

CAPÍTULO 6:

Teoría Cinética de los Gases Ideales

El comportamiento experimental de los gases puede explicarse suponiendo que estos están compuestos de partículas (moléculas) en continua agitación, chocando caóticamente entre sí, y aplicando las leyes de la dinámica a estos movimientos microscópicos. Esta forma de explicación constituye el denominado “modelo cinético molecular del gas ideal”, desarrollado por primera vez en 1738 por Daniel BERNOULLI (1700-1782), cuyas ideas básicas expondremos a continuación.

6.1.- Introducción.

La materia se presenta en el estado gaseoso cuando sus moléculas tienen suficiente energía cinética como para no poder ser retenidas por las fuerzas de atracción que puede haber entre cada una y las demás. En esta situación las moléculas chocan entre sí, rebotan, y se separan viajando cada una un cierto trecho sin ser afectada por fuerzas exteriores, hasta sufrir nuevamente un choque al encontrarse con otra molécula (o con la pared del recipiente) en su camino.

La situación es de un caos total de choques y movimientos, en la cual, a pesar del caos, pueden afirmarse algunas cosas, como por ejemplo:

a) La situación se distingue de la situación en un líquido, que también es un caos total de choques y movimientos, en que, en el líquido la energía cinética media no es suficiente para que cada molécula supere las fuerzas que la ligan a sus vecinas. En el líquido cada molécula va viajando entre otras moléculas, chocando y rebotando, sin que pueda aumentar la distancia media intermolecular más allá del alcance de las fuerzas de atracción mutuas.

En cambio en el gas, de no haber un recipiente que lo evite, las moléculas se alejarían indefinidamente entre sí, viajando como partículas libres, con MRU, más allá de que pudieran sufrir algunos choques, los cuales serían cada vez más raros a medida que se fueran separando cada vez más.

b) Dado que en este sistema de partículas, como en cualquier otro, vale la conservación de la energía, es posible tener el gas encerrado en un recipiente que no reciba energía (un recipiente rígido y aislado, por ejemplo), y en él las N moléculas se repartirán, chocando de manera totalmente caótica, una cantidad total de energía E , que será siempre la misma. O sea, cada molécula, en cada choque particular puede ganar o perder energía de manera impredecible, pero en promedio, todas deberán mantener la misma cantidad media de energía cinética, que será E/N .

De manera que si bien en cada instante todas tendrán distinta cantidad de energía, la suma total será siempre E , y la gran mayoría tendrá valores próximos al promedio, que será E/N . Siempre existirán



Esta obra está licenciada bajo una

[Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial-Compartir Obras Derivadas Igual 2.5 Argentina.](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/arg/)

moléculas con valores de energía mayores, y hasta mucho mayores que el promedio, pero ellas tendrán gran probabilidad de chocar con moléculas más lentas, a las cuales transferirán gran parte de su exceso, y no lo podrán mantener. De manera similar, moléculas con velocidades mucho menores que el promedio, tendrán gran probabilidad de ser chocadas por moléculas más rápidas que les transferirán energía, acercándolas al valor promedio.

Es decir el caos total reinante es tal que tiende a repartir uniformemente la energía cinética en valores cercanos a E/N , que es la energía cinética media para todas las moléculas. Esta situación se denomina de equilibrio térmico, y permite establecer la *temperatura*, una variable macroscópica, como manifestación de la energía cinética media de agitación de las moléculas individuales. Esto se denomina “interpretación mecanicista de la temperatura”, y surge de la teoría que desarrollaremos en estas páginas, siendo uno de los mayores triunfos de la misma.

c) Si un sistema gaseoso es comprimido a un volumen muy pequeño, eso obligará a las moléculas a mantener una distancia promedio pequeña entre vecinas, llevando la situación a parecerse en algunos aspectos a la que se da en un líquido (y si se dan determinadas circunstancias que no interesan aquí, puede que efectivamente comprimiendo el sistema gaseoso se llegue a licuarlo).

Esto nos dice que el comportamiento del sistema es más puramente gaseoso, menos contaminado de propiedades que corresponden a los líquidos, cuanto más enrarecido está. De manera que se define cierto comportamiento denominado de “gas ideal”, al que corresponde a sistemas gaseosos suficientemente expandidos, lo cual en la práctica significa con una gran distancia media entre vecinos, y se suele lograr aumentando el volumen sin disminuir la temperatura. Ésta es una consideración esencial para la teoría que vamos a desarrollar.

d) Las moléculas del gas que estamos considerando podrían ser monoatómicas, por ejemplo átomos de He, o compuestas de más de un átomo. Si la energía cinética media de las moléculas del gas se acercara al valor de la energía de ligadura de los átomos componentes de cada molécula, se haría alta la probabilidad de que un choque promedio entre moléculas separara los átomos componentes, y en ese caso estaríamos en presencia de una reacción química de algún tipo. Como no deseamos salir de la teoría del gas ideal vamos a suponer que la energía cinética media se mantiene suficientemente baja como para que no puedan afectarse ni las ligaduras entre los átomos que componen cada molécula, ni la estructura de las capas electrónicas de los átomos.

Habiendo hecho estas aclaraciones, tomaremos como punto de partida la llamada Ecuación General de Estado de los Gases Ideales:

$$p V = n R T \quad (6.1)$$

Donde:

p : presión (Pa)

V : volumen (m^3)

T : temperatura absoluta (escala kelvin) [K]

n : número de moles; $n = \frac{\text{masa de gas}}{\text{masa molar}}$

R : constante de los gases; $R \cong 8,31441 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
 $\cong 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$
 $\cong 0,08206 \text{ atm}\cdot\text{litro/mol}\cdot\text{K}$

Esta ecuación, que explica los comportamientos más simples y habituales de los gases, como por ejemplo que su presión es inversamente proporcional al volumen, si se mantiene fija la temperatura, o también que su presión es directamente proporcional a la temperatura absoluta, cuando el gas es mantenido en un recipiente de volumen fijo, todo lo cual constituye las conocidas leyes empíricas de BOYLE-MARIOTTE, y de CHARLES-GAY LUSSAC.

