

## CAPÍTULO 23

# LA TEORÍA CINÉTICA Y EL GAS IDEAL

*Las leyes básicas de la termodinámica tratan de las relaciones entre las propiedades macroscópicas, tales como la presión, la temperatura, el volumen, y la energía interna de un gas ideal. Las leyes no dicen nada acerca del hecho de que la materia esté formada de partículas (átomos o moléculas). Debido al gran número de partículas implicadas, no es práctico aplicar las leyes de la mecánica para hallar el movimiento de cada partícula en un gas. En cambio, usamos técnicas de promedios para expresar las propiedades termodinámicas como promedios de las propiedades moleculares. Si el número de partículas es muy grande, tales promedios dan cantidades rigurosamente definidas.*

*En este capítulo consideramos un enfoque de promedios llamado teoría cinética, en el que seguimos el movimiento de las partículas representativas de un gas y luego promediamos este comportamiento para todas las partículas. La teoría cinética fue desarrollada entre los siglos XVII y XIX por Boyle, D. Bernoulli, Joule, Kronig, Clausius, y Maxwell, entre otros. Otro enfoque también de los promedios es la mecánica estadística, en la cual se aplican las leyes de la probabilidad a distribuciones estadísticas de las propiedades moleculares. Este enfoque se estudiará en el capítulo 24.*

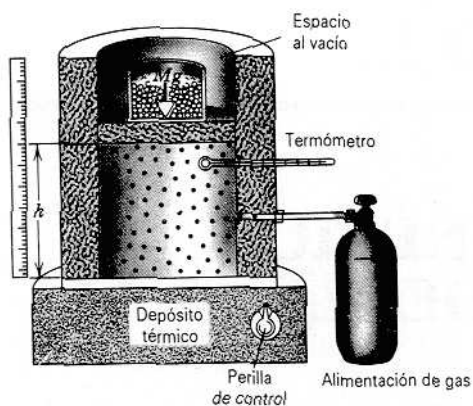
### 23-1 PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE UN GAS Y LA LEY DEL GAS IDEAL

La figura 1 muestra un gas confinado en un cilindro equipado con un émbolo móvil. Deseamos llevar a cabo una serie de mediciones de las propiedades *macroscópicas* de un gas: el tipo y cantidad de gas y su presión, volumen, y temperatura absolutas (Kelvin). Suponemos que tenemos conectados al cilindro dispositivos apropiados para medir estas propiedades. Suponemos también que tenemos a nuestra disposición los medios para cambiar cualquiera de estas propiedades. Por ejemplo, suponemos que el gas está en contacto con un dispositivo idealizado llamado *depósito térmico*, el cual podemos considerar como un cuerpo mantenido a una temperatura  $T$ , de modo que la temperatura del depósito no cambia cuando nuestro cilindro de gas entra en equilibrio térmico con él. Suponemos que podemos cambiar fácilmente la temperatura del depósito, cambiando por lo tanto la temperatura del gas. Si deseamos cambiar la presión  $p$ , añadimos o quitamos peso sobre el émbolo. (Se supone que

en el espacio sobre el émbolo se ha practicado un vacío, de modo que no existe la presión del aire que empuje *hacia abajo* sobre el émbolo). El volumen  $V$  puede ser alterado simplemente cambiando la posición del émbolo, y la cantidad de gas puede cambiarse al permitir que entre gas a la cámara, cambiando por lo tanto el número de moléculas  $N$ . Después de cada cambio, esperamos el tiempo suficiente para que el gas alcance el equilibrio térmico y adquiera un nuevo conjunto de variables termodinámicas macroscópicas.

Llevemos a cabo los siguientes experimentos con el gas.

1.  $V$  depende de  $N$ . Manteniendo constantes la temperatura y la presión (esto es, el gas está en contacto con el depósito térmico a determinada temperatura  $T$ , y el peso sobre el émbolo es constante), permitimos que entre o salga gas de la cámara, y medimos el volumen resultante  $V$  observando la altura del émbolo. (Suponemos que conocemos la masa de cada molécula y la masa total de gas que está presente en el cilindro. Entonces podemos determinar  $N$ , el número total de moléculas.) La figura 2 muestra los resultados típicos de tales experimentos. Los puntos de los datos parecen seguir una línea recta, y



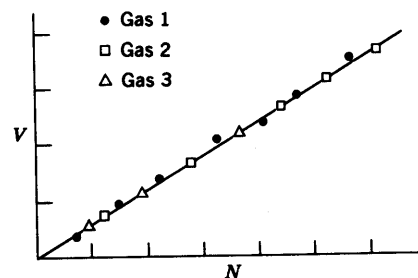
**Figura 1** El gas está confinado en un cilindro que tiene contacto con un depósito térmico a la temperatura (ajustable)  $T$ . El émbolo ejerce una fuerza total hacia abajo  $Mg$  sobre el gas, la cual, en el equilibrio, está balanceada por la fuerza hacia arriba debida a la presión del gas. El volumen del gas puede ser determinado midiendo la altura  $h$  del émbolo desde el fondo del cilindro, y la temperatura del gas se mide con un termómetro apropiado. Una alimentación de gas permite añadir gas adicional al cilindro; suponemos que está también provisto de un mecanismo para remover gas y para cambiar la alimentación con el fin de admitir diferentes clases de gas.

concluimos, con una aproximación suficientemente buena, que existe una proporción directa entre  $V$  y  $N$ ; es decir, el volumen aumenta linealmente con el número de partículas. Además, al reemplazar el gas en el cilindro con un número igual de moléculas de un gas diferente a la misma presión y temperatura, hallamos que el nuevo gas ocupa el mismo volumen. Así, deberíamos concluir que el volumen ocupado por un gas a determinadas presión y temperatura es independiente del tipo de gas o del tamaño o masa de sus moléculas; el volumen depende únicamente del número de moléculas. Matemáticamente,  $V \propto N$ , o sea

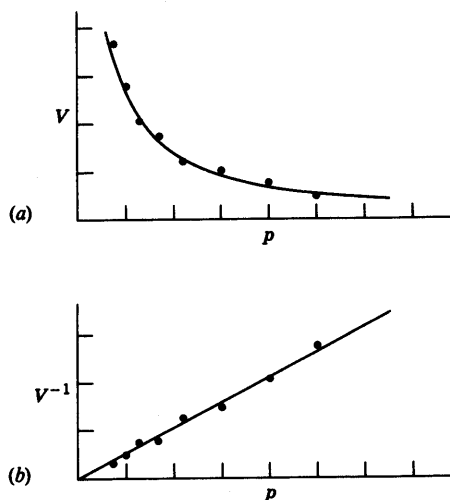
$$V = CN \quad (p, T \text{ constantes}). \quad (1)$$

Aquí  $C$  es una constante, igual a la pendiente de la línea en la figura 2 y determinada por los valores de  $p$  y de  $T$ . Si repetimos este experimento con diferentes valores constantes de  $p$  y de  $T$ , hallaríamos siempre que la ecuación 1 se cumple, pero con un valor diferente de la constante  $C$ .

La ecuación 1 se conoce a veces como la ley de Avogadro. Es válida con una muy buena aproximación para todos los gases, especialmente a baja densidad, donde las moléculas están muy separadas entre sí y el volumen ocupado por las moléculas mismas es realmente una fracción despreciablemente pequeña del volumen del recipiente en que está confinado el gas. Podemos generalizar, a partir del comportamiento de estos *gases reales* a un *gas ideal* que sigue la ecuación 1 exactamente. En la sección



**Figura 2** El volumen  $V$  ocupado por el gas en la figura 1 depende del número de moléculas  $N$ . A una temperatura y presión dadas, gases diferentes siguen la misma relación lineal.



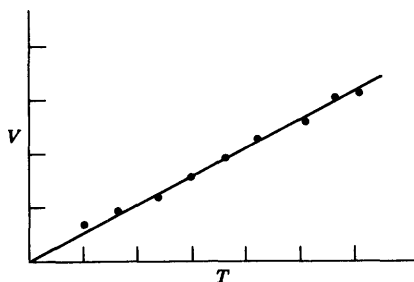
**Figura 3** (a) El volumen  $V$  ocupado por el gas parece depender inversamente de la presión  $p$ , mantenidas constantes la temperatura y el número de partículas. (b) Al trazar  $V^{-1}$  contra  $p$  se ve que la relación es realmente una relación lineal inversa.

siguiente consideraremos las propiedades microscópicas de un gas ideal.

2.  $V$  depende de  $p$ . Manteniendo constantes el número de partículas  $N$  y la temperatura  $T$ , cambiamos la presión (cambiando el peso sobre el émbolo) y medimos el volumen resultante. En la figura 3a se muestra el resultado, el cual sugiere una relación *inversa*: al aumentar la presión  $p$ , el volumen  $V$  disminuye. Para comprobar esto, trazamos a  $p$  contra  $V^{-1}$ , como en la figura 3b, lo cual confirma una relación lineal. Por lo tanto, concluimos que  $p \propto V^{-1}$ , o sea

$$p = \frac{C'}{V} \quad (N, T \text{ constantes}). \quad (2)$$

Aquí  $C'$  representa a otra constante, la cual tendría un valor diferente si hubiéramos elegido valores diferentes



**Figura 4** El volumen  $V$  ocupado por el gas varía linealmente con la temperatura  $T$ , cuando se mantienen constantes la presión y el número de moléculas.

de  $N$  y de  $T$ . La ecuación 2 se llama *ley de Boyle* y, al igual que la ecuación 1, es una generalización ideal. Como veremos en la sección 23-8, los gases reales se desvían un poco de este comportamiento ideal.

3.  $V$  depende de  $T$ . Manteniendo constantes a  $p$  y a  $N$ , variamos la temperatura  $T$  (cambiando la temperatura del depósito térmico), y medimos el volumen resultante  $V$ . Hallamos (Fig. 4) una relación directa: el volumen aumenta al aumentar la temperatura; entonces  $V \propto T$ , o sea

$$V = C''T \quad (p, N \text{ constantes}), \quad (3)$$

donde  $C''$  es también otra constante. La ecuación 3 se llama *ley de Charles* o *ley de Gay-Lussac*. Al igual que las ecuaciones 1 y 2, es una idealización del comportamiento de los gases reales.

### Ecuación de estado

Las ecuaciones 1, 2 y 3 resumen resultados experimentales estrictamente válidos únicamente para nuestro gas ideal hipotético, pero aproximadamente válidas en un alto grado para la mayoría de los gases reales. Podemos combinar las tres ecuaciones en una sola que incluya a las tres relaciones observadas, como sigue:

$$\frac{pV}{NT} = k, \quad (4)$$

en donde  $k$  es una constante. Reescribiendo la ecuación 4 podemos demostrar que es consistente con las ecuaciones 1 a 3:

$$V = \left(\frac{kT}{p}\right)N = CN \quad (p, T \text{ constantes}), \quad (5a)$$

$$p = \frac{(kNT)}{V} = \frac{C'}{V} \quad (N, T \text{ constantes}), \quad (5b)$$

$$V = \left(\frac{kN}{p}\right)T = C''T \quad (p, N \text{ constantes}), \quad (5c)$$

La constante  $k$  de la ecuación 4 se llama *constante de Boltzmann*. Es una constante universal con un valor determinado experimentalmente, el cual es

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

Es más común escribir la ecuación 4 en una forma algo diferente. Expresemos la cantidad de gas no en términos del número de moléculas  $N$  sino en términos del *número de moles*  $n$ . El mol fue definido en la sección 1-5. En términos de la constante de Avogadro  $N_A$ , el número de moles es

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad (6)$$

y podemos reescribir la ecuación 4 como:

$$\frac{pV}{nT} = kN_A,$$

o bien

$$pV = nRT, \quad (7)$$

donde

$$\begin{aligned} R &= N_A k \\ &= 8.3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K.} \end{aligned} \quad (8)$$

La ecuación 7 se llama *ley de los gases ideales* o *ecuación de estado del gas ideal*. Una ecuación de estado de un sistema da una relación matemática fundamental entre las cantidades termodinámicas macroscópicas. Los experimentos revelan que, a densidades suficientemente bajas, todos los gases reales tienden al comportamiento del gas ideal descrita en la ecuación 7. Éste es el mismo límite que discutimos en conexión con la escala de temperatura del gas ideal en la sección 22-4. La constante  $R$  tiene el mismo valor para todos los gases y se le llama *constante universal de los gases*.

---

**Problema muestra 1** Un cilindro aislado equipado con un émbolo (Fig. 1) contiene oxígeno a una temperatura de 20°C y una presión de 15 atm en un volumen de 22 litros. Al descender el émbolo, disminuye el volumen del gas a 16 litros, y simultáneamente la temperatura se eleva a 25°C. Suponiendo que el oxígeno se comporte como un gas ideal bajo estas condiciones, ¿cuál es la presión final del gas?

**Solución** Partimos de la ecuación 7, puesto que la cantidad de gas permanece sin cambio, y tenemos que

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f},$$

o bien

$$p_f = p_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right) \left(\frac{V_i}{V_f}\right).$$

Puesto que esto está en la forma de una razón, no necesitamos convertir a  $p$  y a  $V$  en unidades del SI, pero *debemos*

expresar a  $T$  en unidades de temperatura absoluta (Kelvin). Entonces,

$$p_f = (15 \text{ atm}) \left( \frac{273 + 25 \text{ K}}{273 + 20 \text{ K}} \right) \left( \frac{22 \text{ L}}{16 \text{ L}} \right) = 21 \text{ atm.}$$

## 23-2 EL GAS IDEAL: UN MODELO

Cuando los físicos desean entender un sistema complejo, a menudo inventan un *modelo*. Un modelo es una versión simplificada del sistema que permite hacer cálculos pero sin perder su realidad física. Un modelo puede empezar con un grupo de hipótesis que simplifican y permiten que el sistema sea analizado usando un conjunto de leyes existente, por ejemplo, las de la mecánica de Newton. El análisis puede conducir entonces a una ecuación o conjunto de ecuaciones que describen al sistema físico original. Puesto que el modelo es una simplificación de la naturaleza, el resultado final no es, por lo general, una descripción verdadera o completa de la naturaleza, pero si hemos sido lo suficientemente cautos en la formulación del modelo, el resultado final puede ser una aproximación muy buena del comportamiento del sistema. Lo que es más importante, el resultado final puede proporcionarnos un camino para estudiar al sistema en el laboratorio y obtener una visión aún más penetrante. Previamente en este texto, hemos usado un modelo (sin llamarlo así) para describir el movimiento de un objeto complejo como si fuera una partícula puntual sometida a ciertas circunstancias. A veces hemos modelado también la fuerza entre los átomos de una molécula, o entre los átomos de un sólido, en términos de la fuerza de un resorte,  $F = -kr$ , la cual se basa en sí misma en un tipo de modelo que simplifica (en ciertas condiciones elásticas) los complicados procesos internos en un sólido sujeto a un esfuerzo.

