

TÍTULO: *Modelo de gas ideal*

OBJETIVOS

- Introducir/recordar las fases de sustancia.
- Introducir/recordar los modelos de gas de esferas duras y de gas perfecto.
- Relacionar la energía interna con la temperatura en un gas perfecto.
- Introducir el modelo de gas ideal y la ecuación de estado de los gases ideales

GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS. AGITACIÓN TÉRMICA

Una sustancia pura puede presentar tres fases diferentes (sólido, líquido y vapor), dependiendo de las condiciones (presión y temperatura) que se le impongan externamente. A temperaturas bajas y presiones elevadas, la sustancia se encuentra en fase sólida, mientras que a temperaturas elevadas y presiones bajas la sustancia se encuentra en fase de vapor. En un rango intermedio de temperaturas y presiones, la sustancia se encuentra en fase líquida.

La temperatura de un sistema se refleja a nivel microscópico en un movimiento de agitación térmica de las moléculas que constituyen el sistema. Esta agitación térmica corresponde a un movimiento desordenado de las moléculas (a diferencia del movimiento ordenado global que da lugar a un movimiento del centro de masas del cuerpo), de modo que medido este movimiento en un sistema de referencia en que el centro de masas del sistema está en reposo, la velocidad media debida a la agitación térmica es nula. Pero, las moléculas no permanecen estáticas en posiciones relativas fijas, sino que están en un continuo movimiento de agitación térmica.

- En un sólido, las moléculas ocupan unas posiciones medias, pero están oscilando en torno a estas posiciones. Las fuerzas entre las moléculas mantienen el sólido cohesionado, con cada molécula vibrando en torno a una posición media, dentro de un pozo de potencial generado por las fuerzas de interacción con las demás moléculas del sólido (siendo la amplitud media de esta vibración mayor según aumenta la temperatura).
- En fase gaseosa, las moléculas están alejadas entre sí (recorren largas distancias, en relación con su tamaño, hasta que colisionan con otra molécula o con las paredes del recipiente) y las fuerzas entre ellas tienen una intensidad menor. Para un sistema de referencia en el que el gas globalmente esté en reposo, la velocidad media de las moléculas es nula (esta velocidad media es la suma de los productos de la masa de cada molécula por su velocidad, dividida por la suma de todas estas masas), pero la energía cinética media de traslación de las moléculas no es nula, sino que aumenta con la temperatura (y en el caso de un gas ideal, es directamente proporcional a la temperatura del gas).
- Un líquido es un estado con unas características intermedias, con las moléculas sometidas a las fuerzas de interacción debidas al resto de moléculas, pero sin ocupar posiciones medias fijas en el espacio. En un líquido las moléculas están en permanente movimiento, sin ocupar posiciones fijas sino con un movimiento que puede considerarse una mezcla del comportamiento de las moléculas de un sólido y de un gas; a tiempos cortos las moléculas permanecen oscilando alrededor de unas

posiciones relativas con sus vecinas, pero estas posiciones relativas cambian a lo largo del tiempo, de modo que no siempre son las mismas moléculas las vecinas de otras.

En cualquier caso, independientemente de la fase de un material (sólida, líquida o gaseosa) las moléculas se encuentran en permanente agitación y la intensidad de esta agitación (y por tanto, la energía asociada a la agitación) aumenta con la temperatura. Tomando el cero de la energía potencial de interacción entre dos moléculas cuando estas se encuentran muy alejadas (su distancia tiende a infinito), la energía potencial de interacción media (promediada sobre todas las moléculas del sistema) toma valores negativos. En los sólidos, la energía potencial media de interacción adquiere valores negativos y grandes (en valor absoluto), mientras que, en los gases, esta energía potencial media toma valores (negativos) muy pequeños en valor absoluto, tendiendo a anularse según aumenta el volumen (y con él, la distancia media entre las moléculas).

