

18

PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA MATERIA

METAS DE APRENDIZAJE

Al estudiar este capítulo, usted aprenderá:

- Cómo relacionar la presión, el volumen y la temperatura de un gas.
- Cómo las interacciones entre las moléculas de una sustancia determinan las propiedades de ésta.
- Cómo la presión y la temperatura de un gas se relacionan con la energía cinética de sus moléculas.
- Cómo las capacidades caloríficas de un gas revelan si sus moléculas giran o vibran.
- Qué determina si una sustancia es un gas, un líquido o un sólido.

? Cuanto más elevada es la temperatura de un gas, mayor es la energía cinética media de sus moléculas. ¿Qué tan rápidas son las moléculas que se mueven en el aire encima de una sartén (100 °C) en comparación con las que se encuentran en el aire circundante de la cocina (25 °C)?



La cocina es un lugar excelente para estudiar la forma en que las propiedades de la materia dependen de la temperatura. Cuando hervimos agua en una tetera, el aumento de temperatura produce vapor que sale silbando a alta presión. Si olvidamos perforar una papa antes de hornearla, el vapor a alta presión que se produce en su interior puede hacer que reviente. El vapor de agua del aire puede condensarse en gotitas de líquido en las paredes de un vaso con agua helada; y si acabamos de sacar el vaso del congelador, se formará escarcha en las paredes al solidificarse el vapor.

Todos estos ejemplos muestran las interrelaciones de las propiedades a gran escala, o *macroscópicas*, de una sustancia, como presión, volumen, temperatura y masa de la sustancia. Sin embargo, también podemos describir una sustancia desde una perspectiva *microscópica*. Esto implica investigar cantidades a pequeña escala, como las masas, velocidades, energías cinéticas y cantidades de movimiento de las moléculas individuales que constituyen una sustancia.

Las descripciones macroscópica y microscópica están íntimamente relacionadas. Por ejemplo, las fuerzas de choque (microscópicas) que se presentan cuando las moléculas de aire inciden en una superficie sólida (como la piel) causan la presión atmosférica (macroscópica). La presión atmosférica estándar es de 1.01×10^5 Pa; para producir esta presión, 10^{32} moléculas golpean la piel cada día ¡con una rapidez media de más de 1700 km/h!

En este capítulo iniciaremos el estudio de las propiedades térmicas de la materia examinando algunos de sus aspectos macroscópicos. Prestaremos especial atención al *gas ideal*, una de las formas de la materia más fáciles de entender. Aprovechando lo que sabemos acerca de la cantidad de movimiento y la energía cinética, relacionaremos las propiedades macroscópicas del gas ideal con el comportamiento microscópico de sus moléculas individuales. También usaremos las ideas microscópicas para entender las capacidades caloríficas de los gases y sólidos. Por último, examinaremos las distintas *fases* de la materia —gas, líquido y sólido— y las condiciones en que se presenta cada una.

18.1 Ecuaciones de estado

Las condiciones en que existe un material dado se describen con cantidades físicas como presión, volumen, temperatura y cantidad de sustancia. Por ejemplo, un tanque de oxígeno para soldar tiene un manómetro y una etiqueta que indica su volumen. Podríamos agregar un termómetro y pesar el tanque para determinar su masa. Estas variables describen el *estado* del material y se llaman **variables de estado**.

El volumen V de una sustancia suele estar determinado por su presión p , temperatura T y cantidad de sustancia, descrita por la masa m_{total} o número de moles n . (Designamos a la masa total de una sustancia m_{total} porque más adelante en este capítulo usaremos m para referirnos a la masa de una molécula.) Normalmente, no es posible cambiar una de estas variables sin alterar otra. Si el tanque de oxígeno se calienta, la presión aumenta; si se calienta demasiado, hace explosión. Esto sucede ocasionalmente con las calderas de vapor sobrecalentadas.

En unos cuantos casos, la relación entre p , V , T y m (o n) es tan sencilla que podemos expresarla mediante una **ecuación de estado**; si es demasiado complicada, podemos usar gráficas o tablas numéricas. Aun así, la relación entre las variables sigue existiendo; la llamaremos ecuación de estado aunque no conozcamos la ecuación real.

He aquí una ecuación de estado sencilla (aunque aproximada) para un material sólido. El coeficiente térmico de expansión de volumen β (véase la sección 17.4) es el cambio fraccionario de volumen $\Delta V/V_0$ por cambio unitario de temperatura, y la compresibilidad k (véase la sección 11.4) es el negativo del cambio fraccionario de volumen $\Delta V/V_0$ por cambio unitario de presión. Si cierta cantidad de material tiene un volumen V_0 cuando la presión es p_0 y la temperatura es T_0 , el volumen V a una presión p y temperatura T ligeramente distintas es aproximadamente

$$V = V_0[1 + \beta(T - T_0) - k(p - p_0)] \quad (18.1)$$

[El término $k(p - p_0)$ tiene signo negativo porque un *aumento* en la presión causa una *disminución* del volumen.] Llamamos a la ecuación (18.1) la *ecuación de estado* del material.

La ecuación del gas ideal

Otra ecuación de estado sencilla es la del *gas ideal*. La figura 18.1 muestra un sistema experimental para estudiar el comportamiento de un gas. El cilindro tiene un pistón móvil para variar el volumen, la temperatura puede variarse por calentamiento, y podemos bombear cualquier cantidad de gas que deseemos al cilindro. Luego medimos la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de gas. Observe que *presión* se refiere tanto a la fuerza por unidad de área ejercida por el cilindro sobre el gas como a la fuerza ejercida por el gas sobre el cilindro; por la tercera ley de Newton, éstas deben ser iguales.

Por lo general, lo más fácil es describir la cantidad de un gas en términos del número de moles n , en vez de la masa. Hicimos esto al definir la capacidad calorífica molar en la sección 17.5; tal vez quiera repasar esa sección. La **masa molar** M de un compuesto (a veces llamada *peso molecular*) es la masa de un mol, y la masa total m_{total} de una cantidad dada de ese compuesto es el número de moles n multiplicado por la masa de un mol M :

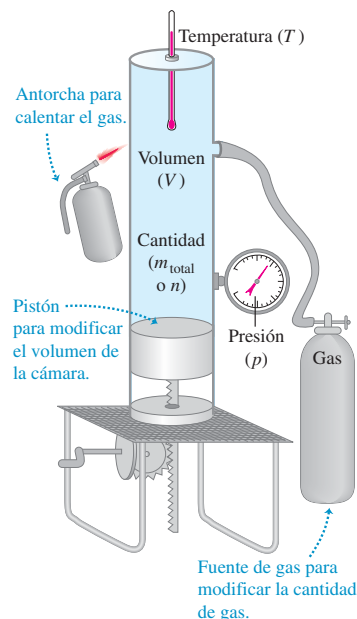
$$m_{\text{total}} = nM \quad (\text{masa total, número de moles y masa molar}) \quad (18.2)$$

De esta forma, si conocemos el número de moles de gas en el cilindro, podemos determinar la masa del gas mediante la ecuación (18.2).



8.4 Variables de estado y ley del gas ideal

18.1 Sistema hipotético para estudiar el comportamiento de los gases. Si calentamos el gas, variamos el volumen con un pistón móvil y añadimos más gas, podremos controlar la presión p , el volumen V , la temperatura T y el número n de moles del gas.



18.2 La ecuación del gas ideal $pV = nRT$ da una buena descripción del aire dentro de un neumático inflado, donde la presión es aproximadamente de 3 atmósferas y la temperatura es demasiado alta para que el nitrógeno o el oxígeno se licuen. Conforme el neumático se calienta (T aumenta), el volumen V cambia sólo ligeramente, pero la presión p aumenta.



Las mediciones del comportamiento de diversos gases dan origen a tres conclusiones:

1. El volumen V es proporcional al número de moles n . Si duplicamos el número de moles, manteniendo constantes la temperatura y la presión, el volumen se duplica.
2. El volumen varía *inversamente* con la presión absoluta p . Si duplicamos la presión manteniendo constantes la temperatura T y el número de moles n , el gas se comprime a la mitad de su volumen inicial. Dicho de otro modo, $pV = \text{constante}$ cuando n y T son constantes.
3. La presión es proporcional a la temperatura *absoluta*. Si duplicamos la temperatura absoluta, manteniendo constantes el volumen y el número de moles, la presión se duplica. En otras palabras, $p = (\text{constante})T$ si n y V son constantes.

Estas tres relaciones se pueden combinar en una sola ecuación, llamada **ecuación del gas ideal**:

$$pV = nRT \quad (\text{ecuación del gas ideal}) \quad (18.3)$$

donde R es una constante de proporcionalidad. El **gas ideal** es un gas para el que la ecuación (18.3) se cumple con precisión a *todas* las presiones y temperaturas. Se trata de un modelo idealizado; funciona mejor a presiones muy bajas y altas temperaturas, cuando las moléculas del gas están muy separadas y en rápido movimiento. El modelo funciona razonablemente bien (dentro de un escaso margen porcentual) a presiones moderadas (unas cuantas atmósferas) y temperaturas muy por encima de aquella en la que el gas se licua (figura 18.2).

Cabría esperar que la constante R de la ecuación del gas ideal tuviera diferentes valores para diferentes gases, pero resulta ser la misma para *todos* los gases, al menos a baja presión y alta temperatura. Llamamos a R la **constante de los gases** (o *constante del gas ideal*); su valor numérico depende de las unidades de p , V y T . En unidades del SI, con p en Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) y V en m^3 , el mejor valor numérico actual de R es

$$R = 8.314472(15) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

o bien, $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ con cuatro cifras significativas. Observe que las unidades de presión multiplicada por volumen son las unidades de trabajo o energía (por ejemplo, N/m^2 por m^3); por eso R tiene unidades de energía por mol por unidad de temperatura absoluta. En los cálculos químicos, los volúmenes suelen expresarse en litros (L) y las presiones en atmósferas (atm). En este sistema, con cuatro cifras significativas,

$$R = 0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Podemos expresar la ecuación del gas ideal (ecuación 18.3) en términos de la masa m_{total} del gas, usando $m_{\text{total}} = nM$ de la ecuación (18.2):

$$pV = \frac{m_{\text{total}}}{M} RT \quad (18.4)$$

De esto, podemos obtener una expresión para la densidad $\rho = m_{\text{total}}/V$ del gas:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (18.5)$$

CAUIDADO Densidad contra presión Al usar la ecuación (18.5), cerciórese de distinguir entre la letra griega ρ (“rho”) para la densidad y la letra p para la presión. ■

Para una *masa constante* (o número constante de moles) del gas ideal, el producto nR es constante, así que la cantidad pV/T también es constante. Si los subíndices 1 y 2 se refieren a dos estados cualesquiera de la misma masa de gas, entonces

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{constante} \quad (\text{gas ideal, con masa constante}) \quad (18.6)$$

Advierta que usted no necesita el valor de R para usar esta ecuación.

Ya conocíamos la proporcionalidad entre la presión y la temperatura absoluta; de hecho, en el capítulo 17 *definimos* una escala de temperatura en términos de la presión en un termómetro de gas a volumen constante. Esto podría hacer parecer que la relación presión-temperatura de la ecuación del gas ideal es sólo un resultado de la forma como definimos temperatura. Sin embargo, la ecuación también nos dice qué sucede cuando cambiamos el volumen o la cantidad de sustancia. Además, sucede que la escala del termómetro de gas tiene una correspondencia cercana con una escala de temperatura que definiremos en el capítulo 20 y que *no* depende de las propiedades de ningún material específico. Por ahora, consideremos que esta ecuación se basa en tal escala de temperatura independiente del material.

Estrategia para resolver problemas 18.1

Gas ideal



IDENTIFICAR *los conceptos relevantes:* A menos que se especifique otra cosa en el problema, se puede usar la ecuación del gas ideal en cualquier situación en la que es preciso determinar el estado (presión, volumen, temperatura y/o número de moles) de un gas.

PLANTEAR *el problema de acuerdo con los siguientes pasos:*

1. Identifique las incógnitas.
2. En algunos problemas sólo nos interesará un estado del sistema; en tal caso, la ecuación (18.3) es la relación que debemos usar. Conoceremos algunas cantidades de esta ecuación; otras serán incógnitas. Elabore una lista de lo que sabe y lo que debe averiguar.
3. En otros problemas comparará dos estados de la misma cantidad de gas. Decida cuál estado es el 1 y cuál el 2, y elabore una lista de las cantidades para cada uno: $p_1, p_2, V_1, V_2, T_1, T_2$. Si conoce todas menos una de ellas, podrá usar la ecuación (18.6); si no, tendrá que usar la ecuación (18.3). Por ejemplo, si se dan p_1, V_1 y n , no podrá usar la ecuación (18.6) porque no conoce T_1 .
4. En algunos problemas interviene la densidad ρ (masa por volumen) en vez del número de moles n y el volumen V . En tal caso, lo más conveniente es utilizar la ecuación (18.5), $\rho = pM/RT$.

EJECUTAR *la solución como sigue:*

1. Como siempre, use unidades consistentes. Tal vez tenga que convertir atmósferas en pascuales o litros en m^3 ($1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L} = 10^6 \text{ cm}^3$). A veces, el enunciado del problema implicará que un sistema

de unidades es claramente mejor que otros. Decida qué sistema usará y ajústese a él.

2. No olvide que T siempre debe ser temperatura *absoluta*. Si le dan temperaturas en $^{\circ}\text{C}$, conviértalas a K sumándole 273.15 (con tres cifras significativas, 273). Igualmente, p siempre es la presión absoluta, nunca la presión manométrica.
3. A veces tendrá que convertir entre masa m_{total} y número de moles n . La relación es $m_{\text{total}} = Mn$, donde M es la masa molar. Tenga cuidado: si usa la ecuación (18.4), *deberá* usar las mismas unidades de masa para m_{total} y M . Si M está en gramos por mol (como es habitual para masas molares), m_{total} deberá estar en gramos. Si quiere usar m_{total} en kg, deberá convertir M a kg/mol. Por ejemplo, la masa molar del oxígeno es de $32 \text{ g/mol} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$. ¡Tenga cuidado!
4. Después de haber seguido los pasos 1 a 3, despeje las incógnitas.

