

TERMODINÁMICA
MÓDULO 3

PROPIEDADES DE LOS GASES IDEALES

Ley de Boyle

En 1660, Robert Boyle daba cuenta de uno de los primeros experimentos cuantitativos que se refieren al comportamiento de los gases.

Encontró que si se mantiene constante la temperatura de una masa determinada de gas mientras su volumen varía entre límites amplios, la presión ejercida por el gas varía también, de tal modo que el producto de la presión por el volumen permanece (aproximadamente) constante. En símbolos matemáticos,

$$pV = cte \quad \{temperatura constante y masa constante\} \quad (32 T)$$

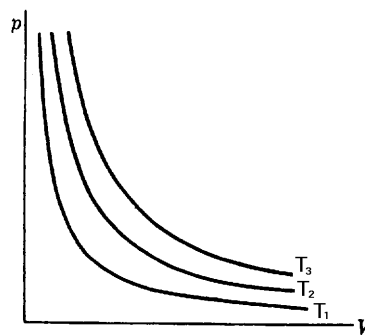
Esta relación constituye la **Ley de Boyle**.

Si los subíndices 1 y 2 se refieren a dos estados diferentes del gas a la misma temperatura, la ley de Boyle puede también escribirse como

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad \{los estados 1 y 2 están a la misma temperatura\} \quad (33 T)$$

El producto PV , aunque permanece aproximadamente constante a una temperatura dada, varía algo con la presión. Por ello es conveniente postular una sustancia imaginaria llamada gas ideal, la cual, por definición, cumple exactamente la ley de Boyle a todas las presiones. Los gases reales a bajas presiones se comportan con mucha aproximación como gases ideales.

La relación entre la presión y el volumen de un gas ideal a temperatura constante está representada por las curvas de la figura en las cuales se ha puesto V en el eje de las abscisas, y p , en el eje de las ordenadas. Se suele decir que éstas definen un plano $P-V$.



Las curvas son hipérbolas equiláteras cuyas asíntotas son los ejes p y V . Cada curva corresponde a una temperatura distinta; esto es, que si bien $PV = cte$ a una cierta temperatura, la constante es mayor al elevarse la temperatura.

Ley de Gay-Lussac

Gay-Lussac midió lo que llamaríamos ahora el coeficiente de dilatación de cierto número de gases distintos, y al parecer fue el primero en reconocer que, al efectuar tales medidas con los gases, es esencial mantener constante la presión. Si no se hace esto, las variaciones de volumen debidas a los cambios de presión no permitirán conocer las variaciones de volumen debidas únicamente a los cambios de temperatura.

La magnitud medida era, por consiguiente, el coeficiente de dilatación cúbica a presión constante. Los resultados experimentales pueden expresarse por la siguiente relación

$$V = V_0[1 + \beta(T_C - T_{0C})], \quad (34 \text{ T})$$

siendo V_0 el volumen a una temperatura de referencia T_{0C} , y V , el volumen a la temperatura T_C . Las temperaturas T_C son temperaturas expresadas en grados Celcius.

El coeficiente β es el coeficiente de dilatación cúbica, expresado en grados recíprocos. Su valor numérico depende del valor del grado (es decir, centígrado o Fahrenheit) y de la temperatura de referencia, T_0 . Tenemos entonces que **la Ley de Gay-Lussac dice que para una masa dada de gas que se conserva a presión constante el volumen es directamente proporcional a la temperatura.**

Si, como es el caso corriente, se toma como temperatura de referencia la de 0°C , la Ec. (34 T) se convierte en

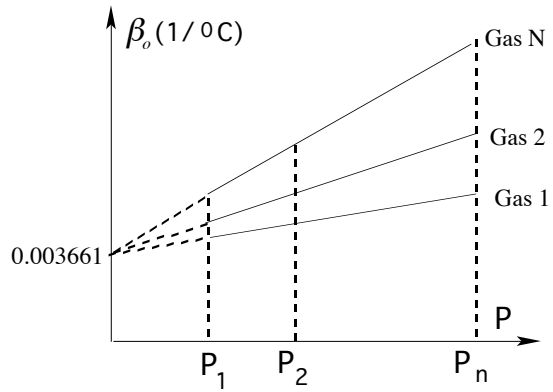
$$V = V_0(1 + \beta_0 T_C) \quad (35 \text{ T})$$

El símbolo β_0 indica que la temperatura de referencia es la de 0°C .

Midiendo β_0 para un cierto número de gases en series de medidas efectuadas a diferentes presiones, se encontró que cuando más baja es la presión, con tanto mayor aproximación coinciden los valores de β_0 para los distintos gases.

	β_0 (P_1)	β_0 (P_2)	--	β_0 (P_n)
Gas 1				
Gas 2				

Gas N				



La representación gráfica para cada gas de los β_0 obtenidos para distintas presiones, permite extrapolar dichas series de medidas hasta la presión cero, y obtener un valor común a todos los gases:

$$\beta_0 = 0.003661 \frac{1}{^\circ C}$$

De acuerdo con esto, ampliamos nuestra definición de gas ideal, y establecemos que, además de obedecer la Ley de Boyle a todas las presiones, debe cumplir la Ley de Gay-Lussac, con un coeficiente

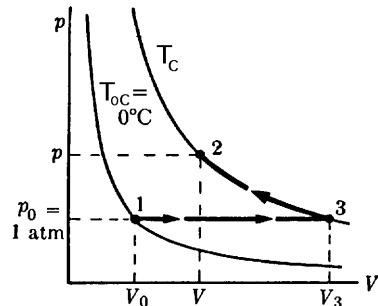
$$\beta_0 = 0.003661 \frac{1}{^\circ C}$$

Ecuación de estado de un gas ideal

Podemos combinar la ley de Boyle y Gay-Lussac para obtener una sola ecuación que relacione la presión, el volumen y la temperatura de un gas ideal. El razonamiento se comprenderá mejor con la ayuda de un diagrama en el plano $p-V$.

Las coordenadas del punto 1 en la figura representan la presión y el volumen de una cierta masa de un gas ideal a la presión $p_0 = 1 \text{ atm}$ y temperatura $T_{0C} = 0^\circ C$.

El punto 2 es otro punto cualquiera en el cual la presión es p , el volumen V y la temperatura T_C .



Consideremos una transformación, representada por las líneas de trazo grueso, en la cual el gas se expande primero desde su estado inicial a otro

estado (punto 3) que tiene la misma presión y una temperatura T_C , y después se comprime isotérmicamente hasta el punto 2.