En estas páginas mostraremos cómo esta misma ley puede obtenerse a partir de suponer que:

- a) El gas está compuesto por moléculas que no interactúan entre sí (es decir no se atraen ni se repelen) excepto cuando chocan, y cuyo movimiento se explica con las leyes de la dinámica,
- b) Los choques entre moléculas son elásticos (significa que no hay alteración de la molécula por efecto del choque),
- c) La presión sobre las paredes es el resultado de los choques de las moléculas contra ellas según las leyes de la dinámica,
- d) La temperatura se interpreta en terminos de la energía cinética media de las moléculas, de la manera que veremos al final del desarrollo.

NOTA:

En la época en que Daniel BERNOLLI desarrolla su modelo, no estaban para nada claros, ni la naturaleza del calor o de los fenómenos térmicos, ni el modelo para interpretar la estructura de la materia.

Es decir, los átomos o moléculas eran simples hipótesis, tan buenas o malas como otras. Además, en caso de aceptarse la existencia de moléculas, no estaba claro qué fuerza debía esperarse entre ellas. Así por ejemplo, NEWTON había intentado explicar la presión y la expansibilidad de los gases, en función de hipotéticas fuerzas repulsivas entre las también hipotéticas moléculas.

El modelo de BERNOLLI resulta actualmente un elemento clave para interpretar innumerables aspectos del comportamiento de la materia, aunque no tuvo mucha repercusión en su momento. Es importante saber que este desarrollo (1738) es muy anterior a los trabajos mediante los cuales RUMFORD estableció (aunque sin convencer a muchos) que el calor no podía ser interpretado a partir del fluido calórico, sino que más bien debía serlo como resultado de vibraciones microscópicas.

6.2.- El modelo cinético molecular del gas ideal.

Suponemos que las moléculas sólo interactúan entre sí cuando están a muy corta distancia, es decir, mientras están chocando, y luego viajan libremente (sin fuerzas) una distancia mucho mayor en promedio que cualquiera de sus dimensiones, hasta el próximo choque. En el caso extremo más simple, las moléculas son masas puntuales, sin estructura y sin posibilidad de almacenar energía internamente. En este caso más simple, cada molécula es monoatómica y sólo tiene tres grados de libertad para moverse, los que corresponden a la traslación según las tres direcciones independientes del espacio. La teoría es igualmente válida para moléculas más complicadas con otros grados de libertad, a condición de que se comporten como cuerpos rígidos bajo las exigencias mecánicas que les imponen los choques que se plantean. Esto se cumple bastante bien para moléculas diatómicas en ciertos rangos

amplios de condiciones, y con cierta aproximación para moléculas algo más complicadas; cuando corresponda haremos las aclaraciones pertinentes.

Supongamos un volumen prismático rectangular, con lados de longitudes a , b , y c , paralelos respectivamente a los ejes x , y , z , que contiene N moléculas de un gas en las condiciones consideradas ideales. Todas las moléculas son iguales, cada una de masa m .

Designamos con A , B , y C , a las caras perpendiculares a los lados que corresponden a las mismas letras minúsculas, de manera que, por ejemplo, la cara A es un rectángulo de lados b y c , perpendicular al eje x , la B , de lados a y c , perpendicular al eje y , etc. De manera que las caras tienen superficies: $S_A = b c$; $S_B = a c$; $S_C = a b$.

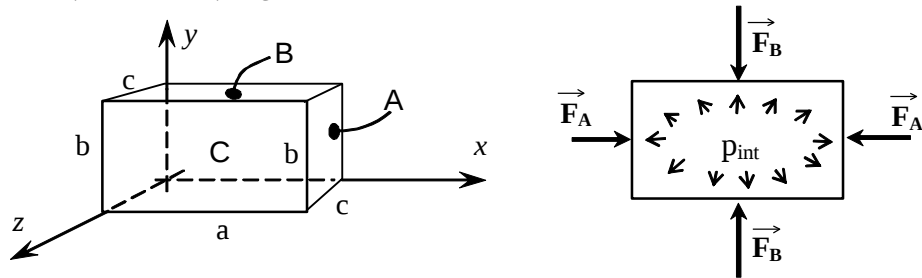


Fig. 6.1: Esquema del volumen que contiene al gas.

Sobre cada cara se suceden ininterrumpidamente los choques de las moléculas desde el interior, y en cada uno de ellos resulta una fuerza $\vec{F}_i(t)$ sobre la misma. La suma de todas estas fuerzas en cada instante sobre una cara da la fuerza total ejercida por el gas sobre ella.

Si imaginásemos un recipiente que no tuviese rigidez por sí mismo, en ese caso para equilibrar la fuerza debida a los choques desde el interior deberíamos aplicar desde el exterior una cierta fuerza sobre cada cara.

Trataremos de calcular estas fuerzas (a partir de los choques de las moléculas contra cada pared), y esperamos obtener que:

$$\frac{F_A}{S_A} = \frac{F_B}{S_B} = \frac{F_C}{S_C}$$

Y en ese caso diremos que $F/\text{Sup} = p$, la presión interior que estamos equilibrando.

Si obtuviésemos un valor distinto sobre cada cara, es claro que habría algo muy incorrecto: debe obtenerse una fuerza distinta sobre cada cara, proporcional a la extensión de cada una, de manera de que todas determinen *la misma presión*, que será la presión del gas interior.

Consideremos que cada molécula se mueve con su propia velocidad $\vec{v}_i = (v_{ix}; v_{iy}; v_{iz})$, y tiene por lo tanto su propia energía cinética (de traslación):

$$E_{ci} = \frac{m}{2} v_i^2 = \frac{m}{2} v_{ix}^2 + \frac{m}{2} v_{iy}^2 + \frac{m}{2} v_{iz}^2 \quad (6.2)$$

A medida que esta molécula choca y choca, su velocidad y su energía cinética cambian caóticamente, al azar. Sin embargo, a lo largo del tiempo, unas veces aumentan y otras veces disminuyen, de manera que en promedio sus valores se mantienen. A diferencia de lo que podría suceder con una pelota de goma que pudiésemos lanzar contra la pared de una habitación vacía, la cual iría disminuyendo su velocidad y después de varios choques seguramente se detendría, las moléculas del gas

dentro del recipiente *no pueden detenerse*, ya que las moléculas de las paredes *también están agitándose caóticamente*, y hay un continuo intercambio de impulso y energía con ellas.