Un gas confinado en un recipiente es un ejemplo de un sistema complejo difícil de analizar usando las leyes de Newton. Las moléculas pueden chocar inelásticamente, y la energía de la colisión puede ser absorbida por las moléculas como energía interna en una variedad de modos. Seguir la pista de estos procesos para todas las moléculas sería un proyecto de una complejidad imposible de vencer. Simplificamos este problema inventando un modelo que describa las propiedades microscópicas del gas real. Este modelo, al cual llamamos *modelo del gas ideal*, resulta ser enteramente consistente con el concepto de gas ideal que hemos desarrollado experimentalmente en la sección 23-1. En esa sección vimos que, especialmente a baja densidad, las propiedades macroscópicas de los gases reales siguen de manera aproximada un resultado general, la ley del gas ideal de la ecuación 7.

Desde el punto de vista microscópico nuestro modelo de gas ideal incluye las hipótesis siguientes. Basados en

ellas, empleamos las leyes de Newton para analizar la mecánica del gas ideal; este procedimiento constituye la base de la *teoría cinética*. Más adelante relacionaremos esta descripción microscópica con la macroscópica.

1. *Un gas consta de ciertas partículas, llamadas moléculas.* Dependiendo del gas, cada molécula puede consistir en un átomo o en un grupo de átomos. Si el gas es un elemento o un compuesto y está en estado estable, consideramos que todas sus moléculas son idénticas.

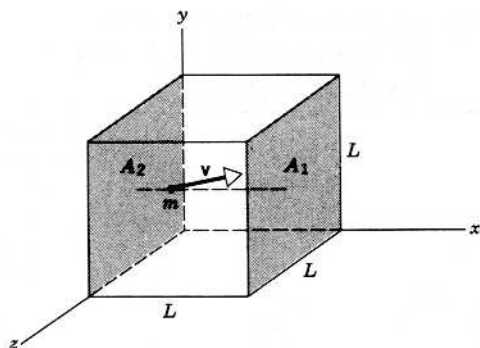
2. *Las moléculas tienen movimientos al azar y obedecen a las leyes del movimiento de Newton.* Las moléculas se mueven en todas direcciones y con una gama de velocidades. Al describir el movimiento suponemos que la mecánica de Newton es válida al nivel microscópico.

3. *El número total de moléculas es grande.* La velocidad (en magnitud y dirección) de cualquier molécula puede cambiar en forma repentina por medio de una colisión con la pared o con otra molécula. Cualquier molécula en particular sigue una trayectoria en zigzag debido a estas colisiones. Sin embargo, ya que existen tantas moléculas suponemos que el gran número de colisiones resultantes mantiene la distribución del conjunto de las velocidades moleculares y el carácter fortuito o aleatorio del movimiento.

4. *El volumen de las moléculas es una fracción despreciablemente pequeña del volumen ocupado por el gas.* Si bien existen muchas moléculas, éstas son extremadamente pequeñas. Sabemos que el volumen ocupado por un gas puede cambiarse a través de una gama amplia de valores con poca dificultad, y que cuando un gas se condensa el volumen ocupado por el líquido puede ser miles de veces más pequeño que el del gas. De aquí que nuestra hipótesis sea plausible. Más adelante investigaremos el tamaño real de las moléculas y veremos si necesitamos modificar esta hipótesis.

5. *Ninguna fuerza apreciable actúa sobre las moléculas excepto durante una colisión.* Es decir, suponemos que el alcance de las fuerzas moleculares es comparable al tamaño molecular y mucho más pequeña que la distancia típica entre moléculas. En la medida en que esto sea así, una molécula se mueve con velocidad constante entre colisiones. Por lo tanto, el movimiento de una molécula en particular es una trayectoria en zigzag que consiste, en su mayor parte, en segmentos con velocidad constante cambiada por fuerzas impulsivas.

6. *Las colisiones son elásticas y de una duración despreciable.* Las colisiones de una molécula con otra o con las paredes del recipiente conservan el ímpetu y (suponemos) la energía cinética. Las moléculas no son partículas puntuales verdaderas y poseen una estructura interna; así, cierta energía cinética puede convertirse en energía interna durante la colisión. Suponemos que la molécula no



**Figura 5** Caja cúbica de lado  $L$  que contiene un gas ideal. Se muestra una molécula del gas moviéndose con velocidad  $v$  hacia el lado  $A_1$ .

retiene esta energía interna, la cual está entonces nuevamente disponible como energía cinética después de un tiempo tan breve (el tiempo entre colisiones) que podemos despreciar este cambio por entero.

### 23-3 CÁLCULO CINÉTICO DE LA PRESIÓN

Calculemos ahora la presión de un gas ideal a partir de la teoría cinética. Por simplificación, consideremos un gas en un recipiente cúbico de lado  $L$  cuyas paredes sean perfectamente elásticas. Llamemos a las caras normales al eje  $x$  (Fig. 5)  $A_1$  y  $A_2$ , cada una de área  $L^2$ . Consideremos a una molécula de masa  $m$  con velocidad  $v$ , la cual resolvemos en sus componentes  $v_x$ ,  $v_y$ , y  $v_z$ . Cuando esta partícula choca con  $A_1$ , rebota con su componente  $x$  de la velocidad invertida; es decir,  $v_x \rightarrow -v_x$ . No existe un efecto sobre  $v_y$  o sobre  $v_z$ , de modo que el cambio en el ímpetu de la partícula tiene únicamente una componente  $x$ , dada por

$$\begin{aligned} \text{ímpetu final} - \text{ímpetu inicial} = \\ -mv_x - (mv_x) = -2mv_x. \end{aligned} \quad (9)$$

Ya que el ímpetu total se conserva en la colisión, el ímpetu impartido a  $A_1$  es  $+2mv_x$ .

Supongamos que esta partícula llegue a  $A_2$  sin golpear a ninguna otra partícula en su camino. El tiempo requerido para cruzar el cubo es  $L/v_x$ . (Si la molécula golpea una de las otras caras de la caja en su camino hacia  $A_2$ , la componente  $x$  de su velocidad no cambia, como tampoco el tiempo de tránsito). En  $A_2$  nuevamente tiene su componente  $x$  de la velocidad invertida y regresa a  $A_1$ . Suponiendo que no existan colisiones con otras moléculas, el viaje redondo toma un tiempo  $2L/v_x$ , que es el tiempo entre las colisiones con  $A_1$ . La fuerza impulsiva promedio ejercida

por esta molécula sobre  $A_1$  es el ímpetu transferido dividido entre el intervalo de tiempo entre transferencias, o sea

$$F_x = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad (10)$$

Para obtener la fuerza *total* sobre  $A_1$ , es decir, la razón a la cual se imparte ímpetu a  $A_1$  por *todas* las moléculas del gas, debemos sumar la cantidad  $mv_x^2/L$  para todas las partículas. Entonces, para hallar la presión dividimos esta fuerza entre el área de  $A_1$ , es decir  $L^2$ . La presión es, por lo tanto,

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{L^2} \frac{mv_{x1}^2 + mv_{x2}^2 + \dots}{L} \\ &= \frac{m}{L^3} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots), \end{aligned} \quad (11)$$

donde  $v_{x1}$  es la componente  $x$  de la velocidad de la partícula 1,  $v_{x2}$  es la de la partícula 2, y así sucesivamente. Si  $N$  es el número total de partículas en el recipiente, entonces  $Nm$  es la masa total y  $Nm/L^3$  es la densidad  $\rho$ . Entonces,  $m/L^3 = \rho/N$ , y

$$p = \rho \left( \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots}{N} \right). \quad (12)$$

La cantidad dentro del paréntesis en la ecuación 12 es el valor promedio de  $v_x^2$  para todas las partículas en el recipiente, el cual representamos por  $\overline{v_x^2}$ . Entonces

$$p = \rho \overline{v_x^2}. \quad (13)$$

Para cualquier partícula,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Puesto que tenemos muchas partículas y porque se están moviendo enteramente al azar, los valores promedio de  $v_x^2$ ,  $v_y^2$ , y  $v_z^2$  son iguales, y el valor de cada una es exactamente un tercio del valor promedio de  $v^2$ . No existe una preferencia entre las moléculas para moverse a lo largo de alguno de los tres ejes. Por esto  $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$ , de modo que la ecuación 13 resulta

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2}. \quad (14)$$

Si bien hemos derivado este resultado despreciando las colisiones entre las partículas, el resultado es verdadero incluso si consideramos las colisiones. Debido al intercambio de velocidades en una colisión elástica entre partículas idénticas, siempre habrá una molécula que choque con  $A_2$  con un ímpetu  $mv_x$  correspondiente a la molécula que salió de  $A_1$  con este mismo ímpetu. La ecuación 14 se cumple aun cuando la caja contenga una mezcla de moléculas de masas diferentes, porque el ímpetu se conserva en las colisiones, y la pared debe recibir el mismo impulso sin importar qué moléculas lo golpeen. También, el tiempo que dura la colisión es despreciable comparado con el tiempo invertido entre colisiones. De aquí que despreciar las colisiones es meramente un recurso conveniente para

el cálculo. De manera similar, podríamos haber escogido un recipiente de cualquier forma: el cubo meramente simplifica el cálculo. Si bien hemos calculado la presión ejercida únicamente sobre el lado  $A_1$ , se deduce de la ley de Pascal que la presión es la misma sobre todas las caras y en cualquier parte del interior. (Esto es así únicamente si la densidad del gas es uniforme. En una muestra grande de gas, los efectos gravitatorios pudieran ser significativos, y deberíamos tener en cuenta la variación de la densidad. Véase la sección 17-3 y el problema 6 de este capítulo.)

La raíz cuadrada de  $\overline{v^2}$  se llama *velocidad media cuadrática* de las moléculas (rms, de *root-mean-square*) y es una clase de velocidad molecular promedio. (Estudiaremos este promedio con más detalle en la sección 24-3.) Usando la ecuación 14, podemos calcular la velocidad media cuadrática partiendo de los valores medidos de la presión y de la densidad del gas. Entonces

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}. \quad (15)$$

En la ecuación 14 relacionamos una cantidad macroscópica (la presión  $p$ ) con un valor promedio de una cantidad microscópica (esto es, con  $\overline{v^2}$  o con  $v_{\text{rms}}^2$ ). Sin embargo, los promedios pueden ser considerados durante tiempos cortos o durante tiempos largos, en regiones pequeñas del espacio o en regiones grandes del espacio. El promedio calculado en una región pequeña durante un tiempo corto debería depender del tiempo o región elegidos; de modo que los valores obtenidos de esta manera deben de fluctuar. Esto podría suceder en un gas de densidad muy baja, por ejemplo. Sin embargo, podemos despreciar las fluctuaciones cuando el número de partículas en el sistema es suficientemente grande.

---

**Problema muestra 2** Calcule la velocidad media cuadrática de las moléculas de hidrógeno a  $0.00^\circ\text{C}$  y  $1.00\text{ atm}$  de presión, suponiendo que el hidrógeno sea un gas ideal. En estas condiciones el hidrógeno tiene una densidad  $\rho$  de  $8.99 \times 10^{-2}\text{ kg/m}^3$ .

**Solución** Puesto que  $p = 1.00\text{ atm} = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ ,

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3(1.01 \times 10^5\text{ Pa})}{8.99 \times 10^{-2}\text{ kg/m}^3}} = 1840\text{ m/s}.$$

Esto es del orden de una milla por segundo, o sea  $3600\text{ mi/h}$ .

---

La tabla 1 da los resultados de cálculos similares para algunos gases a la temperatura ambiente. Estas velocidades moleculares son aproximadamente del mismo orden que la velocidad del sonido a la misma temperatura. Por ejemplo, en aire a  $0^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{rms}} = 485\text{ m/s}$  y la velocidad del sonido es  $331\text{ m/s}$ ; en el hidrógeno  $v_{\text{rms}} = 1838\text{ m/s}$  y el sonido viaja a  $1286\text{ m/s}$ . Estos resultados son de espe-

**TABLA 1** ALGUNAS VELOCIDADES MOLECULARES A LA TEMPERATURA AMBIENTE ( $300\text{ K}$ )

Gas	Masa molar $M^\dagger$ (g/mol)	$v_{\text{rms}}$ (m/s)	Energía cinética de traslación por mol (J/mol)
Hidrógeno	2.0	1920	3720
Helio	4.0	1370	3750
Vapor de agua	18.0	645	3740
Nitrógeno	28.0	517	3740
Oxígeno	32.0	483	3730
Bióxido de carbono	44.0	412	3730
Bióxido de azufre	64.1	342	3750

<sup>†</sup> La masa molar, a veces conocida también como el peso molecular, se da aquí en g/mol por conveniencia; su unidad SI es kg/mol.

rarse en términos de nuestro modelo de un gas; véase el problema 38. La energía de la onda sonora es transportada como energía cinética de una molécula a la siguiente con la cual choca. Por lo tanto, deberíamos de esperar que las ondas sonoras se propaguen con una velocidad que es aproximadamente la misma que la velocidad característica del movimiento molecular, que es, de hecho, lo que observamos. Las moléculas en sí mismas, a pesar de sus velocidades elevadas, no se mueven muy lejos durante un periodo de la vibración del sonido; están confinadas en un espacio más bien pequeño por los efectos del gran número de colisiones. Esto explica por qué existe una demora entre la apertura de una botella de amoníaco en un extremo de un salón y su olor en el otro extremo. Si bien las velocidades moleculares son elevadas, el gran número de colisiones limita el avance de las moléculas de amoníaco. Se difunden por el aire a velocidades que son muchos menores que las velocidades moleculares.

---

**Problema muestra 3** Suponiendo que la velocidad del sonido en un gas sea la misma que la velocidad media cuadrática de las moléculas, muestre cómo dependería de la temperatura la velocidad del sonido en un gas ideal.

**Solución** La densidad de un gas es

$$\rho = \frac{nM}{V},$$

donde  $M$  es la masa molar (la masa de 1 mol) y  $n$  es el número de moles. Al combinar esto con la ley del gas ideal  $pV = nRT$  nos da

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}.$$

Obtenemos de la ecuación 15

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (16)$$

de modo que la velocidad del sonido  $v_1$  a una temperatura  $T_1$  se relaciona con la velocidad del sonido  $v_2$  en el mismo gas a una temperatura  $T_2$  por

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Por ejemplo, si la velocidad del sonido a 273 K es de 331 m/s en el aire, su velocidad en el aire a 300 K es

$$(331 \text{ m/s}) \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 347 \text{ m/s.}$$

Obsérvese que aquí se emplea la temperatura absoluta (Kelvin). ¿Por qué?

Nuestra hipótesis inicial, de que la velocidad del sonido en un gas es la misma que la velocidad media cuadrática de las moléculas, es sólo crudamente correcta. En realidad, la velocidad del sonido es proporcional a  $v_{\text{rms}}$ . ¿Cambia esto las conclusiones de este problema muestra con respecto a la dependencia de la velocidad del sonido con la temperatura? Véase el problema muestra 6 para una derivación de la velocidad del sonido en un gas.

