

Capítulo 6

GASES IDEALES

- 1. Modelo molecular del gas ideal*
- 2. Interpretación microscópica de la presión y
la temperatura*
- 3. Equipartición de la energía*
- 4. Capacidades caloríficas de los gases*
- 5. Proceso adiabático en un gas ideal*

1.- MODELO MOLECULAR DEL GAS IDEAL

Hasta el momento se han analizado algunas propiedades de los gases ideales aplicando variables macroscópicas como la presión, el volumen y la temperatura, y se han relacionado dichas variables mediante la ecuación de estado $pV = nRT$. Sin embargo, es posible expresar a escala microscópica esas propiedades macroscópicas, considerando que el gas está formado por un gran número de moléculas (en condiciones normales de presión y temperatura un mol de gas ocupa un volumen de 22.4 litros y contiene 6.023×10^{23} moléculas -Número de Avogadro-). En estas circunstancias, el estudio del gas se realiza mediante la **teoría cinética**, según la cual las moléculas del gas se mueven en todas direcciones, de manera aleatoria, chocando entre sí y contra las paredes del recipiente. Tal vez la consecuencia más importante de la teoría cinética es que muestra la equivalencia entre la energía cinética del movimiento molecular y la energía interna del sistema. Además, esta teoría proporciona una base física al concepto de temperatura. En la formulación del modelo microscópico o molecular de un gas ideal, vamos a simplificar la situación considerando una serie de **suposiciones** relativas al comportamiento de las moléculas del gas y del sistema que forman, y que son las siguientes:

1.- El número de moléculas de la muestra de gas considerada es grande y también la separación media entre las moléculas es grande en comparación con sus dimensiones. En consecuencia, las moléculas ocupan un volumen despreciable comparado con el del recipiente.

2.- Las moléculas, individualmente, obedecen las leyes de Newton del movimiento, pero consideradas en conjunto se mueven de manera aleatoria. Al decir de manera aleatoria se entiende que las moléculas se mueven en todas direcciones con igual probabilidad y con diversas velocidades.

3.- Las moléculas chocan elásticamente entre sí y contra las paredes del recipiente. Se considera que las moléculas son puntuales.

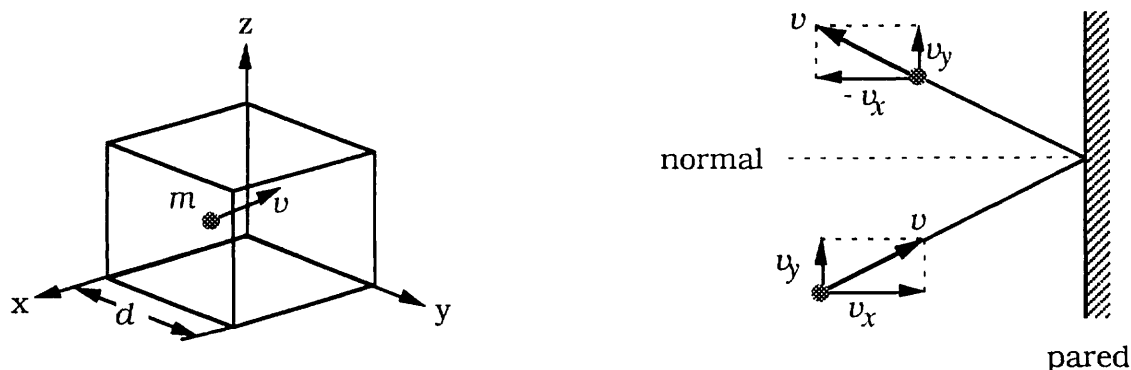
4.- Las fuerzas de interacción entre las moléculas son despreciables, salvo en un choque.

5.- El gas bajo consideración es puro, es decir, todas las moléculas son idénticas.