Puesto que los puntos 1 y 3 están a la misma presión, se deduce, de la ley de Gay-Lussac (35 T)

$$V_3 = V_o(1 + \beta_o T_C) \quad (36 \text{ T})$$

Dado que los puntos 3 y 2 están a la misma temperatura, se deduce, de la ley de Boyle (33 T)

$$pV = p_o V_3 \quad (37 \text{ T})$$

Eliminando V_3 de la ecuaciones (36 T) y (37 T) tenemos que

$$pV = p_o V_o (1 + \beta_o T_C)$$

que puede escribirse como

$$pV = p_o V_o \beta_o \left(T_C + \frac{1}{\beta_o} \right) \quad (38 \text{ T})$$

Desarrollaremos la expresión (38T) trabajando los términos del lado derecho de esta expresión.

a) En primer lugar trabajaremos con $\left(T_C + \frac{1}{\beta_o} \right)$

b) Posteriormente trabajaremos con $p_o V_o \beta_o$

a) Consideremos la expresión encerrada entre paréntesis en la Ec.(38 T), $\left(T_C + \frac{1}{\beta_o} \right)$. Puesto que β_o son grados centígrados recíprocos, $1/\beta_o$ será grados centígrados y representa una temperatura. Tenemos entonces que

$$T_C + \frac{1}{\beta_o} = T_C + \frac{1}{0.003661} = T_C + 273.15$$

Por lo que $\left(T_C + \frac{1}{\beta_o} \right)$ no es otra cosa que una temperatura expresada en grados Kelvin.

$$T = T_C + \frac{1}{\beta_o}$$

b) La expresión $p_o V_o \beta_o$ se calcula del siguiente modo: la presión es $p_o = 1 \text{ atm}$, la temperatura es $T_{oC} = 0^\circ \text{C}$, y el volumen V_o es, por consiguiente, el volumen ocupado por un gas a 1 atm y 0°C (condiciones normales). Es sabido que, en condiciones normales, un mol* de cualquier gas ocupa un volumen de 22.417 lts. Por consiguiente, si la masa del gas contiene n moles, su volumen será $V_o = n \times 22.417 \text{ lts}$

Por tanto,

$$p_o V_o \beta_o = 1 \text{ atm} \times n \times 22.417 \text{ lts} \times 0.003661 \frac{1}{^\circ \text{C}}$$

Considerando que

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ lt} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Tenemos

$$p_o V_o \beta_o = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times n \times 22.417 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 0.003661 \frac{1}{^\circ \text{C}}$$

$$p_o V_o \beta_o = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times n \text{ mol} \times 22.417 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 0.003661 \frac{1}{\text{mol}^\circ \text{K}}$$

Puesto que las escalas Celsius y Kelvin ambas son centígradas podemos escribir la expresión anterior como:

$$p_o V_o \beta_o = n \text{ mol} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}^\circ \text{K}}$$

El coeficiente 8.314 es igual para todos los gases, se designa por la letra R y se denomina **Constante Universal de los Gases Ideales**, su valor depende de la unidades en que esté expresado.

Por lo tanto podemos escribir

***mol**: es la cantidad de sustancia que contiene exactamente el mismo número de objetos (átomos, moléculas, partículas, etc) que el número de átomos que contienen 12 gramos de carbono-12 puro. Este número se llama número de Avogadro y su valor determinado experimentalmente es 6.023×10^{23}

$$p_o V_o \beta_o = n \text{ mol} \times 8.314 \frac{J}{\text{mol}^\circ K} = nR$$

De donde la Ec. (38 T) puede escribirse ahora como

$$pV = nRT \quad (39 T)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de **Ecuación de Estado de los Gases Ideales**. Donde

$$R = 8.314 \frac{J}{\text{mol}^\circ K}$$

Puesto que $1 \text{ cal} = 4.186 J$ tenemos

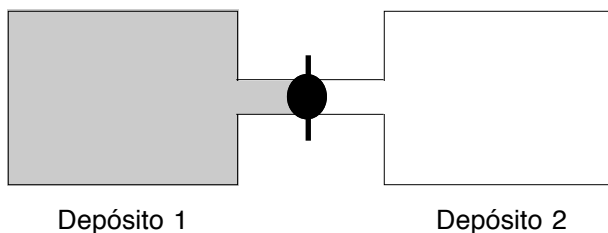
$$R = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ K}$$

Considerando que $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \frac{N}{m^2}$ y $1 \text{ lt} = 1.000 \times 10^{-3} m^3$ tenemos

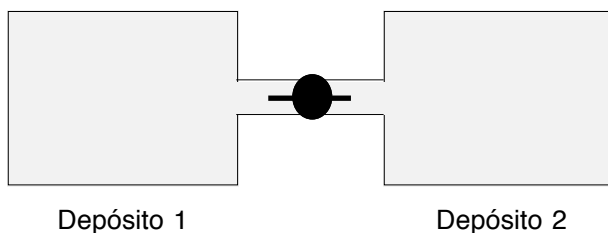
$$R = 0.08207 \frac{\text{atm} \times \text{lt}}{\text{mol}^\circ K}$$

Dilatación libre de un gas

Analicemos el siguiente experimento



a) Se introduce gas a presión en el depósito 1 y se hace vacío en el depósito 2, permitiendo que el sistema adquiera una temperatura uniforme.



b) A continuación se abre la llave que une ambos depósitos, pasando gas del primero al segundo hasta igualarse las presiones en ambos. El gas restante en el depósito 1 se enfría por expansión, mientras que el que fluye en el depósito 2 aumenta su temperatura.

Si ambas vasijas se encuentran sumergidas en un depósito de agua mantenida en constante agitación, se observa que no se produce ningún

cambio neto de temperatura en el agua; es decir, que el enfriamiento de una parte del sistema compensa el calentamiento de la otra.

Puesto que la temperatura del agua no experimenta cambio alguno, no ha pasado a ella calor, por lo cual no ha habido intercambio de calor entre el gas y el agua, entonces $Q = 0$. Además, el trabajo externo realizado por el gas es también nulo. A primera vista esto resulta sorprendente, puesto que el volumen del gas ha aumentado, y el gas contenido en el depósito 1 efectúa trabajo sobre el gas que pasa al depósito 2. Sin embargo, dicho trabajo se realiza por una parte del gas sobre otra parte del mismo, es decir, es una transferencia de energía dentro del propio gas y no representa trabajo realizado por el gas en su conjunto sobre el exterior. Por lo tanto $W = 0$

Tenemos entonces a partir de la Primera Ley de la Termodinámica

$$\Delta U = 0 \Rightarrow U_f = U_i$$

Esto es la energía interna del gas es la misma tanto si ocupa un volumen grande o pequeño, mientras no varíe su temperatura.

Lo que se expresa como:

La energía interna de un gas es función únicamente de su temperatura y no depende de su volumen.