EVALUAR *la respuesta:* Examine detenidamente sus resultados y verifique que sean físicamente lógicos. Así, en el ejemplo 18.1 veremos que un mol de gas a una atmósfera de presión y 0°C ocupa un volumen de 22.4 litros. Si calcula la cantidad de aire que hay dentro de un volumen de 1 litro y obtiene una respuesta altísima, como $n = 5000$ moles, es probable que haya convertido erróneamente unidades o que haya cometido un error algebraico.

Ejemplo 18.1 Volumen de un gas a TPE

La condición llamada **temperatura y presión estándar** (TPE) para un gas se define como una temperatura de $0^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$ y una presión de $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$. Si quiere mantener un mol de un gas ideal en su habitación a TPE, ¿qué tamaño debe tener el recipiente?

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema implica las propiedades de un gas ideal. Nos dan la presión y la temperatura, y nuestra incógnita es el volumen.

PLANTEAR: Nos preguntan acerca de las propiedades de un solo estado del sistema, así que usamos la ecuación (18.3).

EJECUTAR: Por la ecuación (18.3), usando R en $\text{J/mol} \cdot \text{K}$,

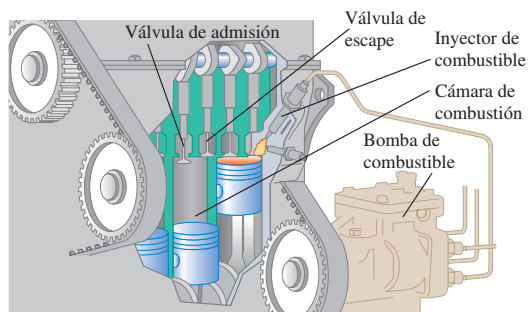
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273.15 \text{ K})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.0224 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ L}$$

EVALUAR: Quizá en sus cursos de química ya haya visto este resultado. Observe que 22.4 L es casi exactamente el volumen de tres balones de baloncesto. También serviría un cubo de 0.282 m de lado.

Ejemplo 18.2 Compresión de gas en un motor de automóvil

En un motor de automóvil, una mezcla de aire y gasolina se comprime en los cilindros antes de encenderse. Un motor representativo tiene una razón de compresión de 9.00 a 1: esto implica que el gas en los cilindros se comprime a $1/(9.00)$ de su volumen original (figura 18.3). La presión inicial es de 1.00 atm y la temperatura inicial es de 27°C . La presión después de la compresión es de 21.7 atm; calcule la temperatura del gas comprimido.

18.3 Vista recortada de un motor de coche. Mientras la mezcla aire-gasolina se comprime antes de la ignición, las válvulas de admisión y escape están en la posición cerrada (arriba).

**SOLUCIÓN**

IDENTIFICAR: En este problema se nos pide comparar dos estados de la misma cantidad de gas ideal. La incógnita es la temperatura en el estado comprimido. Las válvulas de admisión y de escape en la parte superior del cilindro en la figura 18.3 permanecen cerradas durante la compresión, de manera que la cantidad de gas es constante.

PLANTEAR: Sea el estado 1 el gas sin comprimir, y el 2, el gas comprimido. Así, $p_1 = 1.00 \text{ atm}$, $p_2 = 21.7 \text{ atm}$ y $V_1 = 9.00 V_2$. Si convertimos la temperatura a la escala Kelvin sumándole 273, obtenemos $T_1 = 300 \text{ K}$; la temperatura final T_2 es la incógnita. El número de moles de gas n es constante, así que podemos utilizar la ecuación (18.6).

EJECUTAR: Despejamos la temperatura T_2 del gas comprimido en la ecuación (18.6):

$$T_2 = T_1 \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = (300 \text{ K}) \frac{(21.7 \text{ atm}) V_2}{(1.00 \text{ atm}) (9.00 V_2)} \\ = 723 \text{ K} = 450^\circ\text{C}$$

No fue necesario conocer los valores de V_1 ni V_2 , sólo la razón entre ambos.

EVALUAR: Observe que T_2 es la temperatura de la mezcla aire-gasolina *antes* de encenderse; al iniciar la combustión, la temperatura sube aún más.

Ejemplo 18.3 Masa de aire en un tanque de buceo

Un tanque de buceo común tiene un volumen de 11.0 L y una presión manométrica, cuando está lleno, de $2.10 \times 10^7 \text{ Pa}$. El tanque “vacío” contiene 11.0 L de aire a 21°C y 1 atm ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$). Cuando el tanque se llena con aire caliente de una compresora, la temperatura es de 42°C y la presión manométrica es de $2.10 \times 10^7 \text{ Pa}$. ¿Qué masa de aire se agregó? (El aire es una mezcla de gases: aproximadamente 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de otros gases; su masa molar media es de $28.8 \text{ g/mol} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$.)

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: La incógnita es la *diferencia* entre la masa presente al principio (estado 1) y al final (estado 2).

PLANTEAR: Nos dan la masa molar del aire, así que podemos usar la ecuación (18.2) para obtener la incógnita si conocemos el número de moles presentes en los estados 1 y 2. Determinamos n_1 y n_2 aplicando individualmente la ecuación (18.3) a cada estado.

EJECUTAR: Debemos recordar convertir las temperaturas a la escala Kelvin sumándoles 273, y convertir las presiones a absolutas sumándoles $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$. De acuerdo con la ecuación (18.3), el número de moles n_1 en el tanque “vacío” es

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{(1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) (11.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) (294 \text{ K})} = 0.46 \text{ mol}$$

El volumen del tanque metálico prácticamente no cambia por el aumento de presión, así que $V_1 = V_2$. El número de moles en el tanque lleno es

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = \frac{(2.11 \times 10^7 \text{ Pa}) (11.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) (315 \text{ K})} = 88.6 \text{ mol}$$

Agregamos $n_2 - n_1 = 88.6 \text{ moles} - 0.46 \text{ moles} = 88.1 \text{ moles}$ al tanque. De acuerdo con la ecuación (18.2), la masa agregada es: $M(n_2 - n_1) = (88.1 \text{ mol}) (28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) = 2.54 \text{ kg}$.

EVALUAR: La masa agregada es considerable; bien podríamos usar una báscula para determinar si el tanque está vacío o lleno.

¿Podríamos haber resuelto este problema de la misma forma que el ejemplo 18.2? El volumen es constante, así que $p/nT = RV$ es constante y $p_1/n_1 T_1 = p_2/n_2 T_2$; podríamos despejar n_2/n_1 , la razón entre los moles iniciales y finales. Sin embargo, necesitamos la *diferencia* de estos números, no su cociente, así que esa ecuación no basta para resolver el problema.

Ejemplo 18.4 Variación de la presión atmosférica con la altura

Calcule la variación de la presión atmosférica con la altura en la atmósfera terrestre, suponiendo que la temperatura es 0°C en todos sus puntos. Ignore la variación de g con la altura.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Al aumentar la altitud, disminuyen tanto la presión atmosférica como la densidad. Por lo tanto, tenemos *dos* funciones desconocidas de la altura; para despejarlas, necesitamos dos relaciones independientes. Una de ellas es la ecuación del gas ideal, que podemos escribir en términos de presión y densidad; la otra es la relación entre presión y densidad en un fluido en equilibrio, lo cual vimos en la sección 14.2.

PLANTEAR: En la sección 14.2, dedujimos la ecuación general $dp/dy = -\rho g$, ecuación (14.4), para la variación de la presión p con la altitud y en función de la densidad ρ . La ecuación (18.5), $\rho = pM/RT$, plantea la ecuación del gas ideal en términos de densidad. Nos piden suponer que g y T no varían con la altitud; también supondremos que la atmósfera tiene la misma composición química (y, por lo tanto, la misma masa molar M) a cualquier altura. Combinaremos las dos expresiones y despejaremos $p(y)$.

EJECUTAR: Sustituimos $\rho = pM/RT$ en $dp/dy = -\rho g$, separamos variables e integramos, tomando p_1 como la presión a la altura y_1 y p_2 la presión a y_2 :

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dy} &= -\frac{pM}{RT}g \\ \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} &= -\frac{Mg}{RT} \int_{y_1}^{y_2} dy \\ \ln \frac{p_2}{p_1} &= -\frac{Mg}{RT}(y_2 - y_1) \\ \frac{p_2}{p_1} &= e^{-Mg(y_2 - y_1)/RT}\end{aligned}$$

Sea ahora $y_1 = 0$ en el nivel del mar, y sea la presión ahí $p_0 = 1.013 \times 10^5$ Pa. Nuestra expresión final para la presión p a cualquier altura y es entonces

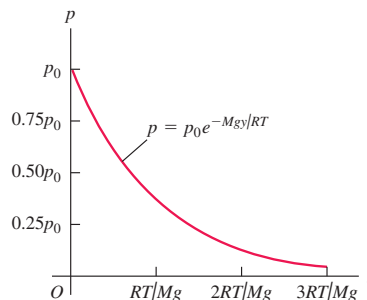
$$p = p_0 e^{-Mgy/RT}$$

EVALUAR: Según nuestro cálculo, la presión disminuye exponencialmente con la altura. La curva de la figura 18.4 muestra que la pendiente dp/dy se vuelve menos negativa a mayor elevación. Ese resultado es lógico, ya que $dp/dy = -\rho g$ y la densidad también disminuye al aumentar la altura. En la cima del monte Everest, donde $y = 8863$ m,

$$\begin{aligned}\frac{Mgy}{RT} &= \frac{(28.8 \times 10^{-3} \text{ kg/mol})(9.80 \text{ m/s}^2)(8863 \text{ m})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273 \text{ K})} = 1.10 \\ p &= (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})e^{-1.10} = 0.337 \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 0.33 \text{ atm}\end{aligned}$$

El supuesto de temperatura constante no es realista, y g disminuye un poco al aumentar la altura (véase el problema de desafío 18.92). Aun así, el ejemplo muestra por qué los montañistas deben llevar oxígeno en el monte Everest. También indica por qué los aviones a reacción, que comúnmente vuelan a altitudes de 8000 a 12,000 m, *deben* tener cabinas presurizadas para garantizar la comodidad y la salud de los pasajeros.

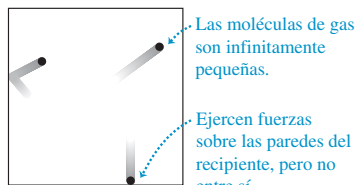
18.4 Variación de la presión atmosférica p con la altura y , suponiendo una temperatura constante T .



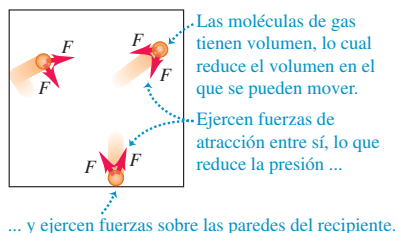
La ecuación de Van der Waals

La ecuación del gas ideal, ecuación (18.3), puede obtenerse a partir de un modelo molecular sencillo que desprecia los volúmenes de las moléculas mismas y las fuerzas de atracción entre ellas (figura 18.5a). Examinaremos ese modelo en la sección 18.3.

a) Modelo idealizado de un gas



b) Un modelo más realista de un gas



18.5 Un gas modelado mediante
a) la ecuación del gas ideal y
b) la ecuación de Van der Waals.

Por ahora, mencionaremos otra ecuación de estado, la **ecuación de Van der Waals**, que hace correcciones aproximadas por estas dos omisiones (figura 18.5b). La ecuación fue desarrollada en el siglo XIX por el físico holandés J. D. Van der Waals; la interacción atómica que vimos en la sección 13.4 se llamó *interacción de Van der Waals* en su honor. La ecuación de Van der Waals es

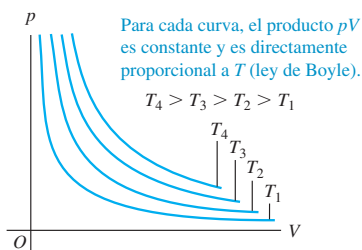
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (18.7)$$

Las constantes a y b son constantes empíricas, diferentes para cada gas; b representa aproximadamente el volumen de un mol de moléculas, así que el volumen total de las moléculas es nb y el volumen neto disponible para que se muevan es $V - nb$. La constante a depende de las fuerzas de atracción intermoleculares, las cuales reducen la presión del gas para valores dados de n , V y T *juntando* las moléculas al tiempo que éstas *empujan* las paredes del recipiente. La reducción de presión es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen en una capa cerca de la pared (las moléculas que ejercen la presión sobre la pared) y también es proporcional al número por unidad de volumen en la siguiente capa más allá de la pared (que son las que atraen). Así, la reducción de presión debida a fuerzas intermoleculares es proporcional a n^2/V^2 .

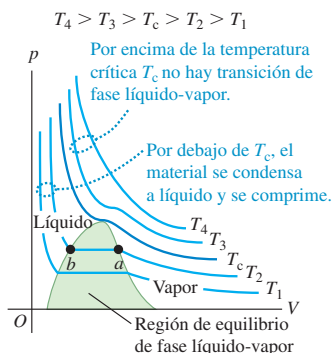
Si n/V es un valor pequeño (es decir, cuando el gas está *diluido*), la distancia media entre moléculas es grande, las correcciones de la ecuación de Van der Waals se vuelven insignificantes y la ecuación (18.7) se reduce a la ecuación del gas ideal. Por ejemplo, para dióxido de carbono (CO_2) gaseoso, las constantes de la ecuación de Van der Waals son $a = 0.364 \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2$ y $b = 4.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Vimos en el ejemplo 18.1 que un mol de un gas ideal a $T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ y $p = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ocupa un volumen $V = 0.0224 \text{ m}^3$; según la ecuación (18.7), un mol de CO_2 que ocupara este volumen a esta temperatura estaría a una presión 532 Pa menor que 1 atm, una diferencia de sólo 0.5% con respecto al valor para el gas ideal.

