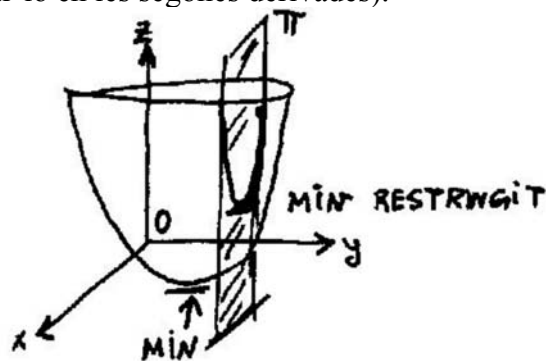


TCG: Distribució de velocitats

1. Prolegòmens matemàtics

1.1 Multiplicadors indeterminats de Lagrange

Imaginem una funció $z(x,y)$. Trobar els mínims d'aquesta funció equival a cercar els valors (x,y) que anul·len la seua diferencial. Des d'un punt de vista pràctic, tenim dues incògnites (x,y) i dues equacions $(\partial z/\partial x)_y = 0$ i $(\partial z/\partial y)_x = 0$. Val a dir que aquestes equacions no són necessàriament lineals, aleshores, poden tenir solucions múltiples, i.e. la funció pot tenir més d'un extrem (generalment ens interessaran el mínims, però aquest procediment sols ens assegura que tenim un extrem. El seu caràcter de màxim, mínim, etc. caldrà mirar-lo en les segones derivades).



Sovint en física i química ens interessa localitzar mínims de funcions a les quals s'afegeix una restricció. A la figura adjunta hi podem veure un exemple: el mínim de la funció $z(x,y)$ sota la restricció que (x,y) estiguen en la línia que defineix el tall del plànol π amb el plànol OXY.

Realment aquest “mínim” no és un veritable mínim de la funció $z(x,y)$, en el sentit que totes les derivades direccionals de $z(x,y)$ siguin zero en aquest punt. És el mínim dins la varietat lineal definida per la intersecció de la superfície $z(x,y)$ i el plànol π .

La restricció sobre les coordenades, que d'ara endavant escriurem $g(x,y) = 0$, no ha de ser necessàriament una recta (i així generar un plànol π), pot ser qualsevol corba. El problema que es planteja és, doncs, trobar l'extrem de $z(x,y)$ sobre una varietat $g(x,y) = 0$.

Hi ha una direcció en la qual la diferencial és zero,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad (1.1)$$

però (dx, dy) **no** són linealment independents, sinó que $g(x,y) = 0$, i.e.,

$$0 = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.2)$$

Si multipliquen eq. (1.2) per un paràmetre qualsevol (indeterminat) λ i li sumem l'eq. (1.1) obtenim:

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \right] dx + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \right] dy = 0 \quad (1.3)$$

on, com abans, (dx, dy) són linealment dependents.

Triem λ (tenim la llibertat de fer-ho, atès que λ és qualsevol nombre) de manera que,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 0 \Rightarrow \lambda = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_y \quad (1.4)$$

Per a aquest valor concret de λ el primer sumand de l'eq. (1.3) és zero i com que $dy \neq 0$, necessàriament també s'ha de complir que:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (1.5)$$

i, incidentalment comprovem que sobre l'extrem, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x$.

Generalitzant, si tenim una funció $f(x_1, \dots, x_N)$ i una sèrie de restriccions $g_1(x, y) = 0$, $g_2(x, y) = 0, \dots, g_{M < N}(x, y) = 0$, els extrems condicionats són solució del sistema d'equacions:

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j} - \sum_{k=1}^M \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i}\right)_{x_j} &= 0 ; i = 1, 2, \dots, N \\ g_1(x, y) &= 0 \\ g_2(x, y) &= 0 \\ \dots & \\ g_M(x, y) &= 0 \end{aligned}} \quad (1.6)$$

1.2 Algunes integrals útils en TCG

Anomenem $I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\beta^2 x^2} dx$. Anomenem $u = x^{n-1}$ i $dv = x e^{-\beta^2 x^2} dx$. Integrem per parts. Aleshores:

$$\boxed{I_n = -\frac{1}{2\beta^2} \left[x^{n-1} e^{-\beta^2 x^2} - (n-1) I_{n-2} \right]} \quad (1.7)$$

Per una altra banda I_1 és immediata: $I_1 = 1/(2\beta^2)$. Amb eq. (1.7), tenint en compte que

$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^{n-1}}{e^{\beta^2 x^2}} = 0$, obtenim que $I_3 = 1/(2\beta^4)$, etc.

