

## UNIDAD II: TEMPERATURA Y GASES IDEALES

*El equilibrio térmico. Temperatura y escalas empíricas de temperatura. Escala práctica. Termómetro de gas y temperatura absoluta. Termómetro de gas a volumen constante. Relaciones entre escalas de temperatura. Gases ideales. Ecuación de estado. Leyes de los gases ideales. Mezcla de gases. Modelo molecular del gas Perfecto. Teoría cinética*

### TEMPERATURA Y LA LEY CERO

Del punto de vista histórico, los conceptos de calor y temperatura están a la base de la Termodinámica, pero aquí daremos una presentación algo diferente. En nuestro tratamiento, el calor tiene un rol subordinado y es una magnitud que se deriva de otras debido a las dificultades lógicas que aparecen si intentamos definirlo *a priori*. La temperatura, en cambio, sigue jugando un rol primario. Es una propiedad esencial en nuestra materia Física II. Su determinación cuantitativa (medida) se realiza con instrumentos llamados termómetros. La Ley Cero de la Termodinámica postula que es posible medir la temperatura, es decir, que la temperatura es una propiedad.

Es un hecho conocido que varias propiedades físicas de los cuerpos cambian con la temperatura.

Por ejemplo, los gases, líquidos y sólidos se expanden y se contraen a medida que su temperatura aumenta o disminuye, si la presión se mantiene constante. Las variaciones de temperatura producen también cambios de otras propiedades, tales como la resistividad eléctrica de los materiales o la fuerza electromotriz entre materiales disímiles, etc. Dichas propiedades, que se encuentran entre aquellas que se aprovechan para diseñar termómetros, se denominan propiedades *termométricas*.

### EQUILIBRIO TÉRMICO

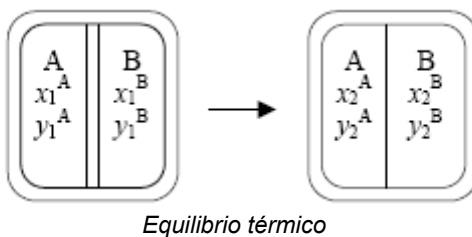
La temperatura  $T$  es aquella propiedad que determina la capacidad de un sistema para intercambiar calor. Su unidad es el kelvin (K).

Suponemos dos subsistemas A y B cerrados de paredes adiabáticas, definidos respectivamente por sus variables de equilibrio  $x_1^A, y_1^A, x_1^B, y_1^B$ , ambos independientes entre sí.

Si se sustituye la pared adiabática que los separa por otra diatérmica se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y cada sistema varía su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, que llamaremos de **equilibrio térmico**. Los nuevos valores de las variables de estado que definen dicho equilibrio ya no son, como antes, independientes, sino que están ligados por una relación

$$F(x_2^A, y_2^A, x_2^B, y_2^B) = 0 \quad [2.01]$$

llamada **ecuación del equilibrio térmico**.

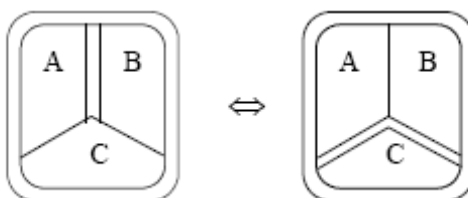


**LEY CERO**

Consideramos ahora tres subsistemas A, B y C, separados dos de ellos, A y B, por una pared adiabática, y C separado de A y B por paredes diatérmicas. Se observa experimentalmente que si, en virtud del equilibrio térmico, A-C y B-C están en equilibrio térmico, también lo están A-B, a pesar de no estar separados por una pared diatérmica, esto bien podría comprobarse permutando el tipo de pared entre los subsistemas A-B-C (ver Figura). Esto equivale a decir que la propiedad "equilibrio térmico" es **transitiva**, es decir:

**Si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico cada uno de ellos con un tercero C, los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí.**

Esto constituye el llamado **Principio Cero** de la Termodinámica, por el cual la existencia del equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema intermedio llamado *termómetro*, sin necesidad de que los dos sistemas estén necesariamente en contacto a través de una pared diatérmica.