18.6 Isotermas (curvas de temperatura constante) para una cantidad constante de un gas ideal.

Cada curva representa la presión como una función del volumen para un gas ideal a una temperatura única.



18.7 Gráfica pV para un gas no ideal, con isotermas para temperaturas mayores y menores que la temperatura crítica T_c . La región de equilibrio líquido-vapor aparece en verde. A temperaturas aún menores, el material podría experimentar transiciones de fase de líquido a sólido o de gas a sólido; esto no se muestra en la gráfica.



Gráficas pV

En principio, podríamos representar la relación p - V - T gráficamente como una *superficie* en un espacio tridimensional con coordenadas p , V y T . Esta representación a veces ayuda a entender el comportamiento global de una sustancia, pero las gráficas bidimensionales ordinarias suelen ser más útiles. Una de las más útiles es un juego de curvas de presión en función del volumen, cada una para una temperatura constante dada. Una gráfica de este tipo se llama **gráfica pV** . Cada curva, que representa el comportamiento a cierta temperatura, se denomina **isoterma**, o *isoterma pV* .

La figura 18.6 muestra isotermas pV para una cantidad constante de gas ideal. La temperatura más alta es T_4 ; la más baja, T_1 . Ésta es una representación gráfica de la ecuación de estado del gas ideal. Podemos leer el volumen V correspondiente a cualquier presión p y temperatura T dadas en el intervalo mostrado.

La figura 18.7 presenta una gráfica pV para un material que *no* obedece la ecuación del gas ideal. A temperaturas por debajo de T_c , las isotermas tienen regiones planas en las que podemos comprimir el material sin aumentar la presión. La observación del gas revela que se está *condensando* de la fase de vapor (gas) a la de líquido. Las partes planas de las isotermas en la parte sombreada de la figura 18.7 representan condiciones de *equilibrio de fase* líquido-vapor. Al disminuir el volumen, más y más material pasa de vapor a líquido, pero la presión no cambia. (Para mantener la temperatura constante durante la condensación, debemos eliminar el calor de vaporización, como se explicó en la sección 17.6.)

Si comprimimos un gas así a temperatura constante T_2 en la figura 18.7, es vapor hasta llegar al punto *a*, donde comienza a licuarse; al reducirse más el volumen, más material se licua, y *tanto* la presión *como* la temperatura permanecen constantes. En el punto *b*, todo el material se encuentra en estado líquido. Cualquier compresión posterior causa un aumento muy rápido en la presión, porque los líquidos en general son mucho menos compresibles que los gases. A una temperatura constante menor T_1 se presenta un comportamiento similar, pero la condensación comienza a menor presión

y mayor volumen que a T_2 constante. A temperaturas mayores que T_c , no hay transición de fase al comprimirse el material; a las temperaturas más altas, como T_4 , las curvas semejan las de gas ideal de la figura 18.6. Llamamos a T_c la *temperatura crítica* del material. En la sección 18.6 veremos qué pasa con la fase del gas por encima de la temperatura crítica.

Usaremos gráficas pV a menudo en los siguientes dos capítulos. Mostraremos que el *área* bajo una curva pV (sea o no isoterma) representa el *trabajo* efectuado por el sistema durante un cambio de volumen. Este trabajo, a la vez, está directamente relacionado con la transferencia de calor y con los cambios en la *energía interna* del sistema, como veremos en el capítulo 19.

Evalúe su comprensión de la sección 18.1 Clasifique los siguientes gases ideales en orden decreciente de acuerdo con el número de moles: i) 1 atm de presión, 1 L de volumen y temperatura de 300 K; ii) 2 atm de presión, 1 L de volumen y temperatura de 300 K; iii) 1 atm de presión, 2 L de volumen y temperatura de 300 K; iv) 1 atm de presión, 1 L de volumen y temperatura de 600 K; v) 2 atm de presión, 1 L de volumen y temperatura de 600 K.



18.2 Propiedades moleculares de la materia

Hemos estudiado varias propiedades de la materia en volumen, como elasticidad, densidad, tensión superficial, capacidad calorífica y ecuaciones de estado, haciendo apenas referencia a la estructura molecular. Ahora queremos ver con mayor detalle la relación entre el comportamiento en volumen y la estructura microscópica. Empezaremos con un análisis general de la estructura molecular de la materia. En las dos secciones siguientes desarrollaremos el modelo cinético-molecular de un gas ideal, obteniendo de él la ecuación de estado y una expresión para la capacidad calorífica.

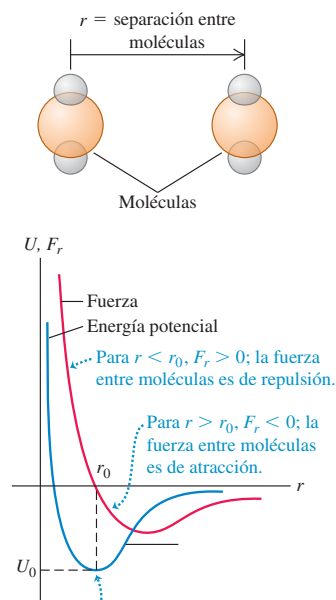
Moléculas y fuerzas intermoleculares

Toda la materia conocida se compone de **moléculas**. Todas las moléculas de un compuesto químico específico son idénticas. Las moléculas más pequeñas contienen un solo átomo y su tamaño es del orden de 10^{-10} m; las más grandes contienen muchos átomos y son al menos 10,000 veces más grandes. En los gases, las moléculas se mueven de forma casi independiente; en líquidos y sólidos se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares de naturaleza eléctrica que surgen de las interacciones de las partículas con carga eléctrica que constituyen las moléculas. Las fuerzas gravitacionales entre las moléculas son insignificantes en comparación con las fuerzas eléctricas.

La interacción de dos cargas eléctricas *puntuales* se describe con una fuerza (de repulsión para cargas iguales, de atracción para cargas distintas) cuya magnitud es proporcional a $1/r^2$, donde r es la distancia entre los puntos. Estudiaremos esta relación, llamada *ley de Coulomb*, en el capítulo 21. Las moléculas *no* son cargas puntuales, sino estructuras complejas que contienen carga tanto positiva como negativa, y sus interacciones son más complejas. La fuerza entre las moléculas de un gas varía con la distancia r entre las moléculas aproximadamente como se muestra en la figura 18.8, donde una F_r positiva corresponde a una fuerza de repulsión, y una negativa corresponde a una fuerza de atracción. Si las moléculas están alejadas, las fuerzas intermoleculares son muy pequeñas y generalmente de atracción. Al comprimirse un gas y juntarse sus moléculas, las fuerzas de atracción aumentan. La fuerza intermolecular es cero a una separación de equilibrio r_0 , que corresponde aproximadamente al espaciado de las moléculas en los estados líquido y sólido. En los líquidos y sólidos se requieren presiones relativamente grandes para comprimir apreciablemente la sustancia. Esto indica que, a distancias intermoleculares un poco *menores* que la separación de equilibrio, las fuerzas se vuelven *repulsivas* y relativamente grandes.

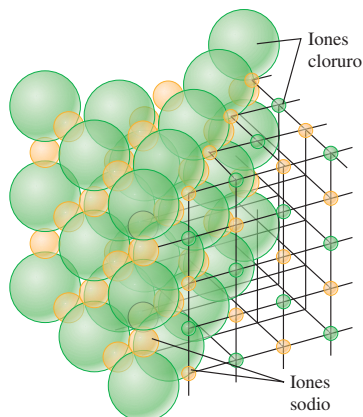
La figura 18.8 también muestra la energía potencial en función de r . Esta función tiene un *mínimo* en r_0 , donde la fuerza es cero. Las dos curvas están relacionadas por $F_r(r) = -dU/dr$, como vimos en la sección 7.4. Semejante función de energía potencial se denomina **pozo de potencial**. Una molécula en reposo a una distancia r_0 de otra necesitaría una energía adicional $|U_0|$, la “profundidad” del pozo de potencial, para “escapar” a un valor indefinidamente grande de r .

18.8 Cómo la fuerza entre moléculas y su energía potencial de interacción dependen de su separación r .

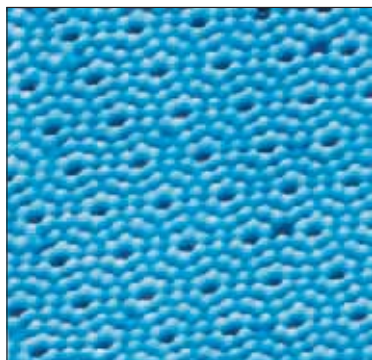


A una separación $r = r_0$, la energía potencial de las dos moléculas es mínima y la fuerza entre las moléculas es cero.

18.9 Representación esquemática de la estructura cristalina cúbica del cloruro de sodio.



18.10 Imagen de microscopio de barrido por tunelamiento de la superficie de un cristal de silicio. El área mostrada sólo tiene 9.0 nm (9.0×10^{-9} m) de anchura. Cada “cuenta” azul es un átomo individual de silicio; puede verse claramente cómo estos átomos están dispuestos en una matriz (casi) perfecta de hexágonos.



Las moléculas siempre están en movimiento; su energía cinética normalmente aumenta con la temperatura. A temperaturas muy bajas, la energía cinética media de una molécula puede ser mucho *menor* que la profundidad del pozo de potencial. Las moléculas se condensan entonces a la fase líquida o sólida con distancias intermoleculares medias cercanas a r_0 . A temperaturas mayores, la energía cinética media se hace mayor que la profundidad $|U_0|$ del pozo de potencial. Las moléculas pueden entonces escapar de la fuerza intermolecular y quedar libres para moverse independientemente, como en la fase gaseosa de la materia.

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. La figura 18.9 representa la estructura cúbica cristalina del cloruro de sodio (sal común). La figura 18.10 es una imagen de microscopio de barrido por tunelamiento de los átomos de silicio individuales en la superficie de un cristal.

La vibración de las moléculas de un sólido alrededor de sus posiciones de equilibrio puede ser casi armónica simple si el pozo de potencial tiene forma aproximadamente parabólica a distancias cercanas a r_0 . (Vimos este tipo de movimiento armónico simple en la sección 13.4.) No obstante, si la curva de energía potencial sube más gradualmente para $r > r_0$ que para $r < r_0$, como en la figura 18.8, la posición media se desplazará a una r mayor al aumentar la amplitud. Como señalamos en la sección 17.4, ésta es la base de la expansión térmica.

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. Los líquidos sólo muestran estructuras regulares en las inmediaciones de unas cuantas moléculas. Esto se denomina *orden de corto alcance*, en contraste con el *orden de largo alcance* de un cristal sólido.

Las moléculas de un *gas* suelen estar muy separadas y por ello sólo tienen fuerzas de atracción muy pequeñas. Una molécula de gas se mueve en línea recta hasta chocar con otra molécula o con una pared del recipiente. En términos moleculares, el *gas ideal* es un gas cuyas moléculas *no* ejercen fuerzas de atracción entre sí (figura 18.5a) y, por lo tanto, no tienen energía *potencial*.

A bajas temperaturas, casi todas las sustancias comunes están en la fase sólida. Al aumentar la temperatura, las sustancias se funden y luego se vaporizan. Desde un punto de vista molecular, estas transiciones van en la dirección de energía cinética molecular creciente, así que la temperatura y la energía cinética molecular están íntimamente relacionadas.

Moles y número de Avogadro

Hemos usado el mol como medida de cantidad de sustancia. Un **mol** de cualquier elemento o compuesto químico puro contiene un número definido de moléculas, igual para todos los elementos y compuestos. La definición oficial del SI es que

Un mol es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kg de carbono 12.

En nuestra explicación, las “entidades elementales” son moléculas. (En una sustancia monoatómica como el carbono o el helio, cada molécula tiene un solo átomo, pero de todos modos la llamaremos molécula.) Cabe señalar que los átomos de un elemento dado pueden existir en varias formas isotópicas (isótopos), que son químicamente idénticas pero tienen diferente masa atómica; “carbono 12” se refiere a un isótopo específico del carbono.

El número de moléculas en un mol se denomina **número de Avogadro** y se denota con N_A . El mejor valor numérico actual para N_A es

$$N_A = 6.02214199(47) \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \quad (\text{número de Avogadro})$$

La *masa molar* M de un compuesto es la masa de un mol. Esto es igual a la masa m de una sola molécula multiplicada por el número de Avogadro.

$$M = N_A m \quad \begin{array}{l} \text{(masa molar, número de Avogadro y} \\ \text{masa de una molécula)} \end{array} \quad (18.8)$$

Si la molécula consiste en un solo átomo, es común usar el término *masa atómica* en vez de masa molar o peso molecular.

Ejemplo 18.5 Masa atómica y molecular

Calcule la masa de un solo átomo de hidrógeno y la masa de una molécula de oxígeno.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema implica la relación entre la masa de una molécula o átomo (nuestra incógnita) y la correspondiente masa molar.

PLANTEAR: Usaremos la ecuación (18.8) en la forma $m = M/N_A$ y tomaremos los valores de masa molar de la tabla periódica de los elementos (véase el Apéndice D).

EJECUTAR: La masa por mol de hidrógeno atómico (la masa atómica) es 1.008 g/mol. Por lo tanto, la masa m_H de un solo átomo de hidrógeno es

$$m_H = \frac{1.008 \text{ g/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 1.674 \times 10^{-24} \text{ g/átomo}$$

Del Apéndice D, la masa atómica del oxígeno es de 16.0 g/mol, así que la masa molar del oxígeno, que tiene moléculas diatómicas (es decir, de dos átomos), es de 32.0 g/mol. La masa de una sola molécula de O_2 es

$$m_{O_2} = \frac{32.0 \text{ g/mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 53.1 \times 10^{-24} \text{ g/molécula}$$

EVALUAR: Cabe señalar que los valores del Apéndice D son las masas atómicas *medias* de una muestra natural de cada elemento. Tal muestra podría contener varios isótopos del elemento, cada uno con masa atómica distinta. Las muestras naturales de hidrógeno y oxígeno se componen casi exclusivamente de un solo isótopo, pero esto no sucede con todos los elementos.