Després veurem que $I_0 = \sqrt{\pi}/(2\beta)$. Amb eq. (1.7) obtenim $I_2 = \sqrt{\pi}/(4\beta^3)$, $I_4 = 3/8 \sqrt{\pi}/\beta^5$, etc.

Queda sols per comprovar que $I_0 = \sqrt{\pi}/(2\beta)$. Aleshores fem el càlcul de I_0^2 :

$$I_0^2 = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta^2(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-\beta^2 r^2} r dr d\theta = \frac{\pi}{4\beta^2} \quad (1.8)$$

amb la qual cosa queda demostrat que $I_0 = \sqrt{\pi}/(2\beta)$.

2.Llei de Maxwell

Imaginem un gas en equilibri. Les molècules d'aquest gas presenten velocitats amb components (v_x, v_y, v_z) . Assumirem que el valor d'una component v_a no condiciona el valor que pot assolir qualsevol altra component v_b . Considerem isotropia (no hi ha

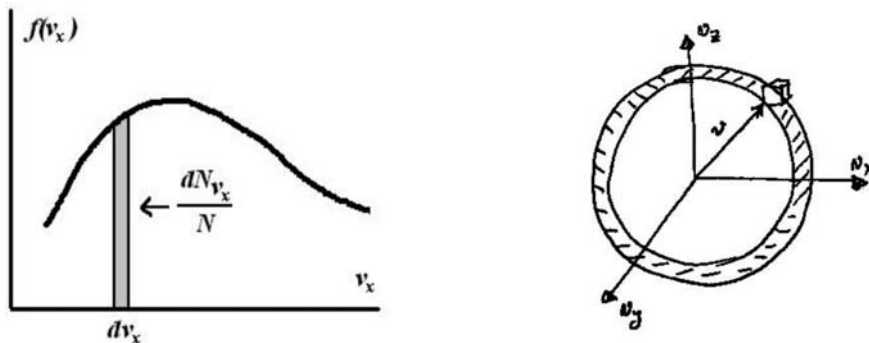
direccions privilegiades), aleshores, la funció de distribució de velocitats en una direcció qualsevol, e.g. la de l'eix x (vegeu Fig. 2a), $f(v_x) = 1/N dN_{v_x}/dv_x$, serà la mateixa que la dels altres eixos. Escrivim

$$\begin{aligned} \frac{dN_{v_x}}{N} &= f(v_x) dv_x && \text{: fracció de molècules amb } v_x \in (v_x, v_x + dv_x) \\ \frac{dN_{v_y}}{N} &= f(v_y) dv_y && \text{: fracció de molècules amb } v_y \in (v_y, v_y + dv_y) \\ \frac{dN_{v_z}}{N} &= f(v_z) dv_z && \text{: fracció de molècules amb } v_z \in (v_z, v_z + dv_z) \end{aligned} \quad (2.1)$$

La fracció de molècules amb components de velocitat entre $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, $d^3N_{v_x, v_y, v_z}/N$ serà simplement el producte de les fraccions individuals¹: $d^3N_{v_x, v_y, v_z}/N = (dN_{v_x}/N)(dN_{v_y}/N)(dN_{v_z}/N)$. Aleshores:

$$\frac{d^3N_{v_x, v_y, v_z}}{N} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \Rightarrow \frac{d^3N_{v_x, v_y, v_z}}{dv_x dv_y dv_z} = \rho = N f(v_x) f(v_y) f(v_z), \quad (2.2)$$

on anomenem $\rho(v_x, v_y, v_z)$ al nombre de molècules per unitat de volum amb una velocitat amb components (v_x, v_y, v_z) .