Ley Cero de la Termodinámica

**TEMPERATURA EMPÍRICA**

Temperatura empírica es aquella propiedad cuyo valor es el mismo para todos los sistemas que están en equilibrio térmico entre sí.

La formulación del Principio Cero es:

$$\begin{aligned}
 F(x^A, y^A, x^C, y^C) &= 0 \\
 F(x^B, y^B, x^C, y^C) &= 0 \\
 \Leftrightarrow F(x^A, y^A, x^B, y^B) &= 0
 \end{aligned}$$

es decir, el equilibrio térmico entre A y B puede establecerse a través del equilibrio térmico con un sistema intermediario C llamado **termómetro**.

Despejando de las formulas anteriores, tenemos

$$x^C = f_A(x^A, y^A, y^C) = f_B(x^B, y^B, y^C)$$

Si, para más simplicidad, tomamos como fija la variable  $y^C$  del sistema termométrico, Quedará:

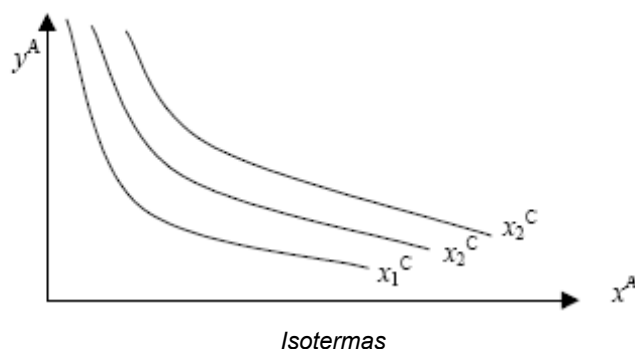
$$x^C = f_A(x^A, y^A) = f_B(x^B, y^B) \quad [2.02]$$

La existencia de equilibrio térmico entre dos sistemas (A, B) viene medida por una propiedad común ( $x^C$ ) del sistema termométrico que llamaremos *variable termométrica*; su valor está indisolublemente ligado a las propiedades físicas del sistema medidor (variable empírica).

La representación gráfica de

$$x^C = f_A(x^A, y^A) = f_B(x^B, y^B) \quad [2.03]$$

para cada sistema dará lugar a una familia de curvas no intersectantes que son los lugares geométricos del sistema para los que el termómetro señala un mismo valor de la variable termométrica, estas curvas son llamadas **isotermas**:



Se puede establecer una relación simple arbitraria (de tipo lineal, cuadrático, logarítmico, etc.) entre la **variable termométrica**  $x$  y una nueva variable llamada temperatura empírica  $t$  del tipo:

$$t = ax + b \quad \text{o bien} \quad t = ax \quad [2.04]$$

que permite disponer de una escala más sencilla de valores, llamada **escala de temperatura empírica**, a través de esta ecuación termométrica. Esta ecuación debe cumplir las siguientes condiciones:

1. que sea *continua*, sin discontinuidades ni puntos angulosos;
2. que sea *biunívoca*, que a cada valor de  $x$  corresponda uno sólo de  $t$  y viceversa;
3. que sea *monótona* (ordinariamente de derivada positiva) para que sean del mismo signo el crecimiento de  $t$  y de  $x$ .

La combinación de [2.03] y [2.04] conduce a la expresión:

$$t = f(x, y) \quad [2.05]$$

para un sistema dado, ecuación de estado térmica del sistema, cuya forma *depende* de la escala de temperatura considerada. No debe pues extrañar que el valor de  $t$  sea diferente,

para un mismo valor de  $x$  e  $y$  del sistema, según cuál sea el sistema termométrico utilizado, es decir, el valor de  $t$  es *empírico*.

