

## Teoria Cinètica de Gasos (TCG)

### 1.Introducció

La teoria cinètica de gasos la podem considerar com la mecànica estadística clàssica (amb aquest títol *Mecànica estadística clàssica: teoria cinètica de gasos* inicia el capítol corresponent Norman Davidson del seu llibre *Statistical Mechanics* que podem considerar-lo com un llibre de referència obligada). El concepte clau que introdueix la TCG és la descripció d'un gas com un compost d'un nombre molt gran de petites entitats –molècules- de grandària rebutjable enfront de la distància entre si. Avui en dia aquesta representació sembla òbvia, però no fou fins 1850 quan va començar a tenir acceptació tot i haver-se presentat la idea en 1738 amb un treball de Bernouilli on dedueix la llei de Boyle,  $PV=C$ , a partir de les lleis de Newton aplicades a les “molècules” del gas (en el llibre *Química física* de Levine hi podem trobar una petita ressenya històrica). Així doncs, el concepte clau sobre el qual ens hem de basar per estudiar el comportament dels gasos és el de *molècula*, d'ací el nom de teoria cinètica -molecular del gasos amb què també se la coneix. No oblidem que l'acord general present sobre l'existència *real* dels àtoms i les molècules més enllà de ser pur *models mecànics* que imitaven el comportament dels gasos (postura que defensaven Mach, Ostwald, Duhem i altres vells científics rellevants) és “relativament” recent. Potser foren els treballs d'Einstein (1905) i, independentment, de Smoluchowski (1906) sobre el moviment brownià<sup>1</sup> els primers que decantaren tothom a acceptar l'existència *real* dels àtoms i les molècules.

La TCG fou establerta fermament per Maxwell i Clausius, i ampliada posteriorment per Boltzman i altres. Bàsicament, com hem dit abans, aplica la mecànica newtoniana al comportament de la molècula i, en estar un gas format per una col·lectivitat immensa de molècules, dedueix les variables macroscòpiques observables com mitjana estadística de la col·lectivitat. Podem resumir els postulats bàsics de la TCG en quatre enunciats:

1. En qualsevol volum de gas, per petit que (macroscòpicament) el considerem, hi ha un col·lectiu estadístic (i.e. un nombre molt gran) de partícules idèntiques (molècules). Avui en dia sabem que, a la temperatura  $T = 0^{\circ}\text{C}$ , hi ha 2.7 milions de molècules en un mil·límetre cúbic de gas.
2. El diàmetre molecular és molt petit en comparació a la distància entre molècules (considerem únicament l'estat gasós). Per aquest motiu la TCG no serà adient per explicar el comportament de líquids, on la distància intermolecular és molt menor i, en conseqüència, la interacció intermolecular molt major.
3. Les molècules del gas estan en moviment continu. La seua dinàmica ve determinada per la mecànica newtoniana. Així, en absència de forces externes efectuen un moviment rectilini i uniforme, de manera que sols modifiquen la seua direcció en xocs amb altres molècules o la paret del flascó on hi són confinades. Aquests xocs són elàstics (i.e., sense pèrdues d'energia cinètica).
4. En la massa gasosa, en no haver cap direcció privilegiada a l'espai, hi ha un caos permanent de la direcció dels vectors velocitat i, com a conseqüència dels continus xocs, també en el mòdul. Com a conseqüència d'aquest caos les direccions de les velocitats estan distribuïdes, en absència de camps externs, isotròpicament. Respecte del valor del mòdul, aquest pot ser qualsevol i la

---

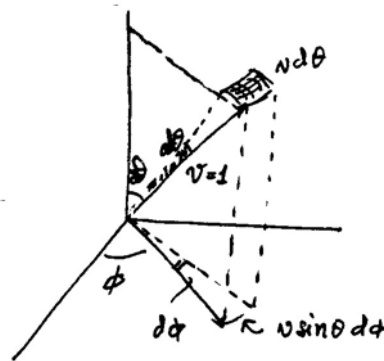
<sup>1</sup> En observar petites partícules en suspensió en un líquid mitjançant un microscopi, aquestes semblen estar en una vibració contínua. Aquesta observació fou realitzada per primera volta pel botànic anglès R. Brown en 1827.

distribució de possibles valors seguirà una llei que derivarem d'aquests postulats (lleï de velocitats de Maxwell-Boltzman).