Com que el gas és isòtrop (no hi ha direccions privilegiades), ρ presenta un mateix valor sobre qualsevol corona esfèrica en l'espai de velocitat (vegeu la figura 2b). Amb altres paraules, sota la restricció $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ constant, i.e., $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = C$, la funció $\rho(v_x, v_y, v_z)$ presenta la diferencial nul·la.

$$\left\{ \begin{aligned} d\rho &= \sum_{a=x,y,z} \left(\frac{\partial \rho}{\partial v_a} \right) dv_a = 0 \\ \text{si } d(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (2.3)$$

Com succeeix que si una funció és constant, el seu logaritme natural també ho és, replantegem el problema (per una pura qüestió de facilitat operacional) afirmant que el

¹ Notem que si una fracció 0.2 de partícules són llises i una fracció 0.5 són blanques –propietats independents- aleshores, una fracció $0.01 = 0.2 \times 0.5$ són a la vegada llises i blanques.

logaritme natural de $\rho(v_x, v_y, v_z)$ presenta diferencial nul·la en la varietat definida per l'equació: $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = C$.

$$\left\{ \begin{array}{l} d \ln \rho = \sum_{a=x,y,z} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial v_a} \right) dv_a = 0 \\ \text{si} \quad \sum_{a=x,y,z} 2 v_a dv_a = 0 \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Si apliquem la tècnica de multiplicadors indeterminats de Lagrange, obtenim que,

$$\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial v_a} \right) + 2\beta^2 v_a = 0, \quad (2.5)$$

on hem escrit el multiplicador de Lagrange en la forma β^2 avançant-nos al resultat que aquest serà necessàriament positiu (ho comprovarem més endavant).

Com que $\rho = N f(v_x) f(v_y) f(v_z)$, l'eq. (2.5) és simplement:

$$\frac{1}{f_a} \frac{df_a}{dv_a} + 2\beta^2 v_a = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{f_a = \alpha e^{-\beta^2 v_a^2}} \quad (2.6)$$

Amb la qual cosa $\rho = N \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2}$. Però també $\rho = d^3 N_{v_x, v_y, v_z} / dv_x dv_y dv_z$. Si integrem $d^3 N_{v_x, v_y, v_z}$ en una corona esfèrica (on ρ és constant) tenim que:

$$\boxed{dN_v = 4 \pi \rho v^2 dv = 4 \pi N \alpha^3 v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv} \quad (2.7)$$

Càlcul dels paràmetres α i β

De la condició de normalització $N = \int dN_v$ obtenim,

$$N = 4 \pi N \alpha^3 \int_0^\infty v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv = 4 \pi N \alpha^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3} \Rightarrow \boxed{\beta = \alpha \sqrt{\pi}} \quad (2.8)$$

La segona condició que farem ús es la interpretació cinètica de la temperatura estudiada en la lliçó anterior: $1/2 m \overline{v^2} = 3/2 kT$. Aleshores,

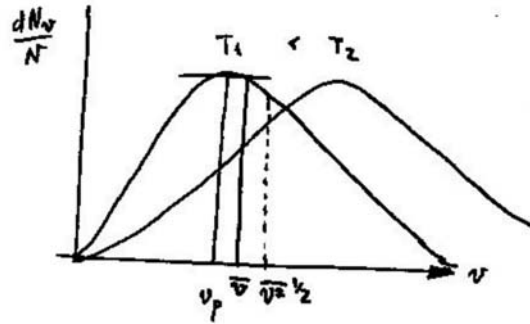
$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v = \frac{1}{N} 4 \pi N \alpha^3 \int_0^\infty v^4 e^{-\beta^2 v^2} dv = 4 \pi \alpha^3 \frac{3 \sqrt{\pi}}{8 \beta^5} \equiv \frac{3kT}{m} \quad (2.9)$$

Substituint eq. (2.8) en aquesta equació obtenim:

$$\beta^2 = \frac{m}{2kT}; \quad \alpha = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

amb la qual cosa l'equació de Maxwell, eq. (2.7), queda:

$$\boxed{\frac{dN_v}{N} = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv} \quad (2.11)$$



Cal fer notar que aquestes corbes Maxwell·lianes són asimètriques, de manera que els valors *més probable*, *mitjà* i *quadràtic mitjà* de la velocitat **no** són iguals. Procedim a calcular-los.