2.- INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA

2.1.- Cálculo de la presión

Supongamos que tenemos un gas ideal que consta de N moléculas de masa m cada una de ellas y que ocupa el volumen V de una caja cúbica de arista d . Consideremos que una molécula en movimiento, con una velocidad v , choca contra una cara del cubo. Como se ve en la siguiente figura, al chocar elásticamente contra la pared, la componente x de la velocidad se invierte, mientras que sus componentes y y z no varían.



Como la componente x del momento lineal de la molécula es mv_x antes del choque y $-mv_x$, después del choque, el cambio en el momento lineal de la molécula, Δp_x , es:

$$\Delta p_x = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$$

Como el momento lineal se conserva, la pared adquiere un momento lineal igual y opuesto, es decir, $2mv_x$. Para que una molécula realice dos choques sucesivos contra la misma pared debe recorrer una distancia igual al doble de la arista del cubo, $2d$, en la dirección x , en un tiempo Δt . Por tanto, $\Delta t = 2d/v_x$. Si f es el módulo de la fuerza promedio ejercida por una molécula sobre la pared, en el tiempo Δt , entonces, como el impulso mecánico ($f \cdot \Delta t$) es igual al cambio en la cantidad de movimiento, se tiene:

$$f \Delta t = 2mv_x$$

y por tanto,

$$f = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2d/v_x} = \frac{mv_x^2}{d}$$

La fuerza total, F , sobre la pared es la suma de todos los términos de este tipo, correspondientes a las N moléculas. La presión sobre la pared, p , será el cociente de esta fuerza total entre el área, $S = d^2$:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\sum f}{d^2} = \frac{m}{d^3} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

en donde $v_{x1}, v_{x2}, \dots, v_{xN}$ se refiere a las componentes x de la velocidad, para las moléculas 1, 2, ..., N. Como el valor medio de v_x^2 es:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

y el volumen está dado por $V = d^3$, la presión p puede expresarse en la forma:

$$p = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

El cuadrado de la velocidad de cualquier partícula es:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Como no existe ninguna dirección privilegiada, los valores medios de los cuadrados de las componentes x , y y z del cuadrado de la velocidad son iguales

y, por tanto, iguales a un tercio del valor medio del cuadrado de la velocidad, es decir:

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

por lo que:

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \langle v^2 \rangle$$

donde Nm es la masa total de las moléculas que también se puede escribir como el producto del número de moles del gas, n , y la masa molecular, M , es decir $Nm = nM$. Por tanto:

$$p = \frac{1}{3} \frac{nM}{V} \langle v^2 \rangle$$

La ecuación de la presión también puede escribirse del siguiente modo:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)$$

Esta ecuación indica que **la presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen y a la energía cinética media de traslación de las moléculas**. Esto nos dice que cuanto más rápido se mueven las moléculas, como el promedio del cuadrado de la velocidad ha de ser mayor, la presión es más elevada. Así, promediando sobre los movimientos moleculares, se ha obtenido la conexión entre una magnitud macroscópica, la presión, y una magnitud microscópica, el promedio de la velocidad de las moléculas.

2.2.- Cálculo de la temperatura

Es posible comprender mejor el significado de la temperatura si escribimos:

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

donde $\langle E_c \rangle$ es el valor medio de la energía cinética de las moléculas del gas, $m\langle v^2 \rangle/2$. Pero el número de moles del gas, n , está relacionado con el número de moléculas, N , mediante el número de Avogadro, N_A , de modo que $n = N/N_A$, por tanto:

$$pV = \frac{2}{3} n N_A \langle E_c \rangle$$

Comparando esta expresión con la ecuación empírica de estado para un gas ideal,

$pV = nRT$, se obtiene que:

$$T = \frac{2 N_A}{3 R} \langle E_c \rangle$$

$$T = \frac{2}{3} k \langle E_c \rangle$$

donde k es la **constante de Boltzmann**,

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Vemos como la temperatura absoluta de un gas ideal es una medida del promedio de la energía cinética de las moléculas.