Un proceso en el cual la energía cinética promedio de las moléculas del gas va disminuyendo, sería un proceso en el cual el sistema se está *enfriando*, y para que ocurra es necesario que un sistema exterior más frío, quite continuamente energía a las moléculas del recipiente; y viceversa, con el mismo esquema se explica el caso en que la velocidad de las moléculas, en promedio, aumenta.

También es importante considerar el promedio de las direcciones caóticas de los movimientos después de cada choque, en relación con las direcciones antes del choque. Para cada choque particular, la fuerza que resulta sobre la pared se halla aplicando las leyes de la Dinámica, teniendo en cuenta los elementos que se muestran esquemáticamente en la figura siguiente.

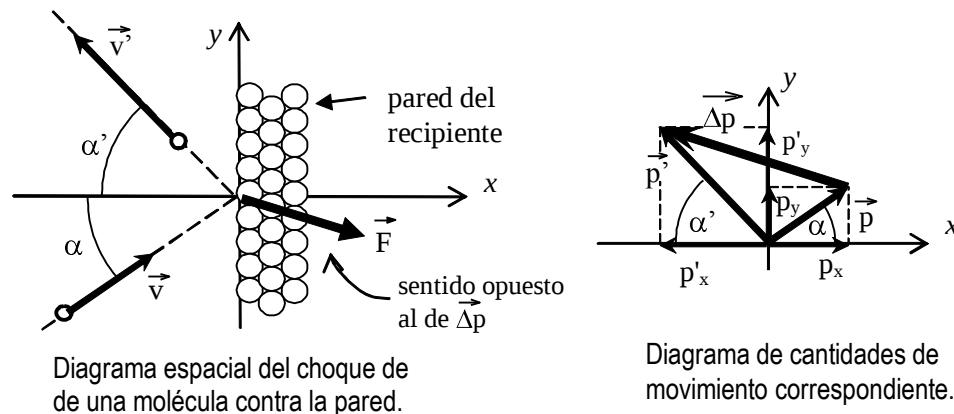


Fig. 6.2: Se muestra un choque de una molécula contra la pared.

Como sugiere la figura 6.2, el ángulo α no tiene por qué ser igual al α' , y la fuerza que resulta de cada choque individual, cuya dirección está determinada por el vector $\Delta\vec{p}$, no tiene por qué ser perpendicular a la pared; no obstante, como se comenta más adelante, el resultado del promedio de un número muy grande de choques, por razones de simetría, sí debe, necesariamente, ser perpendicular a la pared.

Si bien es posible pensar que $\vec{F}_{\text{total}}$ sobre cada cara debe fluctuar a medida que van ocurriendo los sucesivos choques, ello sólo podría ser percibido en intervalos de tiempo tan cortos como para que se distingan los choques individualmente uno de otro.

La multitud de choques que ocurren en cualquier caso práctico es tal que es posible definir intervalos de tiempo Δt^* pequeñísimos en comparación con cualquier tiempo macroscópico, pero suficientemente grandes como para que en Δt^* ocurra una cantidad tan grande de choques que todas las fluctuaciones debidas al azar se promedien hasta desaparecer. Si se espera cualquier intervalo razonable de tiempo $\Delta t > \Delta t^*$, los efectos de los choques individuales no se distinguirán, y entonces es claro que, *refiriéndonos al promedio en Δt* , $\vec{F}_{\text{total}}$ será un vector completamente constante que, por simetría, no tendrá componentes paralelos a la superficie correspondiente, es decir, será perpendicular a la misma. Por ejemplo, particularizando ahora la descripción para la cara A, será $\vec{F}_A = (F_A; 0; 0)$.

Estas ideas nos permiten plantear la siguiente simplificación para efectuar los cálculos correspondientes a este modelo:

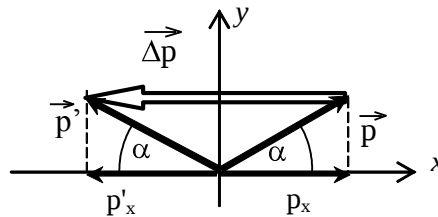
supondremos que el gas está tan enrarecido (el volumen sumado de todas las moléculas es pequeñísimo en comparación con el volumen del recipiente) que las moléculas nunca chocan entre sí (o que los choques entre ellas son tan raros que pueden ignorarse) y sólo lo hacen contra las paredes. Supondremos también que cada choque contra la pared ocurre:

elásticamente → con conservación de la energía cinética

y

simétricamente → con $\alpha = \alpha'$.

Diagrama de cantidades de movimiento correspondiente al choque elástico y simétrico.



$$|\Delta p| = 2 p_x \quad (6.3)$$

Si decimos que no hay choques entre moléculas, entonces podemos considerar que cada molécula viaja como si estuviera sola, con movimiento rectilíneo uniforme hasta que llega a la correspondiente pared, describiendo una trayectoria como la mostrada en la figura 6.3.

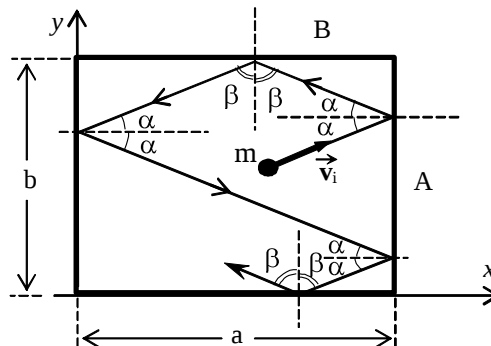


Fig. 6.3

Si cada choque es elástico, entonces nunca cambian, ni el módulo de $\vec{v}$, ni el valor absoluto de ninguna componente; solamente cambia el signo de la componente perpendicular a la superficie en cada choque, es decir, se invierte el signo de v_x en los choques contra la cara A, el de v_y en los choques contra B, etc.