MODELO DE GAS DE ESFERAS DURAS. EL GAS PERFECTO

El modelo de gas de esferas duras se basa en la hipótesis de que las moléculas son esferas rígidas de radio R y masa m , que no tienen energía potencial de interacción entre ellas (las fuerzas intermoleculares son nulas), pero pueden chocar entre sí debido a su tamaño. Por tanto, en este modelo, la energía potencial de interacción entre las moléculas es nula. La energía interna del gas U es independiente del volumen y solo depende de la temperatura absoluta, T , pudiendo escribirse en función de su valor a una temperatura dada, $U_0 = U(T_0)$, en la forma

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T n c_V dT \quad (16.1)$$

Que constituye la ecuación de estado térmica de un gas de esferas duras. Siendo n el número de moles del gas y c_V el calor específico molar del gas a volumen constante, definido como

$$c_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (16.2)$$

igual a la cantidad de calor δQ que hay que suministrar a un mol de gas para aumentar su temperatura en dT , en un proceso cuasiestático, cuando se mantiene constante el volumen permitido al gas. Por otra parte, el calor específico molar a presión constante, c_p , se define como

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (16.3)$$

la cantidad de calor δQ que hay que suministrar a un mol de gas para aumentar su temperatura en dT , en un proceso cuasiestático, cuando se mantiene constante la presión en el gas.

Nótese que ambas relaciones, (16.2) y (16.3) son únicamente válidas para procesos cuasiestáticos, una consecución de estados de equilibrio del gas. En general, c_V y c_p dependen de la temperatura. El límite en que estos calores específicos son constantes (independientes de T), se conoce como *gas perfecto*. Para un gas perfecto las variaciones en la energía interna son proporcionales a los cambios en la temperatura del gas, pues (16.1) lleva a

$$U - U_0 = n c_V (T - T_0) \quad (16.4)$$

Que, en la mayor parte de los casos, puede simplificarse por (véase la nota incluida en uno de los problemas solucionados)

$$U = n c_V T \quad (16.5)$$

MODELO DE GAS IDEAL

El límite del modelo de gas de esferas duras en que el radio de las moléculas tiende a anularse constituye el modelo de gas ideal. En éste, las moléculas son masas puntuales sin interacción entre ellas. La ecuación de estado de un gas ideal puede expresarse como

$$pV = NkT, \quad \text{o bien} \quad pV = nRT \quad (16.6)$$

siendo p la presión en el gas, V el volumen ocupado, T la temperatura absoluta, N el número de moléculas del gas, k la constante de Boltzmann, n el número de moles y R la constante universal de los gases. El número de Avogadro, N_A relaciona ambas expresiones, pues

$$N = nN_A \quad ; \quad R = kN_A \quad (16.7)$$

En términos de la densidad del gas

$$\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{nM}{V} \quad (16.8)$$

donde m es la masa de una molécula y M la masa de un mol, la ecuación de estado se escribe

$$\rho = \frac{Mp}{RT} \quad (16.9)$$

Este modelo de gas ideal es una buena aproximación para gases a presiones no muy elevadas. A mayores presiones, la densidad del gas aumenta y la distancia entre las moléculas disminuye, tal que la energía potencial de interacción entre las moléculas se hace importante (comparable a la energía cinética de las moléculas) y debe ser incluida para una correcta descripción energética del gas.

CALORES ESPECÍFICOS DE UN GAS IDEAL

En un gas ideal, a temperaturas ordinarias, los calores específicos son constantes (se comporta como un gas perfecto), dependiendo únicamente de la estructura molecular del gas. Así, para un gas ideal monoatómico (por ejemplo, un gas de helio o argón)

$$c_V = \frac{3}{2}R \quad ; \quad c_p = \frac{5}{2}R \quad (16.10)$$

Mientras que para un gas ideal monoatómico (oxígeno o el aire, en condiciones normales)

$$c_V = \frac{5}{2}R \quad ; \quad c_p = \frac{7}{2}R \quad (16.11)$$

En cualquier caso, la energía interna es la misma que la de un gas perfecto y los calores específicos molares c_V y c_p están relacionados por

$$c_p = c_V + R \quad (16.12)$$

expresión que se conoce como relación de Mayer.

