

TEMA 12

Gasos Ideals

Teoria Cinètica

Gasos Reals

Un model per a tota la matèria

Intercanvis energètics en els canvis d'estat

12.1 Gasos ideals

- 12.1.1 La pressió d'un gas
- 12.1.2 Temperatura i Energia cinètica
- 12.1.3 La llei del gas ideal
- 12.1.4 Càlcul de γ . Compressió adiabàtica

12.2 Principis bàsics de la teoria cinètica. Distribucions

- 12.2.1 La llei de Boltzmann
- 12.2.2 Distribució de velocitats

12.3 Gasos Reals

12.4 Canvis d'estat

12**Gasos Ideals. Teoria Cinètica. Gasos Reals. Un model per a tota la matèria. Intercanvis energètics en els canvis d'estat.****12.1 Gasos ideals****12.1.1 La pressió d'un gas**

Suposem que tenim un volum de gas delimitat per una caixa amb un pistó i que volem calcular la pressió que el gas exerceix sobre el pistó. Sabem que el gas està constituït per molècules i que aquestes molècules xoquen contínuament contra el pistó i degut a això, sobre el pistó existeix una força per unitat de superfície que anomenem pressió P .

Per a que el pistó no es mogui caldrà que fem una certa força F . Això és degut a què en cada xoc el pistó rep una certa quantitat de moviment. Per tant, el pistó rebrà una certa quantitat de moviment per unitat de temps i per tant començarà a moure's. La força que el gas exerceix sobre el pistó correspon a la quantitat de moviment que el pistó rep per unitat de temps i anem ara a calcular-la. Ho farem en dos parts: primer calculem la quantitat de moviment cedida en un xoc i després, multipliquem per el nombre de xocs per segon.

Suposem que els xocs amb el pistó són perfectament elàstics. Si no ho fossin, aleshores el pistó s'escalfaria, però un cop arribat a l'equilibri, el resultat net seria que les col·lisions són perfectament elàstiques, és a dir, de mitjana, cada partícula que xoca se'n va amb la mateixa energia que tenia abans del xoc.

Si v és la velocitat d'un àtom, aleshores mv_x és la component x de la quantitat de moviment. Després del xoc contra el pistó, la component x de la quantitat de moviment és $-mv_x$. La conservació del moment ens diu aleshores que el moment total que absorbeix el pistó és $2mv_x$.

Ara hem de calcular el nombre de col·lisions per segon. Suposem que hi ha N àtoms en un volum V , o sigui que tenim $n = N/V$ àtoms per unitat de volum. El nombre de col·lisions en un temps t és igual al nombre d'àtoms continguts en una regió tal que la màxima distància al pistó sigui $v_x t$. O sigui que el nombre d'àtoms que colpejaran el pistó en el temps t és $nv_x t A$. Com que la meitat d'àtoms va cap a l'esquerra i l'altra meitat cap a la dreta, de fet hem d'escriure $1/2 \cdot nv_x t A$. Per tant el nombre de col·lisions per unitat de temps és $1/2 \cdot nv_x A$. Ja podem escriure la força sobre el pistó com:

$$F = \frac{1}{2} nv_x A \cdot 2mv_x = nmv_x^2 \cdot A$$

De fet cada molècula té una velocitat diferent i per tant el que hem d'escriure és el valor mig. Obtenim doncs que la pressió es pot escriure com:

$$P = nm \langle v_x^2 \rangle$$

La direcció x no té res de particular, per tant podem escriure:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad \langle v_x^2 \rangle = (\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

Substituint trobem que:

$$P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

Fixem-nos que la pressió depèn del valor mig de l'energia cinètica del centre de masses de la molècula. Podem rescriure l'expressió anterior com:

$$PV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

Per un gas monoatòmic, podem escriure que l'energia cinètica del centre de masses correspon a l'energia dels àtoms i aleshores escrivim:

$$PV = \frac{2}{3} U$$

on U rep el nom d'energia interna del gas. Per gasos diatòmics, triatòmics, etc, haurem d'escriure:

$$PV = (\gamma - 1) U$$

12.1.2 Temperatura i Energia cinètica

Si posem en contacte dos materials que estan a temperatures diferents, sabem que després d'un cert temps s'arriba a un estat d'equilibri en el que la temperatura és la mateixa pels dos cossos. El mateix succeeix quan barregem dos gasos a temperatures diferents. Volem esbrinar ara que és la temperatura des del punt de vista de la teoria cinètica.