### 23-4 INTERPRETACIÓN CINÉTICA DE LA TEMPERATURA

Si multiplicamos cada lado de la ecuación 14 por el volumen  $V$ , obtenemos

$$pV = \frac{1}{3} \rho V \bar{v}^2,$$

donde  $\rho V$  es la masa total del gas, siendo  $\rho$  la densidad. Podemos también escribir la masa del gas como  $nM$ , donde  $n$  es el número de moles y  $M$  es la masa molar. Al hacer esta sustitución tenemos que

$$pV = \frac{1}{3} nM \bar{v}^2. \quad (17)$$

La energía cinética de traslación total del gas es

$$\frac{1}{2} m(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{2} m(N\bar{v}^2),$$

donde  $N$  es el número total de moléculas. La masa total del gas puede escribirse como  $mN = nM$ . El lado derecho de la ecuación 17 es, por lo tanto, dos tercios de la energía cinética total de traslación. Podemos escribir la ecuación 17 como:

$$pV = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} nM \bar{v}^2).$$

Combinando ésta con la ecuación de estado de un gas ideal ( $pV = nRT$ ), obtenemos

$$\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT. \quad (18)$$

Esto es, la *energía cinética de traslación promedio por mol de un gas ideal es proporcional a la temperatura*. Este resultado relaciona la teoría cinética con la ecuación de estado de un gas ideal. De manera equivalente, podemos considerar a la ecuación 18 como una conexión entre una propiedad macroscópica, la temperatura, y una propiedad microscópica, la energía cinética de una molécula.

De cualquier modo, ganamos cierta visión sobre el significado de la temperatura en los gases.

La temperatura de un gas se relaciona con la energía cinética de traslación promedio medida con respecto al centro de masa del gas. La energía cinética asociada con el movimiento del centro de masa del gas no tiene relación con la temperatura del gas. En la sección 23-2 supusimos el movimiento al azar como parte de nuestra definición estadística de un gas ideal y en la sección 23-3 calculamos a  $\bar{v}^2$  sobre esta base. Para una distribución de las velocidades moleculares que tengan direcciones al azar, el centro de masa estaría en reposo. Entonces, para calcular  $\bar{v}^2$ , debemos usar un marco de referencia en el que el centro de masa del gas esté en reposo. En todos los demás marcos las moléculas tienen cada una velocidades más grandes en una cantidad  $u$  (la velocidad del centro de masa en ese marco) que en el marco del centro de masa; de aquí que los movimientos ya no serán al azar, y obtendremos valores diferentes para  $\bar{v}^2$ . La temperatura de un gas en un recipiente no aumenta ¡cuando ponemos al recipiente en un auto en movimiento!

Dividamos ahora cada lado de la ecuación 18 por la constante de Avogadro  $N_A$ , que es el número de moléculas por mol de un gas. Entonces  $M/N_A = m$ , la masa de una sola molécula, y tenemos

$$\frac{1}{2} (M/N_A) \bar{v}^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} (R/N_A) T. \quad (19)$$

Ahora,  $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$  es la energía cinética de traslación promedio por molécula. La razón  $R/N_A$  es, según la ecuación 8, la constante  $k$  de Boltzmann, que juega el papel de la constante de gas por molécula. Tenemos entonces

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT. \quad (20)$$

La ecuación 20 es el análogo molecular de la ecuación 18, que trata de las cantidades molares. Aquí vemos que la energía cinética de traslación promedio de una molécula está determinada por la temperatura.

En la última columna de la tabla 1 listamos valores calculados de  $\frac{1}{2} M v_{\text{rms}}$ . Como la ecuación 18 predice para un gas ideal, esta cantidad (la energía cinética de traslación por mol) tiene casi el mismo valor para los gases reales a una temperatura dada (300 K en este caso). Partiendo de la ecuación 20 concluimos que a una temperatura  $T$  determinada la razón de las velocidades medias cuadráticas de las moléculas de dos gases diferentes es igual a la cuadrada de la razón inversa de sus masas. Es decir, a partir de

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_1 \bar{v}_1^2}{2} = \frac{2}{3k} \frac{m_2 \bar{v}_2^2}{2}$$

obtenemos

$$\sqrt{\frac{\bar{v}_1^2}{\bar{v}_2^2}} = \frac{v_{1,\text{rms}}}{v_{2,\text{rms}}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (21)$$

Podemos aplicar la ecuación 21 a la difusión de dos gases diferentes en un recipiente con paredes porosas

situado en un espacio al vacío. El gas más ligero, cuyas moléculas se mueven más rápidamente en promedio, escapará más rápidamente que el más pesado. La razón del número de moléculas de los dos gases que pasan a través de las paredes porosas en un intervalo de tiempo corto, la cual se llama el *factor de separación*  $\alpha$ , es igual a la razón de sus velocidades medias cuadráticas, y por lo tanto, de acuerdo con la ecuación 21, a la raíz cuadrada de la relación inversa de sus masas moleculares o, equivalentemente, de sus masas molares:

$$\alpha = \sqrt{m_2/m_1} = \sqrt{M_2/M_1}. \quad (22)$$

El proceso de difusión a través de paredes porosas es un método empleado para separar los átomos de un elemento por masa en sus diferentes isótopos.

**Problema muestra 4** El uranio natural consiste primordialmente en dos isótopos,  $^{235}\text{U}$  (0.7% de abundancia) y  $^{238}\text{U}$  (99.3% de abundancia). Únicamente el  $^{235}\text{U}$  es fácilmente fisiónable. En una muestra del gas  $\text{UF}_6$  (hexafluoruro de uranio), se desea aumentar la abundancia del  $^{235}\text{U}$  de 0.7% a 3% forzando al gas  $n$  veces a través de una barrera porosa. Halle  $n$ .

**Solución** La masa molar  $M$  del  $^{235}\text{UF}_6$  es de 0.349 kg/mol y la del  $^{238}\text{UF}_6$  es de 0.352 kg/mol. Entonces, después de pasar a través de una barrera porosa, el gas se habrá enriquecido en  $^{235}\text{U}$  según el factor de separación  $\alpha$ , dado por la ecuación 22:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{0.352 \text{ kg/mol}}{0.349 \text{ kg/mol}}} = 1.0043.$$

Cada paso sucesivo a través de una pared porosa aumenta la fracción relativa del  $^{235}\text{U}$  según un factor de  $\alpha$ . Después de tales pasos  $n$ , la concentración relativa del  $^{235}\text{U}$  habrá aumentado según  $\alpha^n$ . Para aumentar la concentración del  $^{235}\text{U}$  desde 0.7%, característica del uranio natural, hasta 3%, un enriquecimiento usado comúnmente en los reactores de potencia, el número  $n$  de barreras porosas que deben ser atravesadas se determina a partir de

$$\alpha^n \left( \frac{0.007}{0.993} \right) = \left( \frac{0.03}{0.97} \right).$$

Resolviendo, obtenemos  $n = 350$ . En la práctica, esto se lleva a cabo por medio de etapas sucesivas, en las que una porción del gas que pasa más fácilmente a través de una barrera (y por lo tanto es enriquecido ligeramente en  $^{235}\text{U}$ ) avanza a la siguiente etapa, donde el resto (ahora ligeramente empobrecido de  $^{235}\text{U}$ ) es regresado para alimentar la etapa más baja anterior. Para obtener  $^{235}\text{U}$  casi puro, tal como se requiere para las armas nucleares, se requeriría varios miles de etapas.

### 23-5 TRABAJO EFECTUADO SOBRE UN GAS IDEAL

Si elevamos la temperatura del gas en el cilindro de la figura 1, el gas se dilata y eleva el peso contra la gravedad;

el gas efectúa un trabajo (positivo) sobre el peso. La fuerza hacia arriba ejercida por el gas debido a su presión  $p$  está dada por  $pA$ , donde  $A$  es el área del émbolo. Según la tercera ley de Newton, la fuerza ejercida *por* el émbolo *sobre* el gas es igual y opuesta a la fuerza ejercida *por* el gas *sobre* el émbolo. Usando la ecuación 7 del capítulo 7, podemos por lo tanto escribir el trabajo  $W$  efectuado sobre el gas como:

$$W = \int F dx = \int (-pA)dx. \quad (23)$$

Aquí  $dx$  representa el desplazamiento del émbolo, y el signo menos entra porque la fuerza ejercida por el émbolo sobre el gas está en una dirección opuesta al desplazamiento del émbolo. Si *reducimos* la temperatura del gas, éste se contrae en lugar de dilatarse; el trabajo efectuado sobre el gas en este caso es positivo. Suponemos que el proceso descrito por la ecuación 23 se lleva a cabo lentamente, de modo que pueda considerarse que el gas está en equilibrio en todas las etapas intermedias. De otro modo, la presión no estaría claramente definida durante el proceso, y la integral de la ecuación 23 no podría ser evaluada fácilmente.

Podemos escribir la ecuación 23 en una forma más general que viene a ser muy útil. Si el émbolo se mueve una distancia  $dx$ , entonces el volumen del gas cambia en una cantidad  $dV = A dx$ . Entonces el trabajo efectuado sobre el gas puede escribirse:

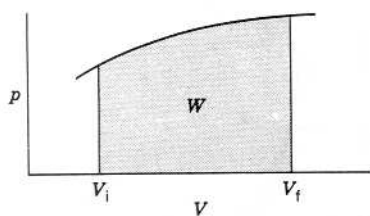
$$W = - \int p dV. \quad (24)$$

La integración se lleva a cabo entre el volumen inicial  $V_i$  y el volumen final  $V_f$ .

La ecuación 24 es el resultado más general del trabajo efectuado sobre un gas. No hace referencia al agente externo que efectúa el trabajo; simplemente establece que el trabajo efectuado sobre el gas puede ser calculado a partir de la presión y el volumen del gas. Obsérvese que el signo algebraico del trabajo está contenido implícitamente en la ecuación 24: si el gas se dilata,  $dV$  es positivo y  $W$  es negativo, siendo  $p$  una cantidad escalar que asume valores positivos únicamente. A la inversa, si el gas se contrae,  $dV$  es negativo y el trabajo efectuado sobre el gas es positivo.

La ecuación 24 es análoga al resultado general para el trabajo efectuado sobre un sistema por una fuerza variable  $F$ . Recordará usted de la figura 7 del capítulo 7 que si trazamos a  $F$  contra  $x$ , el trabajo efectuado por  $F$  es precisamente el área bajo la curva entre  $x_i$  y  $x_f$ . La figura 6 muestra la situación similar para el trabajo efectuado sobre el gas. Una gráfica en la forma de la figura 6 se llama *diagrama  $pV$* , estando  $p$  trazada sobre el eje vertical (como  $F$ ) y  $V$  trazada sobre el eje horizontal (como  $x$ ). *La magnitud del trabajo efectuado sobre el gas es igual al área bajo la curva de presión en un diagrama  $pV$* . El signo





**Figura 6** La magnitud del trabajo  $W$  efectuado sobre un gas por una presión que varía arbitrariamente es igual al área bajo la curva de presión en un diagrama  $pV$  entre el volumen inicial  $V_i$  y el volumen final  $V_f$ .

de  $W$  se determina de acuerdo a si  $V_f > V_i$  (en cuyo caso  $W$  es negativo, como en la Fig. 6), o si  $V_f < V_i$  (en cuyo caso  $W$  es positivo). Una vez más, el trabajo efectuado sobre el gas es negativo si el proceso aumenta el volumen del gas y positivo si el proceso reduce el volumen del gas.

La fuerza de la presión es claramente no conservativa, como lo ilustra la figura 7. Supongamos que deseamos llevar a nuestro gas ideal de las condiciones iniciales  $V_i$  y  $p_i$  (punto  $A$ ) a las condiciones finales  $V_f$  y  $p_f$  (punto  $D$ ). Existen muchas trayectorias diferentes que podemos seguir entre  $A$  y  $D$ , de las cuales se muestran dos en la figura 7. A lo largo de la trayectoria 1 ( $ABD$ ), primero aumentamos la presión desde  $p_i$  hasta  $p_f$  a volumen constante. (Lo llevaríamos a cabo girando la perilla de control del depósito térmico, aumentando la temperatura del gas, mientras que añadimos simultáneamente la cantidad precisa de peso adicional sobre el émbolo para evitar que se mueva.) Luego seguimos la trayectoria  $BD$  aumentando la temperatura, pero sin añadir ningún peso adicional sobre el émbolo, de modo que la presión permanezca constante en el valor  $p_f$  mientras que el volumen aumenta desde  $V_i$  hasta  $V_f$ . El trabajo efectuado durante todo este procedimiento es el área del rectángulo  $BDFE$  (el área bajo la línea  $BD$ ).

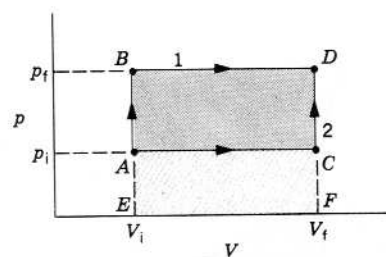
Podemos hallar  $W_1$ , el trabajo efectuado sobre el gas a lo largo de la trayectoria 1, al considerar el trabajo efectuado a lo largo de los dos segmentos  $AB$  y  $BD$ :

$$W_1 = W_{AB} + W_{BD}.$$

Debido a que el volumen es constante a lo largo de  $AB$ , se deduce de la ecuación 24 que  $W_{AB} = 0$ . A lo largo de  $BD$ , la presión es constante (en el valor  $p_f$ ) y sale de la integral. El resultado es

$$\begin{aligned} W_1 &= W_{AB} + W_{BD} \\ &= 0 - \int p \, dV = -p_f \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_f(V_f - V_i). \end{aligned}$$

Para seguir la trayectoria 2 ( $ACD$ ), primero aumentamos la temperatura mientras mantenemos a la presión constante en  $p_i$  (es decir, sin añadir ningún peso adicional al émbolo), de modo que el volumen crece desde  $V_i$  hasta  $V_f$ . Luego aumentamos la presión desde  $p_i$  hasta  $p_f$  al



**Figura 7** Se lleva un gas de la presión y volumen en el punto  $A$  a la presión y volumen en el punto  $D$  a lo largo de dos trayectorias diferentes,  $ABD$  y  $ACD$ . A lo largo de la trayectoria 1 ( $ABD$ ) el trabajo es igual al área del rectángulo  $BDFE$ , mientras que a lo largo de la trayectoria 2 ( $ACD$ ) el trabajo es igual al área del rectángulo  $ACFE$ .

volumen constante  $V_f$  aumentando la temperatura y añadiendo peso al émbolo para evitar que se mueva. El trabajo efectuado en este caso es el área bajo la línea  $AC$ , o sea el rectángulo  $ACFE$ . Podemos calcular esto como:

$$\begin{aligned} W_2 &= W_{AC} + W_{CD} \\ &= - \int p \, dV + 0 = -p_i \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_i(V_f - V_i). \end{aligned}$$

Claramente  $W_1 \neq W_2$ , y el trabajo depende de la trayectoria.