En resum podem dir: gas – caos – xoc elàstic – estadística.

## 2. Gas isotròpic: distribució de les direccions dels vectors velocitat moleculars

Considerem un gas confinat a un flascó. Substituïm formalment les molècules pels seus vectors velocitat. Com que els vectors són lliscants, els traslladem tots a un origen comú. Aleshores fem (allargant-los o contraient-los) que tots tinguin el mateix mòdul, per exemple, mòdul unitat. Aleshores imaginem una esfera de radi unitat centrada en aquest origen comú. La seua superfície queda esquitxada d'impactes produïts per les "puntes" del vectors esmentats. Com que el gas es isotròpic, la densitat de punts (anomenats punts figuratius) que hi ha sobre l'esfera és uniforme. Si anomenem  $N$  el nombre de molècules i tenim en compte que la superfície d'una esfera de radi unitat és  $S = 4\pi$ , concloem que la densitat superficial d'impactes  $\rho$  val  $\rho = N/4\pi$ .



El nombre d'impactes o punts figuratius que hi ha en un element diferencial  $dS$  de superfície, situada en la posició  $(\theta, \phi)$ , i valor  $dS = \sin \theta d\theta d\phi$  (vegeu la figura) serà:

$$dN_{\theta\phi} = \rho dS = \frac{N}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.1)$$

Si dividim els dos membres pel volum obtenim el nombre de molècules per unitat de volum amb velocitat orientada pels angles  $(\theta, \phi)$ .

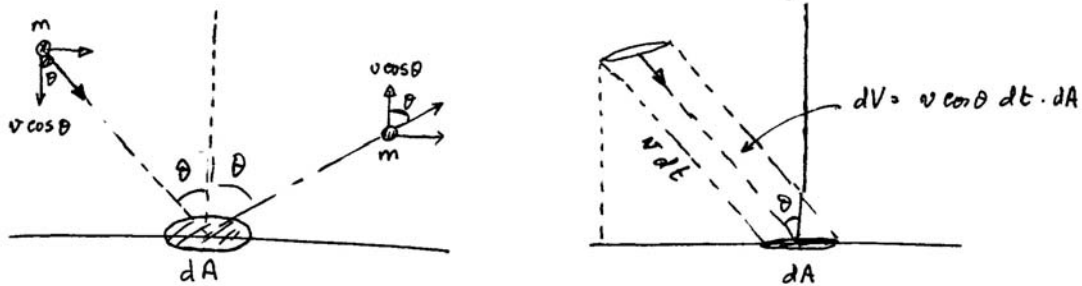
$$dn_{\theta\phi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.2)$$

Finalment, si traslladem a l'origen tan sols els vectors velocitat d'aquelles molècules que tinguin un mòdul dins de l'interval  $(v, v + dv)$ , el nombre de les quals anomenem  $dn_v$ , obtenim el nombre de molècules per unitat de volum amb mòdul  $v$  i direcció  $(\theta, \phi)$ :

$$dn_{v\theta\phi} = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.3)$$

## 3. Interpretació cinètica de la pressió

La TCG interpreta la pressió com originada pels xocs de les molècules sobre les parets del flascó que les confina. En una col·lisió la molècula, en variar la seua quantitat de moviment, exerceix una força (lleï de Newton)  $F = dp/dt$ .



Anomenem  $\delta f$  la força que exerceix una molècula amb velocitat  $v$  que s'acosta a un element infinitesimal d'àrea  $\delta A$  del flascó amb un angle  $\theta$ . D'acord amb la figura 3.1a, tan sols el component perpendicular al flascó de la velocitat,  $v \cos \theta$ , canvia després del xoc, de manera que

$$\delta f dt = 2 m v \cos \theta. \quad (3.1)$$

El nombre de molècules  $dN_{v\theta\phi}$  que xoquen contra  $\delta A$  en un temps  $dt$  (molècules amb coordenades  $v, \theta, \phi$ ) són, a la vista de la figura 3.1b, les que hi ha dins del cilindre oblicu allí dibuixat:

$$dN_{v\theta\phi} = dn_{v\theta\phi} dV = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi v \cos \theta dt \delta A. \quad (3.2)$$

La seua variació de quantitat de moviment,

$$\delta F dt = \delta f dt dN_{v\theta\phi} = \frac{2m}{4\pi} v^2 dn_v \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi dt \delta A. \quad (3.3)$$