Calores específicos de un gas

El calor específico de una sustancia quedó definido con anterioridad mediante la relación

$$c = \frac{dQ}{mdT}$$

En el caso de los gases, resulta más conveniente utilizar el calor específico molar, que es igual, numéricamente, al calor necesario para aumentar en un grado la temperatura de un mol. El calor específico molar se representa por el símbolo C , y por definición es

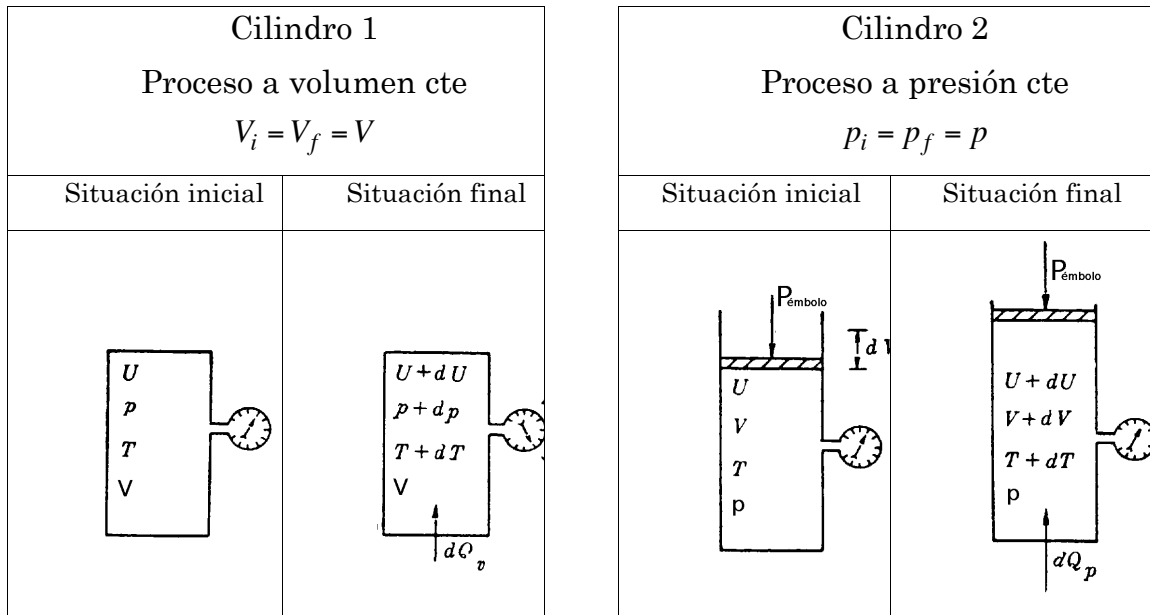
$$C = \frac{dQ}{ndT} \quad (40 \text{ T})$$

donde n representa el número de moles.

Apliquemos la definición de calor específico molar de un gas (40 T) al proceso de elevar la temperatura de un gas.

Supongamos que se tienen dos cilindros que contienen masas iguales de un gas ideal en idénticas condiciones iniciales de presión, volumen y temperatura, como se muestra en las figuras.

Se mantiene constante el volumen del cilindro 1 mientras que el cilindro 2 va provisto de un émbolo que permite expandirse el gas a presión constante. Supongamos que se suministra suficiente calor a cada uno de los cilindros para aumentar su temperatura en la misma cantidad.



En virtud del primer principio de la Termodinámica tenemos

$$dQ_v = dU_v + dW_v \quad (41 \text{ T})$$

$$dQ_p = dU_p + dW_p \quad (42 \text{ T})$$

donde los subíndices p y v se refieren a los procesos realizados a presión constante y a volumen constante, respectivamente.

Puesto que en los procesos que se desarrollan, se produce el mismo incremento de temperatura en cada cilindro y considerando que la energía interna de un gas ideal depende solamente de su temperatura tenemos

$$dU_v = dU_p = dU$$

Sin embargo, el trabajo mecánico realizado no es el mismo en ambos cilindros: es nulo en aquel donde el volumen permanece constante, e igual a pdV en el que se mantiene a presión constante; es decir,

$$dW_v = 0 \quad dW_p = pdV$$

Las Ecs. (41 T) y (42 T) se escriben por lo tanto, en la forma

$$dQ_v = dU \quad (43 \text{ T}) \quad dQ_p = dU + pdV \quad (44 \text{ T})$$

luego el calor que debe suministrarse en el proceso a volumen constante, en el cual no se realiza trabajo alguno, es menor que el calor que debe suministrarse cuando el gas se expande a presión constante y realiza trabajo.

De la ecuación de los gases ideales (39 T), para un proceso a presión constante, se tiene

$$pdV = nRdT$$

Por tanto (44 T) se escribe como

$$dQ_p = dU + nRdT$$

Finalmente, en virtud de la definición de calor específico molar (40 T) y reemplazando en esta expresión (43 T) y (44 T) tenemos,

$$C_v = \frac{dQ_v}{ndT} = \frac{dU}{ndT} \quad (45 \text{ T})$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{ndT} = \frac{dU}{ndT} + \frac{nRdT}{ndT} \quad (46 \text{ T})$$

combinando las ecuaciones (45 T) y (46 T) tenemos

$$C_p = C_v + R \quad (47 \text{ T})$$

Esto es, el calor específico molar de un gas perfecto, a presión constante, excede a su calor específico, a volumen constante, en la constante R de los gases. Naturalmente, R debe expresarse en las mismas unidades que C_v y C_p ; éstas son de ordinario cal/mol °K.

De (45 T) obtenemos para la variación de la energía interna de un gas la siguiente expresión

$$dU = C_v n dT \quad (48 \text{ T})$$

PROCESOS TERMODINÁMICOS

Proceso Isotérmico

Es un proceso durante el cual la temperatura no varía o sea $T = cte$.

Cualquier transformación en la cual la temperatura permanece constante se denomina ISOTERMA.

Trabajo realizado por un gas ideal en un proceso isotérmico.

El trabajo realizado por un gas puede calcularse mediante la ecuación (22 T)

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Escribamos la ley de Boyle en la forma

$$pV = p_1V_1 = p_2V_2 = C$$

De donde

$$p = \frac{C}{V}$$

y

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} C \frac{dV}{V} = C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

y como C es igual al producto constante PV en todas las etapas del proceso, se puede escribir

$$W_{1 \rightarrow 2} = p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (49 \text{ T})$$

A su vez, por ser

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = p_1V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (50 \text{ T})$$

Procesos adiabáticos

Se denomina adiabático todo proceso en el que no existe flujo de calor hacia el interior o hacia el exterior de un sistema. En realidad, para realizar un proceso adiabático sería necesario que el sistema estuviera rodeado por una envoltura perfectamente aislante del calor, o bien que el exterior del sistema se mantuviera constantemente a la misma temperatura que éste. Sin embargo, si se lleva a cabo muy rápidamente un proceso tal como la compresión o la expansión de un gas, resultará aproximadamente adiabático, puesto que en condiciones adecuadas el flujo de calor hacia el interior o hacia el exterior del sistema es un proceso lento. Así, la carrera de compresión en un motor de gasolina o Diesel es aproximadamente un proceso adiabático.