Podemos llevar a cabo diversas operaciones sobre el gas y evaluar el trabajo efectuado en cada caso.

### Trabajo efectuado a volumen constante

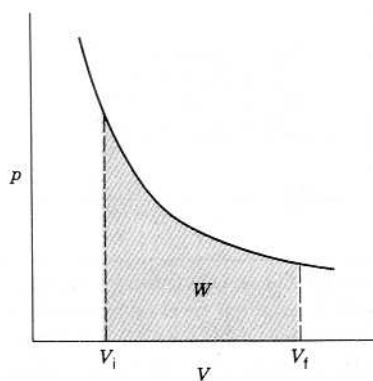
El trabajo es cero en cualquier proceso en que el volumen permanezca constante (como en los segmentos  $AB$  y  $CD$  de la figura 7);

$$W = 0 \quad (V \text{ constante}). \quad (25)$$

Deducimos directamente de la ecuación 24 que  $W = 0$  si  $V$  es constante. Obsérvese que no es suficiente que el proceso comience y termine con el mismo volumen; el volumen debe ser constante durante todo el proceso para que el trabajo sea cero. Por ejemplo, consideremos el proceso  $ACDB$  en la figura 7. El volumen comienza y termina en  $V_i$ , pero el trabajo ciertamente no es cero. El trabajo es cero únicamente en trayectorias verticales tales como la  $AB$ , que representa un proceso a volumen constante.

### Trabajo efectuado a presión constante

Aquí podemos aplicar fácilmente la ecuación 24, porque la constante  $p$  sale de la integral:



**Figura 8** Se representa un proceso efectuado a temperatura constante (proceso isotérmico) por medio de una hipérbola en un diagrama  $pV$ . El trabajo efectuado al cambiar el volumen es igual al área bajo la curva entre  $V_i$  y  $V_f$ .

$$W = -p \int dV = -p(V_f - V_i) \quad (p \text{ constante}). \quad (26)$$

Los segmentos  $AC$  y  $BD$  de la figura 7 son ejemplos. Obsérvese que el trabajo efectuado sobre el gas es negativo para ambos segmentos, porque el volumen aumenta en ambos procesos.

### Trabajo efectuado a temperatura constante

Si el gas se dilata o se contrae a temperatura constante, la relación entre  $p$  y  $V$ , dada por la ley del gas ideal, es

$$pV = \text{constante}.$$

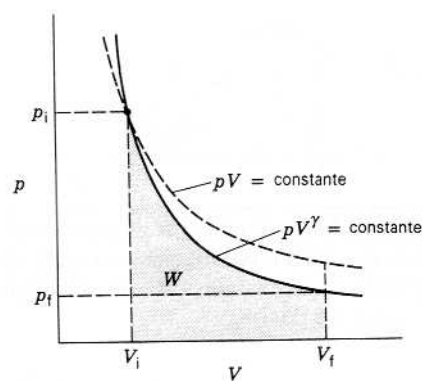
En un diagrama  $pV$ , la gráfica de la ecuación  $pV = \text{constante}$  es exactamente igual a la gráfica de la ecuación  $xy = \text{constante}$  en un sistema de coordenadas  $xy$ : es una hipérbola, como se muestra en la figura 8.

Un proceso efectuado a temperatura constante se llama *proceso isotérmico*, y la curva hiperbólica correspondiente del diagrama  $pV$  se llama *isoterma*. Para hallar el trabajo efectuado sobre un gas durante un proceso isotérmico, usamos la ecuación 24, pero debemos hallar una manera de llevar a cabo la integral cuando  $p$  varía. Para hacerlo usamos la ecuación de estado del gas ideal para escribir  $p = nRT/V$ , y entonces

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V},$$

donde la última etapa puede hacerse porque estamos considerando que  $T$  es una constante. Efectuando la integración, hallamos

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (T \text{ constante}). \quad (27)$$



**Figura 9** Se representa un proceso adiabático en un diagrama  $pV$  por medio de la curva tipo hipérbola  $pV^\gamma = \text{constante}$ . El trabajo efectuado al cambiar de volumen es igual al área bajo la curva entre  $V_i$  y  $V_f$ . Ya que  $\gamma > 1$ , la curva adiabática tiene una pendiente negativa más empinada que la curva isotérmica  $pV = \text{constante}$ .

Obsérvese que éste es también negativo si  $V_f > V_i$  ( $\ln x$  es positivo para  $x > 1$ ) y positivo si  $V_f < V_i$ .

### Trabajo efectuado en aislamiento térmico

Alejemos al cilindro de la figura 1 del depósito térmico y pongámoslo sobre una placa de material aislante. El gas estará entonces en completo aislamiento térmico con respecto a su entorno; si efectuamos un trabajo sobre él, su temperatura cambiará, en contraste con su comportamiento cuando estaba en contacto con el depósito térmico. Un proceso llevado a cabo en aislamiento térmico se llama *proceso adiabático*.

Si permitimos que el gas se dilate sin que haya otras restricciones, la trayectoria que seguirá está representada por la curva tipo hipérbola

$$pV^\gamma = \text{constante}, \quad (28)$$

como se muestra en la figura 9. El parámetro  $\gamma$ , llamado la *razón de calores específicos*, debe determinarse empíricamente para un gas dado. Sus valores están típicamente en el intervalo de 1.1 a 1.8. (En la sección 25-4 estudiaremos los calores específicos de los gases, y en la sección 25-6 derivaremos la ecuación 28.) Debido a que  $\gamma$  es más grande que 1, la curva  $pV^\gamma = \text{constante}$  está más empinada que la curva  $pV = \text{constante}$ , por lo que el trabajo efectuado en este proceso será de magnitud un poco más pequeña que el trabajo efectuado al dilatarse desde  $V_i$  hasta  $V_f$  a  $T$  constante, como puede verse en la figura 9.

La constante de la ecuación 28 se determina a partir de la presión y el volumen en un punto determinado de la curva. Escojamos el punto inicial  $p_i, V_i$  en la figura 9, y entonces

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$$

o bien

$$p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} \quad (29)$$

Ahora podemos hallar el trabajo adiabático:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} \, dV = - p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= - \frac{p_i V_i^\gamma}{\gamma - 1} (V_i^{1-\gamma} - V_f^{1-\gamma}). \end{aligned}$$

Introduciendo, en primer lugar, un factor de  $V_i^{\gamma-1}$  y segundo usando  $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$ , podemos escribir el trabajo adiabático como:

$$\begin{aligned} W &= \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i) \quad (\text{adiabático}). \quad (30) \end{aligned}$$

Si el gas se expande, entonces  $V_f/V_i < 1$ , y puesto que un número menor de 1 elevado a cualquier potencia positiva permanece menor que 1, el trabajo es otra vez negativo.

**Problema muestra 5** Una muestra de gas que consta de 0.11 mol se comprime de un volumen de 4.0 m<sup>3</sup> a 1.0 m<sup>3</sup> mientras su presión aumenta de 10 a 40 Pa. Compare el trabajo efectuado a lo largo de las tres trayectorias diferentes que se muestran en la figura 10.

**Solución** La trayectoria 1 consta de dos procesos, uno a presión constante seguido por otro a volumen constante. El trabajo efectuado a presión constante se halla de la ecuación 26,

$$W = -p(V_f - V_i) = -(10 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3 - 4.0 \text{ m}^3) = 30 \text{ J}.$$

El trabajo efectuado a volumen constante es cero (véase la Ec. 25), así que el trabajo total para la trayectoria 1 es

$$W_1 = 30 \text{ J} + 0 = 30 \text{ J}.$$

La trayectoria 2 representa un proceso isotérmico, a lo largo del cual  $T = \text{constante}$ . Entonces  $p_i V_i = p_f V_f = nRT$ . El trabajo efectuado durante el proceso isotérmico puede ser hallado usando la ecuación 27, sustituyendo a  $nRT$  por  $p_i V_i$ , lo cual da

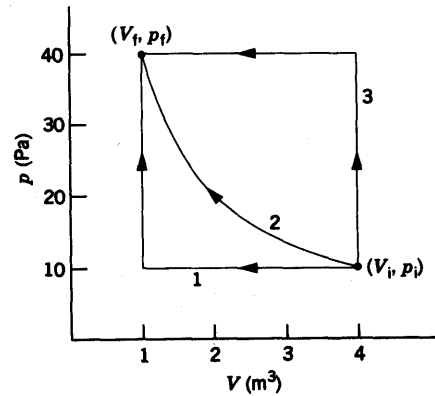
$$W_2 = -p_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} = -(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3) \ln \frac{1.0 \text{ m}^3}{4.0 \text{ m}^3} = 55 \text{ J}.$$

La trayectoria 3 consta de un proceso a volumen constante, para el cual el trabajo es nuevamente cero, seguido por un proceso a presión constante, y así el trabajo total para la trayectoria 3 es

$$W_3 = 0 - p_f(V_f - V_i) = -(40 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3 - 4.0 \text{ m}^3) = 120 \text{ J}.$$

Obsérvese que el trabajo es positivo en los tres procesos, y que las magnitudes aumentan de acuerdo con el área bajo cada trayectoria en el diagrama  $pV$ .

**Problema muestra 6** (a) Halle el módulo volumétrico  $B$  para un proceso adiabático para un gas ideal. (b) Tome el módulo



**Figura 10** Problema muestra 5. Se lleva a un gas desde el punto inicial  $i$  hasta el punto final  $f$  a lo largo de tres trayectorias diferentes. La trayectoria 2 es una isoterma.

volumétrico adiabático para hallar la velocidad del sonido en el gas en función de la temperatura. Halle el valor para el aire a temperatura ambiente (20°C).

**Solución** (a) En el límite diferencial, el módulo volumétrico (véase la Ec. 5 del capítulo 17) puede escribirse como:

$$B = -V \frac{dp}{dV}.$$

En un proceso adiabático, la ecuación 28 ( $pV^\gamma = \text{constante}$ ) da, considerando la derivada con respecto a  $V$ ,

$$\frac{d(pV^\gamma)}{dV} = \left( \frac{dp}{dV} \right) V^\gamma + p(\gamma V^{\gamma-1}) = 0,$$

o bien

$$V \frac{dp}{dV} = -\gamma p.$$

Entonces

$$B = \gamma p$$

en un proceso adiabático para un gas ideal.

(b) En la sección 20-1, determinamos que la velocidad del sonido en un gas puede ser escrita

$$v = \sqrt{B/\rho},$$

donde  $B$  es el módulo volumétrico y  $\rho$  es la densidad del gas. Usando el resultado de la parte (a) y la ecuación de estado del gas ideal (Ec. 7), obtenemos

$$v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma(nRT/V)}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma nRT}{\rho V}}.$$

La cantidad  $\rho V$  es la masa total del gas, la cual también puede escribirse  $nM$ , donde  $n$  es el número de moles y  $M$  es la masa molar. Haciendo esta sustitución, obtenemos

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}.$$

Así, la velocidad del sonido en un gas depende de la raíz cuadrada de la temperatura, como lo inferimos en el problema muestra 3.

En el aire, la masa molar promedio es de alrededor de 0.0290 kg/mol, y el parámetro  $\gamma$  es de alrededor de 1.4. Entonces para  $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ ,

$$v = \sqrt{\frac{(1.4)(8.31\text{ J/mol}\cdot\text{K})(293\text{ K})}{0.0290\text{ kg/mol}}} = 343\text{ m/s.}$$

### 23-6 LA ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

Nuestro modelo del gas ideal se basa en que las moléculas son consideradas como partículas puntuales. La temperatura, como lo hemos visto, depende de la energía cinética de traslación de las moléculas. Para partículas puntuales, no existe otra forma de considerar la energía interna  $E_{\text{int}}$ . No existe una energía potencial molecular, como tampoco ninguna energía interna asociada con la rotación o con la vibración de la molécula. *En un gas ideal, la energía interna puede ser energía cinética de traslación únicamente.* Si tenemos  $n$  moles de un gas ideal a la temperatura  $T$ , entonces

$$E_{\text{int}} = n(\frac{1}{2}M\bar{v}^2) = \frac{3}{2}nRT \quad (31)$$

usando la ecuación 18. *La energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura.* No depende, por ejemplo, de la presión o del volumen del gas.

Una manera de cambiar la energía interna de un gas ideal es efectuar un trabajo sobre él (o permitir que el gas efectúe un trabajo sobre su entorno). Supongamos que el gas en el cilindro mostrado en la figura 1 está aislado del depósito térmico. Hagamos que el entorno efectúe un trabajo  $W$  sobre el gas. La ley generalizada de la conservación de la energía (véase la Ec. 28 del capítulo 8) da entonces

$$\Delta E_{\text{int}} = W \quad (32)$$

porque el gas puede almacenar energía sólo por la energía interna, y el trabajo es la única contribución al cambio en la energía interna del gas.

Supongamos que el entorno efectúe un trabajo sobre el gas, de modo que  $W$  sea positivo en la ecuación 32. Se deduce entonces que  $\Delta E_{\text{int}}$  debe ser positivo, y usando la ecuación 31 podemos escribir

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nR \Delta T, \quad (33)$$

así que el cambio de temperatura es también positivo.

Si el émbolo se mueve hacia arriba, el entorno efectúa un trabajo negativo sobre el gas, y según la ecuación 32 el cambio en la energía interna es negativo. De acuerdo con la ecuación 33 el cambio en la temperatura es también negativo.

Modifiquemos ahora una de las hipótesis básicas de nuestro modelo del gas ideal. En lugar de considerar que

una molécula esté representada como una partícula puntual, considerémosla como dos partículas puntuales separadas por una distancia dada. Este modelo ofrece una descripción mejor de los *gases diatómicos*, los que tienen dos átomos en cada molécula y que incluyen a gases comunes tales como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , o  $\text{CO}$  (monóxido de carbono). Tal molécula puede adquirir energía cinética girando con respecto a su centro de masa, y por lo tanto es necesario considerar en la energía interna las contribuciones de energía cinética rotatoria así como de energía cinética de traslación.

La energía cinética rotatoria de una molécula diatómica, ilustrada en la figura 11, puede ser escrita

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2,$$

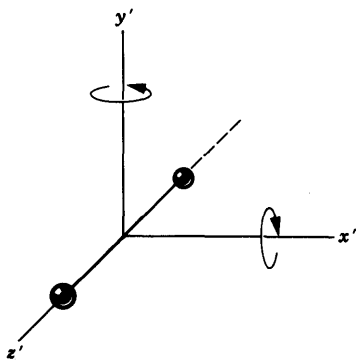
donde  $I$  es la inercia rotatoria de la molécula para rotaciones con respecto a un eje en particular. El sistema de coordenadas  $x'y'z'$  está fijo en el centro de masa de la molécula. En las masas puntuales, no existe energía cinética asociada con la rotación con respecto al eje  $z'$ , porque  $I_z = 0$ . La energía cinética total de la molécula es la suma de las partes rotatoria y de traslación:

$$K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2. \quad (34)$$

Debido a que la energía cinética es el único tipo de energía que puede tener la molécula, la ecuación 34 representa también la contribución de una molécula a la energía interna del gas. Para hallar la energía interna total del gas, debemos hallar la suma de expresiones tales como la ecuación 34 para todas las  $N$  moléculas. Una manera más sencilla es evaluar la energía promedio por molécula y multiplicarla por el número de moléculas,  $N$ .