Si ara sumem (integrem) tots el mòduls i direccions:

$$\delta F dt = \iiint_{v, \theta, \phi} \delta f dt dN_{v\theta\phi} = \frac{2m}{4\pi} dt \delta A \int_0^\infty v^2 dn_v \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi dt \quad (3.4)$$

La primera de les integrals en l'Eq. (3.4) val  $n \overline{v^2}$ , la segona  $1/3$  i la tercera  $2\pi$ . Aleshores, la pressió

$$P = \frac{\delta F}{\delta A} = \frac{1}{3} m n \overline{v^2} \quad (3.5)$$

Si anomenem  $\overline{E_c} = m \overline{v^2} / 2$  i recordem que  $n = N/V$  concloem que<sup>2</sup>

$$\boxed{PV = \frac{2}{3} N \overline{E_c}} \quad \text{Fórmula de Bernouilli} \quad (3.6)$$

#### 4. Efusió gasosa

El model de la secció anterior ens permet fàcilment calcular el nombre de partícules que s'escapen, en la unitat de temps, a través d'un porus d'àrea  $\delta A$  que presenta el flascó que confina el nostre gas. Aquest és el nombre de molècules que arriben a  $\delta A$  en  $dt$  (eq.3.2):

$$dN_{v\theta\phi} = dn_{v\theta\phi} dV = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi v \cos \theta dt \delta A \quad (4.1)$$

La integració per a tots els angles i mòduls de velocitat,

<sup>2</sup> Recordem la fórmula de Boyle,  $PV=C$ , i comparem-la amb la de Bernouilli.

$$dN = dt \delta A \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty v dn_v \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (4.2)$$

permet calcular l'efusió (nombre de partícules per unitat d'àrea i temps):

$$\frac{dN}{\delta A dt} = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (4.3)$$

Cal dir que la deducció és correcta sempre que el flux de gas siga tan petit que no altere l'estat d'equilibri en què hem considerat implícitament que està el gas. Més endavant, en la segona lliçó, estudiarem la relació entre  $\bar{v}$  i la temperatura. Aleshores serà fàcilment imaginable com podem usar aquest fenomen per a separar gasos inicialment mesclats o entendre l'anomenat fenomen de la transpiració tèrmica (si dos gasos estan a diferent temperatura i a igual pressió en flascons connectats per un tub capil·lar, el gas de major temperatura veu incrementar la seua pressió mentre que el més fred la veu decreixer).

## 5. Interpretació cinètica de la temperatura

Des de la fórmula de Bernouilli, eq. (3.6), i la de gasos ideals,  $PV = nRT$ , amb  $n = N/N_A$ , tenim que:

$$\frac{2}{3} N \overline{E_c} = \frac{N}{N_A} RT = NkT \Rightarrow T = \frac{2\overline{E_c}}{3k} \Leftrightarrow \overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (5.1)$$

on  $k$  es la constant de Boltzman.

Veiem que la temperatura absoluta és proporcional a la velocitat quadràtica mitjana  $\overline{v^2}$  o, el que és equivalent, a l'energia cinètica mitjana  $\overline{E_c}$ . Veiem, doncs, que les molècules d'un gas calent van més ràpides que les d'un gas fred.

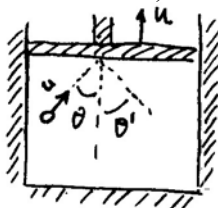
Si ara interpretem que l'energia interna és simplement  $U = N\overline{E_c}$ , que equival a assumir que l'única energia del gas és la cinètica (i.e., les molècules són "boles" sense estructura interna), tenim que per a un mol de gas ( $N = N_A$ ):

$$U = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad \& \quad c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (5.2)$$

La primera equació està d'acord amb el fet que l'energia interna d'un gas ideal és funció únicament de la temperatura i no de la pressió i el volum (experiment de Joule) i la segona explica la capacitat calorífica molar a volum constant de gasos monoatòmics.

