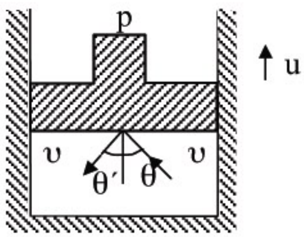
Colisiones con una pared en movimiento

Es interesante examinar el mecanismo mediante el cual un gas efectúa trabajo contra un pistón en movimiento y mostrar que si el proceso es adiabático, el trabajo efectuado es a costa de la energía cinética del gas, luego, su temperatura disminuye.



Sea p un pistón moviéndose con una velocidad $u << \upsilon$, de manera de que el proceso sea termodinámicamente reversible. Para una colisión elástica, si la componente normal de la velocidad antes de la colisión es $\upsilon \cos\theta$, la componente después de la colisión es $\upsilon'\cos\theta'$ y $\upsilon'\cos\theta' = \upsilon\cos\theta - 2u$ el cambio en la energía cinética de la molécula es:

$$\upsilon'\cos\theta' \quad \text{y} \quad \upsilon'\cos\theta' = \upsilon\cos\theta - 2u$$

Entonces, el cambio en la energía cinética de la molécula es:

$$\frac{1}{2}m(\upsilon\cos\theta)^2 - \frac{1}{2}m(\upsilon\cos\theta - 2u)^2 = 2mu\upsilon\cos\theta \qquad \text{ya que} \quad u << \upsilon$$

la energía cinética disminuye, ya que en esta colisión la molécula efectúa trabajo (el pistón está en movimiento).

La pérdida en energía cinética de todas las moléculas θυ es, por (3)

$$\frac{1}{2}\upsilon dn_\upsilon sen\theta\cos\theta\ \left(2mu\upsilon\cos\theta\right) = mu\upsilon^2 dn_\upsilon \cos^2\theta\ sen\theta\ d\theta$$

La pérdida de energía cinética para todas las moléculas por unidad de área y unidad de tiempo es:

$$\frac{1}{3}nm\overline{\upsilon}^2 u = pu$$

por lo tanto la disminución en la energía cinética por unidad de tiempo es

$$puA = Fu$$

y Fu es la potencia desarrollada por el gas en expansión. Como el sistema está aislado, el gas no recibe energía del exterior, luego su energía cinética y su temperatura disminuyen. Si u es del orden de υ o mayor, no hay choques moleculares contra el pistón y T permanece constante.

Ecuación de estado de Clausius

Clausius afirmó como ya vimos, que en todas las deducciones anteriores, V debería sustituirse por el volumen disponible a las moléculas, o sea, V menos el volumen total ocupado por las moléculas. Para ello supongamos a todas las moléculas fijas menos una, y supongamos que son esferas rígidas de radio ρ. Si la esfera movible está representada por un punto, cada esfera rígida fija representa una esfera de exclusión de radio 2ρ dentro de la cual el punto no puede entrar. Pero en una colisión solo la mitad de esta esfera es efectiva, luego el volumen de exclusión de las moléculas es, como ya vimos,

$$b' = \frac{1}{2} N \frac{4}{3}\pi(2\rho)^3 = N\frac{16}{3}\pi\rho^3 = 4N \qquad \text{(volumen de una molécula)}$$

de acuerdo con esto, deberíamos de tener

$$p(V - b') = \frac{1}{3} Nm\overline{\upsilon}^2 = NkT$$

$$\therefore \qquad p(V - b') = NkT \qquad (17)$$

repetimos, la ecuación de Clausius.

Van der Waals en 1873, introdujo una segunda corrección debida a las fuerzas intermoleculares. Si las moléculas se atraen con fuerzas $\sim \left(\frac{1}{r^6}\right)$ éstas son apreciables entre una molécula y sus vecinas más cercanas. Esto tiene como consecuencia que las moléculas formando las capas