

PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA MATERIA

Fís. Carlos Adrián Jiménez Carballo
Escuela de Física
Instituto Tecnológico de Costa Rica

Objetivos

- Identificar un de gas ideal.
- Identificar algunas leyes de los gases ideales (ley de Boyle, ley de Charles y ley de Gay-Lussac).
- Identificar la ecuación de estado de un gas ideal.
- Aplicar la ecuación de los gases ideales a procesos termodinámicos.
- Identificar las características de la teoría cinética de los gases ideales.
- Interpretar el teorema de equipartición de la energía.
- Identificar las capacidades caloríficas de un gas ideal en distintos procesos termodinámicos

Conocimientos previos

Para esta sección los estudiantes deben tener conocimientos previos en

- Matemática básica.
- Cálculo diferencial, principalmente los conceptos de derivada e integral
- Física general, principalmente los conceptos de mecánica clásica, como por ejemplo las leyes de newton, los conceptos de posición, distancia, velocidad y aceleración, las definiciones de energía cinética, energía potencial y energía mecánica.

Contenido

Leyes de gases ideales

Propiedades moleculares de la materia

Modelo cinético-molecular del gas ideal

Capacidad calorífica y principio de equipartición de la energía

Contenido

Leyes de gases ideales

Propiedades moleculares de la materia

Modelo cinético-molecular del gas ideal

Capacidad calorífica y principio de equipartición de la energía

Ecuaciones de estado

Por lo general el comportamiento de una cantidad física es descrito por las variables termodinámicas masa (cantidad de sustancia), presión, volumen y temperatura. Por ejemplo, el volumen V de una sustancia suele estar determinado por su presión p , temperatura T y cantidad de sustancia n . Ahora bien, cualquier expresión que relacione p , V y T se conoce como **ecuación de estado**.

Gas Ideal

El sistema termodinámico más simple es el **gas ideal** clásico, el cual es un gas en el límite de bajas densidades y temperaturas altas. Por lo general un gas ideal es un gas teórico compuesto de un conjunto de partículas puntuales con desplazamiento aleatorio que no **interactúan** entre sí.

En condiciones normales tales como condiciones normales de presión y temperatura, la mayoría de los gases reales se comporta en forma cualitativa como un gas ideal. Muchos gases tales como el aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, gases nobles, y algunos gases pesados tales como el dióxido de carbono pueden ser tratados como gases ideales dentro de una tolerancia razonable.

Las propiedades termodinámicas de un gas ideal pueden ser descritas por dos ecuaciones: La ecuación de estado de un gas ideal clásico que es la ley de los gases ideales y la energía interna a volumen constante de un gas ideal.

Leyes de gases ideales

Ley de Boyle: para una cierta cantidad de gas a temperatura constante, al aumentar la presión del mismo, el volumen del gas disminuye y al disminuir la presión el volumen aumenta

$$pV = \text{constante} \quad \text{es decir} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Ley de Charles: para una cierta cantidad de gas a una presión constante, al aumentar la temperatura, el volumen del gas aumenta y al disminuir la temperatura el volumen del gas disminuye. Esto se debe a que la temperatura está directamente relacionada con la energía cinética de las moléculas del gas.

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{es decir} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Ley de Gay-Lussac: para una cierta cantidad de gas a un volumen constante, al aumentar la temperatura, la presión del gas aumenta y al disminuir la temperatura la presión del gas disminuye.

$$\frac{P}{T} = \text{constante} \quad \text{es decir} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Ecuación de estado de un gas ideal

Un gas ideal satisface la ecuación de estado

$$pV = nRT$$

donde V es el volumen del gas, p es la presión, n es el número de moles, T es la temperatura y R se conoce como la constante de los gases ideales la cual tiene un valor de

$$R = 8,314472 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0,08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

El modelo del gas ideal funciona mejor a presiones muy bajas y altas temperaturas, cuando las moléculas del gas están muy separadas y en rápido movimiento.

Ecuación de Van der Waals

La **ecuación Van der Waals** es una ecuación de estado que describe a los gases reales, donde se considera los volúmenes de las moléculas y las fuerzas de atracción entre ellas. Dicha ecuación de estado es

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

donde a y b son constantes dependientes del gas, se obtienen a partir de datos experimentales, es decir, son coeficientes empíricos propios de cada gas, donde a mide la atracción entre las partículas, y b es el volumen propio de las moléculas.