Supongamos que efectuamos un trabajo  $W$  sobre el gas, aumentando su energía interna. ¿Cuánto de este aumento parecería como energía cinética de traslación y cuánto como energía cinética rotatoria? Esta determinación es muy importante para entender las propiedades macroscópicas del gas, porque *únicamente la energía cinética de traslación promedio de un gas contribuye a su temperatura.* Esto es, dos gases con la misma energía cinética de traslación promedio tienen la misma temperatura, aun cuando uno de ellos tenga una energía rotatoria más grande y, por lo tanto, una energía interna más grande.

Para determinar las contribuciones relativas de la energía cinética de rotación y de traslación (y posiblemente otras formas también) a la energía interna, es necesario considerar el valor promedio de cada término diferente en la expresión de la energía interna de un gas, tal como los cinco términos de la ecuación 34, la cual se basa en la hipótesis de una molécula diatómica rígida. Para otros gases, podríamos tener que incluir un tercer término rotatorio, y para moléculas no rígidas es necesario incluir términos en la energía correspondientes al movimiento vibratorio (véase la sección 15-10). A partir de la mecánica estadística clásica, la cual estudiaremos en el capítulo



**Figura 11** Se muestra una molécula diatómica, que consta de dos átomos considerados como partículas puntuales, con su eje a lo largo del eje  $z'$  de un sistema de coordenadas. En esta orientación, la inercia rotatoria para rotaciones con respecto al eje  $z'$  es cero, y entonces no existe un término de la energía cinética correspondiente a tales rotaciones. Las inercias rotatorias para rotaciones con respecto a los ejes  $x'$  y  $y'$  no son cero, y entonces existen términos de energía cinética para tales rotaciones.

lo 24, podemos demostrar que, cuando el número de partículas es grande y se aplica la mecánica newtoniana, cada uno de estos términos independientes tiene la misma energía promedio de  $\frac{1}{2}kT$ . En otras palabras, la energía disponible depende únicamente de la temperatura y está distribuida en partes iguales en cada una de las maneras independientes en que una molécula puede almacenar energía. Este teorema, deducido por Maxwell, se llama *equipartición de la energía*.

Cada forma independiente que pueda tomar la energía de un sistema como, por ejemplo, los cinco términos de la ecuación 34, se llama un *grado de libertad*. Un gas monoatómico tiene únicamente *tres* grados de libertad por molécula, puesto que únicamente tiene energía cinética de traslación ( $E_{int} = \frac{1}{2}m v_x^2 + \frac{1}{2}m v_y^2 + \frac{1}{2}m v_z^2$ ). Un gas diatómico tiene *cinco* grados de libertad por molécula, si la molécula es rígida.

Usemos el teorema de la equipartición de la energía para escribir una expresión para la energía interna de un gas ideal monoatómico. La energía interna promedio por molécula es  $\frac{3}{2}kT$  (3 grados de libertad por  $\frac{1}{2}kT$  por grado de libertad), y la energía interna total de las  $N$  moléculas es

$$E_{int} = N(\frac{3}{2}kT) = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (35)$$

donde hemos usado las ecuaciones 6 y 8. La ecuación 35 es idéntica a la ecuación 31.

Para un gas diatómico, con 5 grados de libertad, el resultado es

$$E_{int} = N(\frac{5}{2}kT) = \frac{5}{2}nRT \quad (\text{gas diatómico}). \quad (36)$$

Un gas poliatómico (más de dos átomos por molécula) tiene generalmente tres ejes de rotación posibles (a no ser

que tres átomos estén en una línea recta, como en el  $\text{CO}_2$ ). La energía cinética interna por molécula podría entonces tener un sexto término,  $\frac{1}{2}I_z \cdot \omega_z^2$ . Para 6 grados de libertad, la energía interna es

$$E_{int} = N(\frac{6}{2}kT) = 3nRT \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (37)$$

Hasta el momento hemos considerado únicamente las contribuciones de la energía cinética de rotación o de traslación a la energía interna de un gas. Pueden contribuir también otras clases de energía. Por ejemplo, una molécula diatómica que pueda vibrar libremente (imagínemos que los dos átomos estén conectados por un resorte) tiene dos contribuciones adicionales a la energía: la energía potencial del resorte y la energía cinética vibratoria de los átomos. Entonces, una molécula diatómica con libertad para trasladarse, girar, y vibrar tendría 7 ( $= 3 + 2 + 2$ ) grados de libertad. Para moléculas poliatómicas, el número de términos vibratorios en la energía puede ser mayor que dos. Los modos vibratorios de la energía interna son usualmente aparentes únicamente a alta temperatura, donde las colisiones más violentas pueden hacer que la molécula vibre.

En la sección 25-4, demostramos que los resultados derivados en esta sección dan una descripción muy buena de la relación entre la energía interna y la temperatura de gases reales. Vemos también que, cuando la temperatura de un gas desciende, los movimientos vibratorio y rotatorio pueden ser “congelados”, de modo que a temperaturas suficientemente bajas únicamente están presentes los 3 grados de libertad de traslación. La deficiencia más seria de este modelo de un gas ideal es su incapacidad para explicar los efectos cuánticos inherentes en la estructura atómica y molecular. Los experimentos con colisiones en los gases proporcionaron pronta evidencia de que la energía interna de un átomo está cuantizada. Podemos decir entonces que el germen de la teoría cuántica se encuentra en la teoría cinética de los gases.\*

---

**Problema muestra 7** Consideremos una vez más la situación del problema muestra 5, donde el gas comienza en el punto inicial con un volumen  $V_i = 4.0 \text{ m}^3$  y una presión  $p_i = 10 \text{ Pa}$ . Quitemos al cilindro del depósito térmico, y comprimamos al gas adiabáticamente hasta que su volumen sea  $V_f = 1.0 \text{ m}^3$ . Halle el cambio en la energía interna del gas, suponiendo que sea helio (un gas monoatómico con  $\gamma = 1.66$ ).

**Solución** Para hallar el cambio en la energía interna, podemos usar la ecuación 33 si conocemos el cambio en la temperatura. Podemos hallar la temperatura inicial usando la ley del gas ideal (puesto que  $p_i$  y  $V_i$  son conocidas), y podemos hallar la temperatura final si conocemos la presión y el volumen en el punto

\* Véase “On Teaching Quantum Phenomena”, por Sir N. F. Mott, *Contemporary Physics*, agosto de 1964, pág. 401.

final. La presión final puede ser hallada usando la relación adiabática de la ecuación 29:

$$p_f = \frac{p_i V_i^\gamma}{V_f^\gamma} = \frac{(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3)^{1.66}}{(1.0 \text{ m}^3)^{1.66}} = 100 \text{ Pa}.$$

En el diagrama  $pV$  de la figura 10, el punto final del proceso adiabático se encuentra verticalmente muy por encima del punto final del proceso isotérmico (40 Pa). Esto es consistente con el hecho de que las curvas adiabáticas son más empinadas que las curvas isotérmicas, como se muestra en la figura 9.

Podemos ahora proceder a hallar las temperaturas inicial y final y luego el cambio en la energía interna:

$$T_i = \frac{p_i V_i}{nR} = \frac{(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3)}{(0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 44 \text{ K}.$$

$$T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{(100 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3)}{(0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 109 \text{ K}.$$

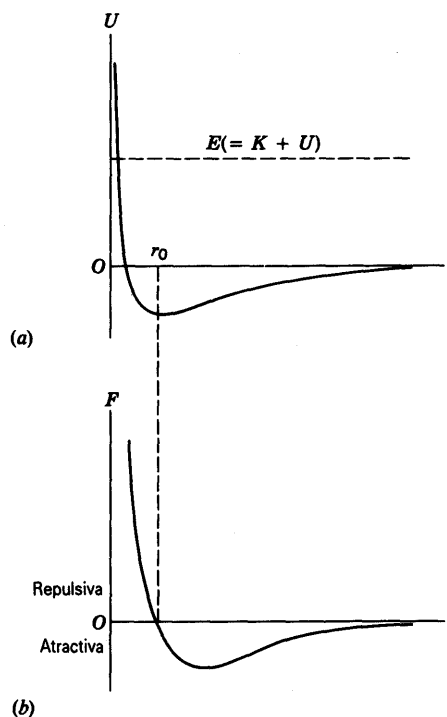
$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{int}} &= \frac{3}{2} nR \Delta T \\ &= \frac{3}{2} (0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(109 \text{ K} - 44 \text{ K}) = 89 \text{ J}. \end{aligned}$$

El cambio en la energía interna es positivo, consistente con la ecuación 32 para este proceso adiabático, porque el trabajo efectuado al comprimir el gas es también positivo.

### 23-7 FUERZAS INTERMOLECULARES (Opcional)

Las fuerzas entre las moléculas son de origen electromagnético. Todas las moléculas contienen cargas eléctricas en movimiento. Estas moléculas son eléctricamente neutras en el sentido de que la carga negativa de los electrones es igual y opuesta a la carga positiva de los núcleos. Esto no significa, sin embargo, que las moléculas no interactúen eléctricamente. Por ejemplo, cuando dos moléculas se aproximan entre sí, las cargas de cada una se alteran y se desvían ligeramente de sus posiciones usuales de manera tal que la distancia promedio entre cargas opuestas en las dos moléculas es un poco más pequeña que aquella entre cargas iguales. De aquí que resulte una fuerza intermolecular de atracción. Este reordenamiento interno tiene lugar únicamente cuando las moléculas están relativamente cercanas entre sí, de manera que estas fuerzas actúan sólo a distancias cortas; son fuerzas de corto alcance. Si las moléculas se acercan mucho entre sí, de modo que sus cargas exteriores comiencen a trasladarse, la fuerza intermolecular se convierte en repulsiva. Las moléculas se repelen entre sí porque no hay modo de que una molécula se reordene a sí misma internamente para impedir la repulsión de los electrones externos adyacentes. Es esta repulsión al contacto la responsable de las colisiones moleculares en los gases imitando a las colisiones de las bolas de billar. Si no fuese por esta repulsión, las moléculas se atravesarían unas a otras en lugar de rebotar en la colisión.

Supongamos que las moléculas son casi simétricamente esféricas. Entonces podemos describir las fuerzas intermoleculares gráficamente trazando la energía potencial mutua de dos moléculas,  $U$ , en función de la distancia  $r$  entre sus centros. La fuerza  $F$  que actúa sobre cada molécula se relaciona con la energía potencial  $U$  por  $F = -dU/dr$ . En la figura 12a trazamos una  $U(r)$  típica. Aquí podemos pensar que una molécula está fija en  $O$ . Entonces, la otra molécula es repelida de  $O$  cuando la pendiente de  $U$  es negativa y es atraída hacia  $O$  cuando la pendiente es positiva. En  $r_0$  ninguna fuerza actúa entre las moléculas;



**Figura 12** (a) La energía potencial mutua  $U$  de dos moléculas en función de su distancia de separación  $r$ . La energía mecánica  $E$  está indicada por la línea horizontal. (b) La fuerza radial entre las moléculas, dada por  $-dU/dr$ , correspondiente a esta energía potencial. La energía potencial es mínima en la separación de equilibrio  $r_0$ , en cuyo punto la fuerza es cero.

las; la pendiente es cero allí. En la figura 12b trazamos la fuerza mutua  $F(r)$  correspondiente a esta función de la energía potencial. La línea  $E$  de la figura 12a representa la energía mecánica de las moléculas al chocar. La intersección de  $U(r)$  con esta línea es un “punto de retorno” del movimiento (véase la sección 8-4). La separación de los centros de las dos moléculas en el punto de retorno es la distancia de mayor acercamiento. La distancia de separación para la cual la energía potencial mutua es cero puede ser considerada como la distancia aproximada de mayor acercamiento en una colisión de baja energía y por lo tanto, también como el diámetro de la molécula. Para moléculas sencillas el diámetro es de alrededor de  $2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Para moléculas sencillas, la distancia  $r_0$  a la cual el potencial es mínimo (el punto de equilibrio) es de alrededor de  $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$  y la fuerza y la energía potencial tienden a cero al aumentar  $r$  hasta unos  $10^{-9} \text{ m}$ , o alrededor de 4 diámetros. La fuerza molecular tiene entonces un alcance muy corto. Por supuesto, moléculas diferentes tienen tamaños diferentes y diferentes ordenamientos internos de las cargas, de modo que las fuerzas intermoleculares varían de una molécula a otra. Sin embargo, siempre muestran el comportamiento cualitativo indicado en la figura 12.

En un sólido, las moléculas vibran respecto a la posición de equilibrio  $r_0$ . Su energía total  $E$  es negativa, esto es, está abajo del eje horizontal en la figura 12a. Las moléculas no tienen la energía suficiente para escapar de su valle de potencial (esto es, de su fuerza de enlace). En un líquido los centros de vibración  $O$  están más o menos fijos. En un líquido las moléculas tienen una energía vibratoria mayor con respecto a los centros que son

libres de moverse pero que permanecen aproximadamente a la misma distancia entre sí. Las moléculas tienen su energía cinética más grande en el estado gaseoso. En un gas, la distancia promedio entre las moléculas es considerablemente más grande que el alcance efectivo de las fuerzas intermoleculares, y las moléculas se mueven en línea recta entre colisiones. Maxwell explica la relación entre el modelo de la teoría cinética de un gas y las fuerzas intermoleculares como sigue: "En lugar de decir que las partículas son duras, esféricas, y elásticas, podemos, si nos place, decir que las partículas son centros de fuerza, cuya acción es insensible excepto a una cierta distancia pequeña, cuando súbitamente aparece como una fuerza repulsiva de enorme intensidad. Es evidente que cualquiera de las concepciones conduciría a los mismos resultados."

Es interesante comparar las fuerzas intermoleculares medidas con la fuerza gravitatoria de atracción entre moléculas. Si elegimos una distancia de separación de  $4 \times 10^{-10}$  m, por ejemplo, la fuerza entre dos átomos de helio es de unos  $6 \times 10^{-13}$  N. La fuerza gravitatoria para esa separación es de unos  $7 \times 10^{-42}$  N, más pequeña que la fuerza intermolecular ¡por un factor de  $10^{29}$ ! Éste es un resultado típico y demuestra que la gravitación es despreciable en el caso de las fuerzas intermoleculares.

