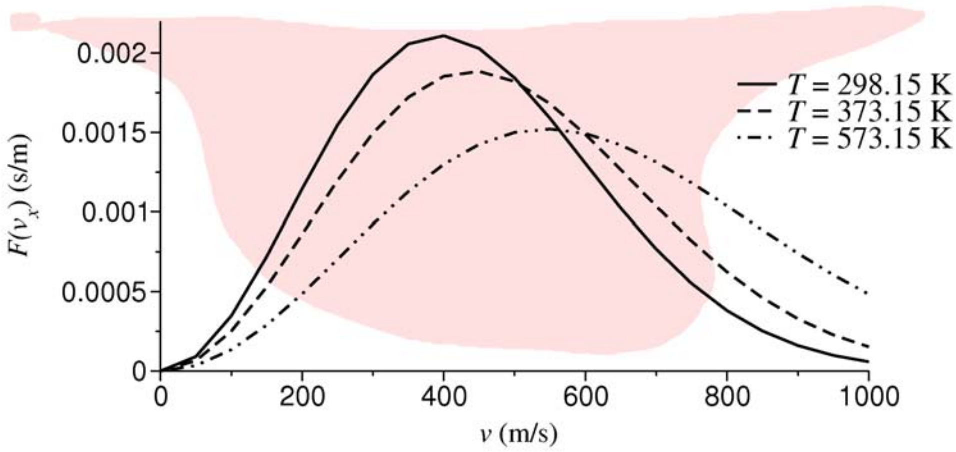

Figura 10.6 Densidad de probabilidad frente a la velocidad.

10.28 Solución: A partir de la densidad de probabilidad

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

tenemos

$$\frac{f(2v)}{f(v)} = \frac{4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}(2v)^2 e^{-M(2v)^2/2RT}}{4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT}} = 4e^{-3v^2M/2RT} = 4e^{-3\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)M/2RT}$$
$$= 4\cdot e^{-\frac{12}{\pi}} = 8.7735\ 10^{-2}$$

donde $v = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$ es la velocidad media. Se puede observar que esta relación es independiente de la temperatura y de la molécula.

10.29 Solución: Haciendo uso de la velocidad media, tenemos para $T = 25°\text{C}$

$$v_{\text{media}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\cdot 298.15\,\text{K}}{3.14159\cdot 32\,10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 444.15\,\text{m s}^{-1}$$

y para $T = 1000°\text{C}$, tenemos

$$v_{\text{media}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\cdot 1273.15\,\text{K}}{3.14159\cdot 32\,10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 917.81\,\text{m s}^{-1}$$

10.30 Solución: La velocidad media de las moléculas de oxígeno a 500°C es

$$v_{\text{media}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\cdot 8.3145\,\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\cdot 773.15\,\text{K}}{3.14159\cdot 32\,10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 715.23\,\text{m s}^{-1}$$

La velocidad relativa entre dos moléculas de oxígeno depende de las trayectorias de ambas. Así, si la dirección y el sentido son los mimos, la velocidad relativa será nula. Si la dirección es la misma y los sentidos opuestos, entonces la velocidad relativa es

$$v_{\text{relativa}} = 2 * v_{\text{media}} = 2 * 715.23\,\text{m s}^{-1} = 1440.46\,\text{m s}^{-1}$$

Si las trayectorias forman un ángulo θ, tenemos a partir de la Figura 10.7,

$$\begin{aligned}(v_{\text{O}_2}(\text{relativa}))^2 &= \left(v_{\text{O}_2}(2) - v_{\text{O}_2}(1)\cdot\cos\theta)\right)^2\right)^2 + (v_{\text{O}_2}(1)\cdot\text{sen}\,\theta))^2 \\ &= (v_{\text{O}_2}(2))^2 + (v_{\text{O}_2}(1))^2\cdot\cos^2\theta - 2v_{\text{O}_2}(2)\cdot v_{\text{O}_2}(1)\cdot\cos\theta + (v_{\text{O}_2}(1))^2\cdot\text{sen}^2\,\theta \\ &= (v_{\text{O}_2}(2))^2 + (v_{\text{O}_2}(1))^2 - 2v_{\text{O}_2}(2)\cdot v_{\text{O}_2}(1)\cdot\cos\theta\end{aligned}$$