Los sistemas más usados como termómetros son:

- Los de **líquido** cuya propiedad fija es la presión, y variable el volumen o mejor la longitud del fluido en el tubo (al ser la sección calibrada);
- Los de **gas** que toman como propiedad fija bien la presión o bien el volumen.
- Los **termoeléctricos** que toma como propiedad la resistencia eléctrica de un material conductor.
- Las **termocuplas** que toman como propiedad la fem generada en la unión de dos materiales conductores de diferentes características.

Algunos puntos fijos que se han empleado históricamente son: alcohol hirviendo ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ), hielo fundiéndose ( $0^\circ\text{C}$ ), agua hirviendo ( $100^\circ\text{C}$ ), temperatura del cuerpo humano ( $37^\circ\text{C}$ ), nieve con sal ( $-18^\circ\text{C}$ ), etc.

La Ley Cero permite una definición provisional de la temperatura (temperatura empírica), hasta que el Segundo Principio nos permita formular una definición termodinámica.

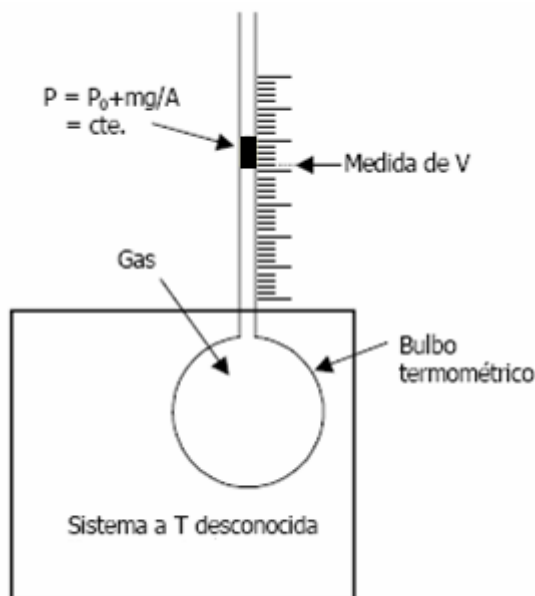
### ESCALA DE TEMPERATURAS DEL GAS IDEAL

Para cuantificar el valor de la temperatura empírica es necesario establecer una escala de temperaturas. La escala Celsius emplea dos puntos fijos (los puntos de fusión y de ebullición del agua pura, a 1 atm de presión), a los que da arbitrariamente los valores numéricos de 0 y  $100^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, cualquier magnitud física debe requerir de **un solo** punto fijo para su definición. Esto se consigue con el **termómetro de gas a presión constante** o **a volumen constante**. Explicaremos el de presión constante por su mayor simplicidad.

El termómetro se introduce en un sistema cuya temperatura se desea medir. En el termómetro de gas a presión constante la propiedad termométrica es el volumen ocupado por el gas, manteniendo constante la presión de dicho gas. Gay-Lussac realizó medidas del volumen ocupado por el gas cuando el sistema analizado era hielo fundente ( $t = 0^\circ\text{C}$ ), y cuando el sistema era agua hirviendo ( $t = 100^\circ\text{C}$ ). Comprobó que, con independencia de la cantidad de gas introducida, la relación entre ambos volúmenes variaba poco según qué gas introdujera en el termómetro:

- $\text{N}_2$ :  $V_{100} = 1,3749 V_0$
- Aire:  $V_{100} = 1,375 V_0$
- $\text{O}_2$ :  $V_{100} = 1,3748 V_0$
- $\text{H}_2$ :  $V_{100} = 1,3752 V_0$
- Gas cualquiera (media):  $V_{100} = 1,375 V_0$



*Termómetro de gas a presión constante. La variable termométrica (es decir, la propiedad que varía con la temperatura) es el volumen ocupado por el gas. La presión del gas (el peso del pistón más la atmósfera) se mantiene constante.*

Es decir, el **coeficiente de expansión térmica** de los gases (incremento relativo de volumen por unidad de aumento de temperatura) es:

$$\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p = \alpha = \frac{1}{V_0} \frac{V_{100} - V_0}{100 - 0} = 0,00375 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad [2.06]$$

Se comprobó que la semejanza entre los gases era tanto mayor cuanto:

- el gas es más “permanente”; gas a una presión y temperatura muy alejadas de su estado líquido
- la presión del gas es menor.