Càlcul de la velocitat més probable v_p

Fem que la derivada de la funció de distribució (2.11) siga zero:

$$\frac{d}{dv} \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 \right] = 0 \Rightarrow \boxed{v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}} \quad (2.12)$$

Càlcul de la velocitat mitjana

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v dN_v = \frac{1}{N} 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv \Rightarrow \boxed{\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}} \quad (2.13)$$

Càlcul de la velocitat quadràtica

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}} \quad (2.14)$$

El motiu que fa que $\sqrt{\overline{v^2}} > \bar{v} > v_p$ és la asimetria de dN_v/N en front de v que fa que els valors molts grans de velocitat intervenen en el càlcul de les mitjanes de manera lineal en \bar{v} i quadràtica en $\overline{v^2}$. L'existència d'aquestes velocitats és la responsable que els planetes perdin contínuament gas atmosfèric. Cal fer notar que la velocitat d'escapada $v_C^2 = 2gR$, on g es la gravetat i R el radi del planeta, no depèn de la massa de la molècula, però com que a una temperatura donada $1/2 m \overline{v^2} = 3/2 kT$, les molècules més lleugeres presenten major velocitat quadràtica, i.e., major nombre de molècules amb $v > v_C$. Per això s'ha perdut tant d'hidrogen de l'atmosfera terrestre en comparació amb altres gasos més pesants.

3.Llei de distribució en una direcció. Llei de distribució d'energies

Si tornem a l'inici de la secció anterior, teníem que $\frac{dN_{v_x}}{N} = f(v_x) dv_x$. Com que des de l'equació (2.6) $f_a = \alpha e^{-\beta^2 v_a^2}$, substituint els paràmetres per les seues fórmules, eq. (2.10), obtenim que:

$$dN_{v_x} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (3.1)$$

$$d^3 N_{v_x v_y v_z} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (3.2)$$

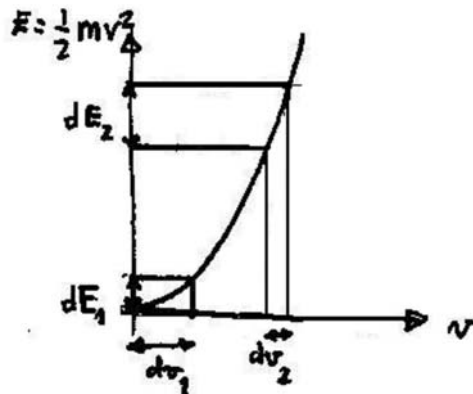
Finalment, des de (2.11) amb el canvi $E = mv^2/2$ i $dE = mv dv$, podem escriure:

$$dN_E = N \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-E/kT} \sqrt{E} dE \quad (3.3)$$

Podem calcular el valor més probable d'energia transportada per una molècula:

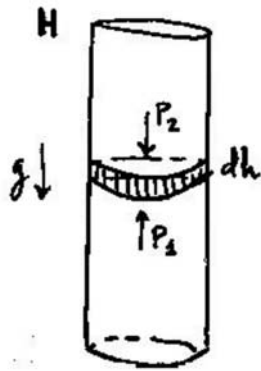
$$\frac{d}{dE} \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-E/kT} \sqrt{E} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad E_p = \frac{kT}{2} \quad (3.4)$$

Cal notar que aquest valor és diferent del de l'energia cinètica d'una partícula amb una velocitat igual a la velocitat més probable $v_p = (2kT/m)^{1/2}$, eq. (2.12). Aquesta seria $mv_p^2/2 = kT$ que és el doble de E_p ! Les funcions de distribució són diferents: la fracció de molècules que presenten una energia en el rang " dE " = $mv dv$ no són les mateixes que les que hi ha en el rang " dv " i la diferència és major a major velocitat, atès que hi ha un factor mv que multiplica (vegeu la figura).



4.Llei de distribució en presència de gravetat

4.1 Deducció de la fórmula baromètrica



Imagineu un gas en un cilindre d'alçada H i àrea de la base unitat, sotmès a la gravetat g , en equilibri tèrmic amb els voltants a una temperatura T . El volum és fix, de manera que no hi ha intercanvi de treball.

En absència de gravetat, la densitat (i, aleshores la pressió) és uniforme, però en presència d'un camp gravitatori la densitat (i la pressió) disminueix a mesura que pugem.

