

7. Teoría cinética de los gases perfectos

7.1. Introducción

7.2. Modelo de gas perfecto

7.3. Ecuación de estado del gas perfecto

7.4. Consecuencias de la ecuación cinética del gas perfecto

7.1 Introducción

Antes de comenzar el desarrollo de esta parte de la materia, es conveniente tratar de establecer el nexo entre el punto de vista de la Termodinámica clásica, que ha sido el utilizado tanto en el desarrollo de los temas anteriores como en el de la materia Fundamentos de Termodinámica, y los de la Teoría cinética y la Termodinámica estadística.

Como ya se ha dicho en su momento, la Termodinámica clásica es una ciencia fenomenológica, basada en el estudio del comportamiento experimental de un gran número de sistemas macroscópicos, lo que permite extraer conclusiones que tienen un carácter general, no permitiendo sin embargo identificar la naturaleza íntima de los fenómenos estudiados, lo que impide profundizar en su análisis, de ahí la necesidad de algún método de estudio que la complemente, como vamos a ver a continuación.

Las propiedades (*observables mensurables*) de un cuerpo a escala macroscópica vienen determinadas, en última instancia, por las leyes físicas elementales que gobiernan la interacción entre las diversas partículas (moléculas, átomos, iones,...) que componen el cuerpo. Sin embargo, dado el gran número de partículas que constituyen un cuerpo (por ejemplo, 1 cm³ de agua contiene del orden de 10²³ moléculas), está completamente fuera de lugar escribir explícitamente las ecuaciones que permitirían obtener teóricamente las propiedades macroscópicas a partir del comportamiento de cada partícula considerada individualmente, lo que sería un método microscópico. Por ello se hace necesaria una ciencia –Termodinámica clásica– que describa directamente las propiedades macroscópicas relacionadas con el estado interno (a diferencia de la Mecánica) del cuerpo. Esta descripción permite conocer algunas propiedades (presión, temperatura,...) del cuerpo, pero no permite conocer otras magnitudes, tal como su energía, su ecuación de estado, o por qué tienen lugar determinados procesos (difusión de gases entre sí, ...). El vínculo entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas es el objetivo de la Teoría cinética y de la Termodinámica estadística.

El enfoque habitual de la Física consiste en estudiar, en primer lugar, de forma experimental las propiedades macroscópicas, entendiendo por ello las propiedades de una muestra constituida por un gran número de partículas. Estudiará, por ejemplo, como varía cierto parámetro X en función de otro parámetro Y cuando el resto de los parámetros se mantienen constantes. A continuación se trata de interpretar las propiedades encontradas, en base a un modelo micros-

cópico. La *modelización* consiste en describir la naturaleza, las propiedades y la evolución en el espacio y el tiempo, de las diversas entidades elementales que constituyen el cuerpo estudiado (moléculas, átomos, iones, nucleones,...) así como precisar la forma en que interactúan entre ellas. Cuando las propiedades analizadas, u otras nuevas que pudieran ser predichas por el modelo, se confirman experimentalmente, se considera que el modelo representa una buena aproximación de la realidad; en caso contrario se hace necesario retocar el modelo, es decir, la descripción del comportamiento microscópico real sólo se puede conseguir por aproximaciones sucesivas. Así, el estudio microscópico implica aceptar un *modelo* de la estructura íntima y del comportamiento elemental del sistema.

Llegados a este punto, conviene tener claro qué entendemos por sistema *macroscópico* y *microscópico*. El límite intermedio, el sistema *mesoscópico*, va desde algunas decenas, hasta algunos miles de átomos, es decir, en el rango del nanómetro, y su estudio recibe el nombre de *nanotecnología*. Los sistemas de este tamaño se caracterizan por tener propiedades fuertemente afectadas por la relación superficie/volumen, que es mucho mayor que en los sistemas más grandes; debido a las propiedades especiales que presentan, se les está dedicando especial atención en los últimos años. Desde el punto de vista de la Termodinámica, a partir de las centenas de nanómetros y hasta las decenas de kilómetros se puede considerar que el sistema es macroscópico y, por lo tanto, son aplicables las conclusiones de la Termodinámica clásica.