Evalúe su comprensión de la sección 18.2 Imagine que pudiera ajustar el valor de r_0 para las moléculas de cierto compuesto químico (figura 18.8) con una perilla. Si se duplicara el valor de r_0 , la densidad de la forma sólida del compuesto sería:
i) dos veces mayor; ii) cuatro veces mayor; iii) ocho veces mayor; iv) la mitad; v) $\frac{1}{4}$; vi) $\frac{1}{8}$.



18.3 Modelo cinético-molecular del gas ideal

El objetivo de cualquier teoría molecular de la materia es entender las propiedades *macroscópicas* de la materia en términos de su estructura y comportamiento atómicos o moleculares. Tales teorías tienen una enorme importancia práctica; con esos conocimientos, es posible diseñar materiales con las propiedades específicas deseadas. Este análisis ha dado pie a la creación de aceros de alta resistencia, vidrios con propiedades ópticas especiales, semiconductores para dispositivos electrónicos y un sinnúmero de otros materiales que son indispensables para la tecnología actual.

En esta sección y las siguientes, consideraremos un modelo molecular sencillo del gas ideal. Este *modelo cinético-molecular* representa el gas como un gran número de partículas que rebotan dentro de un recipiente cerrado. En esta sección usaremos ese modelo para entender la relación entre la ecuación de estado del gas ideal (ecuación 18.3) y las leyes de Newton. En la siguiente sección usaremos el modelo cinético-molecular para predecir la capacidad calorífica molar de un gas ideal. Luego ampliaremos el modelo para incluir “partículas” que no sean puntos, sino que tengan tamaño finito, y entenderemos por qué los gases poliatómicos tienen mayores capacidades caloríficas molares que los monoatómicos.

La siguiente explicación del modelo cinético-molecular abarca varios pasos, y tal vez el lector tenga que repasarlo varias veces para entender cómo embona todo. ¡No se desanime!

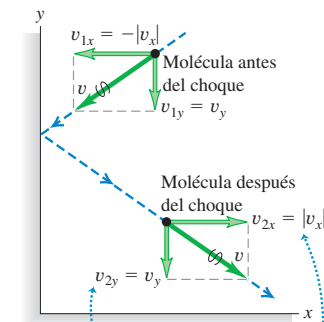
He aquí los supuestos de nuestro modelo:

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.



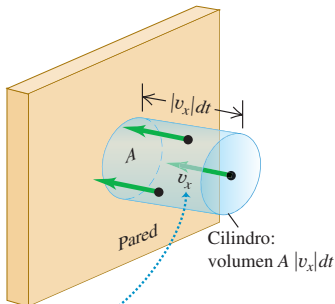
8.1 Características de un gas

18.11 Choque elástico de una molécula con la pared de un recipiente idealizado.



- La componente de velocidad paralela a la pared (componente y) no cambia.
- La componente perpendicular a la pared (componente x) invierte su dirección.
- La rapidez v no cambia.

18.12 Para que una molécula golpee la pared dentro del área A durante un intervalo de tiempo dt , debe moverse en dirección hacia la pared y estar dentro del cilindro sombreado de altura $|v_x| dt$ al principio del intervalo.



Se supone que todas las moléculas tienen la misma magnitud $|v_x|$ de la velocidad x .

CUIDADO Moléculas contra moles Asegúrese de no confundir N , el número de moléculas del gas, con n , el número de moles. El número de moléculas es igual al número de moles multiplicado por el número de Avogadro: $N = nN_A$.

Colisiones y presión de gas

Durante los choques, las moléculas ejercen *fuerzas* sobre las paredes del recipiente; éste es el origen de la *presión* del gas. En un choque representativo (figura 18.11) la componente de velocidad paralela a la pared no cambia, y la componente perpendicular a la pared invierte su dirección sin cambiar de magnitud.

De acuerdo con nuestro programa, primero determinaremos el *número* de choques por unidad de tiempo para cierta área de pared A . Luego calcularemos el cambio de cantidad de movimiento total asociado con estos choques y la fuerza necesaria para provocar ese cambio. Así podremos determinar la presión, que es la fuerza por unidad de área, y comparar el resultado con la ecuación del gas ideal. Encontraremos una conexión directa entre la temperatura del gas y la energía cinética de sus moléculas.

Para comenzar, supondremos que todas las moléculas del gas tienen la misma *magnitud* de la componente x de velocidad, $|v_x|$. Esto no es correcto, pero ayuda a aclarar las ideas básicas. Después demostraremos que este supuesto no es realmente necesario.

Como se ve en la figura 18.11, en cada choque la componente x de velocidad cambia de $-|v_x|$ a $|v_x|$, así que la componente x de la cantidad de movimiento cambia de $-m|v_x|$ a $+m|v_x|$, y el *cambio* de la componente x de la cantidad de movimiento es $m|v_x| - (-m|v_x|) = 2m|v_x|$.

Si una molécula va a chocar con cierta área de pared A durante un breve intervalo de tiempo dt , al comenzar dt deberá estar cuando mucho a una distancia $|v_x| dt$ de la pared (figura 18.12) y dirigida hacia la pared. Así, el número de moléculas que chocan con A durante dt es igual al número de moléculas que están dentro de un cilindro con área de la base A y longitud $|v_x| dt$ cuya velocidad x está dirigida hacia la pared. El volumen de tal cilindro es $A|v_x| dt$. Suponiendo que el número de moléculas por unidad de volumen (N/V) es uniforme, el *número* de moléculas en este cilindro es $(N/V)(A|v_x| dt)$. En promedio, la mitad de estas moléculas se están acercando a la pared y la mitad se está alejando, así que el número de choques con A durante dt es

$$\frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A|v_x| dt)$$

Para el sistema de todas las moléculas del gas, el cambio total de cantidad de movimiento dP_x durante dt es el *número* de choques multiplicado por $2m|v_x|$:

$$dP_x = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A|v_x| dt) (2m|v_x|) = \frac{NAmv_x^2 dt}{V} \quad (18.9)$$

(Estamos usando P mayúscula para la cantidad de movimiento total y p para la presión. ¡Tenga cuidado!) Escribimos v_x^2 en vez de $|v_x|^2$ en la expresión final porque el cuadrado del valor absoluto de un número es igual al cuadrado de ese número. La *tasa* de cambio de la componente de cantidad de movimiento P_x es

$$\frac{dP_x}{dt} = \frac{NAmv_x^2}{V} \quad (18.10)$$

De acuerdo con la segunda ley de Newton, esta tasa de cambio de la cantidad de movimiento es igual a la fuerza ejercida por el área de pared A sobre las moléculas del gas. Por la *tercera* ley de Newton, ésta es igual y opuesta a la fuerza ejercida *sobre* la pared *por* las moléculas. La presión p es la magnitud de la fuerza ejercida sobre la pared por unidad de área, y obtenemos

$$p = \frac{F}{A} = \frac{Nmv_x^2}{V} \quad (18.11)$$

La presión ejercida por el gas depende del número de moléculas por volumen (N/V), la masa m por molécula y la rapidez de las moléculas.

Presión y energías cinéticas moleculares

Mencionamos que $|v_x|$ no es realmente igual para todas las moléculas, pero podríamos haber organizado las moléculas en grupos con la misma $|v_x|$ dentro de cada grupo, y luego sumado las contribuciones resultantes a la presión. El efecto neto de esto es simplemente sustituir v_x^2 en la ecuación (18.11) por el valor *medio* de v_x^2 , que denotamos con $(v_x^2)_{\text{med}}$. Además, $(v_x^2)_{\text{med}}$ tiene una relación sencilla con la *rapidez* de las moléculas. La rapidez v de cualquier molécula está relacionada con las componentes de velocidad v_x , v_y y v_z por

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Podemos promediar esta relación para todas las moléculas:

$$(v^2)_{\text{med}} = (v_x^2)_{\text{med}} + (v_y^2)_{\text{med}} + (v_z^2)_{\text{med}}$$

Sin embargo, en nuestro modelo no hay una diferencia real entre las direcciones x , y y z . (Las rapidezces moleculares son muy altas en un gas típico, así que los efectos de la gravedad son insignificantes.) Se deduce que $(v_x^2)_{\text{med}}$, $(v_y^2)_{\text{med}}$ y $(v_z^2)_{\text{med}}$ deben ser *iguales*. Por lo tanto, $(v^2)_{\text{med}}$ es igual a $3(v^2)_{\text{med}}$, y

$$(v_x^2)_{\text{med}} = \frac{1}{3}(v^2)_{\text{med}}$$

Así que la ecuación (18.11) se convierte en

$$pV = \frac{1}{3}Nm(v^2)_{\text{med}} = \frac{2}{3}N\left[\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}}\right] \quad (18.12)$$

Observamos que $\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}}$ es la energía cinética de traslación media de una sola molécula. El producto de esto por el número de moléculas N es igual a la energía cinética aleatoria total K_{tr} del movimiento de traslación de todas las moléculas. (La notación K_{tr} nos recuerda que esta energía está asociada al movimiento de *traslación*. Podría haber energías adicionales relacionadas con la rotación y la vibración de las moléculas.) El producto pV es igual a dos tercios de la energía cinética de traslación total:

$$pV = \frac{2}{3}K_{\text{tr}} \quad (18.13)$$

Ahora comparamos esto con la ecuación del gas ideal,

$$pV = nRT$$

que se basa en estudios experimentales del comportamiento de los gases. Para que las dos ecuaciones concuerden, debemos tener

$$K_{\text{tr}} = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{energía cinética de traslación media de } n \text{ moles de gas ideal}) \quad (18.14)$$

Este resultado tan sencillo indica que K_{tr} es *directamente proporcional* a la temperatura absoluta T (figura 18.13). Usaremos este importante resultado varias veces en la explicación que sigue.

La energía cinética de traslación media de una sola molécula es la energía cinética de traslación total K_{tr} de todas las moléculas dividida entre el número de moléculas, N :

$$\frac{K_{\text{tr}}}{N} = \frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{3nRT}{2N}$$

Asimismo, el número total de moléculas N es el número de moles n multiplicado por el número de Avogadro N_A , de manera que

$$N = nN_A \quad \frac{n}{N} = \frac{1}{N_A}$$

y

$$\frac{K_{\text{tr}}}{N} = \frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_A}\right)T \quad (18.15)$$

18.13 El aire veraniego (arriba) es más cálido que el aire invernal (abajo); es decir, la energía cinética de traslación media de las moléculas de aire es mayor durante el verano.



La razón R/N_A aparece con frecuencia en la teoría molecular; se llama **constante de Boltzmann**, k :

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} \\ = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molécula} \cdot \text{K}$$

(El mejor valor numérico actual de k es $1.3806503(24) \times 10^{-23} \text{ J/molécula} \cdot \text{K}$.) Podemos replantear la ecuación (18.15) en términos de k :

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{3}{2}kT \quad \begin{array}{l} \text{(energía cinética de traslación} \\ \text{media de una molécula de gas)} \end{array} \quad (18.16)$$

Esto indica que la energía cinética de traslación media *por molécula* depende sólo de la temperatura; no de la presión ni del volumen, ni tampoco del tipo de molécula. Podemos obtener la energía cinética de traslación media *por mol* multiplicando la ecuación (18.16) por el número de Avogadro y usando la relación $M = N_A m$:

$$N_A \frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{1}{2}M(v^2)_{\text{med}} = \frac{3}{2}RT \quad \begin{array}{l} \text{(energía cinética de traslación} \\ \text{media por mol de gas)} \end{array} \quad (18.17)$$

La energía cinética de traslación de un mol de moléculas de gas ideal depende sólo de T .

Por último, a veces es útil plantear la ecuación del gas ideal sobre una base molecular. Usamos $N = N_A n$ y $R = N_A k$ para obtener la forma alternativa de la ecuación del gas ideal:

$$pV = NkT \quad (18.18)$$

Esto indica que podemos considerar la constante de Boltzmann k como una constante de los gases “por molécula”, en vez de la R “por mol” que normalmente se usa.

Rapideces moleculares

A partir de las ecuaciones (18.16) y (18.17), podemos obtener expresiones para la raíz cuadrada de $(v^2)_{\text{med}}$, llamada **rapidez eficaz** o **rapidez cuadrática media** (o **rapidez rms**, por las siglas de *root-mean-square speed*) v_{rms} :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(v^2)_{\text{med}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \begin{array}{l} \text{(rapidez eficaz de una} \\ \text{molécula de gas)} \end{array} \quad (18.19)$$

18.14 Mientras el hidrógeno es un combustible deseable para los vehículos, es sólo un constituyente o una traza en nuestra atmósfera (sólo hay el 0.00005% de hidrógeno por volumen). Por consiguiente, el combustible de hidrógeno tiene que generarse mediante electrólisis del agua, que por sí solo es un proceso intensivo de energía.



Tal vez parezca más natural caracterizar las rapideces moleculares por su valor *medio* y no por v_{rms} , pero vemos que v_{rms} se obtiene más directamente de las ecuaciones (18.16) y (18.17). Para calcular la rapidez eficaz, elevamos al cuadrado cada rapidez molecular, sumamos, dividimos entre el número de moléculas y sacamos la raíz cuadrada; v_{rms} es la raíz de la *media* de los *cuadrados* (*root mean squares*, en inglés). El ejemplo 18.7 ilustra este procedimiento.