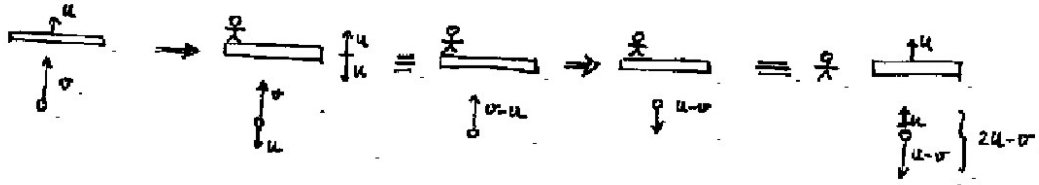
## 6. Interpretació cinètica del treball termodinàmic: xocs contra una paret mòbil

Examinarem tot seguit el mecanisme mitjançant el qual un gas que s'expandeix realitza treball contra un èmbol mòbil. Suposarem que el procés és adiabàtic ( $dQ = 0$ , de manera que  $dU = -dW$ ) i quasiestàtic (la velocitat  $\vec{u}$  de moviment de l'èmbol és molt menor que la velocitat mitjana de moviment molecular).



Abans d'entrar en matèria farem notar que únicament la component de la velocitat perpendicular a la paret,  $v \cos \theta$ , canvia després del xoc, mentre que la component paral·lela,  $v \sin \theta$ , queda inalterada.

En el cas que la col·lisió s'efectua contra una paret immòbil, aleshores, la component  $v_{\perp} = v \cos \theta$  canvia de signe. Si la paret és mòbil podem fer un canvi en el sistema de referència per a immobilitzar-la (vegeu la figura):



Veiem doncs que  $v_{\perp}$  canvia, després del rebot, a  $2u - v_{\perp}$ . Aleshores, la pèrdua d'energia cinètica en el xoc d'aquesta molècula és:

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m (2u - v \cos \theta)^2 - \frac{1}{2} m (v \cos \theta)^2 = \frac{1}{2} m (4u^2 - 4u v \cos \theta) \quad (6.1)$$

Fem la hipòtesi que  $u \ll v$  de manera que:

$$\Delta E_c \approx -2 m u v \cos \theta \quad (6.2)$$

El nombre de molècules que xoquen contra l'element d'àrea  $\delta A$  del pistó en un temps  $dt$  les quals tenen vectors velocitat  $(v, \theta, \phi)$ , eq. 3.2, és:

$$dN_{v\theta\phi} = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi v \cos \theta dt \delta A. \quad (6.3)$$

La variació total d'energia cinètica en el temps  $dt$  serà la suma sobre totes les velocitats i àrees:

$$\Delta E_c = -\frac{m}{2\pi} u dt \int_A \delta A \int_0^{\infty} v^2 dn_v \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = -\frac{m}{2\pi} u dt A n \overline{v^2} \frac{1}{3} 2\pi \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow \Delta E_c \equiv dU = -\frac{1}{3} m n \overline{v^2} dV = -PdV \quad (6.5)$$

on hem fet ús de l'equació (3.5).

Si mantenim el volum constant i proporcionem calor,  $dU = C_v dT$ , augmentem la velocitat de les molècules. Podem imaginar que les parets estan formades per oscil·ladors la freqüència dels quals creix amb la temperatura. En xocar les molècules amb els oscil·ladors surten rebotades amb major velocitat de la que portaven.

Val a dir que la deducció anterior és vàlida per a processos quasiestàtics,  $u \ll v$ . Si la velocitat  $u$  del pistó és major que les velocitats moleculars, poques molècules poden arribar a xocar contra aquest. En aquest cas no hi ha pèrdua d'energia cinètica ni, en conseqüència, disminució de temperatura. Aquest procés seria equivalent a una expansió contra buit, com en l'experiència de Joule, en la qual s'evidencia que tant el treball com la variació d'energia interna són nul·les.

## 7. Teorema del virial i gasos reals

El teorema del virial és un teorema general de la mecànica que fou introduït per Clausius i que, combinat amb la TCG, permet deduir la fórmula microscòpica de la pressió d'un gas ideal però també la d'un model de gas real. Representa una primera interpretació de les desviacions del comportament ideal derivades de les interaccions

intermoleculars. La clau del teorema consisteix a fer zero el producte  $\vec{p}\vec{r}$  entre el moment lineal i el vector de posició. Tenim que:

$$d(\vec{p}\vec{r}) = d(p_x x + p_y y + p_z z) \quad (7.1)$$

Procedirem a demostrar el teorema en una coordenada, la x, (les altres per analogia). Ens referirem a les components al llarg de l'eix x, així e.g. en escriure  $p$  volem dir  $p_x$ ,  $F$  volem dir  $F_x$ , etc.