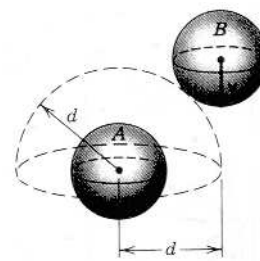
Si bien las fuerzas intermoleculares parecen ser pequeñas según normas ordinarias, debemos recordar que la masa de una molécula es tan pequeña (alrededor de  $10^{-26}$  kg) que estas fuerzas pueden impartir aceleraciones instantáneas del orden de  $10^{15}$  m/s<sup>2</sup> ( $10^{14}$  g). Estas aceleraciones pueden durar únicamente un tiempo muy pequeño, por supuesto, porque una molécula puede moverse muy rápidamente fuera del alcance de la influencia de la otra. ■

### 23-8 LA ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS (Opcional)

La teoría cinética describe microscópicamente el comportamiento de un gas ideal, aunque ciertas hipótesis de nuestro modelo del gas ideal no son válidas cuando se trata de gases reales. Para corregir estas deficiencias se han sugerido muchas modificaciones a la ecuación de estado del gas ideal. En la sección anterior, demostramos que una manera realista de considerar a la fuerza intermolecular nos conduce a concluir que las moléculas tienen un diámetro pequeño pero ciertamente no cero (que puede contradecir la hipótesis 4 del modelo del gas ideal), y que el alcance de la fuerza puede ir más allá del "diámetro de colisión" (lo cual contradice la hipótesis 5). En esta sección desarrollamos una ecuación de estado modificada que tiene en cuenta estos factores.

Para considerar el efecto del tamaño finito de las moléculas, consideremos cada molécula como una esfera sólida de diámetro  $d$ . No se permite que dos moléculas se acerquen entre sí a una distancia entre sus centros menor que  $d$  (Fig. 13). El "volumen libre" disponible para una molécula disminuye al volumen de un hemisferio de radio  $d$  centrado en la otra molécula. Sea  $b$  la disminución en el volumen disponible debido a las moléculas en 1 mol de un gas. El volumen total disponible para todo el conjunto de moléculas en  $n$  moles es entonces el volumen  $V$  del recipiente menos una cantidad  $nb$  que representa al volumen ocupado por las moléculas. Si tomamos el cálculo de la sección anterior,  $d = 2.5 \times 10^{-10}$  m, y entonces calculamos a  $b$  como

$$b = \frac{1}{2} N_A (\frac{4}{3} \pi d^3) = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \\ = 2 \times 10^{-3} \text{ L/mol.}$$



**Figura 13** Si se considera que las moléculas de un gas se comportan como esferas sólidas, entonces el centro de la molécula  $B$  no puede moverse dentro del hemisferio de radio  $d$  centrado en la molécula  $A$ . Aquí  $d$  es el diámetro de la molécula. El volumen libre disponible para la molécula  $B$  se reduce en el volumen de tal hemisferio centrado en cada molécula del gas.

(Interviene el factor de  $\frac{1}{2}$  porque, cuando dos moléculas se aproximan entre sí, el volumen dentro del que interactúan no es una esfera completa sino el hemisferio que mira hacia la dirección de acercamiento.) En condiciones normales, 1 mol de un gas tiene un volumen de 22.4 L, y entonces la corrección  $b$  es normalmente pequeña (0.01 - 0.1%), pero puede llegar a ser mucho más significativa si estudiamos un gas a alta densidad.

El volumen "libre" disponible para el gas es entonces  $V - nb$ , y podemos modificar la ecuación de estado de acuerdo con ello:

$$p(V - nb) = nRT. \quad (38)$$

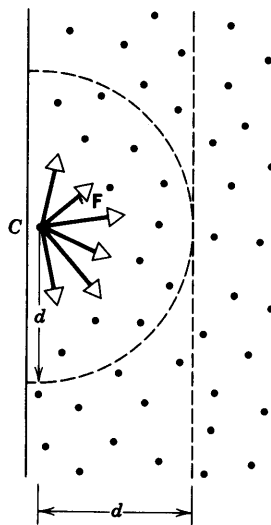
Despejando a  $p$ , obtenemos

$$p = \frac{nRT}{V - nb}. \quad (39)$$

La ecuación 39 indica que la presión de un gas real aumenta en relación a la de un gas ideal en las mismas condiciones. En efecto, el volumen reducido disponible para las moléculas significa que efectúan más colisiones con las paredes y por lo tanto aumentan la presión.

Para tomar en cuenta el efecto del alcance de la fuerza entre moléculas, consideremos una región del gas dentro de una distancia  $d$  desde una de las paredes del recipiente (Fig. 14). Elegimos  $d$  de manera que corresponda al alcance de la fuerza entre moléculas, y centramos nuestra atención en determinada molécula  $C$  que esté a punto de chocar con la pared. Cuando choca con la pared, puede emplearse el teorema impulso-ímpetu,  $\Delta p = \int \mathbf{F} dt$ , para relacionar el cambio de ímpetu de la molécula con el impulso de la fuerza neta  $\mathbf{F}$  que actúa sobre ella durante la colisión. En el modelo del gas ideal, las moléculas ejercen fuerzas una sobre otra únicamente durante las colisiones; entonces, la única fuerza que actúa sobre una molécula al chocar con la pared es ejercida por la pared. Esta fuerza, según la tercera ley de Newton, es igual a la fuerza ejercida sobre la pared por la molécula y entonces es responsable de la presión que el gas ejerce sobre las paredes del recipiente, como ya vimos en la sección 23-3.

Supongamos ahora que la molécula  $C$  experimente también fuerzas a causa de la atracción de otras moléculas cercanas (aquellas que se encuentran dentro de un hemisferio de radio  $d$ , el alcance de la fuerza). Para una molécula cerca de la pared, la suma de todas las fuerzas intermoleculares da una resultante que actúa alejándose de la pared. (Las moléculas cerca de la super-



**Figura 14** Una molécula de gas C (considerada aquí como un punto) cerca de la pared del recipiente experimenta una fuerza neta que se aleja de la pared debido a la atracción de las moléculas circundantes dentro del alcance  $d$  de la fuerza entre las moléculas. La presión neta sobre las paredes del recipiente es reducida por todas estas moléculas dentro de una distancia  $d$  medida desde las paredes.

ficie de un líquido experimentan una fuerza similar hacia adentro, la cual es responsable de la tensión superficial; véase la sección 17-6.) Entonces, durante la colisión la componente de la fuerza que actúa alejándose de la pared tiene dos contribuciones: una proveniente de la pared y la otra de las moléculas circundantes. Para un cambio dado en el ímpetu debido a una colisión con la pared, la fuerza ejercida por la pared durante la colisión es por lo tanto más pequeña, la fuerza de reacción ejercida por la molécula es más pequeña, y la presión ejercida por el gas es, de igual manera, más pequeña.

Esta reducción de la presión debida a la colisión de la molécula C con la pared, es proporcional al número de moléculas en el hemisferio de radio  $d$  que rodea a la molécula C y por lo tanto al número de moléculas por unidad de volumen del gas,  $N/V$ . El efecto neto debido a todas las moléculas iguales a C en la capa superficial de espesor  $d$  es proporcional al número de moléculas en esa capa, el cual es también proporcional al número de moléculas por unidad de volumen del gas. La reducción total en presión resultante de la fuerza entre las moléculas es entonces proporcional a  $(N/V)^2$ .

Esto es, si triplicamos el número de moléculas pero mantenemos constante el volumen del recipiente, nuestro hemisferio imaginario tendrá tres veces tantas moléculas y de aquí que la molécula C sufrirá tres veces la fuerza que la aleja de la pared. En todo el gas habrá tres veces el número de moléculas, cada una de las cuales sufrirá el mismo efecto. El efecto total aumenta por lo tanto nueve veces.

El efecto neto de la fuerza intermolecular introduce una corrección a la presión, proporcional a  $(N/V)^2$ . En lugar de escribir esta corrección en términos del número de moléculas  $N$ , la escribimos en términos del número de moles  $n$ , de modo que la presión corregida resulta ser

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2, \quad (40)$$

donde  $a$  es una constante de proporcionalidad. La ecuación de estado modificada puede expresarse como:

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (41)$$

Esta expresión, deducida por vez primera por J. D. van der Waals (1837-1923) se llama *ecuación de estado de van der Waals*. Obsérvese que la ecuación 41 se reduce a la ecuación de estado del gas ideal (Ec. 7) cuando el gas ocupa un volumen grande (esto es, las moléculas están muy separadas entre sí y la densidad del gas es pequeña).

Los valores de las constantes  $a$  y  $b$  deben determinarse experimentalmente, lo cual hace empírica a la ecuación en este respecto. Al igual que la ecuación de estado del gas ideal, se basa también en un modelo con hipótesis de gran simplificación. No existe ninguna fórmula simple que pueda aplicarse a todos los gases bajo todas las condiciones, y únicamente a través de la experimentación podemos saber si una ecuación es superior a otra en su descripción de la realidad en determinado conjunto de condiciones.

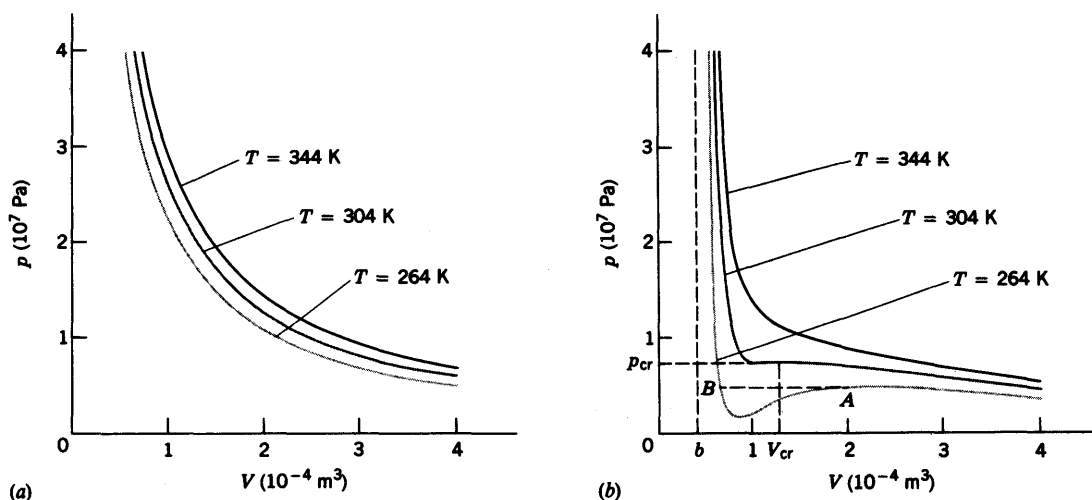
La figura 15 compara las isothermas de un gas ideal con las calculadas para el  $\text{CO}_2$  con la ecuación de estado de van der Waals. Obsérvese que la desviación del comportamiento ideal se presenta principalmente a presión alta y temperatura baja. Para el  $\text{CO}_2$  a temperaturas por debajo de 304 K, las isothermas comienzan a curvarse hacia abajo, indicando que cuando disminuimos el volumen, la presión disminuye igualmente. Puesto que este comportamiento es contrario a lo que se esperaba para un gas, ello nos sugiere que parte del  $\text{CO}_2$  se está condensando en un líquido, dejando menos de él en el estado gaseoso. El modelo de van der Waals sugiere entonces la existencia de mezclas de fases diferentes, lo cual no puede lograr el modelo del gas ideal. Si fuésemos a comprimir una muestra de  $\text{CO}_2$ , hallaríamos que la isoterma  $T = 264$  K real no se inclinaría hacia abajo como lo predice la ecuación de van der Waals, sino que seguiría el segmento horizontal  $AB$  en la figura 15, conforme el gas se condensa en un líquido a presión constante. El modelo de van der Waals proporciona una mejora sobre el modelo del gas ideal, pero ningún modelo sencillo sirve para explicar el comportamiento del gas bajo todas las circunstancias posibles.

Hallamos también que los otros resultados para el gas ideal son sólo aproximadamente correctos al aplicarlos a los gases reales. Por ejemplo, la energía interna de un gas real depende del volumen así como también de la temperatura. Si existen fuerzas de atracción entre las moléculas, entonces la energía potencial interna aumenta al aumentar la distancia promedio entre las moléculas. Por lo tanto, esperamos que la energía interna de un gas aumente ligeramente con el volumen, y esta expectativa es consistente con los experimentos en la mayoría de los gases. Si el estado del gas es tal que las fuerzas repulsivas son más importantes que las fuerzas atractivas, entonces al aumentar la distancia entre las moléculas disminuye la energía potencial. Para ciertos gases (por ejemplo, el hidrógeno y el helio a temperaturas ordinarias) se observa que la energía interna disminuye cuando el volumen aumenta. En cualquier caso, la energía interna no es simplemente una función de la temperatura sino que depende también del volumen.

---

**Problema muestra 8** La isoterma graficada en la figura 15b para el  $\text{CO}_2$  a la temperatura  $T = 304$  K se llama *isoterma crítica*.





**Figura 15** (a) Isotermas para 1 mol de un gas ideal. (b) Isotermas para un mol de CO<sub>2</sub>, determinadas por la ecuación de van der Waals. Obsérvese que a gran volumen, las isotermas ideal y de van der Waals se comportan similarmente. Cuando se elevan las temperaturas, las isotermas de van der Waals se comportan más como las del gas ideal. Obsérvese también que, si la presión es muy grande, el volumen tiende al valor de  $b$ , como lo requiere la ecuación 40, en lugar de al valor cero, como lo predice la ecuación de estado del gas ideal. La línea interrumpida  $AB$  muestra una representación más realista de la isoterma  $T = 264$  K. Cuando el gas se comprime a lo largo de esta isoterma, parte del gas se condensa en un líquido, y la presión permanece constante.

Se distingue por tener un mínimo y un punto de inflexión (el punto donde la curva cambia el sentido de su concavidad) que coinciden en el mismo punto. Usando esta información junto con el valor de la presión crítica  $p_{cr}$ , calcule los valores de las constantes  $a$  y  $b$  de van der Waals para el CO<sub>2</sub>.

**Solución** El mínimo de una curva en un diagrama  $pV$  se determina por el punto en que la pendiente  $dp/dV$  es cero, y en cálculo aprendimos que en un punto de inflexión la segunda derivada es cero. Podemos hallar las derivadas cuando la ecuación de estado de van der Waals se escribe en la forma de la ecuación 40:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{-nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3},$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2nRT}{(V-nb)^3} - \frac{6an^2}{V^4}.$$

Al considerar ambas derivadas suponemos a  $T$  constante, como es lo apropiado para una isoterma.