Como las velocidades medias de las dos moléculas de oxígeno son iguales, tenemos

$$v_{\text{O}_2}(\text{relativa}) = \left(2v^2_{\text{media}}(1-\cos\theta)\right)^{1/2} = 2^{1/2}v_{\text{media}}(1-\cos\theta)^{1/2}$$

Si las trayectorias son perpendiculares, $\theta = 90°$, entonces

$$v_{\text{O}_2}(\text{relativa}) = 2^{1/2}v_{\text{media}} = 2^{1/2}\cdot 715.23\,\text{m s}^{-1} = 1011.48\,\text{m s}^{-1}$$

Si $\theta = 45°$, entonces,

$$\begin{aligned}v_{\text{O}_2}(\text{relativa}) &= 2^{1/2}v_{\text{media}}(1-\cos\theta)^{1/2} = 2^{1/2}\cdot 715.23\,\text{m s}^{-1}\cdot 0.5412 \\ &= 547.41\,\text{m s}^{-1}\end{aligned}$$

10.31 Solución: La fracción de moléculas de O_2 cuyas velocidades están comprendidas entre $425\,\text{m s}^{-1}$ y $475\,\text{m s}^{-1}$ es

$$\frac{\Delta N_{425}^{475}}{N} = \frac{\Delta N_{475}}{N} - \frac{\Delta N_{425}}{N}$$

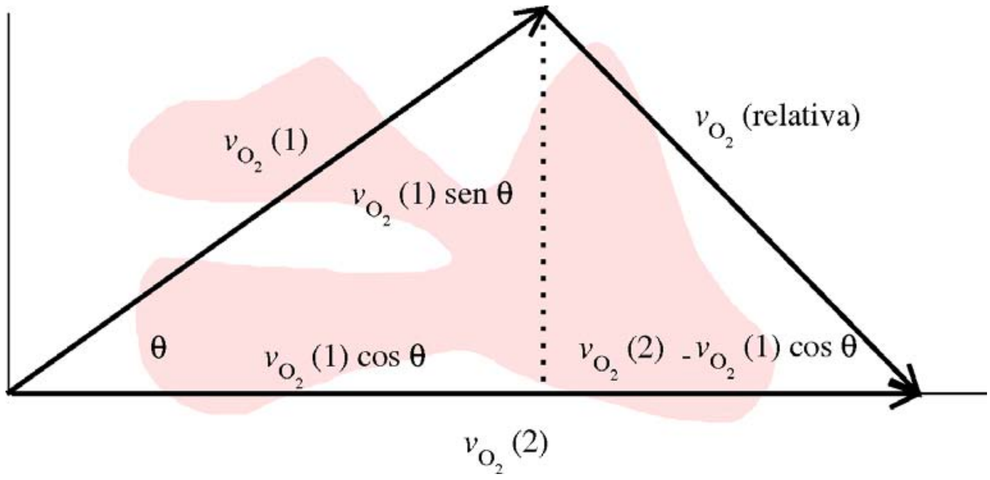

Figura 10.7 Movimiento relativo de dos moléculas de oxígeno.

y en este caso

$$x_{475} = \frac{475}{\left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}} = \frac{475}{\left(\frac{2\cdot 8.3145\,\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\cdot 298.15\,\mathrm{K}}{15.99994\,10^{-3}\mathrm{kg\ mol^{-1}}}\right)^{1/2}} = 0.853$$

$$x_{425} = \frac{425}{\left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}} = \frac{425}{\left(\frac{2\cdot 8.3145\,\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}\cdot 298.15\,\mathrm{K}}{15.99994\,10^{-3}\mathrm{kg\ mol^{-1}}}\right)^{1/2}} = 0.7634$$

Haciendo uso de la función de error determinamos

$$\phi(0.853) = 0.7723$$
$$\phi(0.7634) = 0.7197$$

con lo que tenemos

$$\frac{\Delta N_0^{475}}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}0.853e^{-0.853^2} + \phi_e(0.853) = -0.4649 + 0.7723 = 0.3073$$
$$\frac{\Delta N_0^{425}}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}0.7634e^{-0.7634^2} + \phi_e(0.7634) = -0.5020 + 0.7197 = 0.2177$$