Las ecuaciones (18.16) y (18.19) indican que, a una temperatura dada T , las moléculas de gas con diferente masa m tienen la misma energía cinética media pero diferente rapidez eficaz. En promedio, las moléculas de nitrógeno ($M = 28 \text{ g/mol}$) del aire se mueven más rápidamente que las de oxígeno ($M = 32 \text{ g/mol}$). Las moléculas de hidrógeno ($M = 2 \text{ g/mol}$) son las más rápidas; por eso casi no hay hidrógeno en la atmósfera terrestre, a pesar de ser el elemento más común del universo (figura 18.14). Una fracción apreciable de cualesquier moléculas de H_2 en la atmósfera rebasaría la “rapidez de escape” de la Tierra, que es de $1.12 \times 10^4 \text{ m/s}$ (calculada en el ejemplo 12.5, sección 12.3) y escaparía al espacio. Los gases más pesados y lentos no pueden escapar con tanta facilidad, y por ello predominan en nuestra atmósfera.

La suposición de que los choques de las moléculas con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos es una simplificación excesiva. Investigaciones más deta-

lladas han revelado que, casi siempre, las moléculas se adhieren a las paredes durante un breve lapso y luego salen con una rapidez que es característica de la temperatura de la pared. No obstante, el gas y la pared por lo regular están en equilibrio térmico y tienen la misma temperatura, así que no hay transferencia neta de energía entre el gas y la pared, y este descubrimiento no altera la validez de nuestras conclusiones.

Estrategia para resolver problemas 18.2

Teoría cinética-molecular



IDENTIFICAR los conceptos relevantes: Use los resultados del modelo cinético-molecular siempre que le pidan relacionar las propiedades macroscópicas de un gas, como presión y temperatura, con propiedades microscópicas, como la rapidez molecular.

PLANTEAR el problema de acuerdo con los siguientes pasos:

1. Identifique las cantidades conocidas y las incógnitas que se van a calcular.
2. Elija la ecuación (o ecuaciones) a usar del grupo de las ecuaciones (18.14), (18.16) y (18.19).

EJECUTAR la solución como sigue: Al despejar la incógnita, cuide de no introducir inconsistencias de unidades. Tenga especial cuidado con lo siguiente:

1. Las unidades acostumbradas para la masa molar M son gramos/mol; por ejemplo, la masa molar del oxígeno (O_2) es 32 g/mol. Estas unidades suelen omitirse en las tablas. En ecuaciones como la (18.19), cuando se usan unidades del SI, se debe expresar M en

kg/mol multiplicando el valor de tablas por $(1 \text{ kg}/10^3 \text{ g})$. Así, en unidades del SI, M para las moléculas de oxígeno es $32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$.

2. ¿Está trabajando “por molécula” o “por mol”? Recuerde que m es la masa de una molécula y M es la masa de un mol de moléculas; N es el número de moléculas, n es el número de moles; k es la constante de los gases por molécula, y R es la constante de los gases por mol. Puede realizarse una verificación completa de unidades si se considera que N tiene la unidad “moléculas”; entonces m tiene unidades de “masa por molécula” y k tiene unidades de “joules por molécula por kelvin”.
3. Recuerde que T siempre es temperatura absoluta (Kelvin).

EVALUAR la respuesta: ¿Son razonables las respuestas? Tenga presente que las rapidezces moleculares típicas a temperatura ambiente son de varios cientos de metros por segundo. Si su respuesta es de un orden drásticamente distinto, revise sus cálculos.

Ejemplo 18.6 Cálculo de energía cinética molecular y v_{rms}

a) Calcule la energía cinética de traslación media de una molécula de un gas ideal a 27°C . b) Calcule la energía cinética de traslación aleatoria total de las moléculas de un mol de ese gas. c) Calcule la rapidez eficaz de las moléculas de oxígeno a 27°C .

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema implica la energía cinética de traslación de un gas ideal por molécula y por mol, así como la rapidez rms de las moléculas en el gas.

PLANTEAR: Nos dan la temperatura $T = 27^\circ\text{C}$ y el número de moles $n = 1 \text{ mol}$, y la masa molecular m es la del oxígeno. Usaremos la ecuación (18.16) para determinar la energía cinética media de una molécula, la ecuación (18.14) para obtener la energía cinética molecular total y la ecuación (18.19) para obtener la rapidez eficaz de una molécula.

EJECUTAR: a) Para usar la ecuación (18.16), primero convertimos la temperatura a la escala Kelvin: $27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$. Luego,

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K}) \\ = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Esta respuesta no depende de la masa de la molécula.

b) De acuerdo con la ecuación (18.14), la energía cinética de traslación total de un mol de moléculas es

$$K_{\text{tr}} = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K}) \\ = 3740 \text{ J}$$

Ésta es aproximadamente la energía cinética de un velocista en una carrera de 100 m planos.

c) Por el ejemplo 18.5 (sección 18.2), la masa de una molécula de oxígeno es

$$m_{O_2} = (53.1 \times 10^{-24} \text{ g})(1 \text{ kg}/10^3 \text{ g}) = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Por la ecuación (18.19),

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})}{5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}}} \\ = 484 \text{ m/s}$$

Esto es ¡1740 km/h! De forma alternativa,

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} \\ = 484 \text{ m/s}$$

EVALUAR: Podemos comprobar nuestro resultado del inciso b) observando que la energía cinética de traslación por mol debe ser igual a la energía cinética de traslación media por molécula del inciso a) multiplicada por el número de Avogadro N_A : $K_{\text{tr}} = (6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas})(6.21 \times 10^{-21} \text{ J/molécula}) = 3740 \text{ J}$.

En el inciso c), observe que, si usamos la ecuación (18.19) con R en unidades del SI, debemos expresar M en kilogramos por mol, no en gramos por mol. En este ejemplo usamos $M = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, no 32.0 g/mol.

Ejemplo 18.7 Rapideces eficaz y media

Cinco moléculas de gas elegidas al azar viajan a 500, 600, 700, 800 y 900 m/s. Calcule la rapidez eficaz. ¿Es igual a la rapidez media?

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Para resolver este problema, usamos la definición del valor eficaz (rms) y la media de un conjunto de números.

PLANTEAR: Para encontrar el valor *cuadrático medio* (rms), elevamos al cuadrado cada valor de rapidez, obtenemos la media de esos cuadrados y luego calculamos la raíz cuadrada del resultado.

EJECUTAR: El valor medio de v^2 para las cinco moléculas es

$$(v^2)_{\text{med}} = \frac{[(500 \text{ m/s})^2 + (600 \text{ m/s})^2 + (700 \text{ m/s})^2 + (800 \text{ m/s})^2 + (900 \text{ m/s})^2]}{5}$$

$$= 5.10 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

La raíz cuadrada de esto es v_{rms} :

$$v_{\text{rms}} = 714 \text{ m/s}$$

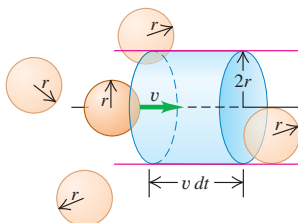
La rapidez *media* v_{med} está dada por

$$v_{\text{med}} = \frac{500 \text{ m/s} + 600 \text{ m/s} + 700 \text{ m/s} + 800 \text{ m/s} + 900 \text{ m/s}}{5}$$

$$= 700 \text{ m/s}$$

EVALUAR: Vemos que, en general, v_{rms} y v_{med} *no* son iguales; v_{rms} da más importancia a las rapideces más altas.

18.15 En un tiempo dt una molécula con radio r choca con cualquier otra molécula que esté dentro de un volumen cilíndrico con radio $2r$ y longitud $v dt$.

**Choques entre moléculas**

No hemos considerado la posibilidad de que dos moléculas de gas choquen. Si realmente son puntos, *nunca* chocan; pero consideremos un modelo más realista en el que las moléculas son esferas rígidas con radio r . ¿Con qué frecuencia chocan con otras moléculas? ¿Cuánto viajan, en promedio, entre choques? Podemos obtener respuestas aproximadas del siguiente modelo, un tanto primitivo.

Considere N moléculas esféricas con radio r en un volumen V . Suponga que sólo una molécula se mueve: chocará con otra molécula cuando la distancia entre sus centros sea $2r$. Suponga que dibujamos un cilindro con radio $2r$, con su eje paralelo a la velocidad de la molécula (figura 18.15). La molécula que se mueve choca con cualquier otra molécula cuyo centro está dentro de este cilindro. En un tiempo corto dt , una molécula con rapidez v recorre una distancia $v dt$, chocando con cualquier molécula que esté en el volumen cilíndrico con radio $2r$ y longitud $v dt$. El volumen del cilindro es $4\pi r^2 v dt$. Hay N/V moléculas por unidad de volumen, así que el número dN de las que tienen su centro en este cilindro es

$$dN = 4\pi r^2 v dt N/V$$

Así, el número de choques por *unidad de tiempo* es

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi r^2 v N}{V}$$

Este resultado supone que sólo se mueve una molécula. El análisis se complica mucho más si todas las moléculas se mueven a la vez. En tal caso, los choques son más frecuentes, y la ecuación anterior debe multiplicarse por un factor de $\sqrt{2}$:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi \sqrt{2} r^2 v N}{V}$$

El tiempo medio t_{med} entre choques, llamado *tiempo libre medio*, es el recíproco de esta expresión:

$$t_{\text{med}} = \frac{V}{4\pi \sqrt{2} r^2 v N} \quad (18.20)$$

La distancia media recorrida entre choques se llama **trayectoria libre media**, denotada por λ (la letra griega lambda). En nuestro sencillo modelo, esta trayectoria es simplemente la rapidez de la molécula v multiplicada por t_{med} :

$$\lambda = vt_{\text{med}} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2N} \quad (\text{trayectoria libre media de una molécula de gas}) \quad (18.21)$$

La trayectoria libre media es inversamente proporcional al número de moléculas por unidad de volumen (N/V) e inversamente proporcional al área de sección transversal πr^2 de una molécula; cuantas más moléculas haya y mayor sea su tamaño, más corta será la distancia media entre choques (figura 18.16). Observe que la trayectoria libre media *no* depende de la rapidez de la molécula.

Podemos expresar la ecuación (18.21) en términos de propiedades macroscópicas del gas, utilizando la ecuación del gas ideal en la forma de la ecuación (18.18), $pV = NkT$. Tenemos

$$\lambda = \frac{kT}{4\pi\sqrt{2}r^2p} \quad (18.22)$$

Si se aumenta la temperatura a presión constante, el gas se expande, la distancia media entre moléculas aumenta, y λ aumenta. Si se aumenta la presión a temperatura constante, el gas se comprime y λ disminuye.

18.16 Si usted trata de caminar entre una multitud, su trayectoria libre media —la distancia que usted puede desplazarse en promedio sin chocar con alguien— depende del tamaño de las personas y de qué tan cerca estén entre sí.



Ejemplo 18.8 Cálculo de la trayectoria libre media

- a) Estime la trayectoria libre media de una molécula de aire a 27 °C y 1 atm. Modele las moléculas como esferas con radio $r = 2.0 \times 10^{-10}$ m.
b) Estime la trayectoria libre media de una molécula de oxígeno con $v = v_{\text{rms}}$.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema utiliza los conceptos de trayectoria libre media y tiempo libre medio (que son nuestras incógnitas).

PLANTEAR: Usaremos la ecuación (18.21) para determinar la trayectoria libre media λ . Podríamos usar la ecuación (18.20) para obtener el tiempo libre medio t_{med} , pero es más fácil usar la relación básica $\lambda = vt_{\text{med}}$ de la ecuación (18.21). Para la rapidez v , usaremos la rapidez eficaz del oxígeno que calculamos en el ejemplo 18.6.

EJECUTAR: a) De acuerdo con la ecuación (18.22):

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{kT}{4\pi\sqrt{2}r^2p} \\ &= \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})}{4\pi\sqrt{2}(2.0 \times 10^{-10} \text{ m})^2(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})} \\ &= 5.8 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

La molécula no llega muy lejos entre choques, pero aun así la distancia es varios cientos de veces el radio de la molécula. Para obtener una trayectoria libre media de un metro, la presión debe ser del orden de 5.8×10^{-8} atm. Encontramos este tipo de presiones 100 km arriba de la superficie terrestre, en el borde exterior de la atmósfera.

b) De acuerdo con el ejemplo 18.6, para oxígeno a 27 °C, la rapidez eficaz es $v_{\text{rms}} = 484$ m/s, así que el tiempo libre medio para una molécula con esta rapidez es

$$t_{\text{med}} = \frac{\lambda}{v} = \frac{5.8 \times 10^{-8} \text{ m}}{484 \text{ m/s}} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ s}$$

¡Esta molécula choca unas 10^{10} veces por segundo!

EVALUAR: Observe que la trayectoria libre media calculada en el inciso a) no depende de la rapidez de la molécula, pero el tiempo libre medio sí. Las moléculas más lentas tienen un intervalo t_{med} mayor entre choques que las rápidas, pero la distancia media λ entre choques es la misma, sea cual sea la rapidez de la molécula.

Evalúe su comprensión de la sección 18.3 Clasifique los siguientes gases

- a) de mayor a menor rapidez rms de las moléculas y b) de mayor a menor energía cinética de traslación media de una molécula: i) oxígeno ($M = 32.0$ g/mol) a 300 K; ii) nitrógeno ($M = 28.0$ g/mol) a 300 K; iii) oxígeno a 330 K; iv) nitrógeno a 330 K.

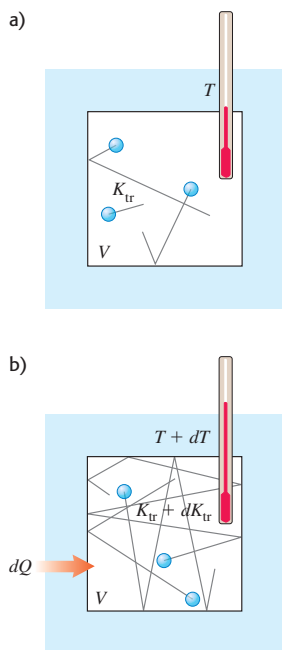


18.4 Capacidades caloríficas

Cuando presentamos el concepto de capacidad calorífica en la sección 17.5, hablamos de maneras de *medir* el calor específico o la capacidad calorífica molar de un material. Ahora veremos cómo podemos *predecir* estos valores a partir de la teoría. Esto es un avance importante.