Por otra parte, se define el coeficiente de expansión adiabático de un gas, γ , como

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} \quad (16.13)$$

Para un gas ideal monoatómico $\gamma_{mono} = 5/3$, mientras que para un gas ideal diatómico $\gamma_{dia} = 1,4$.

INTERCAMBIO DE CALOR PARA UN GAS IDEAL A VOLUMEN CONSTANTE

A partir de (16.2), en un *proceso cuasiestático a presión constante*, el calor recibido por un gas ideal al cambiar su temperatura desde un valor T_i a un valor T_f está dado por

$$Q_V = n c_V (T_f - T_i) \quad (16.14)$$

Haciendo uso del primer principio, para estos procesos

$$Q_V = n c_V (T_f - T_i) = \Delta U \quad ; \quad W = 0 \quad (16.15)$$

El gas no realiza trabajo sobre el exterior cuando no cambia su volumen.

INTERCAMBIO DE CALOR PARA UN GAS IDEAL A PRESIÓN CONSTANTE

A partir de (16.3), en un *proceso cuasiestático a presión constante*, el calor recibido por un gas ideal al cambiar su temperatura desde un valor T_i a un valor T_f está dado por

$$Q_p = n c_p (T_f - T_i) \quad (16.16)$$

Haciendo uso del primer principio, para estos procesos

$$Q_p = n c_p (T_f - T_i) = \Delta U - W \quad (16.17)$$

Y teniendo en cuenta (16.4) y (16.11),

$$Q_p = n c_p (T_f - T_i); \quad \Delta U = n c_v (T_f - T_i) \quad ; \quad W = -n R (T_f - T_i) = -(p_f V_f - p_i V_i) \quad (16.18)$$

Si la temperatura aumenta en el proceso ($T_f > T_i$), el gas absorbe calor y aumenta su energía interna ($Q_p > 0, \Delta U > 0$), pero el trabajo es negativo ($W < 0$); es decir, el gas no recibe trabajo sino que debe realizar un trabajo sobre el exterior. Al mantenerse la presión constante y aumentar la temperatura del gas, por la ecuación de estado (16.6), el gas aumenta de volumen y, para ello, el gas debe realizar un trabajo sobre el medio exterior dado por $W_{\text{del gas}} = n R (T_f - T_i)$. El trabajo realizado por el gas es igual pero de signo contrario al trabajo realizado sobre el gas dado por (16.18).

VALORES DE CONSTANTES FÍSICAS

	Notación	Valor
Número de Avogadro	N_A	$6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1,38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Constante universal de los gases	R	$8,314 \text{ J/mol K}$

UNIDADES

- En las relaciones anteriores, T se refiere a la temperatura absoluta del sistema, siempre medida en Kelvin (K). Para pasar de Kelvin a grados centígrados (grados Celsius, °C), se utiliza la relación

$$T(\text{Kelvin}) = T^{\text{a}}(\text{Celsius}) + 273,15$$

- La unidad de medida de presión (p), en el sistema internacional de unidades, es el pascal (Pa), equivalente a

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

A menudo se proporciona la presión en atmósferas (atm), definida como la presión media en la atmósfera a nivel del mar que se adoptó igual a la presión ejercida por el peso de una columna de 760 mm de mercurio (una presión de 760 Torr), resultando la equivalencia

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa}$$

- Un mol es la cantidad de sustancia que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro, N_A .

La presión como resultado de un promedio a nivel molecular

Un gas tiende a ocupar todo el volumen que le esté permitido. Cuando se confina el gas por unas paredes, el gas ejerce sobre ellas una fuerza que tiende a alejar las paredes para aumentar el volumen del gas. Para un gas en reposo, esta fuerza por unidad de superficie coincide con la presión. Así, para un gas en reposo, la **presión del gas** es igual a la fuerza media sobre la pared que encierra el gas por unidad de superficie de la pared. Esta fuerza media es normal a la pared en cada punto y está dirigida hacia el exterior del gas (tendiendo a ampliar su volumen). La presión es el resultado del cambio de momento en las moléculas de gas debido a los choques de estas moléculas con la pared. Por extensión, se define la presión en un punto en el interior del gas como la fuerza que se ejercería sobre una superficie unitaria imaginaria que estuviera colocada en esa posición, cuando el gas está en reposo. En ausencia de campos externos, la presión es igual sobre cualquier superficie, independientemente de la posición de la superficie en el gas y de su orientación. En un gas en presencia del campo gravitatorio terrestre, la presión disminuye con la altura, al disminuir el número de moléculas por unidad de volumen con la altura, pero sigue siendo independiente de la orientación de la superficie.