Suposem un gas format per dos tipus diferents de partícules amb masses m_1 i m_2 i velocitats v_1 i v_2 . Si al començament les molècules 2 estessin aturades, sabem que després d'una certa estona, degut als xocs entre molècules, totes les molècules 2 estaran en moviment. Anàlogament, si al començament les molècules 2 anessin molt més ràpid que les molècules 1 aleshores, degut als xocs, passaran una part d'aquest excés d'energia a les partícules 1. Volem doncs trobar la relació entre les velocitats de les molècules.

Per a fer-ho, estudiarem que passa quan xoquen dues molècules respecte del seu centre de masses. Respecte del centre de masses, les partícules no canvien el mòdul de la velocitat però sí canvien la direcció del moviment. Suposem ara per un moment que estudiem totes les col·lisions respecte del CM i que totes les partícules es moguessin al començament en direcció horitzontal. **Conforme anessin xocant les direccions van**

canviant fins que finalment resulta igualment probable trobar qualsevol parell de partícules movent-se en qualsevol direcció de l'espai.

Suposem ara que no estudiem les colisions respecte del centre de masses, i observem dos àtoms que van a xocar amb velocitats \mathbf{v}_1 i \mathbf{v}_2 . Que passarà? Primer de tot calculem la velocitat del CM:

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{(m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2}$$

Si observem aquesta colisió respecte del CM aleshores observem una col·lisió amb una velocitat relativa $\mathbf{w} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. De l'argument que hem fet abans podem dir el següent: **a l'equilibri, totes les direccions per a \mathbf{w} són igualment probables, respecte de la direcció del moviment del centre de masses.** Per tant, podem escriure:

$$\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = 0$$

\mathbf{w} i \mathbf{v}_{CM} es poden escriure en termes de les velocitats \mathbf{v}_1 i \mathbf{v}_2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} &= \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot (m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2} \\ \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} &= \frac{m_1\mathbf{v}_1^2 - m_2\mathbf{v}_2^2 + (m_2 - m_1)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Anem a calcular el valor mig de $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2$. Això implica calcular el valor mig de la component de la velocitat d'una molècula en la direcció de l'altra molècula. Com que el moviment de les partícules és aleatori el valor mig de la velocitat \mathbf{v}_2 en qualsevol direcció és zero. Per tant, en la direcció \mathbf{v}_1 , el valor mig de \mathbf{v}_2 és zero. Per tant el valor mig de $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2$ és zero. Finalment arribem doncs a que les energies cinètiques mitjanes de les partícules han de ser iguals a l'equilibri:

$$\frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 = \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2$$

Per tant si a l'equilibri l'energia cinètica de les partícules ha de coincidir, això voldrà dir que dos gasos a la mateixa temperatura tenen energies cinètiques mitjanes iguals.

Es defineix temperatura mitjançant la següent igualtat:

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}kT$$

on $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K és l'anomenada constant de Boltzmann. Fixem-nos en el fet que l'energia cinètica associada amb una direcció particular de l'espai és $\frac{1}{2}kT$.

12.1.3 La llei del gas ideal

Utilitzant els resultats dels apartats anteriors podem escriure:

$$PV = NkT$$

A química s'estimen més indicar el nombre de mols que el nombre de partícules. Un mol equival a $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$ partícules. Aleshores cal definir una nova constant $R = kN_0 = 8.317 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ per a poder escriure la llei del gas ideal com:

$$PV = NRT$$

on N indica ara el nombre de mols.

12.1.4 Càlcul de γ . Compressió adiabàtica

Anem a veure que el fet de que l'energia cinètica de les partícules en una direcció sigui $\frac{1}{2}kT$ és independent de les forces que pugui haver-hi sobre les partícules. Considerem per exemple una molècula diatòmica composta d'àtoms m_A i m_B . Encara que aquests àtoms es mantinguin units, l'intercanvi d'energia en els xocs depèn única i exclusivament de la velocitat en el moment de l'impacte. Per tant, podem escriure:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_A v_A^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_B v_B^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Anem a veure ara que això és compatible amb el que ja hem demostrat abans:

$$\frac{1}{2} M v_{CM}^2 = \frac{3}{2} kT$$

Calculem el quadrat de v_{CM} :

$$v_{CM}^2 = \frac{(m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B)^2}{M^2} = \frac{m_A^2 v_A^2 + m_B^2 v_B^2 + 2m_A m_B \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B}{M^2}$$