De manera que si nos dedicamos a observar *una molécula* en particular, veremos que siempre que choca contra la cara A, le aplica un impulso $\vec{I}_A$ en dirección x , cuyo módulo vale:

$$I_A = 2 m v \cos\alpha = 2 m v_x \quad (6.3')$$

Y lo mismo sucede en las otras caras: siempre que choca contra la cara B le aplica $I_B = 2 m v \cos\beta = 2 m v_y$, y siempre a la cara C le aplica $I_C = 2 m v_z$ en dirección z ; exactamente lo mismo ocurre en las caras posteriores, con los sentidos que corresponden en cada caso.

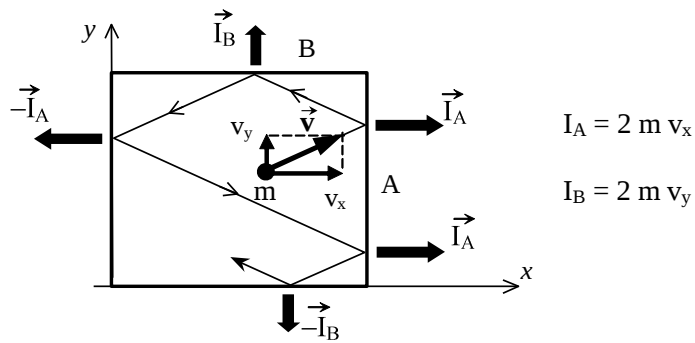
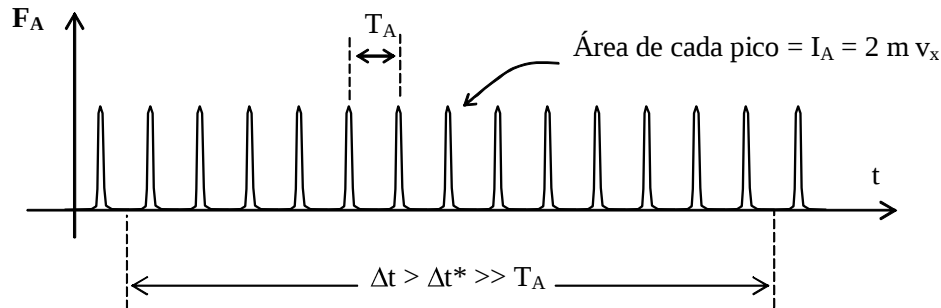


Fig 6.4

Además, nuestra única molécula vuelve periódicamente a chocar contra una cara determinada, de manera que en un lapso Δt cualquiera (mayor que el Δt^* mencionado antes) ella habrá aplicado infinitud de golpes a cada cara. Si pensamos solamente en la cara A (el razonamiento es igual para las otras), y llamamos T_A al período transcurrido el cual la molécula vuelve a chocar con ella, podremos representar la fuerza aplicada por la molécula contra esta cara en función del tiempo como sigue (se representa exageradamente ancho cada “pico”).



Ahora podemos hacer algunos cálculos:

¿Cuántos choques ocurren contra A en Δt ? ¿cuánto vale T_A ?

Mientras la molécula recorre ida y vuelta la caja, su movimiento, proyectado sobre el eje x , es uniforme, tiene velocidad constante v_x (independientemente de los choques contra las otras caras), y recorre dos veces (ida y vuelta) la distancia a . Demora para ello, por lo tanto $T_A = 2 a / v_x$.

Y entonces:

$$\text{número de choques contra A, en } \Delta t = \frac{\Delta t}{T_A} = \frac{\Delta t v_x}{2 a}$$

¿Qué impulso recibe la cara A, en Δt , debido a todos estos choques de nuestra única molécula?

$$\begin{aligned} I_{A \text{ (en } \Delta t)} &= (\text{n}^\circ \text{ de choques contra A, en } \Delta t) \times I_A \\ &= \frac{\Delta t v_x}{2 a} 2 m v_x = \frac{\Delta t m}{a} v_x^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Y razonando de la misma manera para las otras caras, hallaríamos que:

$$I_{B \text{ (en } \Delta t)} = \frac{\Delta t m}{b} v_y^2 \quad (6.4')$$

$$I_{C \text{ (en } \Delta t)} = \frac{\Delta t \, m}{c} v_z^2 \quad (6.4'')$$

Debemos recordar ahora que hay N moléculas dentro de la caja chocando contra las paredes independientemente unas de otras, de manera que si colocamos el subíndice i al impulso aplicado por la molécula i , en Δt , a cada cara, en función de su velocidad particular $\vec{v}_i = (v_{ix}; v_{iy}; v_{iz})$, el impulso total debido a las N moléculas sobre la cara A en Δt resulta:

$$\begin{aligned} I_{A \text{ (total) (en } \Delta t)} &= \sum_{i=1}^N I_{A \, i \text{ (en } \Delta t)} \\ &= \sum \frac{\Delta t \, m}{a} v_{ix}^2 \\ &= \frac{\Delta t}{a} \sum m v_{ix}^2 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Y de la misma manera, sobre las otras caras:

$$I_{B \text{ (total) (en } \Delta t)} = \frac{\Delta t}{b} \sum m v_{iy}^2 \quad (6.5')$$

$$I_{C \text{ (total) (en } \Delta t)} = \frac{\Delta t}{c} \sum m v_{iz}^2 \quad (6.5'')$$

Ahora bien, si recordamos que I_i es el área de la gráfica F vs. t de cada choque, entonces la suma de todos ellos, I (total, en Δt) es el área de la gráfica $F_{\text{total}}(t)$. Como la superposición de los innumerables choques que ocurren (sobre cada cara) en Δt debido a todas las moléculas da lugar a una fuerza total cuyo valor se mantiene constante ya que en él no se destacan los choques individuales, resulta que el área de la gráfica de esta fuerza debe valer: $F_{\text{total}} \Delta t$, y por ello (particularizando por ejemplo para la cara A):

$$F_A \Delta t = I_{A \text{ (total, en } \Delta t)} \quad (6.6)$$

O bien:

$$F_A = \frac{I_{A \text{ (total, en } \Delta t)}}{\Delta t} \quad (6.6')$$

(Aún si considerásemos las posibles fluctuaciones de la fuerza resultante, esta expresión seguiría siendo válida, ya que significa que F_A es el valor medio de la fuerza resultante).