Supongamos un gas ideal que experimenta un proceso adiabático infinitesimal. En este caso $dQ=0$, $dU=nC_VdT$, $dW=pdV$, y en virtud del Primer Principio de la Termodinámica

$$dU = dQ - dW$$

tenemos entonces

$$nC_VdT = -pdV \quad (51 \text{ T})$$

De la ecuación de estado de los gases $pV=nRT$, tenemos cuando el volumen y la presión varían

$$pdV + Vdp = nRdT \quad (52 \text{ T})$$

Si eliminamos dT entre las Ecs. (51 T) y (52 T) y hacemos uso de la igualdad $C_p = C_V + R$ se deduce la siguiente relación

$$\frac{dp}{p} + \frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

si designamos por γ el cociente C_p/C_V , se tiene

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (53 \text{ T})$$

Integrando la Ec. (53 T), se obtiene la relación existente entre p y V en un proceso adiabático. Resulta entonces que

$$\ln p + \gamma \ln V = \ln(cte)$$

$$\text{o bien} \quad pV^\gamma = cte \quad (54 \text{ T})$$

Si los subíndices 1 y 2 designan dos puntos cualesquiera del proceso,

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (55 \text{ T})$$

Se propone como ejercicio demostrar que combinando (55 T) con la Ecuación de Estado se deducen estas dos formas

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (56 \text{ T})$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (57 \text{ T})$$

Trabajo realizado por un gas ideal en un proceso adiabático

Desarrollaremos dos métodos para calcular el trabajo en un proceso adiabático, uno cuando son conocidas las presiones y volúmenes y otro cuando son conocidas solamente las temperaturas.

a) Tenemos que el trabajo realizado por un gas en cualquier proceso está dado por la expresión (29 T)

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Desarrollemos esta expresión para un proceso adiabático.

Puesto que $pV^\gamma = cte$ tenemos entonces que

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = cte \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1-\gamma} \left[cte V_2^{1-\gamma} - cte V_1^{1-\gamma} \right]$$

Puesto que $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = cte$, podemos, para reagrupar los términos, reemplazar $cte = p_2 V_2^\gamma$ en el minuendo y $cte = p_1 V_1^\gamma$ en el sustraendo, tenemos entonces

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} \quad (58 \text{ T})$$

Esta relación expresa el trabajo en función de las presiones y volúmenes iniciales y finales.

b) También podemos calcular el trabajo realizado por un gas en un proceso adiabático considerando $nC_v dT = -pdV$ (51 T)

Tenemos entonces que

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} -nC_v dT = nC_v(T_1 - T_2)$$

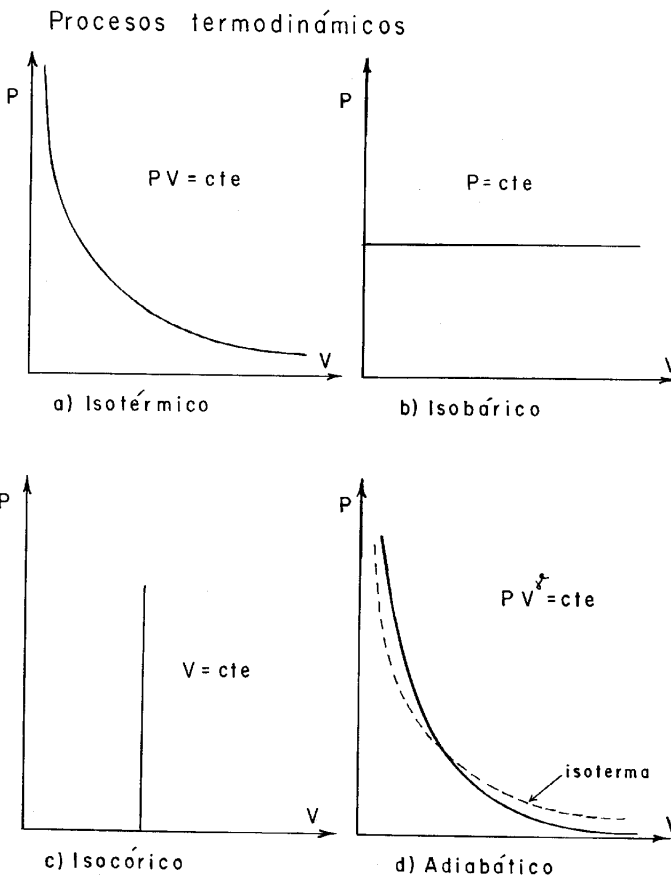
$$W_{1 \rightarrow 2} = nC_v(T_1 - T_2) \quad (59 T)$$

Si se conocen las temperaturas inicial y final en un proceso adiabático, se puede calcular el trabajo por esta expresión.

GRÁFICOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS

Tenemos que existen diferentes formas de llevar un sistema de un estado inicial a un estado final y que dichos procesos puede ser representados en un diagrama de presión y volumen.

Veamos los gráficos que corresponden a algunos procesos termodinámicos.



Isotérmico

Proceso a temperatura constante

$$pV = cte$$

Isobárico

Proceso que se realiza a presión constante

$$p = cte$$

Isocórico

Proceso a volumen constante

$$V = cte$$

Adiabático

No hay intercambio de calor entre el sistema y el medio ambiente

$$pV^\gamma = cte$$

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

La teoría cinética de los gases se propone explicar las propiedades observadas de los gases por medio de las leyes de la mecánica y de algunas hipótesis adicionales referentes a la naturaleza de un gas.

Gas ideal - Definición microscópica

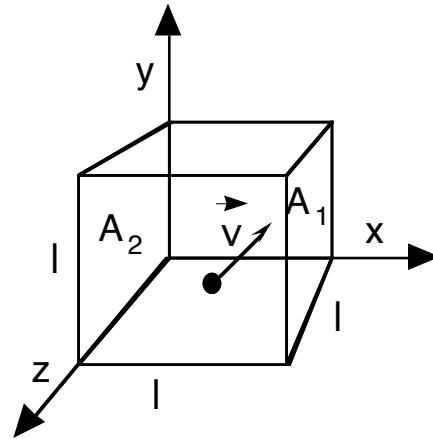
Desde un punto de vista microscópico definimos un gas ideal haciendo las siguientes suposiciones:

- 1) Un gas está formado de partículas llamadas moléculas.
- 2) Las moléculas se mueven al azar y obedecen las Leyes de Newton del movimiento.
- 3) El número de moléculas es grande.
- 4) El volumen de las moléculas es una fracción sumamente pequeña del volumen ocupado por el gas.
- 5) No obran fuerzas apreciables sobre las moléculas salvo durante un choque.
- 6) Los choques son elásticos y de duración insignificante.