Si calculem l'energia cinètica mitjana aleshores:

$$\left\langle \frac{1}{2} M v_{CM}^2 \right\rangle = \frac{\left\langle \frac{1}{2} m_A^2 v_A^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_B^2 v_B^2 \right\rangle + m_A m_B \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle}{M} = \frac{m_A \frac{3}{2} kT + m_B \frac{3}{2} kT + m_A m_B \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle}{M}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} M v_{CM}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT + \frac{m_A m_B}{M} \langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle$$

Per a calcular el valor mig del producte de les velocitats, podem suposar un altre cop que la velocitat relativa $\mathbf{w} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ està dirigida cap a una direcció aleatòria. Per tant podem assumir que:

$$\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = 0$$

Fixem-nos en que:

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} = \frac{(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \cdot (m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B)}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} = \frac{m_A v_A^2 - m_B v_B^2 + (m_B - m_A)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_A + m_B}$$

per tant si $\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = 0$ aleshores $\langle \mathbf{v}_A \cdot \mathbf{v}_B \rangle = 0$. Per tant l'energia cinètica de la molècula considerada com un tot és $\frac{3}{2}kT$. Això implica que l'energia cinètica deguda als moviments interns de la molècula és també $\frac{3}{2}kT$. Anem ara aplicar tot això en el càlcul de γ .

Per a un gas monoatòmic $\gamma=5/3$. Per un gas diatòmic l'energia de la molècula es pot escriure com la suma de les energies cinètiques de cada àtom més l'energia potencial. Si suposem que la distància entre els àtoms es propera a r_0 (que correspon al valor mínim del potencial) aleshores el moviment de vibració és harmònic, i el valor mig de l'energia potencial és igual al valor mig de l'energia cinètica, i per tant podem escriure:

$$U = \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$$

⏟
Energia
cinètica
CM
⏟
Energia
cinètica
rotació
⏟
Energia
cinètica
vibració
⏟
Energia
potencial
vibració

Ara podem calcular fàcilment γ , doncs:

$$kT = \frac{2}{7}U \quad \gamma = \frac{2}{7} + 1 = \frac{9}{7}$$

Anàlogament per a altres molècules.

Anem a veure com es comporta un gas si el sotmetem a una compressió adiabàtica. Podem escriure:

$$(\gamma-1)dU = -(\gamma-1)PdV = PdV + VdP$$

$$\gamma PdV + VdP = 0 \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

Integrant trobem:

$$\gamma \ln V + \ln P = \ln C$$

i prenent la funció exponencial a dues bandes trobem que:

$$PV^\gamma = C$$

12.2 Principis bàsics de la teoria cinètica. Distribucions

12.2.1 La llei de Boltzmann

Suposem ara que les partícules del gas estan sotmeses a una força F que per simplificar suposem que només depèn de la coordenada x . Considerem aleshores dos plans paral·lels separats per una distància dx . Aquest pla estarà sotmés a una força total per unitat de superfície que es podrà escriure com $Fndx$ on n és el nombre de partícules per unitat de volum. Aquesta força s'haurà de veure compensada per un gradient de pressió $dP=kTdn$. Per tant podem escriure:

$$Fndx = kTdn \quad F = kT \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = kT \frac{d}{dx} (\ln n)$$

Si la força es pot escriure com el gradient d'un potencial, aleshores $F = -dV/dx$:

$$-\frac{dV(x)}{dx} = kT \frac{d}{dx} (\ln n)$$

integrant aquesta equació trobem que:

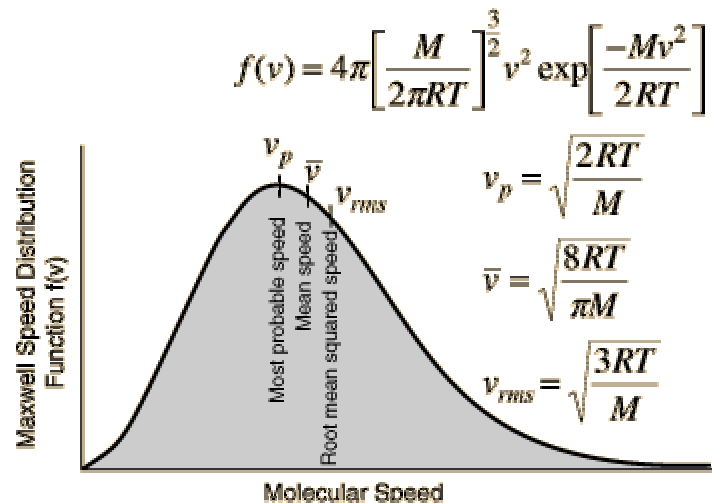
$$n = n_0 \exp(-V(x)/kT)$$

Aquesta expressió s'anomena llei de Boltzmann i ens indica com es distribueixen les molècules en un camp de forces.