De manera que la fuerza sobre cada cara sería:

$$F_A = \frac{I_{A \text{ (total, en } \Delta t)}}{\Delta t} = \frac{1}{a} \sum m v_{ix}^2 \quad (6.7)$$

$$F_B = \frac{1}{b} \sum m v_{iy}^2 \quad (6.7')$$

$$F_C = \frac{1}{c} \sum m v_{iz}^2 \quad (6.7'')$$

Ahora bien, aunque cada molécula tenga v_{ix} , v_{iy} , y v_{iz} , todos distintos, necesariamente, los tres términos, $\sum v_{ix}^2$, $\sum v_{iy}^2$, y $\sum v_{iz}^2$ deben ser iguales, ya que implican sumar sobre todas las moléculas. De manera que $\sum v_i^2 = \sum v_{ix}^2 + \sum v_{iy}^2 + \sum v_{iz}^2$ debe ser igual al triple de cualquiera de esos términos.

De manera que podemos escribir:

$$\sum m v_{ix}^2 = \sum m v_{iy}^2 = \sum m v_{iz}^2 = \frac{1}{3} \sum m v_i^2 = \frac{2}{3} \sum \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{2}{3} E_c \quad (6.8)$$

En donde $E_c = \sum \frac{1}{2} m v_i^2$ es la energía cinética de traslación de todo el conjunto de moléculas.

Y con ello las expresiones para cada fuerza quedan:

$$F_A = \frac{2}{3a} E_c \quad F_B = \frac{2}{3b} E_c \quad F_C = \frac{2}{3c} E_c \quad (6.9)$$

Vemos que la fuerza resulta distinta sobre cada cara. No obstante, dividiendo por las correspondientes superficies, $S_A = b c$, $S_B = a c$, y $S_C = a b$, se obtiene la misma presión en todas:

$$p_A = \frac{F_A}{S_A} = \frac{2 E_c / 3a}{b c} = \frac{2}{3abc} E_c = \frac{2}{3V} E_c \quad (6.10)$$

$$p_B = \frac{F_B}{S_B} = \frac{2}{3V} E_c$$

$$p_C = \frac{F_C}{S_C} = \frac{2}{3V} E_c$$

En esta expresión $V = abc$ es el volumen. Vemos que la presión resulta independiente de la cara sobre la cual la hemos calculado (como corresponde a cualquier fluido en equilibrio), de manera que podemos prescindir del subíndice correspondiente, y escribir:

$$p V = \frac{2}{3} E_c \quad (6.11)$$

Aquí cabe la aclaración de que si bien una molécula “puntual” (que en la práctica podría ser una molécula monoatómica) no puede acumular energía cinética de rotación, las moléculas más complejas sí pueden hacerlo. Para una molécula con energía cinética de rotación, puede decirse que la energía cinética vale: $E_c = E_{cT} + E_{cR}$. El término E_{cT} es el único que hemos considerado hasta ahora: $E_{cT} = \sum \frac{1}{2} m v_i^2$; y a partir de aquí lo designaremos con el subíndice T, para recordar que nos referimos sólo a la parte de traslación.

Ahora bien, si comparamos la expresión (6.11), con la ley general de los gases (6.1), encontramos que ambas expresiones son perfectamente compatibles a condición de que E_c sea constante cuando T lo es. Esto resulta muy razonable, y podemos pensar que nuestro modelo cinético explica bien el comportamiento de los gases. Si esto es así, podemos establecer una relación entre la variable macroscópica denominada temperatura absoluta, y la energía cinética media de traslación de las moléculas:

$$n R T = \frac{2}{3} E_{cT} \quad (6.12)$$

Ahora bien, si en esta expresión tenemos en cuenta que el número de moles es $n = N/N_A$ (siendo N_A el número de Avogadro), podemos transformar el miembro izquierdo de una manera que será útil:

$$n R T = \frac{N}{N_A} R T = N k_B T$$

En donde $k_B = R / N_A \cong 1,380662 \times 10^{-23}$ J/K, es la denominada “Constante de Boltzmann”, muy utilizada en toda teoría del movimiento microscópico relacionado con lo térmico.

Con esta constante la expresión (6.12) queda:

$$N k_B T = \frac{2}{3} E_{cT}$$

Pero dado que $\overline{E_{cT}} = E_{cT} / N$ es la energía cinética de traslación *promedio de cada molécula*, obtenemos que:

$$\overline{E_{cT}} = \frac{3}{2} k_B T \quad (6.13)$$

Ahora bien, es interesante escribir $\overline{E_{cT}} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = 3 \frac{\overline{mv_x^2}}{2} = 3 \frac{\overline{mv_y^2}}{2} = 3 \frac{\overline{mv_z^2}}{2}$, porque de esa manera queda en evidencia que $\frac{1}{3} \overline{E_{cT}}$ es igual al valor medio de la energía cinética que corresponde a cada uno de los grados de libertad, x, y, z, del movimiento de traslación de las moléculas.

Vemos que a cada grado de libertad de traslación le corresponde la misma cantidad de energía cinética promedio, $\frac{1}{2} k_B T$.

Principio o Teorema de Equipartición de la Energía

Esto recién enunciado está de acuerdo con el “Principio o Teorema de Equipartición de la Energía”, que no demostraremos, pero que tendremos en cuenta.

Éste dice que si la molécula tiene otros grados de libertad, *a cada uno le corresponderá la energía cinética promedio $\frac{1}{2} k_B T$* :

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} k_B T, \text{ por cada grado de libertad.}$$

6.3.- Resumen y Conclusiones

Presión como resultado de los choques contra las paredes.