Capacidades caloríficas de los gases

18.17 a) Volumen fijo V de un gas ideal monoatómico. b) Si se agrega una cantidad de calor dQ al gas, la energía cinética de traslación total aumenta en $dK_{tr} = dQ$, y la temperatura aumenta en $dT = dQ/nC_V$.



La base de nuestro análisis es que el calor es *energía* en tránsito. Si agregamos calor a una sustancia, aumentamos su energía molecular. En esta explicación mantendremos el volumen de gas constante para no tener que preocuparnos por la transferencia de energía mediante trabajo mecánico. Si dejamos que el gas se expanda, efectuará trabajo empujando las paredes móviles de su recipiente, y tendríamos que incluir esta transferencia de energía adicional en los cálculos. Volveremos a este caso más general en el capítulo 19. Por ahora, con el volumen constante, nos interesa C_V , la capacidad calorífica molar a volumen constante.

En el sencillo modelo cinético-molecular de la sección 18.3, la energía molecular consiste sólo en la energía cinética de traslación K_{tr} de las moléculas puntuales. Esta energía es directamente proporcional a la temperatura absoluta T , como indica la ecuación (18.14), $K_{tr} = \frac{3}{2}nRT$. Si el cambio de temperatura dT es pequeño, el cambio correspondiente de la energía cinética es

$$dK_{tr} = \frac{3}{2}nR dT \quad (18.23)$$

De acuerdo con la definición de capacidad calorífica molar a volumen constante, C_V (véase la sección 17.5), también tenemos

$$dQ = nC_V dT \quad (18.24)$$

donde dQ es el aporte de calor necesario para un cambio de temperatura dT . Ahora bien, si K_{tr} representa la energía molecular total, como hemos supuesto, dQ y dK_{tr} deben ser *iguales* (figura 18.17). Igualando las ecuaciones (18.23) y (18.24), obtenemos

$$nC_V dT = \frac{3}{2}nR dT$$

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (\text{gas ideal de partículas puntuales}) \quad (18.25)$$

Este resultado sorprendentemente sencillo indica que la capacidad calorífica molar (a volumen constante) de *todo* gas cuyas moléculas pueden representarse como puntos es igual a $3R/2$.

Para ver si esto es lógico, verifiquemos primero las unidades. La constante de los gases *sí* tiene unidades de energía por mol por kelvin, las unidades correctas para una capacidad calorífica molar. Pero es más importante que la ecuación (18.25) concuerde con valores *medidos* de capacidades caloríficas molares. En unidades del SI, la ecuación (18.25) da

$$C_V = \frac{3}{2}(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Como comparación, la tabla 18.1 presenta valores medidos de C_V para varios gases. Vemos que, para los gases *monoatómicos*, nuestra predicción es excelente, pero difiere mucho para los gases diatómicos y poliatómicos.

Esta comparación nos dice que nuestro modelo de moléculas puntuales es bueno para gases monoatómicos, pero para moléculas diatómicas y poliatómicas necesitamos algo más complejo. Por ejemplo, podemos visualizar una molécula diatómica como *dos* masas puntuales, como una pequeña mancuerna elástica, con una fuerza de

Tabla 18.1 Capacidades caloríficas molares de gases

Tipo de gas	Gas	C_V (J/mol · K)
Monoatómico	He	12.47
	Ar	12.47
Diatómico	H ₂	20.42
	N ₂	20.76
	O ₂	21.10
	CO	20.85
Poliatómico	CO ₂	28.46
	SO ₂	31.39
	H ₂ S	25.95

interacción interatómica como la que se representa en la figura 18.8. Una molécula así podría tener energía cinética adicional asociada con la *rotación* alrededor de ejes que pasan por su centro de masa. Los átomos también podrían tener un movimiento *vibratorio* sobre la línea que los une, con energías cinética y potencial adicionales. Las posibilidades se muestran en la figura 18.18.

Cuando fluye calor hacia un gas *monoatómico* a volumen constante, *toda* la energía agregada aumenta la energía cinética molecular de traslación. La ecuación (18.23) indica que esto aumenta la temperatura. Pero cuando la temperatura aumenta en la misma cantidad en un gas *diatómico* o *poliatómico*, se requiere calor adicional para el aumento en las energías rotacional y vibracional. Por ello, los gases poliatómicos tienen capacidades caloríficas molares *mayores* que los monoatómicos, como se aprecia en la tabla 18.1.

¿Cómo sabemos cuánta energía corresponde a cada tipo de movimiento adicional de una molécula compleja, en comparación con la energía cinética de traslación? El nuevo principio que necesitamos es el de **equipartición de la energía**. Este principio puede deducirse de consideraciones complejas de mecánica estadística que rebasan nuestro alcance, así que lo trataremos como un axioma.

El principio de equipartición de la energía dice que cada componente de velocidad (lineal o angular) tiene, en promedio, una energía cinética asociada por molécula de $\frac{1}{2}kT$, la mitad del producto de la constante de Boltzmann por la temperatura absoluta. El número de componentes de velocidad necesarias para describir cabalmente el movimiento de una molécula se denomina número de **grados de libertad**. 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 $3(\frac{1}{2}kT)$, congruente con la ecuación (18.16).

En el caso de una molécula *diatómica*, hay dos posibles ejes de rotación, perpendiculares entre sí y perpendiculares al eje de la molécula. (No incluimos la rotación alrededor del eje de la molécula porque en choques ordinarios este movimiento no puede cambiar.) Si asignamos cinco grados de libertad a una molécula diatómica, la energía cinética media total por molécula es $\frac{5}{2}kT$ en vez de $\frac{3}{2}kT$. La energía cinética total de n moles es $K_{\text{total}} = nN_A(\frac{5}{2}kT) = \frac{5}{2}n(kN_A)T = \frac{5}{2}nRT$, y la capacidad calorífica molar (a volumen constante) es

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad (\text{gas diatómico, incluida la rotación}) \quad (18.26)$$

En unidades del SI,

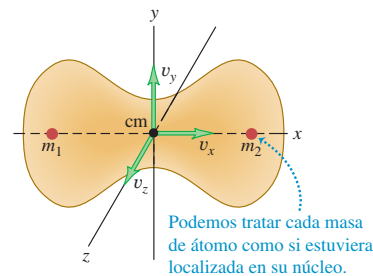
$$C_V = \frac{5}{2}(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 20.79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Esto difiere de los valores medidos para gases diatómicos, dados en la tabla 18.1, sólo en unos cuantos puntos porcentuales.

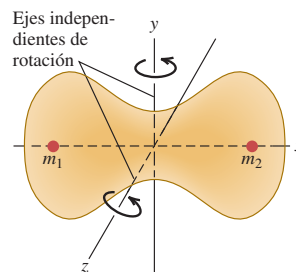
El movimiento *vibracional* también puede contribuir a las capacidades caloríficas de los gases. Los enlaces moleculares no son rígidos; pueden estirarse y doblarse, y las vibraciones resultantes dan lugar a grados de libertad y energías adicionales. Sin embargo, en la mayoría de los gases diatómicos, la vibración *no* contribuye apreciablemente a la capacidad calorífica. La razón es sutil e implica conceptos de mecánica cuántica. En pocas palabras, la energía de vibración sólo puede cambiar en pasos finitos. Si el cambio de energía del primer paso es mucho mayor que la energía de la mayor parte de las moléculas, casi todas éstas permanecerán en el estado de movimiento de mínima energía. En tal caso, un cambio de temperatura no altera apreciablemente su energía vibracional media, y los grados de libertad vibracionales quedan “excluidos”. En moléculas más complejas, las diferencias entre los niveles de energía permitidos llegan a ser mucho menores, y la vibración *sí* contribuye a la capacidad calorífica. La energía rotacional de una molécula también cambia en pasos finitos, pero éstos suelen ser mucho más pequeños; la “exclusión” de grados de libertad rotacionales sólo se da en unos cuantos casos, como en la molécula de hidrógeno por debajo de 100 K.

18.18 Movimientos de una molécula diatómica.

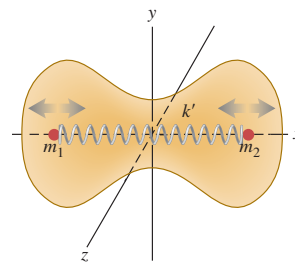
a) **Movimiento de traslación.** La molécula se mueve como un todo; su velocidad puede describirse como los componentes x , y y z de su centro de masa.



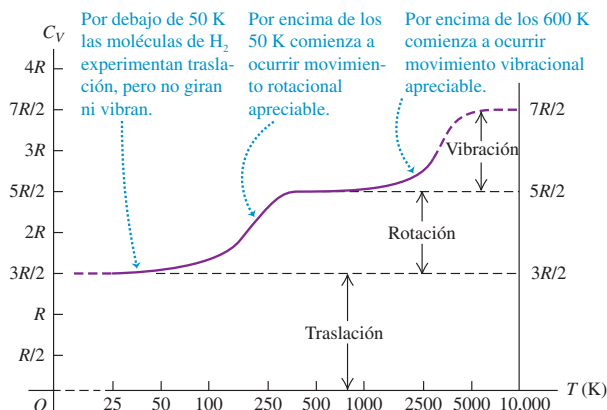
b) **Movimiento de rotación.** La molécula gira alrededor de su centro de masa. Esta molécula tiene dos ejes independientes de rotación.



c) **Movimiento vibracional.** La molécula oscila como si los núcleos estuvieran conectados mediante un resorte.



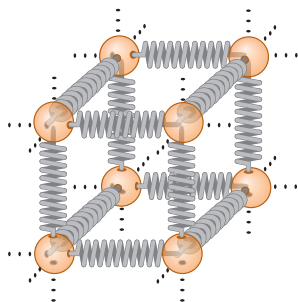
18.19 Valores experimentales de C_V , la capacidad calorífica molar a volumen constante, para el hidrógeno gaseoso (H_2). La temperatura está graficada en una escala logarítmica.



En la tabla 18.1, los valores grandes de C_V para algunas moléculas poliatómicas revelan las aportaciones de la energía de vibración. Además, una molécula con tres o más átomos que no están en línea recta tiene tres grados de libertad rotacionales, no dos.

Por lo anterior, cabe esperar que la capacidad calorífica dependa de la temperatura y que, en general, aumente al incrementarse T . La figura 18.19 muestra la dependencia de C_V respecto a la temperatura para hidrógeno gaseoso (H_2), e indica las temperaturas a las que las energías de rotación y de vibración comienzan a contribuir a la capacidad calorífica.

18.20 Para visualizar las fuerzas entre átomos vecinos de un cristal, imagine que cada átomo está conectado a sus vecinos mediante resortes.



Capacidades caloríficas de sólidos

Podemos realizar un análisis similar para la capacidad calorífica de un sólido cristalino. Consideremos un cristal formado por N átomos idénticos (un *sólido monoatómico*). Cada átomo está atado a una posición de equilibrio por fuerzas interatómicas. La elasticidad de los materiales sólidos demuestra que tales fuerzas permiten el estiramiento y la flexión de los enlaces. Podemos visualizar un cristal como una matriz de átomos conectados por pequeños resortes (figura 18.20). Cada átomo puede *vibrar* alrededor de su posición de equilibrio.

Cada átomo tiene tres grados de libertad, correspondientes a sus tres componentes de velocidad. Según el principio de equipartición, cada átomo tiene una energía cinética media de $\frac{1}{2}kT$ por cada grado de libertad. Además, cada átomo tiene energía *potencial* asociada con la deformación elástica. En el caso de un oscilador armónico simple (que se explicó en el capítulo 13), no es difícil demostrar que la energía cinética media de un átomo es *igual* a su energía potencial media. En nuestro modelo de un cristal, cada átomo es básicamente un oscilador armónico tridimensional; puede demostrarse que la igualdad de las energías cinética y potencial también se cumple aquí, siempre que las fuerzas de “resorte” obedezcan la ley de Hooke.

Así, cabe esperar que cada átomo tenga una energía cinética media de $\frac{3}{2}kT$ y una energía potencial media de $\frac{3}{2}kT$, es decir, una energía total media de $3kT$ por átomo. Si el cristal contiene N átomos o n moles, su energía total es

$$E_{\text{total}} = 3NkT = 3nRT \quad (18.27)$$

De lo anterior, concluimos que la capacidad calorífica molar de un cristal debería ser

$$C_V = 3R \quad (\text{sólido monoatómico ideal}) \quad (18.28)$$

En unidades del SI,

$$C_V = (3)(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

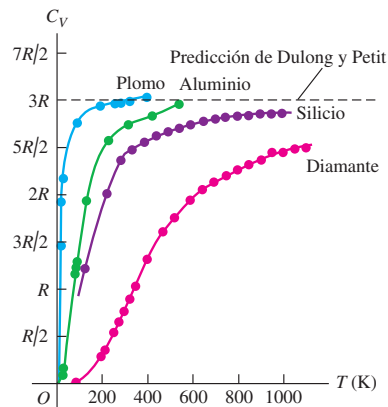
Ésta es la **regla de Dulong y Petit**, que conocimos como resultado *empírico* en la sección 17.5: todos los sólidos elementales tienen capacidades caloríficas molares cercanas a $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Ahora hemos *deducido* esta regla a partir de la teoría cinética.

La concordancia sólo es aproximada, pero, dada la sencillez de nuestro modelo, resulta muy significativa.