¿Cómo es posible obtener un valor estacionario e uniforme para la presión sobre cada punto de la pared, si esta fuerza es el resultado de procesos moleculares?

Primero hay que indicar qué se considera un valor estacionario: es un valor que no depende del instante en que se realiza la medida; ahora bien, la medida nunca es instantánea sino el resultado de un promedio durante un tiempo de medida, τ_m . Así, el valor será estacionario si promediando el valor obtenido para la magnitud durante este tiempo τ_m , siempre se obtiene el mismo valor, independientemente del instante en que se inicia la medida.

A nivel molecular, cada molécula que colisiona con la pared intercambia una cantidad de momento diferente durante su colisión. Pero, debido a la alta velocidad de las moléculas (del orden de la velocidad del sonido en el gas), en un tiempo de observación τ_m a escala de nuestra capacidad de media (por ejemplo, en un segundo) se produce un número muy elevado de colisiones moleculares con la pared¹, y aunque el efecto sobre la pared de cada una de estas colisiones es prácticamente despreciable, la suma de los intercambios de momento durante el tiempo τ_m es prácticamente constante si las condiciones del gas (volumen, temperatura) no varían. No obstante, siempre existen fluctuaciones, pequeñas variaciones al azar respecto al valor medio, que son propias de la naturaleza estocástica de los procesos moleculares y que serán especialmente observables si el tiempo de observación τ_m se hace muy pequeño.

¿Cómo se modifica la presión del gas cuando cambian las condiciones externas?

Cuando varían las condiciones externas (volumen y/o temperatura) cambian las características promedio del movimiento de las moléculas del gas. Si disminuye el volumen, se reduce el espacio accesible al movimiento molecular y aumenta el número de colisiones con las paredes en cada intervalo de tiempo. Así, al disminuir el volumen manteniéndose la temperatura constante, aumenta la presión. Por otra parte, al aumentar la temperatura, aumenta la energía interna del gas (la energía cinética media de las moléculas), y así aumenta la velocidad media con que las moléculas impactan sobre la pared y, con ello, el intercambio medio de momento en estas colisiones; esto es, la presión. Cambios en el sentido contrario (aumento de volumen o disminución de temperatura), producen una reducción en la presión del gas.

¹ Una estimación del orden de magnitud de la velocidad de las moléculas en la atmósfera y del número de colisiones de moléculas del aire con una pared, por unidad de superficie y unidad de tiempo, se realiza en uno de los ejercicios de autocomprobación.

Problema resuelto 1. Energía interna de un gas ideal

La energía interna de un gas ideal monoatómico es $U = n c_V(T - T_0) + U_0$. Se mezclan 3 moles de helio a 0 °C con 5 moles de nitrógeno (N_2) a 25 °C sin que puedan intercambiar energía con los alrededores. Calcúlese la temperatura final de equilibrio de la mezcla.

Respuesta

Teniendo en cuenta las relaciones (16.4) y (16.10), la energía interna inicial de los 3 moles de helio (gas ideal monoatómico) a temperatura $T_{i,He}$ es

$$U_{He} = \frac{9}{2}R(T_{i,He} - T_{0,He}) + U_{0,He}$$

Mientras que por (16.11), la energía interna inicial de los 5 moles de nitrógeno (gas ideal diatómico) a temperatura T_{i,N_2}

$$U_{N_2} = \frac{25}{2}R(T_{i,N_2} - T_{0,N_2}) + U_{0,N_2}$$

En el equilibrio la temperatura de ambos gases será la misma (T_f). Como no se realiza ningún intercambio de energía con otros sistemas, la energía total al alcanzar el equilibrio será igual a la energía inicial de los dos gases, de manera que

$$\begin{aligned} \frac{9}{2}R(T_f - T_{0,He}) + U_{0,He} + \frac{25}{2}R(T_f - T_{0,N_2}) + U_{0,N_2} \\ = \frac{9}{2}R(T_{i,He} - T_{0,He}) + U_{0,He} + \frac{25}{2}R(T_{i,N_2} - T_{0,N_2}) + U_{0,N_2} \end{aligned}$$