$$d(p x) = p dx + x dp = (p v + x F) dt = \left(\frac{p^2}{m} + x F\right) dt \quad (7.2)$$

Calculem mitjanes temporals:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau d(p x) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau 2 E_c dt + \frac{1}{\tau} \int_0^\tau x F dt \quad (7.3)$$

La definició de mitjana,  $\bar{y} = \frac{1}{\Delta x} \int y dx$ , permet escriure:

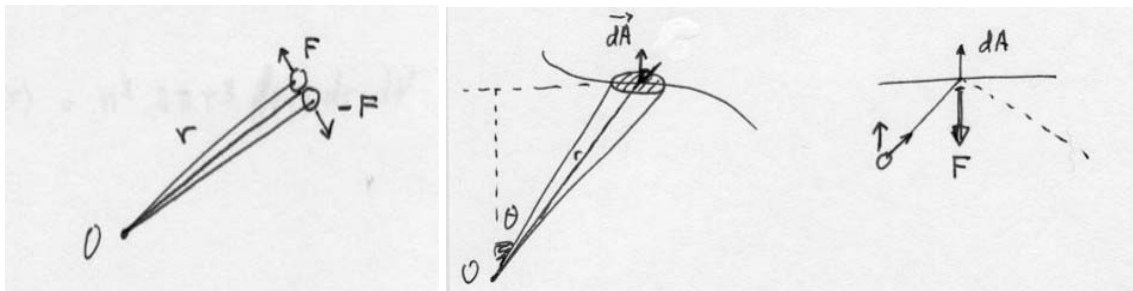
$$\frac{(px)_\tau - (px)_0}{\tau} = 2 \bar{E}_c + \bar{x F} \quad (7.4)$$

Si tenim en compte que les partícules del gas estan confinades dins del flascó, concloem que  $(px)_\tau$  és sempre finita, ja que la velocitat no pot ser infinita ni tampoc la posició degut al confinament que exerceix el flascó. Aleshores, podem calcular el límit  $\tau \rightarrow \infty$ . El primer membre de (7.4) es fa zero mentre que el segon representa autèntics valors mitjans, de manera que concloem que  $\bar{x F} = -2 \bar{E}_c$ . I si considerem les tres coordenades<sup>3</sup>:

$$\boxed{\vec{r} \cdot \vec{F} = -2 \bar{E}_c} \quad \text{Teorema del virial} \quad (7.5)$$

### 7.1. Aplicació del Teorema del virial a gasos ideals

Deduïrem la fórmula de Bernouilli,  $P = m n \bar{v}^2 / 3$ , a partir d'aquest teorema. En el cas d'un gas ideal no hi ha forces sobre les molècules, excepte en el moment de la col·lisió. Si considerem la col·lectivitat de molècules que formen el gas, el xoc entre dues d'aquestes no contribueix al virial  $Vir = \sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i$  perquè  $rF + r(-F) = 0$  (Fig. 7.1a).



El xoc contra la paret del flascó sí que hi contribueix. La força exercida sobre el gas per un element de superfície  $\delta A$  és precisament  $\delta \vec{F} = -P \delta \vec{A}$ . Si definim un origen arbitrari, la contribució al virial d'aquesta força és,

$$d Vir = -\vec{r} \cdot \delta \vec{A} P = -r \cos \theta \delta A P \quad (7.6)$$

<sup>3</sup> En realitat calia haver escrit  $\overline{x F_x} = -2 \bar{E}_c^{(x)} \Rightarrow \overline{\vec{r} \cdot \vec{F}} = -2(\bar{E}_c^{(x)} + \bar{E}_c^{(y)} + \bar{E}_c^{(z)}) = -2 \bar{E}_c$ , Eq. 7.5.