De este modo, se puede hacer una abstracción denominada gas ideal, que sólo necesita un punto fijo de temperatura conocida ( $V_0$ ) para la medida de cualquier otra temperatura:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) \quad \therefore \quad \frac{V}{\frac{1}{\alpha} + t} = V_0 \alpha \quad [2.07]$$

El **punto fijo** que se toma no es el punto de fusión del agua, sino el **punto triple del agua** (0,01 °C y 0,611 kPa), en el que coexisten en equilibrio hielo, agua líquida y vapor. En ese estado, el valor experimental más exacto por el momento es  $\alpha = 0,0036609 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Si creamos una escala de temperaturas  $\theta = 1/\alpha + t$ , la medida del volumen será simplemente proporcional a la temperatura del sistema en esa escala:

$$\frac{V}{\theta} = V_0 \alpha \quad \text{siendo} \quad \theta = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

La escala  $\theta$  es una medida independiente de la sustancia, directamente proporcional a la medida del termómetro, y con un cero físico. Es la **escala de temperaturas del gas ideal**; en el tema 6 veremos que esta escala coincide con la temperatura absoluta (Kelvin). Al punto de referencia (punto triple del agua) se le da un valor de la temperatura de 273,16, con unidades de Kelvin (K).

El termómetro es válido solamente para gases a muy bajas presiones; sólo entonces, el termómetro resulta ser independiente del gas contenido en el bulbo, y por tanto válido para establecer una escala universal (empírica) de temperaturas.

$$\theta = 273,16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{PT}} \quad [2.08]$$

También puede medirse la temperatura empírica con un **termómetro de gas a volumen constante**; se mide la presión del gas manteniendo constante el volumen que ocupa. El razonamiento es totalmente paralelo al del termómetro de gas a presión constante.

#### OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS

- *Celsius*:  $t [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$ ;  $\Delta t [^{\circ}\text{C}] = \Delta T [\text{K}]$
- *Fahrenheit*:  $t [^{\circ}\text{F}] = t [^{\circ}\text{C}] * 1,8 + 32$ ;  $\Delta t [^{\circ}\text{F}] = \Delta t [^{\circ}\text{C}] * 1,8$
- *Rankine*:  $T [^{\circ}\text{R}] = T [\text{K}] * 1,8 = t [^{\circ}\text{F}] + 459,67$ ;  $\Delta T [^{\circ}\text{R}] = \Delta T [\text{K}] * 1,8 = \Delta t [^{\circ}\text{F}]$

#### GASES IDEALES

##### ECUACION DE ESTADO

Con el termómetro de gas se encuentra experimentalmente que todos los gases, a baja presión y lejos de la región de la línea de condensación, se comportan de la misma manera en lo que se refiere al efecto de la temperatura (siempre y cuando no tengan lugar reacciones químicas).

Si se usa como propiedad termométrica el producto **PV** de la presión por el volumen de una masa fija de gas, se apreció que cuando se usan diferentes gases aparecen solamente diferencias muy pequeñas entre las temperaturas indicadas (en la práctica no se suele usar el producto **PV**; o se mantiene constante **V** y se usa **P** como propiedad termométrica, o viceversa). Por ejemplo, un termómetro de hidrógeno y uno de nitrógeno a (aproximadamente) 1 Atm de presión, calibrados de la manera antes relatada, concuerdan entre sí dentro de un margen de 0.02 °C

en todo el intervalo de 0 a 100 °C. Esto es ciertamente útil del punto de vista práctico, pero la verdadera importancia del termómetro de gas se debe a que se puede demostrar que las mediciones que con él se efectúan, cuando se las extrapola al límite de muy bajas presiones, dan una realización experimental de la temperatura termodinámica absoluta.