A bajas temperaturas, las capacidades caloríficas de la mayoría de los sólidos *disminuyen* al bajar la temperatura (figura 18.21) por la misma razón que los grados de libertad vibracionales de las moléculas se excluyen a bajas temperaturas. A muy bajas temperaturas, la cantidad kT es mucho *menor* que el paso de energía más pequeño que pueden dar los átomos en vibración. Por ello, casi todos los átomos permanecen en sus estados de mínima energía; el siguiente nivel de energía más alto está fuera de su alcance. La energía vibracional media por átomo es entonces *menor* que $3kT$, y la capacidad calorífica por molécula es *menor* que $3k$. A temperaturas más altas, cuando kT es *grande* en comparación con el paso de energía mínimo, se cumple el principio de equipartición y la capacidad calorífica total es de $3k$ por molécula o $3R$ por mol, como predice la relación de Dulong y Petit. El entendimiento cuantitativo de la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura fue uno de los triunfos de la mecánica cuántica durante su desarrollo inicial en la década de 1920.

Evalúe su comprensión de la sección 18.4 Un cilindro con volumen fijo contiene hidrógeno gaseoso (H_2) a 25 K. Ahora se agrega calor al gas a ritmo constante hasta que su temperatura llega a 500 K. ¿La temperatura del gas aumenta a ritmo constante? ¿Por qué? Si no, ¿la temperatura aumenta con mayor rapidez cerca del principio o cerca del final de este proceso?

18.21 Valores experimentales de C_V para plomo, aluminio, silicio y diamante. A altas temperaturas, C_V para los sólidos se acerca a $3R$, en concordancia con la regla de Dulong y Petit. A bajas temperaturas, C_V es mucho menor que $3R$.



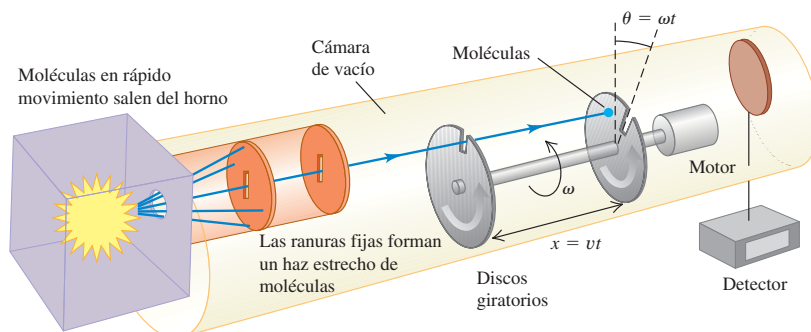
*18.5 Rapideces moleculares

Como mencionamos en la sección 18.3, no todas las moléculas de un gas tienen la misma rapidez. La figura 18.22 muestra un sistema experimental para medir la distribución de las rapideces moleculares. Una sustancia se vaporiza en un horno; las moléculas de vapor escapan por una abertura en la pared del horno hacia una cámara de vacío. Una serie de ranuras bloquea el paso de todas las moléculas excepto las de un haz angosto, dirigido a un par de discos giratorios. Una molécula que pasa por la ranura del primer disco es bloqueada por el segundo disco a menos que llegue justo cuando la ranura del segundo disco está alineada con el haz. Los discos funcionan como un selector de rapidez que deja pasar sólo moléculas dentro de un intervalo estrecho de velocidades. Ese intervalo puede variarse alterando la rapidez de rotación de los discos, y podemos medir cuántas moléculas hay en cada intervalo de rapidez.

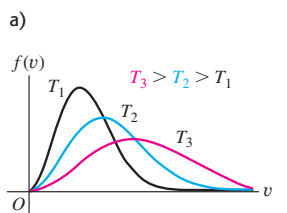
Para describir los resultados de tales mediciones, definimos una función $f(v)$ llamada *función de distribución*. Si observamos un total de N moléculas, el número dN cuya rapidez está en el intervalo entre v y $v + dv$ está dado por

$$dN = Nf(v) dv \quad (18.29)$$

18.22 Una molécula con rapidez v pasa por la ranura del primer disco giratorio. Al llegar la molécula al segundo disco giratorio, las ranuras han girado el ángulo de desfase θ . Si $v = \omega x / \theta$, la molécula pasará por la ranura del segundo disco giratorio y llegará al detector.

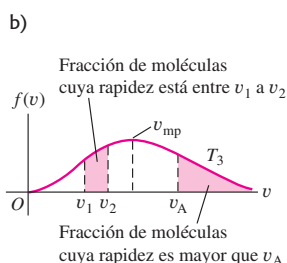


18.23 a) Curvas de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann $f(v)$ para diversas temperaturas. b) El área sombreada bajo cada curva representa la fracción de moléculas cuya rapidez está dentro de cierto intervalo. La rapidez más probable v_{mp} para una temperatura dada está en el máximo de la curva.



Conforme aumenta la temperatura:

- La curva se aplana.
- El valor máximo se desplaza hacia mayor rapidez.



Activ
ONLINE
Physics

- 8.2 Análisis conceptual de la distribución de Maxwell-Boltzmann
- 8.3 Análisis cuantitativo de la distribución de Maxwell-Boltzmann

También podemos decir que la *probabilidad* de que una molécula elegida al azar tenga una rapidez en el intervalo de v a $v + dv$ es $f(v)dv$. Por lo tanto, $f(v)$ es la probabilidad por unidad de *intervalo* de rapidez; *no* es igual a la probabilidad de que una molécula tenga una rapidez exactamente igual a v . Dado que las probabilidades son números puros, $f(v)$ tiene unidades del recíproco de la rapidez (s/m).

La figura 18.23a muestra funciones de distribución para tres temperaturas distintas. A cada temperatura, la altura de la curva para cualquier valor de v es proporcional al número de moléculas cuya rapidez es cercana a v . El máximo de la curva representa la *rapidez más probable* v_{mp} para la temperatura en cuestión. Al aumentar la temperatura, la energía cinética molecular media aumenta, y el máximo de $f(v)$ se desplaza a rapidez cada vez más altas.

La figura 18.23b muestra que el área bajo la curva entre dos valores cualesquiera de v representa la fracción de todas las moléculas cuya rapidez está en ese intervalo. Toda molécula debe tener *algún* valor de v , así que la integral de $f(v)$ sobre toda v debe ser 1 para cualquier T .

Si conocemos $f(v)$, podremos calcular la rapidez más probable v_{mp} , la rapidez media v_{med} y la rapidez eficaz v_{rms} . Para obtener v_{mp} , basta con encontrar el punto donde $df/dv = 0$; esto da el valor de la rapidez en el que la curva tiene su máximo. Para obtener v_{med} , tomamos el número $Nf(v)dv$ de moléculas cuya rapidez está dentro de cada intervalo dv , multiplicamos cada número por la rapidez correspondiente v , sumamos todos estos productos (integrando desde $v = 0$ hasta infinito) y dividimos entre N . Es decir,

$$v_{med} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (18.30)$$

La rapidez rms se obtiene de forma similar; la media de v^2 está dada por

$$(v^2)_{med} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad (18.31)$$

y v_{rms} es la raíz cuadrada de esto.

La distribución de Maxwell-Boltzmann

La función $f(v)$ que describe la distribución real de la rapidez molecular se llama **distribución de Maxwell-Boltzmann**, y puede deducirse de consideraciones de mecánica estadística que rebasan nuestro alcance. He aquí el resultado:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad \text{(distribución de Maxwell-Boltzmann)} \quad (18.32)$$

También podemos expresar esta función en términos de la energía cinética de traslación de una molécula, que denotamos con ϵ . Es decir, $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$. Invitamos al lector (véase el ejercicio 18.47) a que compruebe que, cuando esto se sustituye en la ecuación (18.32), el resultado es

$$f(v) = \frac{8\pi}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \epsilon e^{-\epsilon/kT} \quad (18.33)$$

Esta forma indica que el exponente de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann es $-\epsilon/kT$ y que la forma de la curva depende de la magnitud relativa de ϵ y kT en cada punto. Dejamos que el lector demuestre (véase el ejercicio 18.48) que el *máximo* de cada curva se presenta donde $\epsilon = kT$ y corresponde a la rapidez más probable v_{mp} dada por

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (18.34)$$

Para calcular la rapidez media, sustituimos la ecuación (18.32) en la ecuación (18.30) e integramos, haciendo un cambio de variable $v^2 = x$ e integrando por partes. Dejamos los detalles como ejercicio; el resultado es

$$v_{med} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (18.35)$$

Por último, para calcular la rapidez eficaz (v_{rms}), sustituimos la ecuación (18.32) en la (18.31). La evaluación de la integral resultante requiere algo de acrobacia matemática, pero podemos encontrarla en una tabla de integrales. El resultado es

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (18.36)$$

Este resultado concuerda con la ecuación (18.19); *debe* concordar para que la distribución de Maxwell-Boltzmann sea congruente con el teorema de equipartición y el resto de nuestros cálculos de teoría cinética.

La tabla 18.2 muestra la fracción de las moléculas de gas ideal cuya rapidez es menor que diversos múltiplos de v_{rms} . Estas cifras se obtuvieron por integración numérica, y son las mismas para todos los gases que se comportan como gas ideal.

La distribución de rapidez molecular en los líquidos es similar, pero no idéntica, a la distribución en gases. Podemos entender la presión de vapor de un líquido y el fenómeno de ebullición con base en ella. Suponga que una molécula necesita una rapidez mínima v_A (figura 18.23b) para escapar de la superficie de un líquido al vapor adyacente. El número de tales moléculas, representado por el área bajo la “cola” de cada curva (a la derecha de v_A), aumenta rápidamente con la temperatura. Así, la rapidez con que pueden escapar las moléculas depende mucho de la temperatura. Este proceso se equilibra con otro en el que moléculas de la fase de vapor chocan inelásticamente con la superficie y quedan atrapadas en la fase líquida. El número de moléculas que corren esta suerte por unidad de tiempo es proporcional a la presión en la fase de vapor. El equilibrio de fases entre líquido y vapor se presenta cuando estos dos procesos en competencia se efectúan exactamente con la misma rapidez. De esta forma, si conocemos las distribuciones de rapidez de las moléculas a diversas temperaturas, estaremos en condiciones de predecir teóricamente la presión de vapor en función de la temperatura. Cuando se evapora líquido, son las moléculas de alta velocidad las que escapan de la superficie, mientras que las restantes tienen menor energía en promedio; esto permite ver el enfriamiento por evaporación desde una perspectiva molecular.

La rapidez de muchas reacciones químicas a menudo depende marcadamente de la temperatura, y esto se explica con la distribución de Maxwell-Boltzmann. Si chocan dos moléculas que podrían reaccionar, sólo habrá reacción si las moléculas están tan cerca que las distribuciones de carga eléctrica de sus electrones interactúan fuertemente. Esto requiere una energía mínima, llamada *energía de activación* y, por lo tanto, cierta rapidez molecular mínima. La figura 18.23a indica que el número de moléculas en la cola de elevada rapidez de la curva aumenta rápidamente con la temperatura. Además, cabe esperar que la rapidez de cualquier reacción que dependa de una energía de activación aumente rápidamente con la temperatura. Asimismo, la rapidez de muchos procesos de crecimiento vegetal depende marcadamente de la temperatura; prueba de ello es el rápido y diverso crecimiento en las selvas tropicales.

Tabla 18.2 Fracciones de moléculas de un gas ideal cuya rapidez es menor que diversos múltiplos de v/v_{rms}

v/v_{rms}	Fracción
0.20	0.011
0.40	0.077
0.60	0.218
0.80	0.411
1.00	0.608
1.20	0.771
1.40	0.882
1.60	0.947
1.80	0.979
2.00	0.993

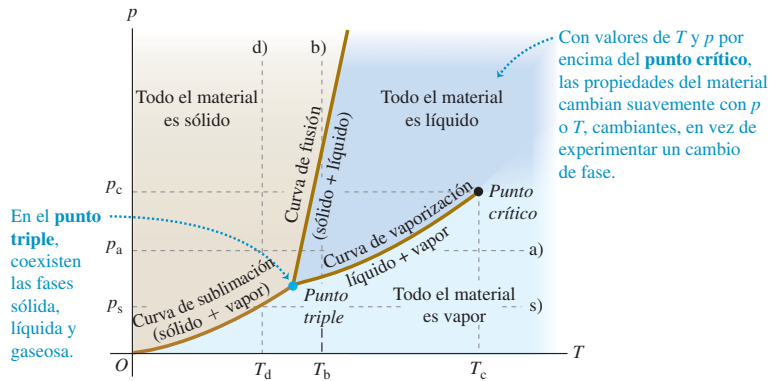
Evalúe su comprensión de la sección 18.5 Una cantidad de gas que contiene N moléculas tiene una función de distribución de rapidez $f(v)$. ¿Cuántas moléculas tienen rapidez entre v_1 y v_2 > v_1 ? i) $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$; ii) $N[\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv - \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv]$; iii) $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv - \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$; iv) $N[\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv - \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv]$; v) ninguna de las anteriores.



18.6 Fases de la materia

Hablamos mucho de gases ideales en las últimas secciones. Un gas ideal es el sistema más simple que podemos analizar desde una perspectiva molecular porque despreciamos las interacciones entre las moléculas. Sin embargo, son precisamente esas interacciones las que hacen que la materia se condense en las fases líquida y sólida en ciertas condiciones. Por ello, no es sorprendente que el análisis teórico de la estructura y el comportamiento de líquidos y sólidos sea mucho más complicado que en el caso de los gases. No trataremos de llevar muy lejos una perspectiva microscópica, pero podemos hablar en general de fases de la materia, equilibrio de fases y transiciones de fase.

18.24 Diagrama de fases pT representativo, con regiones de temperatura y presión en las que existen las distintas fases y en las que se dan cambios de fase.



En la sección 17.6, vimos que cada fase es estable sólo en ciertos intervalos de temperatura y presión. La transición de una fase a otra normalmente se da en condiciones de **equilibrio de fases** entre las dos fases y, para una presión dada, esto sólo ocurre a una temperatura específica. Podemos representar estas condiciones en una gráfica con ejes p y T , llamada **diagrama de fases**; la figura 18.24 es un ejemplo. Cada punto del diagrama representa un par de valores de p y T . En cada punto, sólo puede existir una fase, excepto sobre las líneas, donde pueden coexistir dos fases en equilibrio de fases.