Como se desprende claramente de todo lo que se ha planteado, la fuerza ejercida por un gas ideal sobre la pared que lo contiene es resultado de los choques de sus moléculas contra ella, y por lo tanto sólo puede consistir en un empuje, hacia afuera, y nunca en un tirón o atracción hacia adentro. Es decir un gas ideal **nunca puede succionar** (presión negativa), **sólo puede empujar**, y lo hace con una presión dada por:

$$p V = \frac{2}{3} E_{cT \text{ total}} = n R T$$

Energía interna

En el modelo que hemos planteado en general podemos enunciar:

a.- La energía interna U de un gas ideal monoatómico está dada exclusivamente por la energía cinética de sus moléculas, la cual además es puramente de traslación, y puede expresarse como:

$$U = E_{C \text{ total}} = N \overline{E_{C_T}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6.14)$$

b.- La energía interna de un gas poliatómico de moléculas que puedan considerarse rígidas está dada exclusivamente por la energía cinética de sus moléculas, la cual es de traslación y de rotación (en próximos capítulos veremos más detalles). La aproximación de molécula rígida funciona bien casi exclusivamente para las moléculas diatómicas, que tienen tres grados de libertad de traslación y dos grados de libertad de rotación. Para ellas:

$$U = E_{C \text{ total}} = N \overline{E_C} = \frac{5}{2} N k_B T \quad (6.15)$$

Calor específico a volumen constante.

El calor específico molar a volumen constante de los gases ideales, C_v , definido como la cantidad de energía en forma de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para que a volumen constante eleve su temperatura en un grado,

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (6.16)$$

queda entonces determinado por (6.14) y (6.15):

$$\text{Gas ideal de moléculas monoatómicas:} \quad C_v = \frac{3}{2} R \quad (6.16')$$

$$\text{Gas ideal de moléculas diatómicas:} \quad C_v = \frac{5}{2} R \quad (6.16'')$$

Velocidad media

Si planteáramos alguna simplificación extrema de nuestro modelo cinético, en la cual todas las moléculas viajaran con velocidades de exactamente el mismo valor absoluto v_0 , ese valor podría calcularse fácilmente a partir del valor de $\overline{E_{C_T}}$, puesto que debería cumplirse que $\overline{E_{C_T}} = \frac{1}{2} m v_0^2$.

Es decir, debería ser:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2 \overline{E_{C_T}}}{m}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad (6.17)$$

Ahora bien, consideramos que todas moléculas tienen velocidades diferentes, con valores acentuados a v_0 , pero no iguales. Es decir planteamos que como resultado de la enorme cantidad de choques que se suceden al azar entre las moléculas del gas, el valor de la velocidad de las mismas *se distribuye entre todas las posibilidades, de 0 a ∞* , de manera tal que la mayor parte de ellas tiene valores cercanos a v_0 .

Como veremos inmediatamente, v_0 representa exactamente lo que se denomina “valor cuadrático medio” de la velocidad.

a) Velocidad cuadrática media

En efecto, si en la definición de $\overline{E_{cT}}$ aplicamos el hecho de que todas las moléculas consideradas son de igual masa $m_i = m$, obtenemos:

$$\begin{aligned}\overline{E_{cT}} &= \frac{E_{cT \text{ total}}}{N} = \frac{\sum \frac{1}{2} m_i v_i^2}{N} \\ &= \frac{m \sum v_i^2}{2 N}\end{aligned}$$

E igualando esto con $\overline{E_{cT}} = \frac{1}{2} m v_0^2$, se obtiene:

$$v_0 = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{N}} \quad (6.18)$$

Ahora bien, esto es lo mismo que decir que $v_0^2 = \frac{\sum v_i^2}{N}$, lo cual significa que v_0^2 es el promedio del cuadrado de las velocidades moleculares; y de allí que la raíz cuadrada de este valor, es decir, v_0 , se denomine “velocidad cuadrática media”.

Ahora bien, dado que “no es lo mismo el promedio de los cuadrados que el cuadrado de los promedios”, resulta que v_0 , la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de las velocidades, no es lo mismo que el promedio de las velocidades, y aunque pueda ser un valor muy parecido en muchas circunstancias prácticas, el concepto de velocidad media es más amplio, y merece algunas otras consideraciones.

b) Vector velocidad media.

Si efectuamos el promedio sobre los *vectores velocidad* de las moléculas, obtenemos un *vector* representativo del movimiento del conjunto:

$$\vec{v}_{\text{media}} = \overline{\vec{v}} = \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \quad (6.19)$$

Si se multiplica esta expresión por N y por m , se obtiene el vector cantidad de movimiento total. Esto significa que $\vec{v}_{\text{media}} = \vec{v}_{\text{CM}}$.

Para los casos que estamos imaginando, de un sistema gaseoso en reposo, éste debe ser un vector con todas sus componentes nulas; si en cambio se pensara en un sistema fluyendo, o viajando, este vector sería lo que generalmente denominamos “velocidad de flujo”, o “de arrastre” (ver capítulo de fluidos para más detalles):

$$\text{Sistema en reposo:} \quad \overline{\vec{v}} = \vec{0} = (0;0;0) \quad (6.19')$$

$$\text{Sistema fluyendo:} \quad \overline{\vec{v}} = \vec{v}_{\text{flujo}} \quad (6.19'')$$

Debe estar claro que en cualquiera de estos casos el módulo de este vector es, en todos los casos prácticos, mucho menor que v_0 (en general varios órdenes de magnitud menor, hasta el punto de que, como ya se dijo, es nulo en los casos que nos interesan).

c) Velocidad media.

Otro valor interesante es el que se obtiene promediando los *módulos* de las velocidades.

$$\overline{v} = \overline{|\vec{v}|} = \frac{\sum v_i}{N} \quad (6.20)$$

Este valor es parecido al valor medio cuadrático, v_0 , es del mismo orden de magnitud, y algo menor, en general alrededor de un 10 % menor. La diferencia entre ambos valores depende de cómo es exactamente la distribución de los valores de la velocidad, y aunque mencionaremos algo en el próximo punto, es importante aclarar que en los casos prácticos no intentaremos distinguir entre ambos promedios, y hablaremos de “velocidad media” en un sentido laxo que incluirá ambos conceptos.