12.2.2 Distribució de velocitats

La funció de distribució de la velocitat es pot escriure com:

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

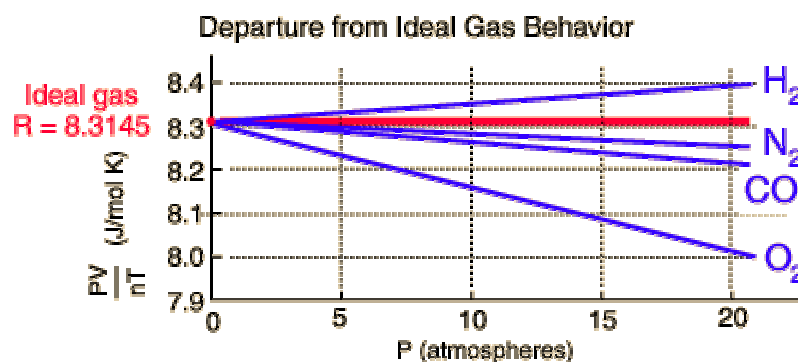


12.3 Gasos Reals

Encara que l'equació del gas ideal és una descripció molt útil dels gasos, tots els gasos reals desobeeixen aquesta relació en certa mesura; la majoria de gasos segueixen l'equació dels gasos ideals amb un marge d'error màxim del 5% a temperatura i pressió normals. Si es consideren pressions elevades o temperatures molt baixes aleshores les desviacions són molt més importants. El grau amb que un gas real s'allunya del comportament ideal pot mesurar-se rescrivint l'equació del gas ideal:

$$\frac{PV}{nT} = R$$

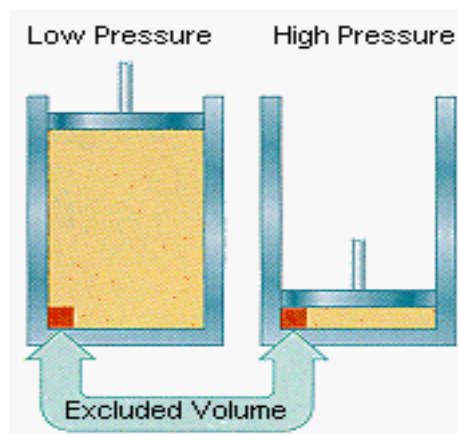
i calculant el valor de R en funció de la pressió podem obtenir una gràfica com aquesta:



a 20 atmosferes s'observa una desviació de l'ordre del 3% per l'oxigen.

Van der Waals realized that two of the assumptions of the kinetic molecular theory were questionable. The kinetic theory assumes that gas particles occupy a negligible fraction of the total volume of the gas. It also assumes that the force of attraction between gas molecules is zero.

The first assumption works at pressures close to 1 atm. But something happens to the validity of this assumption as the gas is compressed. Imagine for the moment that the atoms or molecules in a gas were all clustered in one corner of a cylinder, as shown in the figure below. At normal pressures, the volume occupied by these particles is a negligibly small fraction of the total volume of the gas. But at high pressures, this is no longer true. As a result, real gases are not as compressible at high pressures as an ideal gas. **The volume of a real gas is therefore larger than expected from the ideal gas equation at high pressures.**



Van der Waals
for the fact that the

proposed that we correct
volume of a real gas is too

large at high pressures by *subtracting* a term from the volume of the real gas before we substitute it into the ideal gas equation. He therefore introduced a constant (b) into the ideal gas equation that was equal to the volume actually occupied by a mole of gas particles. Because the volume of the gas particles depends on the number of moles of gas in the container, the term that is subtracted from the real volume of the gas is equal to the number of moles of gas times b . Introduint aquesta correcció a l'equació del gas ideal obtenim:

$$P(V - nb) = nRT$$

When the pressure is relatively small, and the volume is reasonably large, the nb term is too small to make any difference in the calculation. But at high pressures, when the volume of the gas is small, the nb term corrects for the fact that the volume of a real gas is larger than expected from the ideal gas equation.