Así la fracción de moléculas de O_2 cuyas velocidades están comprendidas entre 425 $\mathrm{m\ s^{-1}}$ y 475 $\mathrm{m\ s^{-1}}$ es

$$\frac{\Delta N_{425}^{475}}{N} = \frac{\Delta N_{475}}{N} - \frac{\Delta N_{425}}{N} = 0.3073 - 0.2177 = 0.0896$$

Por tanto, la fracción de moléculas es 8.96 %. Si empleamos la alternativa

$$\frac{\Delta N_{425}^{475}}{N} \approx f(v)dv \approx f(v)\Delta v = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT}\cdot\Delta v$$

tomando como velocidad la media del intervalo, 450 $\mathrm{m\ s^{-1}}$ obtenemos una fracción de moléculas de 6.88 %.

El error cometido con respecto a la cifra de 8.96 % es atribuible a que el intervalo 50 $\mathrm{m\ s^{-1}}$ no se puede considerar infinitesimal.

10.32 Solución: La desviación estándar viene dada por

$$\begin{aligned}\sigma &= \left(\langle v^2\rangle - \langle v\rangle^2\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} - \frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{RT}{M}\left[3-\frac{8}{\pi}\right]\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\;K^{-1}}\cdot 298.15\,\mathrm{K}}{15.99994\,10^{-3}\mathrm{kg\;mol}}\left[3-\frac{8}{\pi}\right]\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 265.08\,\mathrm{m\,s^{-1}}\end{aligned}$$

10.33 Solución: La energía de traslación media viene dada por

$$\overline{E} = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$$

La ley de distribución de velocidades tridimensional es

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

Por tanto,

$$\begin{aligned}\overline{E} &= \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2\cdot 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2dv \\ &= \frac{1}{2}m\cdot 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4\cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv\end{aligned}$$

Resolvemos la integral

$$\begin{aligned}\int_0^\infty v^4\cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv &= \frac{1\cdot 3}{2^3}\left(\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^5}\right)^{1/2} \\ &= \frac{3}{8}\pi^{1/2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}\end{aligned}$$

de donde, finalmente

$$\overline{E} = \frac{1}{2}m\cdot 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\cdot\frac{3}{8}\pi^{1/2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} = \frac{3}{2}kT$$

10.34 Solución: Como la energía de traslación es la energía cinética para un gas ideal

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

de donde deducimos la relación entre la velocidad y la energía

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

y

$$dv = \frac{dE}{\sqrt{2mE}}$$

y sustituyendo v y dv en la ley de distribución de velocidades, tenemos

$$f(E)dE = \frac{dN(E)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}E^{1/2}e^{-E/kT}dE$$

donde $dN(E)$ es el número de moléculas con energía comprendida entre E y $E+dE$.

10.35 Solución: Como la expresión

$$\frac{dN(E)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}E^{1/2}e^{-E/kT}dE$$

expresa la fracción de moléculas cuya energía se encuentra comprendida entre E y $E + dE$, para obtener la fracción de moléculas con energía cinética inferior a E, integramos la expresión entre 0 y E,

$$\frac{dN(E)}{N} = \int_0^E \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}E^{1/2}e^{-E/kT}dE$$

si definimos $x = \sqrt{\frac{E}{kT}}$, tenemos

$$\frac{dE}{kT} = 2xdx$$

que sustituyendo en la expresión para la fracción de moléculas, conduce a

$$\frac{\Delta N(E)}{N} = \int_0^x \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}2xdx = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x xe^{-x^2}2xdx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \underbrace{x}_{u}\underbrace{e^{-x^2}(-2xdx)}_{dv}$$

donde hemos indicado las partes de la integración que proporciona el resultado

$$\frac{\Delta N(E)}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(xe^{-x^2} - \int_0^x e^{-x^2}dx\right) = \phi_e(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}$$