También es posible escribir:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

que es la energía cinética media de traslación por molécula. Como se cumple:

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

entonces:

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Esto es, la energía cinética media de traslación por molécula, asociada con el movimiento en cada una de las direcciones x , y y z , es $kT/2$. En este caso decimos que la molécula tiene tres grados de libertad, al poderse trasladar en esas tres direcciones. Una generalización de este resultado constituye el **principio de equipartición de la energía**, que abordaremos en el siguiente apartado, y que indica que la energía de un sistema en equilibrio térmico está igualmente dividida entre todos los grados de libertad del sistema.

Si consideramos un **gas monoatómico** (He, Ne, Ar, ...), y suponemos que las moléculas son partículas puntuales que no interaccionan entre sí, sólo habrá movimientos de traslación. Entonces, la única energía que poseen las moléculas es su energía cinética de traslación, pero ésta será entonces la energía interna U . Por tanto, la **energía interna** del gas ideal será la suma de las energías cinéticas de las moléculas:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

Pero teniendo en cuenta la definición que hemos dado para el valor medio del cuadrado de la velocidad, $\langle v^2 \rangle$, comprobamos que:

$$U = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$$

es decir, $U = N \langle E_c \rangle$. Esta última ecuación sólo es aplicable a gases ideales monoatómicos, en los cuales la energía interna sólo contiene la energía cinética traslacional. Pero también sabemos que se cumple la relación:

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

por tanto,

$$pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} U$$

Finalmente, si comparamos este resultado con la ecuación de estado de un gas ideal, $pV = nRT$, llegamos a la importante conclusión:

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

La energía interna de un gas ideal es proporcional a la temperatura absoluta y, para un gas ideal monoatómico el factor de proporcionalidad es $3nR/2$. Además comprobamos, explícitamente, la ley de Joule que indica que para un gas ideal la energía interna sólo es función de la temperatura, y no depende ni de p ni de V .

Si la temperatura de un gas aumenta, las moléculas se moverán en promedio más rápidamente. Podemos expresar este hecho en función de la raíz cuadrada de $\langle v^2 \rangle$, que se llama **velocidad cuadrática media** (rms) de las moléculas. Es fácil ver que:

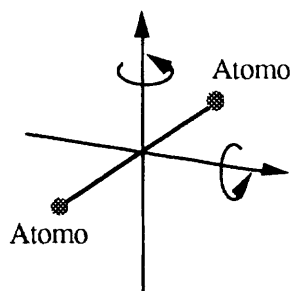
$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

3.- EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

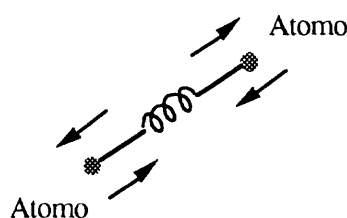
Hemos visto como la energía cinética media de traslación es proporcional a la temperatura y su valor es $3/2$ de kT , correspondiendo $kT/2$ a la energía correspondiente a cada uno de los tres grados de libertad traslacionales de la molécula. Podemos considerar que cada grado de libertad

corresponde con la capacidad que tiene una molécula para participar en un movimiento unidimensional que contribuye a la energía mecánica de dicha molécula y cada grado de libertad contribuye con un valor $kT/2$.

Para una molécula diatómica, además de los tres grados de libertad traslacionales, pueden existir movimientos de rotación y de vibración que contribuyen a la energía interna del gas. Además de los tres grados de libertad traslacionales para su centro de masa, la molécula puede rotar alrededor de dos ejes perpendiculares a la línea que une los átomos y pasa por su centro de masa (al considerar los átomos puntuales no consideramos la rotación alrededor de la línea que los une). Finalmente, puede haber un movimiento de vibración a lo largo del eje de la molécula. En este último caso, es como si los átomos estuviesen unidos por un muelle, existiendo una energía potencial de interacción del tipo $kx^2/2$. Existen dos grados de libertad vibracionales: uno asociado a la energía cinética del movimiento relativo, y otro asociado a la energía potencial de interacción entre los dos átomos de la molécula. Sin embargo, a efectos prácticos, los grados de libertad vibracionales son inactivos a las temperaturas ordinarias (para el H_2 los grados de libertad vibracionales comienzan a estar "activos" a temperaturas del orden de 500 K), por lo que podemos suponer que, **para un gas diatómico hay cinco grados de libertad**: tres traslacionales y dos rotacionales.