Si ens adonem, figura 7.1b, el volum de l'angle sòlid (base  $\delta A$  i vèrtex O) és precisament  $dV = r \cos\theta \delta A / 3$ , aleshores el virial resulta  $dVir = -3 PdV$ . Si sumem a tota l'àrea del flascó, i.e., sobre tots els angles sòlids que exhaurixen el volum, obtenim el virial total:

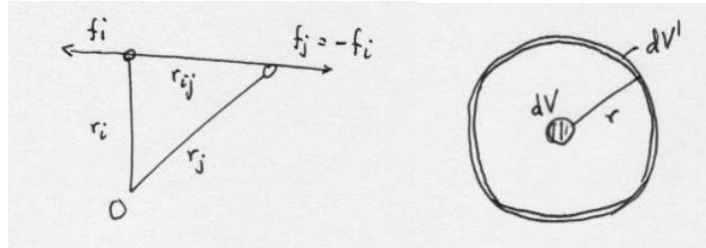
$$Vir = -3PV \quad (7.7)$$

D'acord amb el teorema del virial  $Vir = -2\overline{E}_c$ , eq. (7.5), i recordant que hi ha  $N$  molècules, concloem que  $3PV = 2N\overline{E}_c$ , és a dir:

$$P = \frac{2}{3}n\overline{E}_c = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} \quad \text{Fórmula de Bernouilli} \quad (7.8)$$

## 7.2. Aplicació del Teorema del virial a gasos reals

Considerem el cas més simple d'interaccions intermoleculares: forces centrals (forces en la línia que connecta les molècules interaccionants). El virial del gas, a més a més del terme que deriva del xoc amb la paret que hem calculat adés, inclou també la contribució de les forces intermoleculares.



La contribució del parell (i,j) serà  $Vir_{ij} = r_i F_i + r_j F_j = (r_i - r_j)F_i = r_{ij} F_i$ . Si anomenem  $V_p = \sum_{j<i} Vir_{ij}$  a la contribució de les forces intermoleculares, tenim que:

$$-3PV + V_p = -2N\overline{E}_c \quad \Rightarrow \quad PV = \frac{1}{3}V_p + \frac{2}{3}N\overline{E}_c \quad (7.9)$$

**Calculem  $V_p$ .** Considerem un element de volum  $dV$  situat en un punt qualsevol del flascó i considerem també una corona esfèrica  $dV'$  (figura 7.2b). La contribució al virial que deriva de les interaccions de les molècules que hi ha en  $dV$  i  $dV'$  serà:

$$dV_p = n dV n dV' r F(r) = n^2 4\pi r^3 F(r) dr dV \quad (7.10)$$

Si ara fem que  $dV$  siga cadascun dels microvolums que conjuntament exhaurixen el volum del flascó i sumem, a la vegada que per a cada element de volum  $dV$  sumem les contribucions de totes les corones esfèriques situades al diferents radis, estem comptant dues voltes les contribucions al virial, per aquest motiu:

$$V_p = \frac{1}{2}n^2 4\pi \int r^3 F(r) dr \int dV = 2\pi \alpha n^2 V = 2\pi \alpha \frac{N^2}{V} \quad (7.11)$$

Si substituïm eq. (7.11) en eq. (7.9) obtenim:

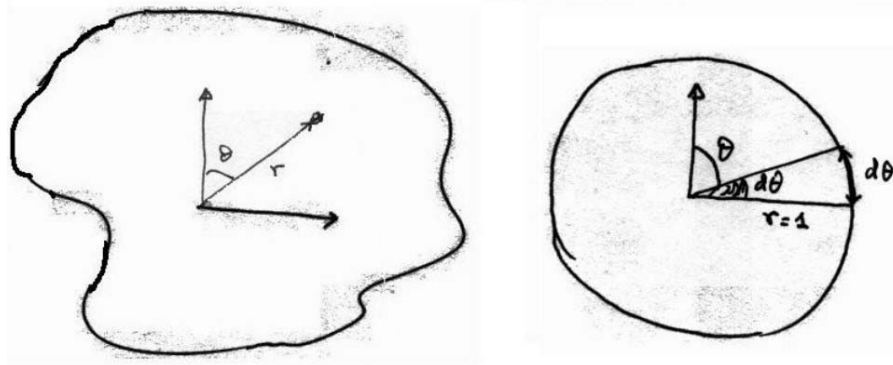
$$PV = \frac{2}{3}N\overline{E}_c + \frac{2}{3}\pi\alpha N^2/V \quad \Rightarrow \quad Pv = RT + \frac{a}{v} \quad (7.12)$$

on  $v$  representa en (7.12) el volum molar del gas i  $a = 2\pi N_A^2 \alpha / 3$ . Si comparem (7.12) amb les equacions de gasos reals, veiem que representa l'anomenada fórmula del virial del gas real (fins a segon ordre).