Si partimos de la expresión:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{(PV)_r} = \frac{\theta}{\theta_r} \quad [2.09]$$

donde  $(PV)$  y  $(PV)_r$  se refieren a la misma masa de gas a dos diferentes temperaturas,  $\theta$  y  $\theta_r$ , una de las cuales ha sido elegida arbitrariamente como punto fijo o punto de referencia. El primer miembro de la ecuación contiene variables que se pueden medir directamente y da un cociente numérico bien definido. Por lo tanto, si asignamos un número a  $\theta_r$ , queda determinado  $\theta$ . Luego todas las temperaturas de la escala quedan fijadas asignando un *único* número.

Es útil ampliar algo más la fórmula [2.09] y obtener una ecuación de estado para un gas ideal. Se encuentra *experimentalmente* que, a temperatura constante, el producto  $(PV)$  es (en el límite  $P \rightarrow 0$ ) proporcional a la masa  $m$  del gas. Podemos entonces definir una constante  $K$  como:

$$K = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{(PV)_r}{m\theta_r} \quad [2.10]$$

y en dicho límite podemos escribir la [2.09] en la forma:

$$PV = mK\theta \quad [2.11]$$

Aquí, si expresamos  $m$  en unidades de masa (por ej. kilogramos),  $K$  tiene un valor diferente para cada gas. Podemos conseguir que la constante que figura en la expresión [2.11] sea la misma para todos los gases (esto es, sea una constante universal) definiendo una nueva unidad de masa llamada el *mol*. Por definición, 1 mol de un gas es aquella masa del gas que tiene el mismo valor de  $(pV)$  que el que tienen 32 kg de oxígeno ordinario, a la misma temperatura y para  $p \rightarrow 0$ . La ecuación de estado de un gas ideal se puede entonces escribir finalmente en la forma:

$$PV = nR\theta \quad [2.12]$$

donde  $n$  es el número de moles del gas y  $R$  es la *constante universal de los gases*. Obsérvese que el valor de  $R$  depende de las unidades usadas para  $p$  y  $V$ , y del particular valor que se asignó a  $\theta_r$ . Es usual elegir:

$$\theta_r = 273.16 \text{ K (Kelvin, o grados absolutos)} \quad [2.13]$$

como la temperatura a la cual el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio entre sí (el *punto triple* del agua, que *por definición* corresponde a 0.01 °C).

La razón de tomar como punto fijo de la escala el punto triple es que las tres fases pueden coexistir en equilibrio solamente para un *único* valor de la temperatura y la presión. De esta forma no hay ambigüedades en la definición de la escala. En cambio, la temperatura de fusión del hielo y la de ebullición del agua (donde coexisten dos fases) dependen de la presión. Se encuentra entonces experimentalmente que:

$$R = 8.3143 \frac{\text{joule}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad [2.14]$$

Podemos escribir la ecuación de estado de un gas ideal en una forma equivalente a la ecuación  $pV = nR\theta$ , si recordamos que 1 mol contiene:

$$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \quad [2.15]$$

cantidad que se denomina *número de Avogadro*.

Luego la ecuación de estado de un gas ideal se escribe en la forma:

$$PV = Nk\theta \quad [2.16]$$

donde  $N = nN_0$  es el número de moléculas presentes en el gas y la constante universal

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

“k” se denomina constante de Boltzmann.