18.25 La presión atmosférica terrestre es más alta que la presión del punto triple del agua (véase la línea a) en la figura 18.24). Dependiendo de la temperatura, el agua puede existir como vapor (en la atmósfera), como líquido (en el océano) o como sólido (en el iceberg que vemos aquí).

Estas líneas dividen el diagrama en regiones de sólido, líquido y vapor. Por ejemplo, la curva de fusión separa las áreas de sólido y de líquido y representa posibles condiciones de equilibrio de fases sólido-líquido. De manera similar, la curva de vaporización separa las áreas de líquido y de vapor, y la de sublimación separa las áreas de sólido y de vapor. Las tres curvas se unen en el **punto triple**, la única condición en que pueden coexistir las tres fases (figura 18.25). En la sección 17.3, usamos la temperatura de punto triple del agua para definir la escala de temperatura Kelvin. En la tabla 18.3 se incluyen datos de punto triple para varias sustancias.



Tabla 18.3 Datos de punto triple

Sustancia	Temperatura (K)	Presión (Pa)
Hidrógeno	13.80	0.0704×10^5
Deuterio	18.63	0.171×10^5
Neón	24.56	0.432×10^5
Nitrógeno	63.18	0.125×10^5
Oxígeno	54.36	0.00152×10^5
Amoniac	195.40	0.0607×10^5
Dióxido de carbono	216.55	5.17×10^5
Dióxido de azufre	197.68	0.00167×10^5
Agua	273.16	0.00610×10^5

Si agregamos calor a una sustancia a una presión constante p_a , la sustancia pasa por una serie de estados representados por la línea horizontal (a) de la figura 18.24. Las temperaturas de fusión y ebullición a esta presión son aquellas en que la línea interseca las curvas de fusión y vaporización, respectivamente. Si la presión es p_s , el calentamiento a presión constante transforma la sustancia de sólido directamente a vapor. Este proceso se llama *sublimación*; la intersección de la línea (s) con la curva de sublimación da la temperatura T_s a la que se da sublimación a una presión p_s . A cualquier presión menor que la del punto triple, no puede existir fase líquida. La presión de punto triple para el dióxido de carbono es de 5.1 atm. A presión atmosférica normal, el dióxido de carbono sólido (“hielo seco”) se sublima; no hay fase líquida a esta presión.

La línea (b) de la figura 18.24 representa compresión a temperatura constante T_b . El material pasa de vapor a líquido y luego a sólido en los puntos en que la línea (b) cruza las curvas de vaporización y fusión, respectivamente. La línea (d) muestra compresión a temperatura constante a una temperatura más baja T_d ; el material pasa de vapor a sólido donde la línea (d) cruza la curva de sublimación.

En la gráfica pV de la figura 18.7 vimos que sólo hay una transición de fase líquido-vapor cuando la temperatura y la presión son menores que en el punto de la parte superior del área verde rotulada “Región de equilibrio de fase líquido-vapor”. Ese punto corresponde al punto final en la parte superior de la curva de vaporización en la figura 18.24; se llama **punto crítico**, y los valores correspondientes de p y T se denominan presión y temperatura críticas, p_c y T_c . Un gas a presión *mayor* que la crítica no se separa en dos fases cuando se enfría a presión constante (sobre una línea horizontal arriba del punto crítico en la figura 18.24). En vez de ello, sus propiedades cambian gradual y continuamente de las que ordinariamente asociamos con los gases (baja densidad, alta compresibilidad) a las propiedades de un líquido (alta densidad, baja compresibilidad) *sin transición de fase*.

Si esto parece increíble, consideremos las transiciones a la fase líquida en puntos cada vez más altos en la curva de vaporización. Al acercarnos al punto crítico, las *diferencias* en las propiedades físicas (como densidad, módulo de volumen y viscosidad) entre las fases de líquido y de vapor se hacen cada vez más pequeñas. Exactamente *en* el punto crítico, las diferencias se vuelven cero, y desaparece la distinción entre líquido y vapor. El calor de vaporización también se reduce al acercarnos al punto crítico, y también se vuelve cero en ese punto.

Para casi todos los materiales conocidos, las presiones críticas son mucho mayores que la presión atmosférica, y por ello no observamos este comportamiento en la vida diaria. Por ejemplo, el punto crítico del agua está en 647.4 K y 221.2×10^5 Pa (unas 218 atm). Sin embargo, las calderas de vapor a alta presión en las plantas generadoras de electricidad suelen operar a presiones y temperaturas muy por encima del punto crítico.

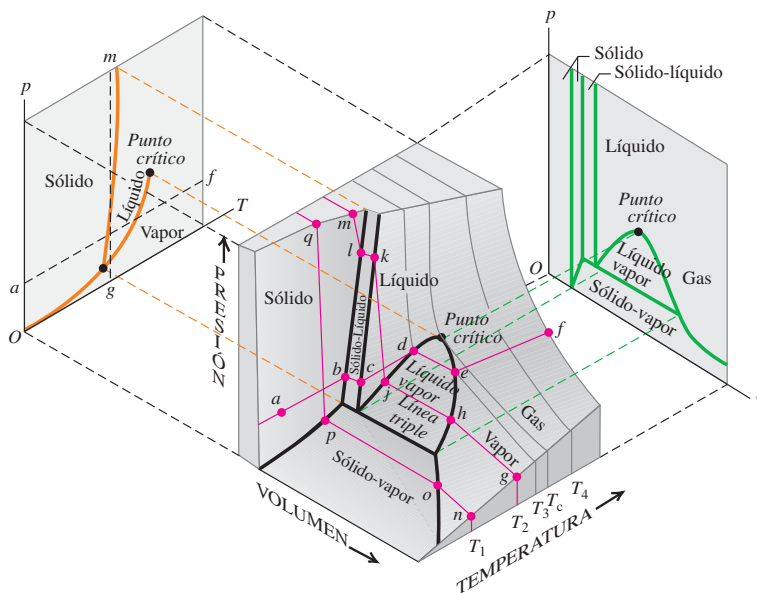
Muchas sustancias pueden existir en más de una fase sólida. Un ejemplo conocido es el carbono, que existe como hollín no cristalino, grafito y diamante cristalino. El agua es otro ejemplo; se han observado hasta ocho tipos de hielo, con diferentes estructuras cristalinas y propiedades físicas, a presiones muy altas.

Superficies pVT

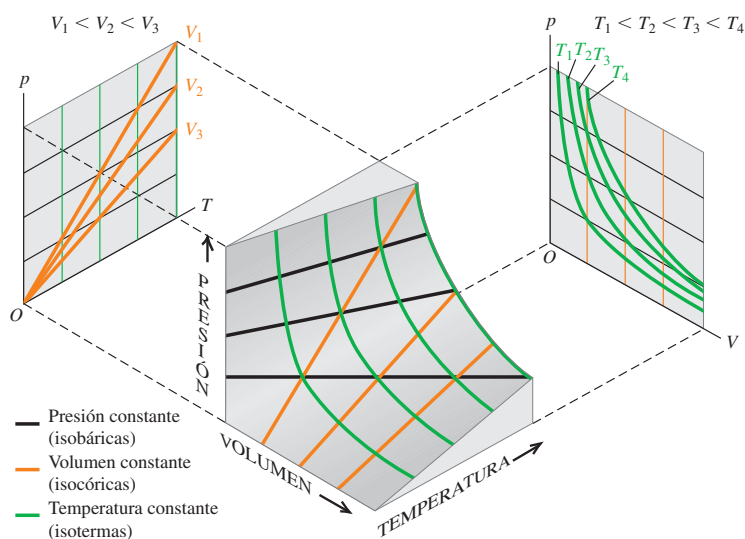
En la sección 18.1 comentamos que la ecuación de estado de cualquier material puede representarse gráficamente como una superficie en un espacio tridimensional con coordenadas p , V y T . Tales superficies casi nunca sirven para representar información cuantitativa detallada, pero pueden ayudarnos a entender en general el comportamiento de los materiales a diferentes temperaturas y presiones. La figura 18.26 muestra una superficie pVT típica. Las líneas delgadas representan isoterms pV ; su proyección en el plano pV daría una gráfica similar a la de la figura 18.7. Estas isoterms pV representan líneas de contorno de la superficie pVT , de manera análoga a como las líneas de contorno de un mapa topográfico representan la elevación (la tercera dimensión) en cada punto. Las proyecciones de los bordes de la superficie en el plano pT dan el diagrama de fases pT de la figura 18.24.

La línea *abcdef* en la figura 18.26 representa calentamiento a presión constante, con fusión en *bc* y vaporización en *de*. Observe los cambios de volumen que se presentan al aumentar T siguiendo esta línea. La línea *ghjklm* corresponde a una compresión isotérmica (a temperatura constante), con licuefacción en *hj* y solidificación en *kl*. Entre éstas, los segmentos *gh* y *jk* representan compresión isotérmica con aumento de presión; estos aumentos son mucho mayores en la región líquida *jk* y en la sólida *lm* que en la de vapor *gh*. Por último, *nopq* representa solidificación isotérmica directamente de la fase de vapor; éste es el proceso que interviene en el crecimiento de cristales directamente de vapor, como en la formación de copos de nieve o escarcha y en la fabricación de algunos dispositivos electrónicos de estado sólido. Estas tres líneas de la superficie pVT merecen un estudio detenido.

18.26 Superficie pVT para una sustancia que se expande al fundirse. También se muestran proyecciones de las fronteras sobre la superficie en los planos pT y pV .



18.27 Superficie pVT para un gas ideal. A la izquierda, cada línea naranja corresponde a cierto volumen constante; a la derecha, cada línea verde corresponde a cierta temperatura constante.



Como contraste, la figura 18.27 muestra la superficie pVT mucho más sencilla para una sustancia que obedece la ecuación de estado del gas ideal en todas las condiciones. Las proyecciones de las curvas de temperatura constante en el plano pV corresponden a las curvas de la figura 18.6, y las proyecciones de las curvas de volumen constante en el plano pT muestran la proporcionalidad directa de la presión y la temperatura absoluta.

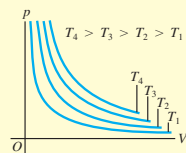
Evalúe su comprensión de la sección 18.6 La presión atmosférica media en Marte es de 6.0×10^2 Pa. ¿Podría haber lagos o ríos en Marte en la actualidad? ¿Y en el pasado, cuando, según se cree, la presión atmosférica era considerablemente mayor que ahora?

CAPÍTULO 18 RESUMEN

Ecuación de estado: La presión p , el volumen V y la temperatura absoluta T de una cantidad dada de una sustancia se llaman variables de estado y están relacionadas por una ecuación de estado. Esa relación implica únicamente estados de equilibrio, con p y T uniformes en todo el sistema. La ecuación de estado del gas ideal relaciona p , V , T y el número de moles n a través de una constante R que es la misma para todos los gases. (Véanse los ejemplos 18.1 a 18.4.)

Una gráfica pV presenta una serie de curvas, llamadas isotermas, que muestran la presión en función del volumen, cada una a cierta temperatura constante.

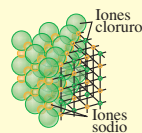
$$pV = nRT \quad (18.3)$$



Propiedades molares de la materia: La masa molar M de una sustancia pura es la masa por mol. La masa total m_{total} de una cantidad de sustancia es igual a M multiplicada por el número de moles n . El número de Avogadro N_A es el número de moléculas que hay en un mol. La masa m de una molécula individual es M dividida entre N_A . (Véase el ejemplo 18.5.)

$$m_{\text{total}} = nM \quad (18.2)$$

$$M = N_A m \quad (18.8)$$



Modelo cinético molecular de un gas ideal: En un gas ideal, la energía cinética de traslación total del gas en conjunto (K_{tr}) y la energía cinética de traslación media por molécula $[\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}}]$ son proporcionales a la temperatura absoluta T . La rapidez eficaz de las moléculas de un gas ideal es proporcional a la raíz cuadrada de T . En estas expresiones interviene la constante de Boltzmann $k = R/N_A$. (Véanse los ejemplos 18.6 y 18.7.)

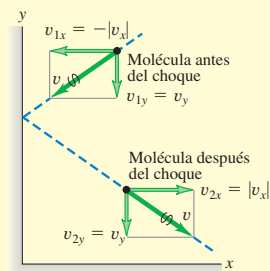
La trayectoria libre media λ de las moléculas de un gas ideal depende el número de moléculas por volumen (N/V) y del radio molecular r . (Véase el ejemplo 18.8.)

$$K_{\text{tr}} = \frac{3}{2}nRT \quad (18.14)$$

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{med}} = \frac{3}{2}kT \quad (18.16)$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(v^2)_{\text{med}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (18.19)$$

$$\lambda = v_{\text{fmed}} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2N} \quad (18.21)$$

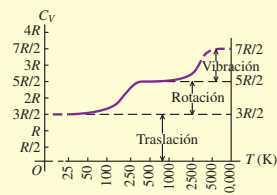


Capacidades caloríficas: La capacidad calorífica molar C_V a volumen constante se puede expresar como múltiplo sencillo de la constante de los gases R en ciertos casos idealizados: el gas monoatómico ideal [ecuación (18.25)]; el gas diatómico ideal con inclusión de energía rotacional [ecuación (18.26)]; y el sólido monoatómico ideal [ecuación (18.28)]. Podemos aproximar satisfactoriamente muchos sistemas reales con esas idealizaciones.

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (\text{gas monoatómico}) \quad (18.25)$$

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad (\text{gas diatómico}) \quad (18.26)$$

$$C_V = 3R \quad (\text{sólido monoatómico}) \quad (18.28)$$



Rapidez molecular: Las rapidezces de las moléculas de un gas ideal se distribuyen según la distribución de Maxwell-Boltzmann $f(v)$. La cantidad $f(v)dv$ describe la fracción de las moléculas que tiene rapidezces entre v y $v + dv$.

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (18.32)$$