## 8. Gas bidimensional (2D)

Abans d'introduir el principi d'equipartició en la secció 9, estudiarem el cas hipotètic del gas 2D amb la finalitat d'intuir l'esmentat principi.

Imaginem, doncs, que vivim en un món 2D. El flascó que confina el gas és ara una corba tancada. El gas es mou lliurement dins de la corba tancada en les (dues) direccions de l'espai.



Suposarem gas isotròpic i procedirem a calcular la distribució dels seus vectors velocitat. Triem un origen, hi traslладem tots els vectors velocitat, prèviament normalitzats, dibuixem una circumferència de radi unitat i sobre aquesta veurem una distribució uniforme de punts figuratius. El nombre total d'aquests és  $N$  (nombre de molècules) i la densitat lineal de punts figuratius és  $\rho = N/2\pi$  (la longitud d'una circumferència de radi unitat és  $2\pi$ ).

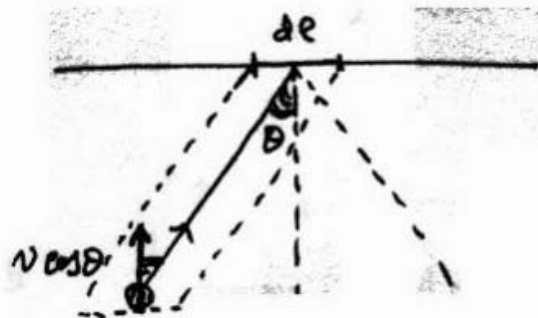
El nombre de punts en un element  $d\theta$  orientat segons un angle  $\theta$  és:

$$dN_\theta = \rho d\theta = \frac{N}{2\pi} d\theta \quad (8.1)$$

Anàlogament podem obtenir que:

$$dn_\theta = \frac{n}{2\pi} d\theta ; \text{ amb } n = \frac{N}{S} \text{ i que } \boxed{dn_{v,\theta} = \frac{dn_v}{2\pi} d\theta} \quad (8.2)$$

Quina serà la pressió i temperatura d'aquest gas?



De la mateixa manera que en una molècula 3D, el xoc contra l'element de longitud  $dl$  provoca una variació de la quantitat de moviment perpendicular a  $dl$ .

$$\delta f dt = 2mv \cos \theta \quad (8.3)$$

El nombre de molècules  $dN_{v,\theta}$  que xoquen contra  $dl$  en un temps  $dt$  (molècules amb coordenades  $v, \theta$ ) són aquelles que, amb mòdul  $v$ , estan situades dins del paral·lelogram d'àrea  $\delta A = dl v \cos \theta dt$ , i.e,



$$dN_{v,\theta} = dn_{v,\theta} \delta A = \frac{dn_v}{2\pi} d\theta dl v \cos \theta dt \quad (8.4)$$

La variació de la quantitat de moviment,

$$\delta F dt = \frac{2m}{2\pi} v^2 dn_v \cos^2 \theta d\theta dl dt. \quad (8.5)$$

Si integrem tots el mòduls i direccions,

$$\delta F dt = dl dt \frac{m}{\pi} \int_0^\infty v^2 dn_v \int_0^\pi \cos^2 \theta d\theta = dl dt \frac{m}{\pi} n \overline{v^2} \frac{\pi}{2}. \quad (8.6)$$

amb la qual cosa, la pressió,

$$P = \frac{\delta F}{dl} = \frac{1}{2} m n \overline{v^2} \quad (8.7)$$

Aquesta equació podem continuar escrivint-la:

$$P = \frac{1}{2} m n \overline{v^2} = n \overline{E_c} = \frac{N}{V} \overline{E_c} \Rightarrow PV = N \overline{E_c} \quad (8.8)$$

A partir de la llei de gasos ideal,  $PV = NkT$ , concloem que:

$$\boxed{\overline{E_c} = kT} \quad (8.9)$$

Veiem que obtenim una fórmula per a la pressió pareguda (no igual) a la fórmula de Bernouilli per a un gas 3D i que també la temperatura és proporcional a l'energia

La comparació de l'energia en funció de la temperatura per a un gas 2D i un 3D ens suggereix que cada grau de llibertat translacional contribueix a l'energia en un factor  $kT/2$ . Açò està relacionat amb l'anomenat principi d'equipartició que veurem al següent apartat.