Cálculo cinético de la presión

Consideremos un gas contenido en una vasija cúbica de paredes perfectamente elásticas.

Supongamos una molécula que tiene una velocidad \vec{v} la cual podemos descomponer en su componentes v_x , v_y y v_z en la dirección de los ejes.



Si dicha partícula choca con A_1 solamente su componente v_x se ve alterada y la variación de la cantidad de movimiento de la partícula es

$$\Delta P = P_f - P_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$$

Supongamos que ésta partícula llega a A_2 sin chocar con ninguna partícula en el camino. El tiempo para cruzar el cubo será l/v_x y el tiempo total para regresar a A_1 será $2l/v_x$, por lo tanto la cantidad de choques por

unidad de tiempo de esta partícula con A_1 será $v_x/2l$, de manera que la rapidez con que dicha partícula aplica cantidad de movimiento a A_1 es

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = 2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}$$

Puesto que $\frac{\Delta P}{\Delta t} = F$ es la fuerza que ejerce una partícula sobre el área A_1 , tenemos entonces que si deseamos conocer la fuerza total que actúa sobre esa área de parte de todas las partículas que chocan con ella debemos sumar el efecto de cada una de ellas.

$$F = \frac{m}{l} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots)$$

Recordando que $p = \frac{F}{A}$ tenemos entonces para la presión ejercida por el gas sobre la cara A_1

$$p = \frac{m}{l^3} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots)$$

Si

N es el número total de partículas en el recipiente.

n es el número de partículas por unidad de volumen.

Tenemos entonces que $N/l^3 = n$ y por lo tanto

$$p = mn \left(\frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots}{N} \right) = \rho \left(\frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots}{N} \right)$$

mn es la masa por unidad de volumen o sea la densidad ρ .

Lo cual podemos escribir como

$$p = \rho \overline{v_x^2} \quad (60T)$$

Donde $\overline{v_x^2}$ es el valor medio de v_x^2 para todas las partículas contenidas en el recipiente.

Para una partícula cualquiera se tiene

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

Como existen muchas partículas, las cuales se están moviendo completamente al azar los valores medios de v_x^2 , v_y^2 y v_z^2 son iguales y el valor de cada uno de ellos es igual a $\frac{1}{3}\overline{v^2}$, por consiguiente

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

Reemplazando en (60T) tenemos para la presión

$$p = \rho\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2} \quad (61T)$$

Interpretación cinética de la temperatura

Utilizaremos la expresión (61T) que relaciona la presión del gas con la velocidad cuadrática media

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2}$$

Multiplicando esta expresión por el volumen V tenemos

$$pV = \frac{1}{3}\rho V\overline{v^2} \quad (62T)$$

Considerando que $\rho V = M_g$ donde M_g es la masa del gas

Tenemos entonces de (62T)

$$pV = \frac{1}{3}M_g\overline{v^2} \quad (63T)$$

Combinando esta expresión con la ecuación de estado de un gas ideal

$$pV = nRT$$

Podemos escribir

$$\frac{1}{2}(M_g/n)\overline{v^2} = \frac{3}{2}RT \quad (64T)$$

Esto es, *la energía cinética total de translación por mol de las moléculas de un gas ideal es proporcional a la temperatura.*

Dividiendo la expresión (64T) por el número de Avogadro N_0 tenemos

$$\frac{1}{2}(M_g/nN_0)\overline{v^2} = \frac{3}{2}(R/N_0)T \quad (65T)$$

Donde

$$\frac{M_g}{nN_0} = m \quad \text{m es la masa de una molécula}$$

$$\frac{R}{N_0} = k \quad \text{k es la constante de Boltzman}$$

Escribamos entonces (65T) como

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad (66T)$$

Esta es la energía cinética media de traslación de una molécula

$$k = \frac{8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}}{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/molécula}^\circ\text{K}$$

Calor específico de un gas ideal

Representamos las moléculas de un gas ideal como esferas elásticas duras; esto es, se supone que no hay fuerza entre las moléculas salvo durante los choques y que las moléculas no se deforman por los choques. Por lo tanto no hay energía potencial interna y la energía interna de un gas ideal es totalmente energía cinética.

Tenemos que la energía cinética media de traslación de una molécula está dada por

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

Si tenemos N moléculas la energía media total de traslación es

$$\frac{1}{2}Nm\overline{v^2} = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}\frac{N}{N_0}RT = \frac{3}{2}nRT$$

Por lo tanto la energía interna del gas es

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (67T)$$

Reemplazando (67T) en la expresión para el calor específico molar de un gas a volumen constante obtenido anteriormente $C_v = \frac{dU}{ndT}$ (45 T) se obtiene

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad (68T)$$

Utilizando la relación $C_p = C_v + R$ (47T) para los calores específicos de un gas ideal tenemos

$$C_p = \frac{5}{2}R \quad (69T)$$

Estos valores resultan muy buenos para gases monoatómicos. Sin embargo discrepan notablemente de los valores obtenidos experimentalmente para los gases diatómicos y poliatómicos. Esto sugiere que la expresión (67T) no es correcta en general. Puesto que esta relación se dedujo directamente del modelo de la teoría cinética, llegamos a la conclusión de que deberemos cambiar el modelo de esta teoría para poder conservarla como una aproximación útil al comportamiento de los gases reales.

Equipartición de la energía

Una modificación del modelo de la teoría cinética ideada para explicar los calores específicos de los gases fue primeramente sugerida por Clausius (1857)

Recordemos que en nuestro modelo considerábamos que una molécula de un gas se comportaba como si fuera una esfera elástica dura y considerábamos su energía cinética como puramente de traslación.

La predicción sobre el calor específico era satisfactoria para moléculas monoatómicas, pero no para moléculas diatómicas y poliatómicas.

La pregunta que surge en esta parte es si una molécula puede o no almacenar energía internamente en forma diferente a la energía cinética de traslación. Ciertamente eso es así si representamos una molécula, no como una partícula rígida sino como un objeto con estructura interna formada por átomos que son masas punto.

En este caso la energía estará dada por

- Energía cinética de traslación con términos como $\frac{1}{2}mv_x^2$.
- Energía cinética de rotación con términos como $\frac{1}{2}I\omega_x^2$.
- Energía cinética de vibración de los átomos en la molécula con términos como $\frac{1}{2}\mu v^2$
- Energía potencial de vibración con términos como $\frac{1}{2}kx^2$.

Cada una de estas formas independientes de absorción de energía se llama *grado de libertad*.

Mediante la mecánica estadística se puede demostrar que *cuando el número de partículas es grande y es válida la mecánica newtoniana, todos los términos de energía tienen el mismo valor medio, y este valor medio solamente depende de la temperatura*. Este teorema se llama "**Teorema de la equipartición de la energía**".