Contenido

Leyes de gases ideales

Propiedades moleculares de la materia

Modelo cinético-molecular del gas ideal

Capacidad calorífica y principio de equipartición de la energía

Propiedades moleculares de la materia

Toda la materia conocida se compone de moléculas. En el caso de un compuesto químico específico dichas moléculas son idénticas. Las moléculas más pequeñas contienen un solo átomo y su tamaño es del orden de un Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$); las más grandes contienen muchos átomos y son al menos diez mil veces más grandes.

En el caso de los gases, las moléculas se mueven de forma casi independiente contrario a lo que sucede en los líquidos y sólidos en los cuales las moléculas se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares de naturaleza eléctrica las cuales surgen de las interacciones de las partículas con carga eléctrica que constituyen a las mismas. En los sólidos, las moléculas vibran alrededor de puntos más o menos fijos. En un sólido cristalino, esos puntos están dispuestos en una red cristalina recurrente. En un líquido, las distancias intermoleculares no suelen ser mucho mayores que en la fase sólida de la misma sustancia, pero las moléculas tienen una libertad de movimiento mucho mayor.

Moles, masa molar y número de Avogadro

De acuerdo con el SI **un mol** es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kg de carbono 12.

La masa molar M de un compuesto es la masa de un mol. Ahora bien un mol de cualquier elemento o compuesto químico puro contiene un número definido de moléculas, igual para todos los elementos y compuestos. El número de moléculas en un mol se denomina **número de Avogadro (N_A)**. El mejor valor numérico actual para N_A es

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol.}$$

Con ayuda del número de Avogadro y la masa de una molécula de una sustancia se puede determinar la masa molar de una sustancia

$$M = N_A m$$

Contenido

Leyes de gases ideales

Propiedades moleculares de la materia

Modelo cinético-molecular del gas ideal

Capacidad calorífica y principio de equipartición de la energía

Modelo cinético-molecular del gas ideal

El objetivo de cualquier teoría molecular de la materia es entender las propiedades microscópicas de la materia en términos de su estructura y comportamiento atómicos o moleculares. En el caso de interés se tiene que este modelo cinético-molecular representa el gas como un gran número de partículas que rebotan dentro de un recipiente cerrado.

Supuestos del Modelo cinético-molecular del gas ideal

Dentro de los supuestos del modelo cinético molecular que se va a estudiar se tienen

1. Un recipiente con volumen V contiene un número muy grande N de moléculas idénticas, cada una con masa m .
2. Las moléculas se comportan como partículas puntuales; su tamaño es pequeño en comparación con la distancia media entre partículas y las dimensiones del recipiente.
3. Las moléculas están en constante movimiento, y obedecen las leyes del movimiento de Newton. Las moléculas chocan ocasionalmente con las paredes del recipiente. Tales choques son perfectamente elásticos.
4. Las paredes del recipiente son perfectamente rígidas y con masa infinita; no se mueven.

Colisiones y presión de gas

Durante los choques, las moléculas ejercen fuerzas sobre las paredes del recipiente las cuales son el origen de la presión del gas sobre dicho recipiente. Se puede mostrar con ayuda de la definición de momento y la segunda ley de Newton que la presión ejercida por el gas sobre el recipiente que lo contiene es

$$p = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

donde se puede ver que dicha presión se relaciona con las velocidades de las moléculas, N representa la cantidad de moléculas, V es el volumen del gas y m de cada molécula y la rapidez de las moléculas.

Velocidad media de las moléculas de un gas ideal

La magnitud de la velocidad de una partícula se define como

$$v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Usando la definición anterior se tiene que la velocidad media (v^2) de una partícula que se desplaza en tres dimensiones es

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Para el caso de nuestro modelo no hay distinciones reales en las direcciones x , y y z , esto debido a que velocidades moleculares son muy altas en un gas típico, por lo que los efectos, por ejemplo, de la gravedad son insignificantes. Se tiene entonces $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, lo que lleva a que

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_{med}^2 \rangle$$

Presión y energías cinéticas moleculares

Usando la definición de la presión de un gas sobre un recipiente se tiene

$$pV = \frac{1}{3}Nm(v_{med}^2) = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}mv_{med}^2\right) =$$

Con ayuda de la ecuación de estado de un gas ideal se obtiene la **energía cinética traslacional de n moles** de un gas

$$K_{gas} = \frac{3}{2}nRT.$$

A partir de lo anterior se puede obtener **la energía cinética de traslación media de una molécula** de gas

$$K = \frac{3}{2}k_B T,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, la cual tiene un valor de