Haciendo a ambas derivadas iguales a cero y resolviendo estas ecuaciones simultáneamente para  $a$  y  $b$ , hallamos

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64p_{cr}},$$

$$b = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}.$$

Puesto que  $p_{cr} = 0.75 \times 10^7$  Pa por la figura 15b, podemos entonces calcular que

$$a = 0.364 \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2 \quad \text{y} \quad b = 4.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Si bien el modelo de van der Waals da una descripción mucho más realista que el modelo del gas ideal para el comportamiento de un gas real como el CO<sub>2</sub>, ello sigue representando únicamente una aproximación del comportamiento real. En el caso del CO<sub>2</sub>, por ejemplo, el cálculo anterior da  $V_{cr} = 3nb = 1.28 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup> para el volumen de 1 mol en el punto crítico. Sin embargo, el valor medido es de  $0.96 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>. De cualquier modo, es un primer paso exitoso para mejorar el modelo del gas ideal en los casos en que las moléculas están tan cercanas entre sí, que las hipótesis básicas del modelo del gas ideal no tienen validez e incluso nos sugiere que existe condensación debida a la fuerza entre las moléculas, cosa que el modelo del gas ideal no puede lograr en absoluto. ■

## PREGUNTAS

- Al discutir el hecho de que es imposible aplicar las leyes de la mecánica individualmente a los átomos en un sistema macroscópico, Mayer y Mayer afirman: “La complejidad

real del problema (es decir, el hecho de que el número de átomos sea grande) es el secreto de su solución”. Explique esta frase.

2. En la teoría cinética supusimos que en un gas existe un número grande de moléculas. Los gases reales se comportan como un gas ideal a densidades bajas. ¿Son contradictorias estas afirmaciones? Si no lo son, ¿qué conclusión puede usted sacar de ellas?
3. Hemos supuesto que las paredes del recipiente son elásticas en las colisiones moleculares. En realidad, las paredes pueden ser inelásticas. ¿Por qué no importa esto, siempre y cuando las paredes estén a la misma temperatura que el gas?
4. En un día húmedo, algunos dicen que el aire está “pesado”. ¿Cómo se compara la densidad del aire húmedo con la del aire seco a la misma temperatura y presión?
5. ¿En qué parte de la siguiente secuencia encaja la velocidad media cuadrática de moléculas en aire quieto y temperatura ambiente; 0; 2 m/s (velocidad al caminar); 30 m/s (auto rápido); 500 m/s (avión supersónico);  $1.1 \times 10^4$  m/s (velocidad de escape de la Tierra);  $3 \times 10^8$  m/s (velocidad de la luz)?
6. Dos salones de igual tamaño se comunican a través de una puerta abierta. Sin embargo, las temperaturas medias en los dos salones se mantienen en valores diferentes. ¿En cuál de los dos salones hay más aire?
7. Los movimientos moleculares se mantienen sin ninguna fuerza externa, y continúan indefinidamente sin ninguna señal de que disminuya su velocidad. ¿Cuál es la razón de que la fricción no lleve a estas diminutas partículas al reposo, como lo hace en otras partículas en movimiento?
8. ¿Qué justificación existe para despreciar los cambios de la energía potencial gravitatoria de las moléculas en un gas?
9. Hemos supuesto que la fuerza ejercida por las moléculas sobre la pared de un recipiente es estacionaria en el tiempo. ¿Cómo se justifica esto?
10. Se halla que el peso de una bolsa plana y vacía de plástico delgado no cambia cuando se llena de aire. ¿Por qué no?
11. Sabemos que una piedra caerá al suelo si la soltamos. No anteponeamos ningún obstáculo a las moléculas del aire, y sin embargo no caen todas al suelo. ¿Por qué no?
12. Justifique el hecho de que la presión de un gas depende del *cuadrado* de la velocidad de sus partículas explicando la dependencia de la presión de la frecuencia de colisión y de la transferencia de ímpetu de las partículas.
13. ¿Cómo se relaciona la velocidad del sonido con las variables del gas en el modelo de la teoría cinética?
14. Considere una pelota de golf estacionaria y caliente puesta sobre el punto de partida (el *tee*) y una pelota de golf fría justo cuando sale del *tee* después de haber sido golpeada. La energía cinética total del movimiento de las moléculas con relación al *tee* puede ser la misma en los dos casos. Explique cómo. ¿Cuál es la diferencia entre los dos casos?
15. Se reporta que muy lejos de la superficie de la Tierra la temperatura cinética del gas es del orden de 1000 K. Sin embargo, una persona situada en ese entorno se congelaría hasta morir en lugar de evaporarse. Explique.
16. ¿Por qué no se “fuga” la atmósfera de la Tierra? En la parte superior de la atmósfera los átomos se enfilan ocasionalmente hacia afuera con una velocidad superior a la velocidad de escape. ¿No es esto sólo una cuestión de tiempo?
17. Titán, una de las muchas lunas de Saturno, tiene una atmósfera, pero nuestra Luna no la tiene. ¿Cuál es la explicación?
18. ¿Cómo, de ser así, esperaría usted que cambie la composición del aire con la altura?
19. Explique por qué la temperatura disminuye con la altura en la atmósfera inferior.
20. En colisiones inelásticas a gran escala se pierde energía mecánica a causa de la fricción interna, lo que conduce a una elevación de temperatura debido al aumento en la agitación molecular interna. ¿Existe una pérdida de energía mecánica que pasa a ser calor en una colisión inelástica entre moléculas?
21. Al considerar cantidades que deben ser conservadas en una colisión elástica, demuestre que en general las moléculas de un gas no pueden tener las mismas velocidades después de una colisión que las que tenían antes. ¿Es entonces posible que un gas conste de moléculas que tengan todas la misma velocidad?
22. A menudo decimos que vemos salir el vapor del pico de una tetera en la que el agua está hirviendo. Sin embargo, el vapor es, en sí mismo, un gas incoloro. ¿Qué es lo que vemos realmente?
23. ¿Por qué se eleva el humo de una vela encendida, en lugar de caer?
24. ¿Obedecería a la ley del gas ideal un gas cuyas moléculas fuesen verdaderos puntos geométricos?
25. ¿Por qué las moléculas no viajan en líneas perfectamente rectas entre colisiones y qué efecto, fácilmente observable en el laboratorio, tiene por resultado?
26. ¿Por qué debe ser relativamente corto el tiempo permitido para una separación por difusión?
27. Supongamos que queremos obtener  $^{238}\text{U}$  en lugar de  $^{235}\text{U}$  como producto final de un proceso de difusión. ¿Usaríamos el mismo proceso? Si no, explique cómo tendría que modificarse el proceso de separación.
28. Considerando la mutua difusión de los gases, ¿puede usted trazar una analogía con una multitud empujándose a codazos en medio de muchas “colisiones” en un gran plano inclinado con una pendiente de unos cuantos grados?
29. ¿Puede usted describir un aparato centrífugo para separación de gases? ¿Es una centrifuga mejor que una cámara de difusión para la separación de gases?
30. ¿Cambian la presión y el volumen del aire en una casa cuando la estufa aumenta la temperatura significativamente? De no ser así, ¿se viola la ley del gas ideal?
31. ¿Esperaría usted que las moléculas reales sean simétricamente esféricas? De no ser así, ¿cómo cambiaría la función de la energía potencial de la figura 12a?
32. Explique por qué la temperatura de un gas decrece en una expansión adiabática.
33. Si el aire caliente se eleva, ¿por qué es más frío en la cima de una montaña que cerca del nivel del mar?
34. Comente esta aseveración: “Existen dos maneras de llevar a cabo un proceso adiabático. Una es efectuarlo rápidamente y la otra es efectuarlo dentro de una caja aislada”.

35. Un globo de hule sellado contiene un gas muy ligero. El globo se deja ir y se eleva a gran altura en la atmósfera. Describa y explique el comportamiento térmico y mecánico del globo.
36. Si bien los gases reales pueden ser licuados, un gas ideal no puede. Explique.
37. Demuestre que cuando el volumen por mol de un gas aumenta, la ecuación de van der Waals tiende a la ecuación de estado de un gas ideal.
38. Las cantidades *extensivas* tienen valores que dependen de cuál sea la frontera del sistema, mientras que las cantidades *intensivas* son independientes de la elección de la frontera. Es decir, las cantidades extensivas están necesariamente definidas para la totalidad de un sistema, mientras que las cantidades intensivas se aplican uniformemente a cualquier parte pequeña del sistema. De las cantidades siguientes, determine cuáles son extensivas y cuáles son intensivas: presión, volumen, temperatura, densidad, masa, energía interna.

## PROBLEMAS

### Sección 23-1 Propiedades macroscópicas de un gas y la ley del gas ideal

1. (a) Calcule el volumen ocupado por 1.00 mol de un gas ideal en condiciones estándar, es decir, a la presión de 1.00 atm ( $= 1.01 \times 10^5$  Pa) y temperatura de  $0^\circ\text{C}$  ( $= 273$  K). (b) Demuestre que el número de moléculas por centímetro cúbico (el número Loschmidt) en las condiciones estándar es de  $2.68 \times 10^{19}$ .
2. El mejor vacío que puede obtenerse en el laboratorio corresponde a una presión de unas  $10^{-18}$  atm, o sea  $1.01 \times 10^{-13}$  Pa. ¿Cuántas moléculas hay por centímetro cúbico en ese vacío a  $22^\circ\text{C}$ ?
3. Una cantidad de gas ideal a  $12.0^\circ\text{C}$  y una presión de 108 kPa ocupa un volumen de  $2.47$  m<sup>3</sup>. (a) ¿Cuántos moles contiene el gas? (b) Si la presión se eleva ahora a 316 kPa y la temperatura se eleva a  $31.0^\circ\text{C}$ , ¿qué volumen ocupará ahora el gas? Suponga que no existan fugas.
4. Oxígeno gaseoso, con un volumen de  $1130$  cm<sup>3</sup> a  $42.0^\circ\text{C}$  y una presión de 101 kPa, se dilata hasta que su volumen es de  $1530$  cm<sup>3</sup> y su presión de 106 kPa. Halle (a) el número de moles de oxígeno en el sistema y (b) su temperatura final.
5. Un globo meteorológico se infla libremente con helio a una presión de 1.00 atm ( $= 76.0$  cm Hg) y una temperatura de  $22.0^\circ\text{C}$ . El volumen del gas es de  $3.47$  m<sup>3</sup>. A una elevación de 6.50 km, la presión atmosférica desciende a 36.0 cm Hg y el helio se ha dilatado, sin restricción por parte de la bolsa que lo confina. A esta elevación la temperatura del gas es de  $-48.0^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es ahora el volumen del gas?
6. La variación de la presión en la atmósfera de la Tierra, supuesta a una temperatura uniforme, está dada por  $p = p_0 e^{-Mgy/RT}$ , en donde  $M$  es la masa molar del aire. (Véase la sección 17-3.) Demuestre que  $n_V = n_0 e^{-Mgy/RT}$ , donde  $n_V$  es el número de moléculas por unidad de volumen.
7. Considere una masa dada de gas ideal. Compare las curvas que representan procesos a presión constante, volumen constante, e isotérmico (a temperatura constante) en (a) un diagrama  $pV$ , (b) un diagrama  $pT$ , y (c) un diagrama  $VT$ . (d) ¿Cómo dependen estas curvas de la masa del gas?
8. Calcule la masa de la atmósfera de la Tierra. Exprese su respuesta como una fracción de la masa de la Tierra. Recuerde que la presión atmosférica es igual a 101 kPa.
9. Una llanta de automóvil tiene un volumen de  $988$  in<sup>3</sup> y contiene aire a una presión manométrica de  $24.2$  lb/in<sup>2</sup> cuando la temperatura es de  $-2.60^\circ\text{C}$ . Halle la presión manométrica del aire en la llanta cuando su temperatura se eleve a  $25.6^\circ\text{C}$  y su volumen aumente a  $1020$  in<sup>3</sup>. (Sugerencia: No es necesario convertir de unidades inglesas a unidades SI. ¿Por qué? Úse  $p_{\text{atm}} = 14.7$  lb/in<sup>2</sup>).
10. (a) Considere 1.00 mol de un gas ideal a  $285$  K y 1.00 atm de presión. Suponga que las moléculas en su mayor parte están igualmente espaciadas en los centros de cubos idénticos. Usando la constante de Avogadro y tomando el diámetro de una molécula como de  $3.00 \times 10^{-8}$  cm, halle la longitud de una arista de ese cubo y calcule la razón entre esta longitud y el diámetro de una molécula. La longitud de la arista es una estimación de la distancia entre las moléculas del gas. (b) Considere ahora un mol de agua que tenga un volumen de  $18$  cm<sup>3</sup>. Suponga que las moléculas están espaciadas igualmente en los centros de cubos idénticos y repita el cálculo de (a).
11. Una burbuja de aire de  $19.4$  cm<sup>3</sup> de volumen está en el fondo de un lago a una profundidad de 41.5 m, donde la temperatura es de  $3.80^\circ\text{C}$ . La burbuja se eleva a la superficie, que está a una temperatura de  $22.6^\circ\text{C}$ . Considere que la temperatura de la burbuja es la misma que la del agua circundante y halle su volumen justo antes de que alcance la superficie.
12. Un tubo abierto en un extremo y cerrado en el otro de longitud  $L = 25.0$  m contiene aire a la presión atmosférica. Se introduce verticalmente en un lago de agua dulce hasta que el agua se eleva a la mitad en el tubo, como se muestra en la figura 16. ¿Cuál es la profundidad  $h$  del extremo inferior del tubo? Suponga que la temperatura es la misma en cualquier parte y que no cambia.
13. El recipiente A contiene un gas ideal a una presión de  $5.0 \times 10^5$  Pa y a una temperatura de 300 K. Está conectado por un tubo delgado al recipiente B con cuatro veces el volumen de A; véase la figura 17. B contiene el mismo gas ideal a una presión de  $1.0 \times 10^5$  Pa y a una temperatura

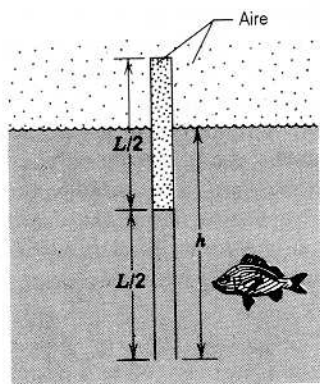


Figura 16 Problema 12.

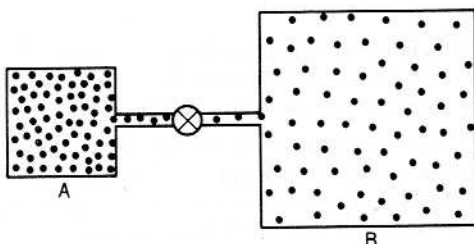


Figura 17 Problema 13.

de 400 K. Se abre la válvula de conexión, y se llega al equilibrio a una presión común mientras que la temperatura de cada recipiente se mantiene constante en su valor inicial. ¿Cuál es la presión final en el sistema?