Tenemos de la ecuación $U = \frac{3}{2}nRT$ (67T) que la energía cinética de traslación por mol es $\frac{3}{2}RT$ por lo tanto corresponde para la traslación $\frac{1}{2}RT$ por cada grado de libertad.

Apliquemos estos criterios para obtener los calores específicos de los gases.

Gases monoatómicos

En este caso la molécula del gas está compuesta por un solo átomo por lo tanto sólo existe movimiento de traslación con tres grados de libertad.

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad C_v = \frac{3}{2}R \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

Gases diatómicos

En este caso podemos pensar que cada molécula está formada por dos esferas puntuales unidas por una barra rígida.

Por lo tanto existen tres grados de libertad con respecto a la traslación y dos grados de libertad con respecto a la rotación.

$$U = 3n(\frac{1}{2}RT) + 2n(\frac{1}{2}RT) = \frac{5}{2}nRT$$

Por lo tanto

$$C_v = \frac{5}{2}R \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

Gases poliatómicos

En estos gases las moléculas tienen tres o más átomos unidos entre sí por varillas rígidas por lo tanto esta molécula es capaz de tener energía de rotación en torno de cada uno de los tres ejes mutuamente perpendiculares.

Por lo tanto

$$U = 3n(\frac{1}{2}RT) + 3n(\frac{1}{2}RT) = 3nRT$$

$$C_v = 3R \quad C_p = 4R$$

Comparemos estos valores teóricos para los calores específicos de los gases con los valores obtenidos experimentalmente.

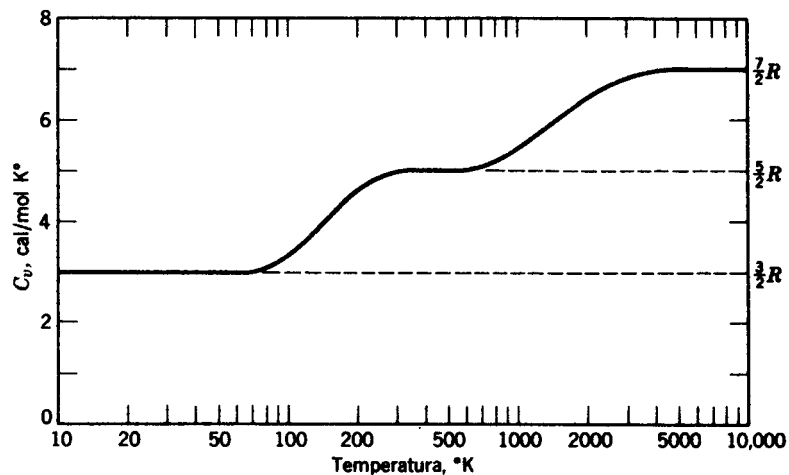
Se tiene que para los gases monoatómicos y la mayor parte de los gases diatómicos los valores experimentales se acercan a los valores teóricos para el gas ideal. Pero para algunos gases diatómicos, como el cloro, y en la mayoría de los gases poliatómicos los valores experimentales de los calores específicos son mayores que los que predice la teoría.

Esto sugiere que el modelo considerado no está todavía cerca de la realidad.

Hasta aquí no se ha considerado todavía las contribuciones de energía provenientes de vibraciones de los átomos en moléculas diatómicas y poliatómicas. Podemos entonces modificar el modelo con el que estamos trabajando y considerar que los átomos de las moléculas diatómicas y poliatómicas están unidos no por una barra rígida sino por medio de resortes que le permiten vibrar. Este nuevo modelo mejora notablemente los resultados teóricos. Sin embargo, en lugar de tener un modelo teórico para todos los gases, necesitamos un modelo empírico que difiere de un gas a otro.

En general una dificultad que se presenta es que los calores específicos observados dependen de la temperatura y esto no lo predice la teoría cinética.

Analicemos el comportamiento del calor específico de la molécula de Hidrógeno con la temperatura.



Una explicación de lo que sucede puede ser la siguiente

- A bajas temperaturas la molécula de hidrógeno sólo tiene energía de traslación y, por alguna razón no puede girar.
- A medida que la temperatura se eleva, la rotación se hace posible o sea que para dichas temperaturas se comporta de acuerdo al modelo cinético de dos esferas unidas por una barra rígida.
- A temperaturas elevadas, los choques entre las moléculas hacen que los átomos en las moléculas empiecen a vibrar y la molécula deje de comportarse como cuerpo rígido. En este caso sería aceptable el modelo de dos esferas unidas por medio de un resorte de tal manera que pueden vibrar.

Aunque esta descripción es esencialmente correcta contradice la teoría cinética que requiere que el calor específico de los gases no dependa de la temperatura.

Los cambios discontinuos de energía no se pueden explicar por medio de la mecánica newtoniana, que es el fundamento de la teoría cinética de los gases, se debe recurrir a la teoría cuántica que postula que la energía interna de un átomo (o molécula) está cuantizada, o sea el átomo no puede tener cualquier valor de una sucesión continua de energía, sino solamente ciertos valores de energías discretas.

Un átomo después de ser sacado de su estado más bajo de energía a alguna energía superior, puede devolver esta energía emitiendo radiación cuya energía es igual a la diferencia de energías entre los estados energéticos internos superior e inferior del átomo.

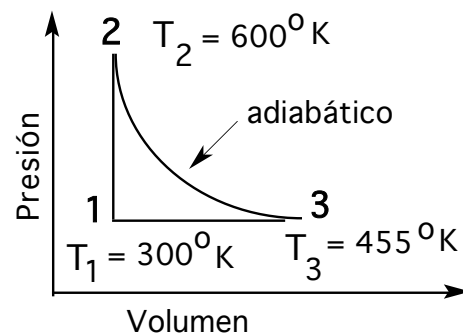
Por lo tanto el principio de equipartición no resulta suficiente, y es necesario recurrir a conceptos de la física cuántica para poder dar una explicación general satisfactoria de los calores específicos de los gases.

PROBLEMAS

Problema 1. H-23-38, N 40

Una máquina térmica sencilla lleva 1.00 mol de un gas por todo el ciclo que se muestra en la fig. El proceso 1-2 se efectúa a volumen constante, el proceso 2-3 es adiabático y el proceso 3-1 ocurre a presión constante. Los calores específicos son

$$C_p = \frac{5}{2}R \quad \text{y} \quad C_v = \frac{3}{2}R$$



- a) Calcular los valores numéricos aproximados de la cantidad de calor ΔQ , del cambio de energía interna ΔU y el trabajo efectuado ΔW , para cada uno de los tres procesos y para el ciclo en conjunto.
- b) Si la presión inicial en el punto 1 es de 1.00 atm encontrar la presión y el volumen en los puntos 2 y 3.