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/molecula}\cdot\text{K}$$

Contenido

Leyes de gases ideales

Propiedades moleculares de la materia

Modelo cinético-molecular del gas ideal

Capacidad calorífica y principio de equipartición de la energía

Capacidad calorífica molar a volumen constante

Suponga que a un gas se le transfiere energía mediante un proceso termodinámico en el cual no se varía su volumen (lo que implica que no se realiza trabajo sobre el gas) pero sí su temperatura un dT . La energía que se le transfiere viene dada por la expresión

$$dQ = nC_V dT.$$

Tal y como se mostró anteriormente la energía cinética de n moles de un gas depende de la temperatura, por lo tanto el cambio en la energía cinética que experimenta el gas es

$$dK_{tras} = \frac{3}{2} nR dT.$$

Para el caso de un gas ideal se tiene la variación de la energía cinética es igual a la energía cinética ($dQ = dK_{gas}$) en un proceso a volumen constante con lo que se obtiene

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ J/mol}\cdot\text{K}.$$

Grados de libertad

Cada forma de energía en la cual la fórmula es una función cuadrática de la posición o la velocidad se conoce como **grado de libertad**. Dentro de los grados de libertad se pueden incluir

- los debido al movimiento traslacional

$$\frac{1}{2}mv_x^2, \quad \frac{1}{2}mv_y^2, \quad \frac{1}{2}mv_z^2,$$

- los de debido al movimiento rotacional

$$\frac{1}{2}I\omega_x^2, \quad \frac{1}{2}I\omega_y^2, \quad \frac{1}{2}I\omega_z^2,$$

- los debido al movimiento vibracional y energía potencial elástica

$$\frac{1}{2}k_s x^2,$$

donde x representa la distancia que se desplaza una partícula desde su posición de equilibrio.

Principio de equipartición de la energía

El **principio de equipartición** de la energía dice que a una temperatura T , la energía promedio de cualquier grado cuadrático de libertad es $\frac{1}{2}k_B T$

Si n moles de un gas ideal contiene N moléculas, cada una de las cuales tiene f grados de libertad, entonces su energía térmica promedio total es

$$U_{\text{térmica}} = N \cdot f \cdot \frac{1}{2} k_B T = n \cdot f \cdot \frac{1}{2} RT$$

En el caso de un **gas monoatómico**, hay tres grados de libertad (para las componentes de velocidad v_x , v_y y v_z); esto da una energía cinética media total por molécula de congruente con la ecuación $k = \frac{3}{2} k_B T$. En el caso de una molécula **diatómica**, hay dos posibles ejes de rotación, perpendiculares entre sí y perpendiculares al eje de la molécula por lo que se tienen 5 grados de libertad $K = \frac{5}{2} k_B T$

Capacidades caloríficas

Con ayuda del teorema de equipartición y la expresión de la energía cinética de un gas ideal se tiene que la capacidad calorífica molar a volumen constante de una molécula diatómica es

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

Para un sólido se tiene que la capacidad calorífica molar a volumen constante se define como:

$$C_V = 3R$$

pues cada átomo tiene tres grados de libertad, correspondientes a sus tres componentes de velocidad y tres grados de libertad debidos a la interacción elástica entre los átomos.

Relaciones importantes

$$pV = nRT$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

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

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$K = \frac{3}{2}k_B T$$

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{molec}}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \frac{\text{molec}}{\text{mol}}$$

Todas las fórmulas que no aparecen aquí deben ser demostradas en el examen

Bibliografía

- Sears, F.W., Zemansky, M.W., Young, H.D., Freedman, R.A. (2013). *Física Universitaria*. Volumen I. Décimo tercera edición. México: Pearson Education.
- Resnick, R., Halliday, D., Krane, K. (2013). *Física*. Volumen I. 5ta. Edición. México: Grupo Editorial Patria.
- Wilson, J.D., Buffa, A.J. y Lou, B. (2007). *Física*. 6ta Edición. México: Pearson educación.
- Schroeder D. V. (1999). *An Introduction to Thermal Physics*. 1era Edición. San Francisco: Addison Wesley Longman.

Créditos

- Vicerrectoría de Docencia
- CEDA - TEC Digital
- Proyecto de Virtualización 2016-2017
- Física General III
- Fís. Carlos Adrián Jiménez Carballo (profesor)
- Ing. Paula Morales Rodríguez (coordinadora de diseño)
- Andrés Salazar Trejos (Asistente)