Considerem una "pastilla" de gas. En la cara superior suporta una pressió P_2 menor que la pressió P_1 que aquesta exerceix en la cara inferior (i aleshores també suporta, segons el principi d'acció i reacció). Aquesta pressió P_1 inclou el propi pes de la "pastilla":

$$P_1 = P_2 + m g n_h dV, \quad (4.1)$$

on n_h és el nombre de molècules per unitat de volum a l'alçada h . L'element diferencial de volum, $dV = A dh = dh$, perquè hem assumit que $A = 1$. Aleshores:

$$-dP = P_1 - P_2 = m g n_h dh. \quad (4.2)$$

En una làmina de gas molt fina es compleix l'equació de gasos, $PV = nRT$, i.e., $P = n_h kT$. Aleshores des de (4.1),

$$-\frac{dP}{P} = \frac{m g n_h dh}{n_h kT} \Rightarrow \int_{P_0}^P -\frac{dP}{P} = \frac{mg}{kT} \int_0^h dh \Rightarrow \boxed{P = P_0 e^{-mgh/kT}} \quad (4.3)$$

Val la pena remarcar que l'exponencial és de nou "energia/ kT ", en aquest cas energia gravitatòria que és la que estem considerant.

4.2 Deducció de la llei de Maxwell en presència de gravetat

Considerem que en una "pastilla" de gas d'alçada dh totes les hipòtesis necessàries per a deduir la llei de Maxwell són satisfetes (la densitat i pressió són uniformes a l'ample d'aquesta "pastilla" fina de gas). Aleshores podem escriure:

$$dN_{vh} = n_h A dh 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad (4.4)$$

on el nombre de molècules que hi ha al volum dV situat a una alçada h és: $n_h dV = n_h A dh$ mentre que dN_{vh} representa la fracció de les anteriors amb velocitat entre $(v, v + dv)$.

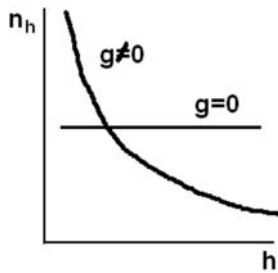
A una temperatura T tenim que $P/P_0 = n_h/n_0$, atès que $P = n_h kT$. Amb la definició de densitat lineal $\rho = n_h A$, concloem, des de eq. (4.3), que $\rho/\rho_0 = P/P_0 = e^{-mgh/kT}$. Aleshores obtenim la llei de distribució en presència de gravetat:

$$\boxed{dN_{vh} = 4 \pi \rho_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(mv^2/2+mgh)/kT} v^2 dv dh} \quad (4.5)$$

4.3 Càlcul de la velocitat quadràtica

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_{vh} = \frac{1}{N} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2kT} dv \int_0^H \underbrace{\rho_0 e^{-mgh/kT}}_{\rho} dh \quad (4.6)$$

La darrera de les integrals és igual al nombre total N de molècules, aleshores trobem que la velocitat quadràtica és idèntica en presència que en absència de gravetat. En altres paraules: $\left(\frac{\partial \overline{v^2}}{\partial g} \right)_T = 0$. Aleshores trobem que la energia cinètica mitjana **no varia** per l'acció del camp.



Quina és l'acció de la gravetat? En absència de camp (i.e., $g = 0$) tenim que $\rho/\rho_0 = e^{-mgh/kT} = 1$. En altres paraules, el gas presenta distribució uniforme, independent de l'alçada. En presència de camp (i.e., $g \neq 0$) hi ha major concentració a alçades més curtes.

5. Expansió contra buit en presència de gravetat

És ben sabut que en absència de camps l'energia interna d'un gas ideal únicament és funció de la temperatura (vegeu la primera lliçó de TCG). Aleshores, una expansió contra el buit, en no realitzar treball ($d'W = P_e dV$ i en el buit $P_e = 0$), i si la expansió és adiabàtica, l'energia, i per tant la temperatura del gas, roman inalterada.

Demostrem tot seguit que si hi ha un camp gravitatori i l'expansió fa guanyar alçada al gas, es produeix una baixada de la temperatura. Qualitativament ho podem entendre imaginant que les molècules "més calentes" (de major velocitat) puguen contra el camp, guanyen energia potencial (a costa de la seua energia cinètica) i es "refreden". En mitjana hi haurà doncs un refredament. L'estimarem tot seguit quantitativament.