10.36 Solución: Como la fracción de moléculas con energía inferior a E viene dada por

$$\frac{\Delta N(E)}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(xe^{-x^2} - \int_0^x e^{-x^2}dx\right) = \phi_e(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}$$

la fracción de moléculas con energía superior a E es

$$\frac{\Delta N_E^{\infty}}{N} = 1 - \frac{\Delta N(E)}{N} = 1 - \phi_e(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}$$

de forma que tenemos

$$x = \sqrt{\frac{E(\text{en J por molécula})}{kT}} = \sqrt{\frac{E(\text{en J por mol})}{RT}}$$
$$= \sqrt{\frac{5\,10^3\,\text{J}}{8.3145\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\cdot 298.15\,\text{K}}} = 1.4202$$

La función de error tiene por valor

$$\phi_e(1.4202) = 0.9554$$

con lo que la fracción de moléculas con energía cinética de traslación superior a 5 kJ es

$$\frac{\Delta N_E^{\infty}}{N} = 1 - 0.9554 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}1.4202e^{-1.4202^2} = 0.2578$$

por tanto el 25.78 % de las moléculas, tanto de O_2 como de N_2, tienen una energía superior a 5 kJ a temperatura ambiente, puesto que la fracción de moléculas que cumplen la condición es independiente de las características de la molécula y solamente depende de la temperatura y no del peso molecular.

10.37 Solución: El número de colisiones por unidad de superficie y de tiempo está descrito por

$$Z_p = \frac{1}{4}n\overline{v}$$

siendo n el número de moléculas por unidad de volumen. El área de la superficie la obtenemos a partir del volumen conocido de 1 litro

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \Rightarrow \qquad r = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3}{4\pi}\right)^{1/3} = 6.20\,10^{-2}\,\mathrm{m}$$

con lo que el área es

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi(6.20\,10^{-2}\,\mathrm{m})^2 = 0.7791\,\mathrm{m}^2$$

La velocidad media viene dada por

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\;K^{-1}} \cdot 298.15\,\mathrm{K}}{\pi\,31.9996\,10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}} = 444.15\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

El número de moléculas es

$$n = \frac{\text{moléculas}}{\text{litro}} = \frac{\frac{1\,10^{-3}\,\mathrm{kg}\cdot 6.023\,10^{23}\,\text{moléculas mol}^{-1}}{31.9996\,10^{-3}\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}}{1\,l} = 1.8822\,10^{22}\,\text{moléculas l}^{-1}$$

La fracción de moléculas con energía inferior a 5 kJ es

$$\frac{\Delta N_0^E}{N} = \phi_e(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2}$$

con

$$x = \sqrt{\frac{5\,10^3\,\mathrm{J}}{8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\;K^{-1}} \cdot 298.15\,\mathrm{K}}} = 1.4202$$

y como la función de error vale

$$\phi_e(1.4202) = 0.9554$$

haciendo los cálculos oportunos, tenemos

$$\frac{\Delta N_0^E}{N} = 0.9554 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} 1.4202 e^{-1.4202^2} = 0.7422$$

y por tanto el número de moléculas con energía inferior a 5 kJ es

$$n_{(E \leq 5\mathrm{kJ})} = 0.7422 \cdot 1.8822\,10^{22}\,\text{moléculas l}^{-1} = 1.3969\,10^{22}\,\text{moléculas l}^{-1}$$

De forma que el número de colisiones por unidad de área de moléculas con energía inferior a 5 kJ es

$$Z_p = \frac{1}{4} n\overline{v} = \frac{1}{4}\ 1.3969\,10^{22}\,\text{moléculas l}^{-1}\ 444.15\ \mathrm{m\ s^{-1}} = 1.5510\,10^{24}\,\text{colisiones m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$$

y el número de colisiones en toda la superficie

$$\begin{aligned}\text{Colisiones totales} &= Z_p \cdot A \cdot t = 1.5510\,10^{24}\,\text{colisiones m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1} \cdot 0.7791\,\mathrm{m}^2 \cdot 1\,\mathrm{s} \\ &= 1.2084\,10^{24}\,\text{colisiones}\end{aligned}$$

que traducido a gramos representa

$$\text{gramos de O}_2 = 1.2084\,10^{24}\,\text{colisiones} \cdot \frac{31.9996\,\mathrm{g\,mol^{-1}}}{6,023\,10^{23}\,\text{moléculas mol}^{-1}} = 64.20\,\mathrm{g}$$

de forma que en 1 segundo chocan 64.20 gramos contra las paredes.