Ejemplo desarrollado 1

Consideremos un caso elemental de 4 moléculas moviéndose con las siguientes velocidades:

$$\vec{v}_1 = (10;10) \text{ m/s} ; \quad \vec{v}_2 = (-5;12) \text{ m/s} ; \quad \vec{v}_3 = (0;-13) \text{ m/s} ; \quad \vec{v}_4 = (-5;-10) \text{ m/s} ;$$

Es claro que con sólo 4 moléculas no podemos pensar en una situación de un gas real, pero forzaremos un poco las ideas para poder revisar *cómo se comportan los promedios*. De manera que hemos planteado una especie de gas, para simplificar limitado al plano (x,y), con una hipotética temperatura tal que las velocidades promedio de las moléculas andan cerca de los 10 ó 15 m/s. Los valores tratan de representar una distribución caótica.

Realizar e interpretar qué significa cada uno de las siguientes cálculos:

$$\text{a) } \frac{\sum v_i}{N} \quad \text{b) } \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \quad \text{c) } \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{N}} \quad \text{d) } \left| \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \right|$$

Desarrollo

Calculemos primero los módulos de cada vector para trabajar más cómodamente.

$$v_1 = \sqrt{200} \cong 14,1 ; \quad v_2 = \sqrt{169} = 13 ; \quad v_3 = 13 ; \quad v_4 = \sqrt{125} \cong 11,2 ;$$

Entonces:

a) $\frac{\sum v_i}{N} = (14,1 + 13 + 13 + 11,2) / 4 \cong 12,8 \text{ m/s}$; éste es el promedio de los módulos de las velocidades, que puede denotarse $\overline{v}$, o también, con más detalle, $\overline{|\vec{v}|}$. A veces se lo llama velocidad media, lo cual sólo es formalmente correcto si se aclara que se habla del módulo del vector.

b) $\frac{1}{N} \sum \vec{v}_i = \{(10;10) + (-5;12) + (0;-13) + (-5;-10)\} / 4 = \frac{(0;-1)}{4} = (0 ; -0,25) \text{ m/s}$; éste es el vector velocidad media, $\overline{\vec{v}}$. En este caso indica un pequeño flujo neto en dirección -y, pero si hubiera muchas más partículas con las velocidades completamente al azar, hubiera dado (0 ; 0).

c) $\sqrt{\frac{\sum v_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{200+169+169+125}{4}} \cong 12,9 \text{ m/s}$; ésta es la velocidad cuadrática media, que en su significado y valor es muy similar al resultado de a)

d) $\left| \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \right| = |\overline{\vec{v}}| = 0,25 \text{ m/s}$, es el módulo del vector velocidad media calculado en b).

Vemos que a) y c) dan resultados parecidos, siempre la velocidad media, a), un 10% menor que la cuadrática media, c). Ésta última se relacionaría directamente con la temperatura a través de la energía cinética media.

En cambio b) o su módulo d), sólo tienen que ver con el posible movimiento (flujo) del sistema.

Ejemplo desarrollado 2

Por un tubo de aire acondicionado de sección transversal rectangular de 40×60 cm de lado, y 10 m de largo, fluye aire seco (considere que prácticamente consiste en N_2) a presión normal (1 atm) y una temperatura de 300 K. La velocidad de flujo del aire en el conducto es de aproximadamente 2 m/s.

Si el vector $\vec{v}_i$, indica la velocidad de la molécula identificada con i, habiendo N moléculas de aire en el tubo en un instante cualquiera, teniendo en cuenta la temperatura, indique aproximadamente los resultados esperables de los siguientes cálculos:

$$A: \frac{1}{N} \sum |\vec{v}_i|$$

$$B: \frac{1}{N} \left| \sum \vec{v}_i \right|$$

Desarrollo

La opción A expresa el valor medio de los módulos de las velocidades individuales de las moléculas en el conducto. Ya sabemos que estos módulos están distribuidos con máxima probabilidad cerca del valor cuadrático medio (dado por $v_0 = \sqrt{3k_B T/m} \cong \sqrt{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300 / 28 \times 1,6 \times 10^{-27}} \cong 526$ m/s).

De manera que el valor calculado en A debe ser próximo a este valor (además sabemos que suele ser un 10 % menor, pero no es necesario tanto detalle).

Entonces A: 5×10^2 m/s.

La opción B, por otra parte, es lo mismo que el módulo de $\frac{1}{N} \sum \vec{v}_i$, que es el módulo del vector velocidad media, o sea, la velocidad de flujo:

B: 2 m/s

Presión parcial y mezcla de gases.

Antes de considerar una mezcla de gases, destaquemos algunas cosas que suceden cuando se tiene un único gas en un recipiente.

Interpretamos la presión del gas sobre las paredes del recipiente en términos de los choques de moléculas rígidas-elásticas contra dichas paredes, y puede mostrarse que esta presión es independiente de los choques de las moléculas entre sí. Ahora bien, también es claro que es posible poner condiciones, como N y el volumen suficientemente grandes, determinado rango de valores de temperatura, etc., con las cuales el comportamiento del gas se acerca más aún, casi ilimitadamente, a lo que se define como comportamiento ideal, que es para el cual son totalmente válidos los resultados encontrados.

En particular la condición de que el volumen sea suficientemente grande permite interpretar que los resultados son independientes de los choques entre las moléculas, ya que el número de éstos puede hacerse disminuir indefinidamente aumentando de la misma manera el volumen. El problema de que la desaparición de los choques entre moléculas dificultaría alcanzar el estado de equilibrio térmico, se solucionaría dando un tiempo suficiente para ello, mayor cuanto mayor fuese el volumen considerado¹. No obstante, es posible imaginar que en ausencia de estos choques también se podría alcanzar dicho estado como resultado de los choques de las moléculas contra las paredes.

De manera que pensaremos en un sistema gaseoso para el cual se cumplen todas las condiciones de idealidad que podamos requerir, y que en particular está en un recipiente suficientemente grande como para que puedan ignorarse los choques de las moléculas entre sí, aunque se considera que se alcanza el equilibrio térmico, esperando el tiempo necesario para ello, tan grande como se requiera.