L'energia interna del gas és $U = 3/2 NkT$ (el suposem monoatòmic). L'energia total E serà la interna més la potencial V : $E = U + V$. L'energia potencial la podem calcular fàcilment (continuem suposant $A = 1$):

$$V = \int_0^H \rho(h) mgh dh \quad (5.1)$$

Ara bé, $\rho = \rho_0 e^{-mgh/kT}$, on ρ_0 depèn de la temperatura. En efecte:

$$N = \int_0^H \rho(h) dh = \rho_0 \int_0^H e^{-mgh/kT} dh = \rho_0 \frac{kT}{mg} (1 - e^{-mgH/kT}) \Rightarrow \boxed{\rho_0 = \frac{Nmg}{kT(1 - e^{-mgH/kT})}} \quad (5.2)$$

Fixem-nos que si $H \rightarrow \infty$, aleshores $\rho_0 \rightarrow N \frac{mg}{kT}$.

Ara ja podem calcular l'energia potencial:

$$V = \int_0^H \frac{Nmg}{kT(1 - e^{-mgH/kT})} e^{-mgh/kT} mgh dh = \frac{N}{kT} \frac{1}{1 - e^{-mgH/kT}} \int_0^H e^{-mgh/kT} mgh d(mgh) \quad (5.3)$$

La integral la calculem per parts:

$$I = \int_0^Z e^{-z/kT} z dz = -Z kT e^{-Z/kT} + kT \int_0^Z e^{-z/kT} dz = -Z kT e^{-Z/kT} + kT [kT - kT e^{-Z/kT}]$$

$$\Rightarrow I = (kT)^2 - kT e^{-mgH/kT} (mgH + kT) \quad (5.3)$$

Aleshores,

$$V = NkT - \frac{NmgH}{e^{mgH/kT} - 1} \quad (5.4)$$

Si $H \rightarrow \infty$, aleshores $V \rightarrow NkT$.

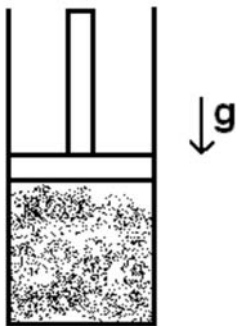
L'energia total és doncs:

$$E = U + V = \frac{5}{2} NkT - \frac{NmgH}{e^{mgH/kT} - 1} \quad (5.5)$$

Si $H \rightarrow \infty$, aleshores $E \rightarrow 5NkT/2$.

Amb aquesta fórmula podem estimar la temperatura que assolirà el gas en efectuar una expansió contra buit (i adiabàtica): com el sistema no intercanvia energia $E = Ct$.

Exercici: Un gas de massa 28 (i.e., $m = 28/N_A = 4.6 \cdot 10^{-23} \text{ g}$) està a $T_0 = 298 \text{ K}$ i



ocupa un cilindre d'alçada $H_0 = 10 \text{ m}$. Fa una expansió contra buit fins a $H = 200 \text{ m}$. Si $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ i $g = 9.8 \text{ m/s}^2$, calculeu la temperatura final si hi ha 1 mol de gas.

Dades:

$$N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec/mol}$$

$$R = 8.3143 \text{ J/Kmol}$$

Solució:

$$\frac{5}{2} RT_0 - \frac{N_A mg H_0}{e^{mgH_0/kT_0} - 1} = \frac{5}{2} RT - \frac{N_A mg H}{e^{mgH/kT} - 1} \Rightarrow T = 286.93 \text{ K}$$

Comentari: Pot semblar paradoxal que l'acció de la gravetat per una banda no afecte la velocitat quadràtica mitjana i per l'altra afecte el treball d'expansió. La resposta la podem trobar si ens adonem que les molècules d'un sistema aïllat tèrmica i mecànicament que de sobte es sotmès a un camp gravitacional no tenen cap mecanisme que els permeti convertir l'energia potencial subministrada pel camp extern en energia cinètica: la molècula podrà caure sota l'acció del camp de sobte engegat, en aplegar a terra, però, rebotarà fins a l'alçada inicial amb la mateixa velocitat inicial. Pot succeir que pel camí xoqués amb un altra molècula, si considerem el conjunt de les dues molècules i repetim el raonament veurem que no s'ha pogut variar l'energia cinètica a partir de l'energia potencial. Per això en presència de camp gravitacional parlem d'energia total com suma d'energia interna (que per a gasos monoatòmics és simplement N vegades l'energia cinètica mitjana de les molècules) més l'energia potencial. En aplicar el camp fem aparèixer una energia potencial però deixem inalterada l'energia interna.