Grados de libertad rotacionales



Grados de libertad vibracionales

Teniendo esto en cuenta, es posible escribir la energía interna para un gas ideal como $U = N\langle E \rangle$, donde $\langle E \rangle$ es la energía mecánica promedio para cada molécula y su valor es el producto del número de grados de libertad por $kT/2$.

$$\text{Gas monoatómico:} \quad U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} NkT$$

$$\text{Gas diatómico:} \quad U = \frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} NkT$$

4.- CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS GASES IDEALES

Consideremos en primer lugar el caso de un **gas ideal monoatómico**. En esta situación hemos visto como la energía interna de N moléculas (o n moles) viene dada por la ecuación:

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

En un proceso a volumen constante (**isócoro**), de manera que la temperatura cambia en ΔT , se tendrá que $\Delta V = 0$ y por tanto $W = 0$. Entonces, por el primer principio de la Termodinámica, el calor Q es igual a la variación de la energía interna ΔU , es decir, es posible escribir:

$$Q = \Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

Pero como el calor en un proceso a volumen constante está relacionado con la capacidad calorífica molar a volumen constante, C_V , mediante la ecuación $Q = nC_V\Delta T$, nos queda la ecuación anterior en la forma:

$$nC_V \Delta T = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

y para un gas ideal monoatómico la capacidad calorífica molar a volumen constante es:

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

cuyo valor numérico es aproximadamente $3 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 12.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Como la energía interna de un gas ideal sólo depende de la temperatura, en todos los procesos con gases ideales se cumplirá la ecuación:

$$dU = nC_V dT$$

Si el gas sigue un proceso elemental a presión constante (**isóbaro**) de manera que la temperatura cambia en dT , se cumplirá $dU = dQ - dW$, pero ahora $dW = pdV$, $dQ = nC_p dT$ y $dU = nC_V dT$, donde ahora C_p es la capacidad calorífica molar a presión constante. Nos queda entonces la relación:

$$nC_V dT = nC_p dT - p dV$$

En este caso:

$$d(pV) = dp V + p dV = 0 + p dV = p dV$$

pues al ser un proceso a presión constante $dp = 0$. Como la ecuación de estado para un gas ideal es $pV = nRT$ y $d(pV) = p dV$, para un proceso isóbaro, queda:

$$p dV = nR dT$$

con lo cual, la ecuación del primer principio se expresa como:

$$nC_V dT = nC_p dT - nR dT$$

de donde es inmediato obtener la **ley de Mayer**:

$$C_p - C_V = R$$

que es válida para cualquier gas ideal y que muestra que $C_p > C_V$ en una cantidad R , es decir, en $2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. De la ecuación anterior, se obtiene que para un gas ideal monoatómico:

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

cuyo valor numérico es aproximadamente $5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 20.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se define la constante adimensional γ como el cociente entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante $\gamma = C_p/C_V$. Para un gas monoatómico:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

En el caso de un **gas ideal diatómico**, como la energía interna viene dada por la ecuación:

$$U = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} nRT$$

siguiendo un razonamiento similar al anterior se obtendrá:

$$C_V = \frac{5}{2} R \qquad C_p = \frac{7}{2} R$$

y además $\gamma = C_p/C_V = 7/5 = 1.40$.

5.- PROCESO ADIABÁTICO EN UN GAS IDEAL

En un proceso adiabático no existe transferencia de calor entre un sistema y su entorno. Si un gas ideal experimenta un proceso adiabático cuasiestático, además de la ecuación de estado $pV = nRT$, en cada instante la presión y el volumen están relacionados mediante la ecuación $pV^\gamma = \text{constante}$.