### *ESCALA DE TEMPERATURA PRÁCTICA INTERNACIONAL*

La determinación exacta de la temperatura por medio del termómetro de gas es engorrosa y difícil, y se realiza sólo en laboratorios. En consecuencia esos dispositivos solo se suelen emplear en el trabajo científico, para determinar las propiedades termométricas de otras clases más convenientes de termómetros y para determinar las temperaturas termodinámicas de varios puntos fijos de interés, como ser puntos de fusión y ebullición. En la gran mayoría de los trabajos técnicos y científicos, los patrones de uso corriente son termómetros calibrados respecto de esos puntos fijos. Las fórmulas de interpolación para esos patrones prácticos se obtienen midiendo sus propiedades termométricas con termómetros de gas.

Hay convenciones internacionales acerca de cada tipo particular de termómetro, su diseño, las temperaturas que se deben asignar a los varios puntos fijos y las correspondientes fórmulas de interpolación. La escala así definida se denomina *escala práctica internacional de temperatura*.

Esta escala se elige de modo que las mediciones efectuadas con instrumentos correctamente calibrados concuerden con la temperatura termodinámica dentro de un margen de tolerancia de  $0.01 \text{ } ^\circ\text{K}$  en la mayoría de los casos. Periódicamente se llevan a cabo revisiones de esta escala en lo que respecta a procedimientos y valores.

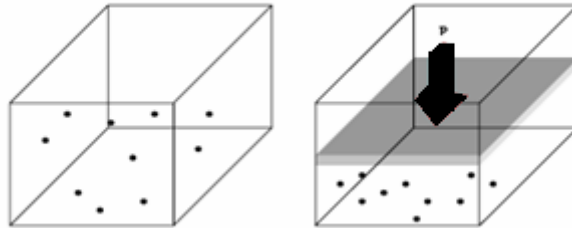


**LEYES DE LOS GASES IDEALES**

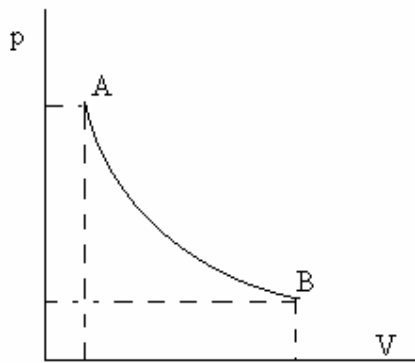
**LEY DE BOYLE-MARIOTTE**

“A temperatura constante, los volúmenes de una masa gaseosa son inversamente proporcionales a las presiones que soporta”

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \qquad P \cdot V = C \qquad [2.17]$$



esquema de la ley de boyle para un gas



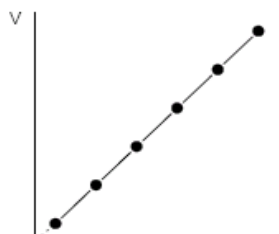
Isoterma. Gráfico PV

**LEY DE CHARLES- GAY-LOUSSAC**

“a presión constante, los volúmenes de una masa de gas son directamente proporcionales a las respectivas temperaturas absolutas”

GAY-LOUSSAC obtuvo experimentalmente:

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t} \qquad \alpha = \frac{1}{273,16} = 0,003665 \qquad V_t = V_0(1 + \alpha \cdot t) \qquad \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2} \qquad \text{o bien}$$



$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = cte \qquad [2.18]$$

**LEY DE AVOGADRO<sub>T</sub>**

“Volúmenes iguales de distintas sustancias gaseosas, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de partículas”

La cantidad de material se describe en función del número de moles. Esta unidad de materia se corresponde a un número de partículas dado por la constante de Avogadro

$$N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad [2.19]$$

Simbólicamente la Ley de Avogadro se describe como:

$$V \propto n \quad [2.20]$$

De acuerdo con la Ley de Avogadro, el volumen ocupado por un mol de cualquier gas es el mismo a una temperatura y presión fijas. Cuando  $T = 0^\circ\text{C}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ , este volumen es de 22.4 L. Las condiciones antes mencionadas,  $T = 0^\circ\text{C}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ , se denominan condiciones estándar, y se representa como PTE (presión y temperatura estándar).