Desarrollo del problema

Tabla de Información (Datos, Conversión de Unidades y Preguntas del Problema)

Datos	Conversión de Unidades
$n = 1$ número de moles $p_1 = p_3 = 1.00 \text{ atm}$ $T_1 = 300^\circ \text{ K}$ $T_2 = 600^\circ \text{ K}$ $T_3 = 455^\circ \text{ K}$ proceso $1 \rightarrow 2$ $V = \text{cte}$ proceso $2 \rightarrow 3$ $Q = 0$ proceso $3 \rightarrow 1$ $p = \text{cte}$ $C_p = \frac{5}{2}R$ $C_v = \frac{3}{2}R$ $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$R = 8.314 \text{ J/mol}^\circ \text{ K}$ $R = 1.986 \text{ cal/mol}^\circ \text{ K}$ $R = 0.08207 \text{ atm} \times \text{lt/mol}^\circ \text{ K}$ $1 \text{ lts} = 10^{-3} \text{ m}^3$ $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m}$ $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ $1 \text{ atm} \times \text{lt} \approx 101 \text{ J}$
Preguntas	Consideraciones Gen.
$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = ?$ $\Delta Q_{2 \rightarrow 3} = ?$ $\Delta Q_{3 \rightarrow 1} = ?$ $\Delta Q_T = ?$ $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = ?$ $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = ?$ $\Delta U_{3 \rightarrow 1} = ?$ $\Delta U_T = ?$ $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = ?$ $\Delta W_{2 \rightarrow 3} = ?$ $\Delta W_{3 \rightarrow 1} = ?$ $\Delta W_T = ?$ $p_2 = ?$ $V_2 = ?$ $V_1 = ?$ $p_3 = ?$ $V_3 = ?$	

Plan de Solución

Puesto que, para calcular los valores numéricos aproximados de la cantidad de calor ΔQ , del cambio de energía interna ΔU y el trabajo efectuado ΔW , de cada uno de los tres procesos y del ciclo en conjunto, necesitamos conocer las variables de presión, volumen y temperatura que determinan el ciclo, procederemos a trabajar en primer lugar con la pregunta planteada en el punto b) y posteriormente daremos solución a la pregunta planteada en a).

Plan de Solución b)

Datos y Preguntas		
$p_1 = 1.00 \text{ atm}$	$p_2 = ?$	$p_3 = ?$
$V_1 = ?$	$V_2 = ?$	$V_3 = ?$
$T_1 = 300^\circ \text{ K}$	$T_2 = 600^\circ \text{ K}$	$T_3 = 455^\circ \text{ K}$
proceso $1 \rightarrow 2$ $V = \text{cte}$	proceso $2 \rightarrow 3$ $Q = 0$	proceso $3 \rightarrow 1$ $p = \text{cte}$

Determinación de $V_1 = V_2$

Tenemos que V_1 lo podemos determinar de la Ecuación de Estado de un gas ideal (34T)

$$p_1 V_1 = nRT_1 \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} \quad (1\text{-P1})$$

Determinación de p_2

La presión p_2 la podemos encontrar relacionando los puntos 1 y 2 de la Ecuación de Estado de los gases ideales y considerando que $V_1 = V_2$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} \quad (2\text{-P1})$$

Determinación de p_3

Recordemos que del planteamiento del problema tenemos que $p_3 = p_1$

Determinación de V_3

El volumen V_3 lo podemos encontrar relacionando los puntos 3 y 1 por medio de la Ecuación de Estado de los gases ideales y considerando que $p_3 = p_1$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_3 V_3}{T_3} \quad V_3 = \frac{V_1 T_3}{T_1} \quad (3\text{-P1})$$

Solución b)

Para encontrar $V_1 = V_2$ utilizamos la expresión (1-P1), reemplazamos en ella los valores numéricos y considerando que

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m} \quad 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \quad 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ lts}$$

tenemos

$$V_1 = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}^\circ\text{K}}}{1.013 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} 300^\circ\text{K} = 2.46 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 2.46 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ lts} = 24.6 \text{ lts}$$

$$V_1 = V_2 = 24.6 \text{ lts}$$

Para encontrar P_2 utilizamos la expresión (2-P1) y reemplazando en ella los valores numéricos correspondientes tenemos que

$$p_2 = 1 \text{ atm} \frac{600^\circ\text{K}}{300^\circ\text{K}} = 2 \text{ atm} \quad p_2 = 2 \text{ atm}$$

Para encontrar V_3 utilizamos la expresión (3P) y reemplazando en ella los valores numéricos correspondientes tenemos que

$$V_3 = \frac{V_1 T_3}{T_1} = 24.6 \text{ lts} \frac{455^\circ\text{K}}{300^\circ\text{K}} = 37.3 \text{ lts} \quad V_3 = 37.3 \text{ lts}$$

Respuesta b)

Reemplacemos los valores obtenidos en la tabla de valores de la presión, volumen y temperatura.

$p_1 = 1.00 \text{ atm}$	$p_2 = 2 \text{ atm}$	$p_3 = 1.00 \text{ atm}$
$V_1 = 24.6 \text{ lts}$	$V_2 = 24.6 \text{ lts}$	$V_3 = 37.3 \text{ lts}$
$T_1 = 300^\circ\text{K}$	$T_2 = 600^\circ\text{K}$	$T_3 = 455^\circ\text{K}$

Plan de Solución a)

En esta parte utilizaremos la Primera Ley de la Termodinámica (23 T) puesto que ella relaciona las variables calor Q , energía interna U y trabajo W .

$$\Delta U = Q - W \quad (4\text{-P1})$$

En cualquier proceso termodinámico el trabajo esta dado por la expresión (22 T)

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (5\text{-P1})$$

Para obtener el calor absorbido o cedido por un gas en un proceso utilizaremos las definición de calor específico de un gas (35T)

$$C = \frac{dQ}{ndT} \quad (6-P1)$$

Aplicando esta expresión a procesos a volumen constante y presión constante tenemos

$$C_v = \frac{dQ_v}{ndT} \quad (7-P1) \quad C_p = \frac{dQ_p}{ndT} \quad (8-P1)$$

Puesto que la energía interna de un gas es función solamente de su temperatura, tenemos entonces que para un ciclo

$$\Delta U_{1 \rightarrow 1} = 0 \quad (9-P1)$$

El trabajo total en un ciclo está dado por

$$W_T = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} \quad (10-P1)$$

El calor total absorbido o cedido en un ciclo está dado por

$$Q_T = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} \quad (11-P1)$$

De estas expresiones vemos que el procedimiento a seguir es analizar cada proceso independientemente y luego a partir de ellos encontrar los valores correspondientes al ciclo completo.

Proceso 1 → 2 es a V=cte

Por lo cual tenemos de acuerdo a la expresión (5-P1) que el trabajo realizado en este proceso es cero.