The assumption that there is no force of attraction between gas particles cannot be true. If it was, gases would never condense to form liquids. In reality, there is a small force of attraction between gas molecules that tends to hold the molecules together. This force of attraction has two consequences: (1) gases condense to form liquids at low temperatures and (2) **the pressure of a real gas is sometimes smaller than expected for an ideal gas.**

Let's study consequence 2. Pressure is caused by impacts of molecules on the walls of the container holding a gas. A molecule moving toward a wall will hit it causing an observed pressure p . But, van der Waals argued, that isn't the real pressure in the gas. **Gas molecules are slowed down before they hit the wall, so the pressure actually measured is too low.**

Why are molecules slowed down in this way? **In the body of the gas, attractive forces pull the molecule equally in all directions.** In other words, they balance out. **But as the molecule moves toward the wall, most of the molecules are *behind* it. The attractive forces are unbalanced, and act to slow the molecule down as it approaches the wall.**

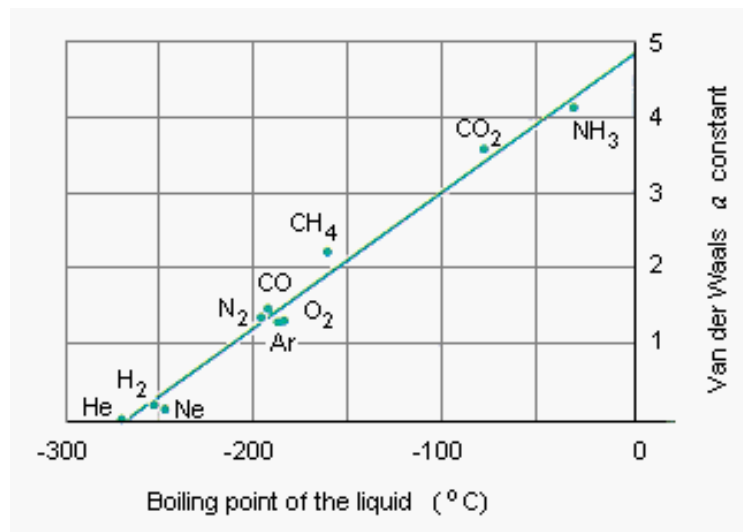
The slowdown will clearly depend on the number of molecules near the one hitting the wall. And that depends on what is called the **density** of the molecules, the number per unit volume, n/V . **The larger n/V , the more molecules are present to slow the one we are watching down.**

But more than one molecule is hitting the wall. The pressure is due to the cumulative effects of *all* the molecules that hit the wall. **And the number hitting the wall depends on the number near the wall.** This is the number per unit volume (the number density) again. So the actual reduction in pressure should, van der Waals reasoned, be proportional to n/V times n/V . The proportionality factor is a (different for each different gas), and so a term $a n^2/V^2$ has to be *added* to the measured pressure to bring it back to what it would be ideally if there were no attractive forces.

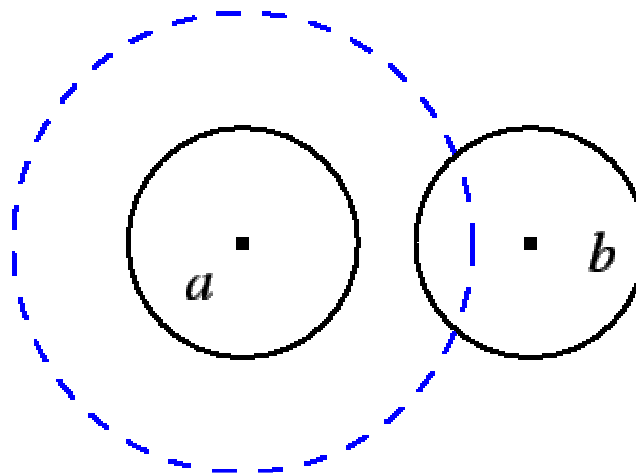
The complete **van der Waals equation** is therefore written as follows:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

The van der Waals equation contains two constants, a and b , that are characteristic properties of a particular gas. The first of these constants corrects for the force of attraction between gas particles. Compounds for which the force of attraction between particles is strong have large values for a . If you think about what happens when a liquid boils, you might expect that compounds with large values of a would have higher boiling points. (As the force of attraction between gas particles becomes stronger, we have to go to higher temperatures before we can break the bonds between the molecules in the liquid to form a gas.) It isn't surprising to find a correlation between the value of the a constant in the van der Waals equation and the boiling points of a number of simple compounds, as shown in the figure below. Gases with very small values of a , such as H_2 and He, must be cooled to almost absolute zero before they condense to form a liquid.