El volumen de 1 mol de gas se representa como el volumen molar ( $V_m$ ). Por lo tanto, la Ley de Avogadro se representa por la siguiente igualdad:

$$V_m = 22.4 \text{ lts a PTE} \quad [2.21]$$

Si denominamos  $n$  al número de moles de un cierto gas, entonces el volumen ocupado por esta cantidad será:

$$V = n \cdot V_m \quad [2.22]$$

*Al igual que con las otras leyes, la Ley de Avogadro sólo se cumple para un gas poco denso.*

### CONCLUSIÓN

Las observaciones anteriores generalizan un comportamiento para los gases poco densos. Estos gases poco densos y que cumplen con las leyes de Boyle, Charles y Avogadro se denominan *gases perfectos*.

Combinando las conclusiones de las leyes que describen al gas perfecto:

$$\begin{aligned} V &\propto 1/P \text{ o } PV = \text{CTE Ley de Boyle} \\ V &\propto T \text{ Ley de Charles} \\ V &\propto n \text{ Ley de Avogadro} \end{aligned}$$

se puede concluir que

$$PV \propto nT \quad [2.23]$$

Para poner esta expresión como una igualdad, es necesario definir una constante de proporcionalidad, que llamaremos *constante molar del gas perfecto* o, como se la conoce usualmente, *constante de los gases*, simbolizada por R. El valor de R es independiente de la naturaleza del gas, y vale  $0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Con esta definición, llegamos a una ecuación que describe el comportamiento del gas perfecto:

$$PV = nRT \quad [2.24]$$

Obsérvese que la expresión [2.24] es equivalente a la [2.16]

## MEZCLA DE GASES

Dalton describió la mezcla de gases perfectos en función de la presión y su composición. Consideremos  $n_A$  moles de un gas A encerrado en un recipiente de volumen  $V$  a la temperatura  $T$ . De acuerdo con la ley del gas perfecto, la presión ejercida por ese gas será:

$$P_A = (n_A) \frac{RT}{V}$$

Análogamente, para  $n_B$  moles de un gas B en las mismas condiciones:

$$P_B = (n_B) \frac{RT}{V}$$

¿Qué sucede cuando en el mismo recipiente, y a la misma temperatura, se mezclan los dos gases? Dalton concluyó, a partir de sus experimentos, que ambos gases actúan independientemente sin afectarse mutuamente. Esto es, cada gas ejercerá la presión  $P_A$  y  $P_B$ , de manera que la presión total ( $P_T$ ) del sistema será la suma de ambas presiones:

$$P_T = P_A + P_B$$

La presión que ejerce cada gas ( $P_A$  y  $P_B$ ) se denominan *presión parcial*. Retomando la ecuación anterior, y sustituyendo por las definiciones de  $P_A$  y  $P_B$ ,

$$P_T = n_A \frac{RT}{V} + n_B \cdot \frac{RT}{V}$$

reordenando

$$P_T = (n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V}$$

Donde  $(n_A + n_B)$  representa el número total de moles gaseosos,  $n_T$

$$P_T = (n_T) \frac{RT}{V}$$

La cantidad de materia correspondiente a cada una de las sustancias gaseosas se puede expresar en función de la cantidad total a través de las fracciones molares,  $x$ , de acuerdo con:

$$x_A = \frac{n_A}{n_T} \quad \text{y} \quad x_B = \frac{n_B}{n_T}$$

de donde es viable demostrar que

$$P_A = x_A \cdot P_T \quad \text{y} \quad P_B = x_B \cdot P_T$$

Generalizando, para una mezcla de  $i$  gases, la presión parcial de cada uno de ellos en la mezcla puede calcularse como:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P_T = x_i P_T \quad [2.25]$$

La ley de Dalton se cumple para aquellos gases que se comportan como gases perfectos. Por lo tanto, a la mezcla de gases se le aplica las mismas restricciones que a ellos: *es válida para gases perfectos que forman una mezcla poco densa una vez puestos juntos en un recipiente.*

### MODELO MOLECULAR PARA EL GAS PERFECTO

Hasta ahora hemos llegado a establecer un modelo matemático que describe el comportamiento del gas perfecto. Este modelo nos permite realizar cálculos y realizar predicciones numéricas para las diferentes propiedades del gas perfecto.