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (12-P1)$$

De acuerdo a la expresión (4-P1) tenemos que

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} \quad (13-P1)$$

Utilizando la expresión (7-P1) tenemos

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C_v n (T_2 - T_1) \quad (14-P1)$$

Proceso 2 → 3 es adiabático $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$

De (4-P1) tenemos

$$W_{2 \rightarrow 3} = -\Delta U_{2 \rightarrow 3} \quad (15-P1)$$

Podemos encontrar el trabajo por medio de alguna de las expresiones para un proceso adiabático (58 T) o (59 T)

Proceso 3 → 1 es a $p = \text{cte}$

$$\text{A partir de (5-P1) tenemos} \quad W_{3 \rightarrow 1} = p_{3=1}(V_3 - V_1) \quad (16\text{-P1})$$

$$\text{A partir de (8-P1) tenemos} \quad Q_{3 \rightarrow 1} = C_p n(T_1 - T_3) \quad (17\text{-P1})$$

$$\text{A partir de (4-P1) tenemos} \quad \Delta U_{3 \rightarrow 1} = Q_{3 \rightarrow 1} - W_{3 \rightarrow 1} \quad (18\text{-P1})$$

Solución parte a)

Proceso 1 → 2 es a $V = \text{cte}$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0$$

A partir de la expresión (14-P1) y considerando que $C_v = \frac{3}{2}R$ tenemos entonces

$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} \times 8.314 \frac{J}{\text{mol}^\circ K} \times 1 \text{mol} (600 - 300)^\circ K = 3.74 \times 10^3 J$$

De (13-P1) tenemos que

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 3.74 \times 10^3 J$$

Proceso 2 → 3 es adiabático

$$Q_{2 \rightarrow 3} = 0$$

Reemplazando los valores numéricos en la expresión (58T) y considerando que $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.67$ tenemos

$$W_{2 \rightarrow 3} = \frac{1 \text{atm} \times 37.3 \text{lbs} - 2 \text{atm} \times 24.6 \text{lbs}}{1 - 1.67} = 17.8 \text{atm} \times \text{lbs}$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = 1.80 \times 10^3 J$$

De la expresión (15-P1) tenemos

$$U_{2 \rightarrow 3} = -1.80 \times 10^3 J$$

Proceso 3 → 1 es a p = cte

Reemplazando en (16-P1) los valores numéricos correspondiente tenemos

$$W_{3 \rightarrow 1} = p_1(V_1 - V_3) = 1 \text{ atm}(24.6 - 37.3) \text{ lts} = -1.28 \times 10^3 \text{ J}$$

$$W_{3 \rightarrow 1} = -1.28 \times 10^3 \text{ J}$$

Reemplazando lo valores correspondientes en la expresión (17-P1) tenemos

$$Q_{3 \rightarrow 1} = \frac{5}{2} Rn(T_1 - T_3) = \frac{5}{2} 8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \times 1 \text{ mol}(300 - 455)^\circ\text{K} = -3.22 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{3 \rightarrow 1} = -3.22 \times 10^3 \text{ J}$$

De (18-P1) tenemos que

$$\Delta U_{3 \rightarrow 1} = Q_{3 \rightarrow 1} - W_{3 \rightarrow 1} = (-3.22 \times 10^3 + 1.28 \times 10^3) \text{ J} = -1.94 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 1} = -1.94 \times 10^3 \text{ J}$$

Reemplazando lo valores obtenidos de Q , W y ΔU para cada uno de los procesos en las ecuaciones (9-P1), (10-P1) y (11-P1) tenemos

$$\Delta U = 0$$

$$W_T = 520 \text{ J}$$

$$Q_T = 520 \text{ J}$$

Respuesta parte a)

	Proceso 1 → 2 Isocórico $V = cte$	Proceso 2 → 3 Adiabático $Q = 0$	Proceso 3 → 1 Isobárico $p = cte$	CICLO
Q	$3.74 \times 10^3 \text{ J}$	0	$-3.22 \times 10^3 \text{ J}$	520 J
W	0	$1.80 \times 10^3 \text{ J}$	$-1.28 \times 10^3 \text{ J}$	520 J
ΔU	$3.74 \times 10^3 \text{ J}$	$-1.80 \times 10^3 \text{ J}$	$-1.94 \times 10^3 \text{ J}$	0

Problemas propuestos

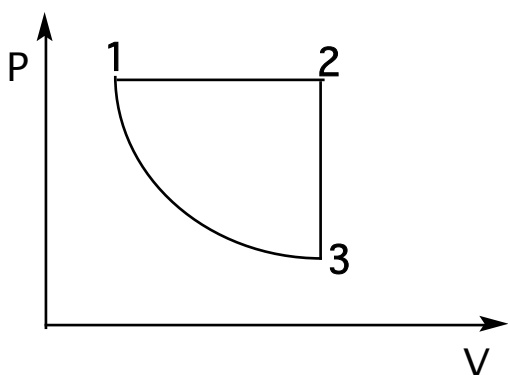
Problema 2

Se tiene 5 moles de un gas que experimenta el siguiente ciclo: se dilata adiabáticamente desde un volumen $V_1 = 25\text{ lts}$, hasta un punto que tiene una presión $p_2 = 3\text{ atm}$ y una temperatura $T_2 = 270^\circ\text{K}$, luego el gas se calienta a volumen cte. hasta un punto 3 y finalmente se comprime isotérmicamente hasta su posición inicial.

- Dibuje el diagrama P-V correspondiente al ciclo experimentado por el gas .
- Encontrar las presiones, volúmenes y temperaturas correspondientes a los pts. 1,2 y 3.
- Encontrar el trabajo realizado por el gas durante dicho ciclo, si

$$C_p = 4 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} \quad \text{y} \quad C_v = 2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Problema 3



Un mol de un gas realiza el ciclo indicado en la figura. En el punto 1 el gas tiene una presión de $p_1 = 5\text{ atm}$ y una temperatura $T_1 = 300^\circ\text{K}$, y en el punto 3 un volumen de $V_3 = 8\text{ lts}$. Si los puntos 1 y 3 están unidos por un proceso isotérmico encontrar:

- para cada punto los valores que corresponden de presión, volumen y temperatura,
- para cada proceso la cantidad de calor, el cambio de energía interna y el trabajo efectuado.

Considere

$$C_p = \frac{5}{2}R \quad \text{y} \quad C_v = \frac{3}{2}R$$

Bibliografía

Sears F. W	Fundamentos de Física	Tomo I
Feynman R. P.	Física	Volumen I
Halliday D. y Resnick R. -	Física	Parte I
Tipler P. A.	Física	Tomo I
Serway R. A. y Beichner R. J.	Física	Tomo I
Wilson J. D.	Física	
Hewitt P. G.	Conceptos de Física	
Máximo A. y Alvarenga B.	Física General.	
Tippens P. E.	Física. Conceptos y Aplicaciones	