Si consideramos un proceso elemental adiabático, entonces $dQ = 0$ y el primer principio de la Termodinámica se escribe:

$$dQ = 0 = dU + p dV$$

donde hemos escrito $dW = p dV$. Como para un gas ideal $dU = nC_V dT$, se tiene que:

$$0 = nC_V dT + p dV$$

de donde:

$$dT = - \frac{p dV}{nC_V} \quad (\text{proceso adiabático})$$

y diferenciando la ecuación de estado del gas ideal, $pV = nRT$, se obtiene la relación $p dV + V dp = nR dT$, de donde:

$$dT = \frac{p dV + V dp}{nR} \quad (\text{gas ideal})$$

Eliminando dT y n en las dos últimas ecuaciones y haciendo uso de la ley de Mayer, $C_p - C_V = R$, y de la definición de $\gamma = C_p/C_V$, tenemos:

$$p dV + V dp = - \frac{R}{C_V} p dV = - \frac{C_p - C_V}{C_V} p dV = - (\gamma - 1) p dV$$

y reordenando esta ecuación resulta para el proceso adiabático elemental:

$$V dp = - \gamma p dV \quad \text{es decir} \quad \frac{dp}{p} = - \gamma \frac{dV}{V}$$

Para un proceso finito hay que integrar la ecuación anterior, obteniéndose:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{constante}$$

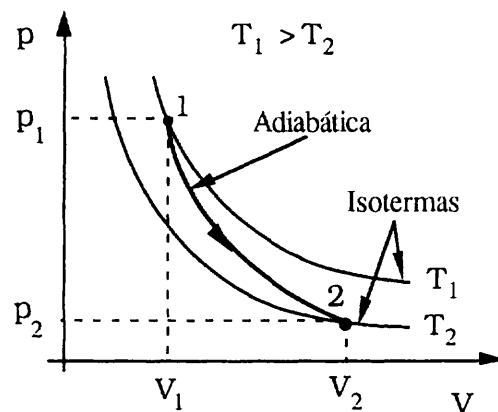
donde hemos supuesto que γ no varía en el rango de integración considerado. La ecuación anterior se escribe finalmente como:

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

y en función de las variables T y V , o bien p y T , la ecuación de las adiabáticas se escribe como:

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cte.} \quad \text{y también} \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cte.}$$

Como $\gamma > 1$, en un punto en el que coincidan una adiabática y una isoterma, la pendiente de la adiabática es mayor que la pendiente de la isoterma.



Es fácil comprobar que en una compresión o expansión adiabática reversible de un gas ideal, desde un estado 1 a otro 2, el trabajo realizado es:

$$W = nC_V (T_1 - T_2) = \frac{nC_V}{nR} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

BIBLIOGRAFIA

AGUILAR, J. "**Curso de Termodinámica**". Alhambra (Madrid). 1981.

CATALÁ, J. "**Física**". Saber (Valencia). 1988.

DE JUANA, J. M. "**Física General**" (tomo I). Alhambra (Madrid). 1985.

FERNÁNDEZ, J. y PUJAL, M. "**Iniciación a la Física**" (tomo I). Reverté (Barcelona). 1985.

GETTYS, W. E., KELLER, F. J. y SKOVE, M. J. "**Física clásica y moderna**". McGraw-Hill (Madrid). 1991.

IBÁÑEZ, J. A. y ORTEGA, M. R. "**Lecciones de Física: Termología**". Editan los autores (Barcelona). 1987.

MARÍN, F. "**Cerca de la Física**". Alhambra (Madrid). 1977.

RESNICK, R. y HALLIDAY, D. "**Física**" (tomo I). CECSA (México). 1984.

SEARS, F. W. "**Fundamentos de Física**" (tomo I: Mecánica, calor y sonido). Aguilar (Madrid). 1975.

SEARS, F. W. y ZEMANSKY, M. W. "**Física**". Aguilar (Madrid). 1979.

SERWAY, R. A. "**Física**". Interamericana (México). 1985.