The other van der Waals constant, b , is a rough measure of the size of a gas particle. The constant b isn't exactly Avogadro's number times the volume per molecule. That's because a molecule actually keeps other molecules out of a volume a good bit larger than just its own volume as the figure shows:



Molecule a , shown by a solid black line in the figure keeps the centers of all other molecules (such as b) outside of the dotted circle. The dotted circle (really a sphere) has a radius twice that of molecule a and so has eight times the volume.

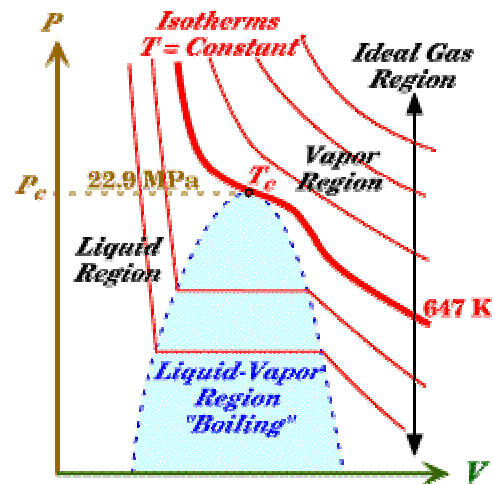
The molecules have been shown here as circles (really spheres) but in reality only monatomic gases have that shape. So the diagram is only suggestive and not the basis for an accurate calculation.

Of course, *that* isn't the entire story either, since three or more molecules could be very close. **The best that can be said is that b is roughly four times the volume of a mole of gas molecules.** We say four times because every two molecules the excluded volume is eight times the volume of one molecule.

12.4 Canvis d'estat

In a real gas P - V isotherms reveal four different regions in the phase diagram

1. Incompressible fluid (liquid) at small V and low P : isotherms show large increase in P for small decrease in V
2. Compressible fluid (gas) at large V and low P : isotherms show small decrease in P for large increase in V
3. 2-phase coexistence at intermediate V and low P : isotherms are horizontal
4. supercritical fluid behaviour at high T : isotherms reveal **no** horizontal region; P decreases steadily as V increases across the whole range of V

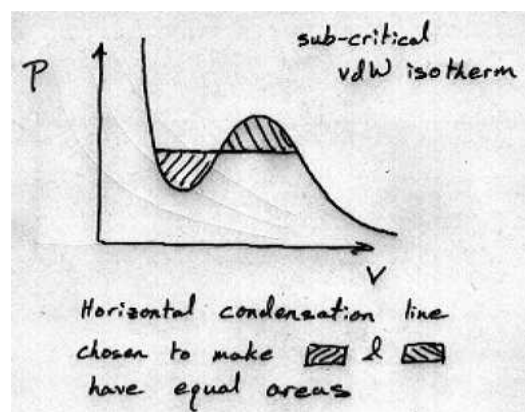


In precisely one isotherm, the coexistence region is reduced to a single point (*i.e.* a point of inflexion on the curve, rather than a horizontal region); this point is termed the *critical point*.

One region where the van der Waals equation works well is for temperatures that are slightly above the critical temperature T_c of a substance.

P - V isotherms given by van der Waals equation:

- Reproduces regions 1, 2 and 4 of real gas behaviour
- Gives unphysical S-bend shape for condensation region—outline of the 2-phase region can be recovered using an equal areas construct.



Location of the critical point can be obtained from the van der Waals equation from the mathematical requirements for a point of inflexion:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

Differentiation as above indicates that the critical volume, V_c is related to b : $V_c = 3b$

van der Waals constants		
Compound	a (L ² -atm/mol ²)	b (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305
CH ₄	2.25	0.0428
CO ₂	3.59	0.0427
CCl ₄	20.4	0.1383

Substance	a (J m ³ /mole ²)	b (m ³ /mole)	P _c (MPa)	T _c (K)
Air	.1358	3.64x10 ⁻⁵	3.77	133 K
Carbon Dioxide (CO ₂)	.3643	4.27x10 ⁻⁵	7.39	304.2 K
Nitrogen (N ₂)	.1361	3.85x10 ⁻⁵	3.39	126.2 K
Hydrogen (H ₂)	.0247	2.65x10 ⁻⁵	1.30	33.2 K
Water (H ₂ O)	.5507	3.04x10 ⁻⁵	22.09	647.3 K
Ammonia (NH ₃)	.4233	3.73x10 ⁻⁵	11.28	406 K
Helium (He)	.00341	2.34x10 ⁻⁵	0.23	5.2 K
Freon (CCl ₂ F ₂)	1.078	9.98x10 ⁻⁵	4.12	385 K