Supongamos ahora un sistema que consiste en una mezcla de varios gases, n_i moles de cada uno ($N_i = n_i N_A$ moléculas de cada uno), todos en estas condiciones adecuadas que se han descripto.

A partir de las ideas que se han desarrollado podemos enunciar rápidamente varias conclusiones.

a) Las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética de traslación media.

En el equilibrio térmico las moléculas de todos los gases mezclados en el sistema tendrán la misma energía cinética de traslación media.

Esto se deduce fácilmente a partir de las expresiones como que indican que la energía cinética media de traslación de cada molécula vale $(3/2)k_B T$, independientemente de la masa de la molécula. De manera que podemos pensar que todos los sistemas gaseosos llegarán al equilibrio térmico debido a los choques de sus moléculas con las paredes aunque no interactúen entre sí, y en esa situación todos habrán adquirido la energía cinética promedio dada por (6.13). Si además se considera que ocurren choques entre las moléculas (rígidas y elásticas, sin reactividad química), ellos no tenderán a destruir una situación que es de equilibrio térmico, sino todo lo contrario, llevarán más rápidamente a la condición final.

b) Cada gas ejerce una presión “parcial” como si estuviese solo.

Los choques de las moléculas del gas i contra las paredes (en las condiciones descriptas) ocurren independientemente de la presencia de otras moléculas, de manera que resultan en una presión p_i , que se denomina “parcial”, que por lo tanto es la misma que si ese gas fuese el único en el recipiente:

$$p_i V = N_i k_B T .$$

La presión total, entonces, debida al efecto sumado de los choques de las moléculas de todos los gases mezclados, es simplemente la suma de todas las presiones parciales:

$$p = \sum p_i$$

Es decir:

$$p V = (\sum p_i) V = (\sum N_i) k_B T = N k_B T$$

¹ El estado de equilibrio térmico presupone una distribución determinada de las velocidades moleculares denominada “distribución de Maxwell-Boltzmann”, cuyo detalle no interesa aquí, la cual se alcanza a partir de los choques caóticos de las moléculas entre sí.

siendo: $N = \sum N_i$.

c) El proceso de evaporación o condensación de alguna sustancia no es afectado por la presencia de los demás gases en la mezcla.

El proceso de condensación o evaporación de uno de los gases de la mezcla, es decir, el equilibrio de uno de ellos con su respectivo líquido, es regulado exclusivamente por la diferencia entre el número de moléculas de ese gas que impactan contra la superficie del líquido (quedando atrapadas allí) y el número de las que se liberan del líquido (ingresando a la masa gaseosa), en cada intervalo de tiempo. Ya hemos dicho que el número de las moléculas del gas i que impactan en cierto tiempo contra una superficie determinada (en este caso la superficie que nos interesa es la superficie del líquido correspondiente) no depende de la presencia de las moléculas de otro gas.

Por otra parte, el número de moléculas que abandonan el líquido por unidad de tiempo, depende esencialmente de que las moléculas que están suficientemente cerca de la superficie puedan adquirir la velocidad suficiente en la dirección adecuada, lo cual depende esencialmente de la temperatura del mismo y no de los gases que hay encima.

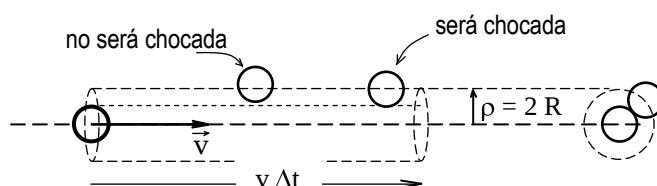
De manera que el equilibrio del gas (o vapor) i con su líquido se alcanza, para determinada temperatura, cuando la presión parcial del componente considerado alcanza determinado valor, independientemente de la presencia de los otros gases en la mezcla.

Un razonamiento similar puede aplicarse a la solubilidad de gases en líquidos, y se concluye que: la cantidad de determinado gas que se disuelve en un determinado líquido depende de la temperatura y de la presión parcial del gas correspondiente, independientemente de la presencia de otros gases.

Camino libre medio

Se denomina camino libre medio, λ , a la distancia promedio que recorre cada molécula antes de chocar con otra.

Para estimar esa distancia es suficiente advertir que una esfera de radio R viajando con velocidad v , chocaría en Δt con cualquier esfera similar cuyo centro estuviera en el cilindro de radio $\rho = 2R$, y longitud $v \Delta t$, como se ilustra:



Es decir puede considerarse que cada esferita viajera barre en Δt todo el contenido del cilindro mencionado, el cual puede ser denominado “cilindro de colisión”. Cuando la esfera choca con otra cuyo centro está situado dentro de este cilindro, se desvía pero continúa barriendo un cilindro similar en la nueva dirección.

De manera que si $n = N/V$, es el número de moléculas por unidad de volumen, entonces multiplicando n por el volumen de colisión, $\pi \rho^2 v \Delta t$, tendremos la cantidad de las que serán chocadas en Δt (el hecho de que las moléculas chocadas estén quietas o viajando no altera ese número, pues el mo-

vimiento es al azar, y en promedio siempre habrá la misma cantidad de moléculas por unidad de volumen, por cada una que salga, en promedio, habrá otra que entre).

De manera que (como es una estimación no interesa mucho si se utiliza la velocidad media o la cuadrática media) el número de choques en Δt , que sufre una molécula que viaja con velocidad v es:

$$n \pi \rho^2 v \Delta t = 4 n \pi R^2 v \Delta t$$

Igualando esta expresión a 1, queda determinado por la expresión el tiempo promedio requerido para un único choque:

$$1 = 4 n \pi R^2 v \Delta t_{\text{un choque}} \rightarrow \Delta t_{\text{un choque}} = \frac{1}{4 n \pi R^2 v}$$

De manera que:

$$\lambda = v \Delta t_{\text{un choque}} = \frac{1}{4 n \pi R^2}$$



Esta obra está licenciada bajo una
[Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial-Compartir Obras Derivadas Igual 2.5 Argentina](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/ar/).