Es conveniente ahora desarrollar un modelo molecular para el gas perfecto. ¿En qué consiste esto? Un modelo molecular es una “imagen” que nos permite visualizar las moléculas, y de esta manera facilitar la interpretación de los resultados.

Para el gas perfecto, se ha desarrollado un modelo molecular que se basa en los siguientes supuestos:

- a) *el gas se describe como una colección de partículas idénticas de masa  $m$  en movimiento aleatorio continuo*
- b) *se considera que las partículas son como puntos, es decir, no tiene volumen*
- c) *las partículas se mueven sin interactuar unas con otras, excepto por las colisiones derivadas de su continuo movimiento*
- d) *todas las colisiones (de las partículas entre sí y con el recipiente que las contiene) son elásticas, es decir, que mantienen su energía traslacional después del choque.*

### TEORÍA CINÉTICA

Con base al modelo presentado en el apartado anterior, se puede demostrar que la ecuación del gas perfecto puede representarse de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$PV = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \bar{c}^2 \quad [2.26]$$

donde  $N$  es el número de partículas presentes,  $m$  es la masa de cada partícula,  $\bar{c}^2$  es la velocidad cuadrática media y los otros símbolos tienen su significado frecuente.

Con la definición de número de moles ( $n$ ), la ecuación anterior puede expresarse también como:

$$PV = \frac{1}{3} n(PM) \bar{c}^2 \quad [2.27]$$

donde  $PM$  es la masa molar.

De acuerdo con el modelo de gas perfecto empleado, todas las partículas colisionan a la misma velocidad si la temperatura se mantiene constante, por lo que corresponde a una expresión del tipo  $PV = constante$ , es decir, está de acuerdo con la Ley de Boyle.

Si comparamos la expresión anterior con la ecuación correspondiente al gas perfecto,  $PV = nRT$ , podremos obtener un significado para la velocidad cuadrática media de las partículas. Igualando ambas expresiones:

$$\frac{1}{3}n(PM).\bar{c}^2 = nRT$$

$$\bar{c}^2 = \frac{3RT}{PM}$$

y definiendo la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, velocidad rcm ( $c_{rcm}$ )

$$c_{rcm} = \sqrt{\bar{c}^2} = \frac{3RT}{PM} \quad [2.28]$$

llegamos a esta expresión que nos permite sacar algunas conclusiones. En primer lugar existe una proporcionalidad (no directa) de la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media con la temperatura: *a mayor temperatura, mayor será esta velocidad*. En segundo lugar, la velocidad rcm tienen una proporcionalidad inversa con la masa de las partículas, es decir, las partículas con mayor masa se mueven más lentamente que las de menor masa.

### DENSIDAD DE LOS GASES

Una de las características de la materia es su densidad, que se define como la masa de una sustancia contenida en una unidad de volumen. Es una propiedad macroscópica que refleja las características microscópicas de la sustancia. Así, los gases, con una separación muy importante entre sus moléculas, tienen valores de densidad que son unas 1000 veces menores que la de los líquidos y los sólidos. Las dimensiones de la densidad son:

$$[\rho] = gmL^{-1} \quad [2.29]$$

El cálculo de la densidad de una sustancia requiere de la medida experimental de la magnitud de su masa y de su volumen. La masa es una magnitud que no depende de variables externas, pero el volumen es dependiente de la temperatura y de la presión, por lo que la densidad también dependerá de estas variables. ■