Despejando, se obtiene

$$T_f = \frac{9}{34}T_{i,He} + \frac{25}{34}T_{i,N_2}$$

Es decir,

$$T_f = 18,38 \text{ °C} = 291,53 \text{ K}$$

Nota: Nótese que los valores de U_0 y de T_0 que se hubieran elegido como referencia para cada uno de los gases (helio y nitrógeno) no tienen ninguna influencia sobre el resultado final. Esto es así para cualquier proceso en el que intervenga un gas ideal y en el que no haya reacciones químicas (no cambie la composición de los gases). Por ello, en estos casos, suele utilizarse por simplicidad que la energía interna de un gas ideal está dada por

$$U = n c_V T \quad (16.5)$$

En lugar de la relación (16.4).

Problema resuelto 2

Se dispone de 4 moles de oxígeno (O_2) a una temperatura inicial de 25 °C y ocupando un volumen V_i . Se pone en contacto este gas con un foco térmico a 50 °C.

- Si el proceso ocurre a volumen constante, determínese la temperatura final del oxígeno y el calor recibido del foco, Q_1 .
- Si el proceso ocurre a presión constante, determínese la temperatura y volumen final del oxígeno, V_f , el calor recibido del foco, Q_2 , y el trabajo realizado sobre el foco, W_2 . ¿A qué se debe el trabajo realizado por el oxígeno en este caso?

Respuesta

En cualquiera de los dos casos (a o b), en el equilibrio final, el gas alcanza la temperatura del foco térmico. Teniendo en cuenta (16.5) y (16.11), las energías internas inicial y final del oxígeno están dadas, respectivamente, por

$$U_{i,O_2} = 10RT_i \quad ; \quad U_{f,O_2} = 10RT_f$$

Con $T_i = 298,15 \text{ K}$, $T_f = 323,15 \text{ K}$. Es decir

$$U_{i,O_2} = 2,479 \times 10^4 \text{ J} \quad ; \quad U_{f,O_2} = 2,687 \times 10^4 \text{ J}$$

a) Si el volumen se mantiene constante, no se realiza ningún trabajo sobre el oxígeno y, por el primer principio, el calor recibido por el foco coincide con la variación en la energía interna del gas. Así,

$$Q_1 = nc_V(T_f - T_i) = \Delta U_1 = 2,08 \times 10^3 \text{ J} \quad ; \quad W_1 = 0$$

b) Si la presión se mantiene constante, la temperatura de equilibrio final coincide con la del foco. Tanto en el estado inicial como en el final se verifica la ecuación de estado, de manera que

$$p_i V_i = nRT_i \quad ; \quad p_f V_f = nRT_f$$

Dividiendo la segunda por la primera, resulta

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_f}{T_i}$$

Es decir,

$$V_2 = 1,084 V_1$$

El volumen ocupado por el gas ha aumentado en un 8,4%.

Por otra parte, el calor recibido por el foco, el cambio en energía interna del gas y el trabajo recibido por el foco han sido

$$Q_2 = nc_p(T_f - T_i) = \frac{7}{5} Q_1 = 2,91 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 2,08 \times 10^3 \text{ J} \quad ; \quad W_2 = \Delta U - Q = (T_f - T_i) = -8,3 \times 10^2 \text{ J}$$

El mismo cambio de energía interna que en el caso a), pues esta solo depende de la temperatura y la temperatura final es la misma. En cambio, el calor recibido por el foco ha sido mayor pues parte de esta energía recibido del foco ha tenido que utilizarla el gas para aumentar su volumen realizando un trabajo sobre los alrededores. El trabajo realizado por el gas, ha sido

$$W_{del \text{ gas}} = -W_2 = 8,3 \times 10^2 \text{ J}$$

Pregunta

En un gas no ideal parte de la energía del gas está asociada a la interacción entre las moléculas del gas. ¿En qué se diferenciaría la ecuación de estado térmica de un gas no ideal con respecto a la ecuación de estado térmica de un gas ideal?