**Exercici:** calculeu el treball quasiestàtic en un procés adiabàtic d'un gas 2D.

**Solució:** Si la molècula incideix amb una velocitat  $v_\perp = v \cos \theta$ , d'igual manera que en 3D, la variació de velocitat és  $(2u - v \cos \theta)$  i la d'energia cinètica per partícula que xoca  $\Delta \overline{E_c} \approx -2 m u v \cos \theta$ . La variació total:

$$\begin{aligned} dU = \Delta E_c &= - \int \int \int_{v \theta L} 2 m u v \cos \theta \frac{dn_v}{2\pi} d\theta dl v dt \cos \theta \\ &= - \frac{m u}{\pi} \int_0^\infty v^2 dn_v \int_0^\pi \cos^2 \theta d\theta \int_L dl dt = - \frac{1}{2} m n \overline{v^2} (u L dt) = -PdA \\ &\Rightarrow \boxed{dU = -PdA}. \end{aligned}$$

## 9. Principi d'equipartició

La consideració de les molècules com a petites boles sense estructura interna és en molt casos una simplificació massa gran de la realitat molecular formada per àtoms units per núvols electrònics que actuen a manera de motlles. La descripció d'una molècula amb un model de boles i motlles ens evidencia de seguida que, a més a més de les tres translacions independents, hi ha altres graus de llibertat de moviment. En general, sabem que el nombre total de graus de llibertat són  $3N$ , on  $N$  és el nombre d'àtoms que constitueixen la molècula.

Si tornem al cas del gasos monoatòmics 2D i 3D, ens adonem que, en aqueixos casos, l'energia cinètica mitjana s'incrementa amb un valor  $kT/2$  per cada grau de llibertat. Aleshores, les corresponents energies internes molars són  $RT$  i  $3RT/2$ , respectivament, mentre que les capacitats calorífiques molars a volum constant,  $C_V = (\partial U/\partial T)_V$  són  $R$  i  $3R/2$ . Si acudim al resultats experimentals se troba que  $3R/2$  és precisament la capacitat calorífica molar a volum constant dels gasos nomoatòmics. Tanmateix es constata que per als gasos poliatòmics, a temperatures no extremadament baixes (a les quals la capacitat calorífica molar a volum constant és també  $3R/2$ ) presenten majors capacitats calorífiques.

En 1857 Clausius, amb l'objectiu de justificar aquestes capacitats calorífiques de gasos poliatòmics, va generalitzar el resultat obtingut en els gasos 2D i 3D monoatòmics al cas general d'un gas poliatòmic 3D enunciant el següent principi (anomenat d'equipartició):

*La contribució de cada terme quadràtic de l'energia molecular a l'energia interna d'un gas és  $RT/2$ .*

Així, cada mode normal de translació o rotació contribueix amb  $RT/2$ , mentre que cada mode normal vibracional contribueix amb  $RT$  (en vibració hi ha dos termes quadràtics d'energia: cinètica i potencial). Després, en adonar-se que en baixar la temperatura la capacitat calorífica dels gasos poliatòmics minvava (i ho feia d'una manera molt significativa: a "escalons") va afegir el concepte d'*activació* del mode normal. A temperatures baixes únicament hi ha translació. Per això, en no estar *activades* la rotació i vibració, la capacitat calorífica molar a volum constant dels gasos poliatòmics és tan sols  $3R/2$ , la mateixa que la dels gasos monoatòmics. En pujar la temperatura, la molècula comença també a rotar (açò succeeix al voltant de 170K per al cas de l' $H_2$ ). En activar-se la rotació, la capacitat calorífica puja bruscament fins a  $5R/2$  (en ser una molècula lineal sols hi ha dues rotacions). En créixer més la temperatura, van activant-se de mica en mica els modes normals de vibració. En primer lloc els menys energètics (de torsió, de doblament d'enllaç, etc.) i ja a temperatures més elevades els modes d'estirament d'enllaç (al cas de l' $H_2$ , sols hi ha aquest mode vibracional).

Aquesta visió simple postulada per Clausius serà justificada per la termodinàmica estadística que estudiarem més endavant en aquest mateix curs.