14. Dos vasijas de volúmenes 1.22 L y 3.18 L contienen gas criptón y están conectadas por un tubo delgado. Inicialmente, las vasijas están a la misma temperatura, 16.0°C, y a la misma presión, 1.44 atm. Luego, se calienta la vasija más grande a 108°C mientras que la más pequeña permanece a 16.0°C. Calcule la presión final. (*Sugerencia:* No existen fugas.)
15. Considere una muestra de gas argón a 35.0°C y 1.22 atm de presión. Suponga que el radio de un átomo (esférico) de argón sea de  $0.710 \times 10^{-10}$  m. Calcule la fracción del volumen del recipiente ocupado realmente por átomos.
16. Un manómetro lleno de mercurio con dos brazos de longitud desigual de igual área en la sección transversal está sellado con la misma presión  $p_0$  en los dos brazos, como en la figura 18. A temperatura constante, se admiten  $10.0 \text{ cm}^3$  adicionales de mercurio por medio de una llave de paso situada en el fondo. El nivel en la izquierda aumenta 6.00 cm y en la derecha aumenta 4.00 cm. Halle la presión  $p_0$ .

**Sección 23-3 Cálculo cinético de la presión**

17. La temperatura en el espacio interestelar es de 2.7 K. Halle la velocidad media cuadrática de moléculas de hidrógeno a esta temperatura. (Véase la tabla 1.)
18. Calcule la velocidad media cuadrática de moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) a 56.0°C. Un átomo de nitrógeno tiene

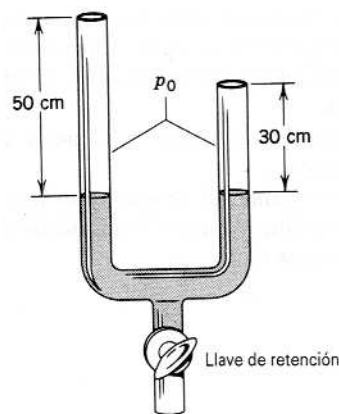


Figura 18 Problema 16.

una masa de  $2.33 \times 10^{-26}$  kg y un átomo de hidrógeno tiene una masa de  $1.67 \times 10^{-27}$  kg.

19. A 0°C y 1.000 atm de presión las densidades del aire, del oxígeno, y del nitrógeno son, 1.293 kg/m<sup>3</sup>, 1.429 kg/m<sup>3</sup>, y 1.250 kg/m<sup>3</sup> respectivamente. Calcule la fracción por masa de nitrógeno en el aire a partir de estos datos, suponiendo que únicamente estos dos gases están presentes.
20. La masa de la molécula de H<sub>2</sub> es de  $3.3 \times 10^{-24}$  g. Si  $1.6 \times 10^{23}$  moléculas de hidrógeno por segundo golpean a  $2.0 \text{ cm}^2$  de pared a un ángulo de 55° con la normal cuando se mueven con una velocidad de  $1.0 \times 10^5$  cm/s, ¿qué presión ejercen sobre la pared?
21. A 44.0°C y  $1.23 \times 10^{-2}$  atm la densidad de un gas es de  $1.32 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>. (a) Halle  $v_{\text{rms}}$  para las moléculas del gas. (b) Halle la masa molar del gas e identifíquelo.
22. La ley de Dalton establece que cuando las mezclas de gases que no tienen una interacción química están juntos en un recipiente, la presión ejercida por cada constituyente a una temperatura dada es la misma que la que ejercería si uno solo de ellos llenase todo el depósito, y que la presión total es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas. Derive esta ley a partir de la teoría cinética, usando la ecuación 14.
23. Un recipiente encierra dos gases ideales. Hay presentes dos moles del primer gas, con una masa molar de  $M_1$ . Las moléculas del segundo gas tienen una masa molar de  $M_2 = 3M_1$ , y está presente 0.5 mol de este gas. ¿Qué fracción de la presión total sobre la pared del recipiente es atribuible al segundo gas? (*Sugerencia:* Véase el problema 22).

**Sección 23-4 Interpretación cinética de la temperatura**

24. El Sol es una enorme bola de gas ideal caliente. El resplandor que rodea al Sol en la fotografía de rayos-X mostrada en la figura 19 es la corona: la atmósfera del Sol. Su temperatura y presión son de  $2.0 \times 10^6$  K y 0.030 Pa. Calcule la velocidad rms de los electrones libres en la corona.
25. (a) Calcule el valor promedio en electrovolt de la energía cinética de traslación de las partículas de un gas ideal a



Figura 19 Problema 24.

- 0°C y a 100°C. (b) Halle la energía cinética de traslación por mol de un gas ideal a estas temperaturas, en joules.
26. ¿A qué temperatura es igual a 1.00 eV el promedio de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas ideal?
  27. En una caja cúbica de 25 cm de lado está confinado oxígeno gaseoso ( $O_2$ ) a 15°C y 1.0 atm de presión. Calcule la razón de cambio entre la energía potencial gravitatoria de un mol de moléculas de oxígeno que descienden la altura de la caja, y la energía cinética total de traslación de las moléculas.
  28. El oro tiene una masa molar (atómica) de 197 g/mol. Considere una muestra de 2.56 g de vapor de oro puro. (a) Calcule el número de moles de oro presentes. (b) ¿Cuántos átomos de oro están presentes?
  29. Halle la energía cinética media de traslación de cada molécula de nitrógeno a 1600 K (a) en joules y (b) en electrovolt.
  30. (a) Halle el número de moléculas en 1.00 m<sup>3</sup> de aire a 20.0°C y una presión de 1.00 atm. (b) ¿Cuál es la masa de este volumen de aire? Suponga que 75% de las moléculas son nitrógeno ( $N_2$ ) y 25% son de oxígeno ( $O_2$ ).
  31. Considere que un gas a una temperatura  $T$  que ocupa un volumen  $V$  consta de una mezcla de átomos, es decir,  $N_a$  átomos de masa  $m_a$  cada uno de ellos con una velocidad rms  $v_a$ , y  $N_b$  átomos de masa  $m_b$  cada uno de ellos con una velocidad rms  $v_b$ . (a) Dé una expresión para la presión total ejercida por el gas. (b) Suponga ahora que  $N_a = N_b$ , y que los átomos diferentes se combinan a un volumen constante para formar moléculas de masa  $m_a + m_b$ . Una vez que la temperatura regresa a su valor inicial, ¿cuál sería la razón entre la presión después de la combinación y la presión antes de la combinación?
  32. Un tanque de acero contiene 315 g de amoniaco gaseoso ( $NH_3$ ) a una presión absoluta de  $1.35 \times 10^6$  Pa y a una

temperatura de 77.0°C. (a) ¿Cuál es el volumen del tanque? (b) El tanque se verifica más tarde cuando la temperatura ha caído a 22.0°C y la presión absoluta ha caído a  $8.68 \times 10^5$  Pa. ¿Cuántos gramos de gas se fugaron del tanque?

33. (a) Calcule las temperaturas a las cuales la velocidad rms es igual a la velocidad de escape desde la superficie de la Tierra para hidrógeno molecular y para oxígeno molecular. (b) Haga lo mismo para la Luna, suponiendo que la aceleración gravitatoria en su superficie sea de 0.16g. (c) La temperatura de las capas superiores de la atmósfera de la Tierra es de unos 1000 K. ¿Cabría que hubiera mucho hidrógeno allí? ¿Y mucho oxígeno?
34. ¿A qué temperatura tienen los átomos del gas helio la misma velocidad rms que las moléculas del gas hidrógeno a 26.0°C?
35. La envoltura y la canastilla de un globo de aire caliente tienen una masa total de 249 kg, y la envoltura tiene una capacidad de 2180 m<sup>3</sup>. Cuando está totalmente inflado, ¿cuál sería la temperatura del aire confinado para darle al globo una capacidad de ascenso de 272 kg (además de su propia masa)? Supóngase que el aire circundante, a 18.0°C, tiene una densidad de 1.22 kg/m<sup>3</sup>.

Sección 23-5 Trabajo efectuado sobre un gas ideal

36. Una muestra de gas se dilata de 1.0 a 5.0 m<sup>3</sup> mientras que su presión desciende de 15 a 5.0 Pa. ¿Cuánto trabajo es efectuado sobre el gas si su presión cambia con el volumen según cada uno de los tres procesos mostrados en el diagrama  $pV$  de la figura 20?

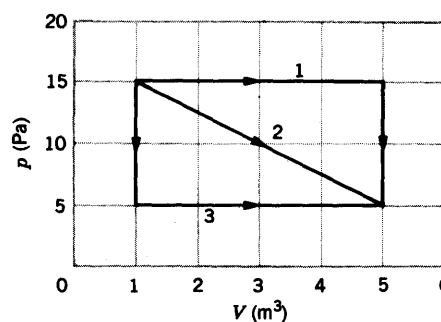


Figura 20 Problema 36.

37. Suponga que una muestra de gas se dilata de 2.0 a 8.0 m<sup>3</sup> a lo largo de la trayectoria diagonal del diagrama  $pV$  que se muestra en la figura 21. Luego se comprime nuevamente a 2.0 m<sup>3</sup> a lo largo de cualquiera de las trayectorias 1 ó 2. Calcule el trabajo neto efectuado sobre el gas para el ciclo completo en cada caso.
38. La velocidad del sonido en gases diferentes a la misma temperatura depende de la masa molar del gas. Demuestre que  $v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$  ( $T$  constante), en donde  $v_1$  es la velocidad del sonido en el gas de masa molar  $M_1$  y  $v_2$  es la velocidad del sonido en el gas de masa molar  $M_2$ .
39. El aire a 0.00°C y 1.00 atm de presión tiene una densidad de  $1.291 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, y la velocidad del sonido es de

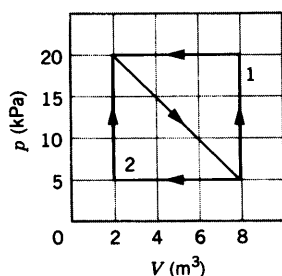


Figura 21 Problema 37.

331 m/s a esa temperatura. Calcule (a) el valor de  $\gamma$  para el aire y (b) la masa molar efectiva del aire.

40. Una cantidad de aire que ocupa  $0.142 \text{ m}^3$  a  $103 \text{ kPa}$  de presión manométrica se dilata isotérmicamente a una presión manométrica cero y luego se enfría a presión constante hasta que alcanza su volumen inicial. Calcule el trabajo efectuado sobre el gas.
41. Calcule el trabajo efectuado por un agente externo al comprimir  $1.12 \text{ mol}$  de oxígeno de un volumen de  $22.4 \text{ L}$  y  $1.32 \text{ atm}$  de presión a  $15.3 \text{ L}$  a la misma temperatura.
42. Use el resultado del problema muestra 6 para demostrar que la velocidad del sonido en el aire aumenta alrededor de  $0.59 \text{ m/s}$  por cada grado Celsius de elevación de la temperatura cerca de  $20^\circ\text{C}$ .
43. Un gas ocupa un volumen de  $4.33 \text{ L}$  a una presión de  $1.17 \text{ atm}$  y una temperatura de  $310 \text{ K}$ . Se le comprime adiabáticamente a un volumen de  $1.06 \text{ L}$ . Determine (a) la presión final y (b) la temperatura final, suponiendo que el gas sea un gas ideal para el cual  $\gamma = 1.40$ . (c) ¿Cuánto trabajo fue efectuado sobre el gas?
44. (a) Un litro de gas con  $\gamma = 1.32$  está a  $273 \text{ K}$  y  $1.00 \text{ atm}$  de presión. Se le comprime súbitamente (adiabáticamente) hasta la mitad de su volumen original. Halle su presión y temperatura finales. (b) El gas es ahora enfriado de nuevo a  $273 \text{ K}$  a presión constante. Halle el volumen final. (c) Halle el trabajo total efectuado sobre el gas.
45. El gas en una cámara Wilson a una temperatura de  $292 \text{ K}$  experimenta una expansión rápida. Suponiendo que el proceso sea adiabático, calcule la temperatura final si  $\gamma = 1.40$  y la razón de dilatación del volumen es de  $1.28$ .
46. Un compresor de aire aspira aire a  $18.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$  de presión y libera aire comprimido a una presión de  $2.30 \text{ atm}$ . El compresor opera a  $230 \text{ W}$  de potencia útil. Suponga que el compresor opera adiabáticamente. (a)

Halle la temperatura del aire comprimido. (b) ¿Cuánto aire comprimido, en litros, se libera en cada segundo?

47. Un tubo delgado, sellado en ambos extremos, tiene  $1.00 \text{ m}$  de largo. Cuando está horizontal, en el centro contiene  $10.0 \text{ cm}$  de mercurio y los dos extremos iguales contienen aire a la presión atmosférica normal. Si el tubo es volteado a una posición vertical, ¿en qué cantidad se desplazará el mercurio? Suponga que el proceso es (a) isotérmico y (b) adiabático. (Para el aire,  $\gamma = 1.40$ ). ¿Cuál de las dos suposiciones es la más razonable?

### Sección 23-6 La energía interna de un gas ideal

48. Calcule la energía interna de un mol de un gas ideal a  $25.0^\circ\text{C}$ .
49. Calcule la energía cinética rotatoria total de todas las moléculas contenidas en un mol de aire a  $25.0^\circ\text{C}$ .
50. Una partícula de rayos cósmicos con una energía de  $1.34 \text{ TeV}$  es detenida en un tubo de detección que contiene  $0.120 \text{ mol}$  de gas neón. Una vez que esta energía esté distribuida entre todos los átomos, ¿en cuánto habrá aumentado la temperatura del neón?
51. Un gas ideal experimenta una compresión adiabática de  $p = 122 \text{ kPa}$ ,  $V = 10.7 \text{ m}^3$ ,  $T = -23.0^\circ\text{C}$  a  $p = 1450 \text{ kPa}$ ,  $V = 1.36 \text{ m}^3$ . (a) Calcule el valor de  $\gamma$ . (b) Halle la temperatura final. (c) ¿Cuántos moles de gas están presentes? (d) ¿Cuál es la energía cinética de traslación total por mol antes y después de la compresión? (e) Calcule la razón entre las velocidades rms antes y después de la compresión.

### Sección 23-8 La ecuación de estado de van der Waals

52. La  $b$  de van der Waals para el oxígeno es de  $32 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Calcule el diámetro de una molécula de  $\text{O}_2$ .
53. Usando los valores de  $a$  y  $b$  para el  $\text{CO}_2$  hallados en el problema muestra 8, calcule la presión a  $16.0^\circ\text{C}$  de  $2.55 \text{ mol}$  de gas  $\text{CO}_2$  que ocupa un volumen de  $14.2 \text{ L}$ . Suponga (a) que la ecuación de van der Waals sea correcta y luego (b) que el  $\text{CO}_2$  se comporte como un gas ideal.
54. Calcule el trabajo efectuado sobre  $n$  moles de un gas van der Waals en una expansión isotérmica de un volumen  $V_i$  a un volumen  $V_f$ .
55. Demuestre que  $V_{cr} = 3nb$ .
56. Las constantes  $a$  y  $b$  en la ecuación van der Waals son diferentes para cada sustancia. Sin embargo, demuestre que si consideramos a  $V_{cr}$ ,  $p_{cr}$ , y  $T_{cr}$  como las unidades de volumen, presión, y temperatura, la ecuación van der Waals resulta idéntica para todas las sustancias.