Para un gas ideal aislado, la temperatura es independiente del volumen ocupado por el gas. ¿Qué pasará con la energía de un gas no ideal aislado si aumentara su volumen? ¿cambiará la temperatura del gas al aumentar el volumen?

Ejercicios de auto comprobación

Mezcla de gases ideales

En una mezcla de gases ideales, cada uno de los gases se comporta como si el otro no existiera. La presión total es la suma de las presiones parciales (ley de Dalton), siendo estas presiones parciales las que ejercerían cada uno de los gases por separado ocupando todo el volumen a la misma temperatura. Se dispone en un volumen V , a temperatura T y presión total p , con 2 moles de helio y 5 moles de oxígeno (O_2). Calcúlese la presión parcial de cada uno de los gases y el calor específico molar efectivo de la mezcla gaseosa.

Respuesta: $p_{He} = \frac{2}{7}p$; $p_{O_2} = \frac{5}{7}p$; $c_{V,eff} = \frac{31}{14}R$

¿Qué gas tiene la presión más alta?

2 kg de gas argón en un volumen de 1 m^3 y una temperatura de 350 K.

1 kg de gas helio en un volumen de 3 m^3 y una temperatura de 27°C

Dato: La masa de una molécula de argón es de 80 unidades atómicas, y la del helio de 8 unidades atómicas

Respuesta: Es mayor la presión en el Helio (presión Argón $\approx 0,7$ presión Helio)

Número de moles y de moléculas de un gas ideal en condiciones normales

Se establecen como condiciones normales una temperatura de 0°C y una presión de 1 atm. Para un gas ideal en condiciones normales, calcúlese el número moles por unidad de volumen (n/V), el número de moléculas por unidad de volumen (N/V) y el volumen molar (volumen ocupado por un mol, $v_m = V/n$).

Respuesta: $n/V = 44,6 \text{ moles/m}^3$; $N/V = 2,69 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$
 $v_m = V/n = 0,0224 \text{ m}^3/\text{mol} = 22,4 \text{ litros/mol}$

Valor medio del módulo de la velocidad de las moléculas en la atmósfera

El valor medio del módulo de la velocidad de traslación de las moléculas de un gas está dado por

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Siendo m la masa de una molécula del gas.

Por otra parte, el número medio de moléculas que colisionan con la pared que delimita un gas ideal, por unidad de tiempo y unidad de superficie está dada por

$$J_0 = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}$$

Donde (N/V) es el número de moléculas por unidad de volumen.

Suponiendo que la atmósfera está formada exclusivamente por gas nitrógeno (N_2), a 0°C de temperatura y 1 atm de presión y tomado la masa molar de N_2 como $M=28 \text{ g}$, estímanse los valores de J_0 y \bar{v} en la atmósfera.

Respuesta: $\bar{v} = 454 \text{ m/s}$, $J_0 = 3 \times 10^{27} \text{ moléculas/s}$.

Presión atmosférica y densidad del mercurio

La presión atmosférica (atm) se define como la presión ejercida por el peso de una columna de 760 mm de mercurio (una presión de 760 Torr), de manera que $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa}$. Sabiendo que la aceleración de la gravedad es $9,8 \text{ m/s}^2$, calcúlese la densidad del mercurio.

Respuesta: $13,6 \text{ g/cm}^3$

REFERENCIAS

- P. A. Tipler y G. Mosca, Física para la Ciencia y la Tecnología (volumen 1C), 5ª Edición, Editorial Reverté, 2005.
- J.L. Castillo Gimeno y P.L. García Ybarra, Introducción a la Termodinámica Estadística mediante problemas, Editorial UNED.

AUTOR

- José L. Castillo