Pues bien, el análisis microscópico del comportamiento de los sistemas se puede abordar empleando dos planteamientos diferentes: la *Teoría cinética molecular* (abreviadamente *Teoría cinética*) y la *Termodinámica estadística*. Ambas se ocupan del estudio del movimiento interno y externo de las partículas, de sus choques mutuos y con cualquier posible pared, así como de sus fuerzas de interacción, aunque su metodología es diferente. Así, mientras que la Teoría cinética emplea las leyes de la mecánica y el cálculo de probabilidades para llevar a cabo dicho estudio, la Termodinámica estadística se ocupa sólo de los aspectos energéticos de las moléculas,..., evitando el análisis desde el punto de vista mecánico y basándose fundamentalmente en las leyes de la probabilidad. La primera de ellas es más compleja matemáticamente y permite analizar sistemas en no equilibrio, mientras que la segunda es más sutil conceptualmente, pero sólo permite estudiar estados de equilibrio. Cuando ambos métodos se aplican al mismo sistema, conducen a idénticos resultados.

En un sólido, cristalizado para simplificar, cada partícula (molécula, átomo, ión) sólo puede oscilar en las proximidades de una posición fija en la red cristalina. Por contra, en un fluido

(líquido o gas) cada partícula puede desplazarse al azar en todo el volumen ocupado, entrando en colisión con las otras partículas y con las paredes del recipiente que lo contiene. El estudio microscópico de un fluido consiste en tener en cuenta estos desplazamientos y estos choques y, a través de sus diversos valores promedios, poder interpretar físicamente algunas propiedades, entre ellas la presión (parámetro ligado al promedio del impulso transferido por las partículas) y la temperatura del fluido (parámetro estrechamente ligado a la energía cinética desordenada de las partículas).

Vamos a tratar de relacionar ahora las propiedades de los gases con el comportamiento y las propiedades de las partículas que constituyen el sistema, a partir de un modelo microscópico simple, con lo cual las propiedades energéticas aparecerán identificadas con más claridad. En este tema vamos a desarrollar los fundamentos de la *Teoría cinética de un gas perfecto*.

7.2 Modelo del gas perfecto

La Teoría cinética surge para tratar de explicar las propiedades térmicas de los gases, para los cuales las energías de interacción intermolecular suele ser pequeña, aplicando las leyes de la Mecánica a cada una de las partículas que constituyen el sistema. El precursor de este estudio fue D. Bernoulli quien, en 1738, publicó su obra *Hydrodynamica* en la que desarrollaba una teoría muy completa, y en esencia correcta, de la teoría cinética de los gases, admitiendo que las moléculas que constituyen un fluido se comportan como esferas rígidas. J. C. Maxwell (1859) y R. Boltzmann (1871) deducen la forma matemática de la curva de distribución de velocidades, y se consideran los padres de la Teoría cinética de los gases, que permite dar un significado físico a la presión y a la temperatura del gas.

La teoría cinética del gas perfecto se basa en tres conjuntos de hipótesis fundamentales: una relativa a la estructura de las moléculas, otra relativa a la interacción entre ellas y, finalmente, una tercera relativa al equilibrio.

1) Hipótesis acerca de la constitución del gas perfecto

- Cualquier volumen finito del gas, por pequeño que se considere, debe contener un gran número de moléculas idénticas entre sí, requisito necesario para poder tomar promedios estadísticos

- Las moléculas son esferas impenetrables e indeformables, de masa m y volumen despreciable frente a la distancia media que las separa
- Las distancias entre las moléculas son muy grandes comparadas con su tamaño

En consecuencia, para que un gas real se comporte como perfecto, tiene que estar suficientemente diluido.

2) Hipótesis acerca del estado dinámico de las moléculas

- Las moléculas del gas se encuentran en un movimiento continuo
- Las colisiones son perfectamente elásticas, tanto entre las moléculas como contra la pared del recipiente que las contiene
- Las fuerzas de interacción entre moléculas son de corto alcance, es decir, sólo existe interacción durante el choque de partículas

La hipótesis de choques elásticos no limita la generalidad del modelo, pues el comportamiento *estadístico* de un sistema resultante de un gran número de colisiones entre moléculas no depende de la naturaleza concreta de la colisión.

Como consecuencia de este segundo conjunto de hipótesis, en ausencia de fuerzas externas, las moléculas se desplazan con movimiento rectilíneo uniforme y sólo modifican su dirección como consecuencia de los choques, que además tienen lugar sin pérdida de energía cinética. Además, las paredes del recipiente que contiene al gas, se consideran perfectamente lisas, de forma que durante el choque de las moléculas contra ellas, no hay variación en la componente tangencial de la velocidad de dichas partículas. El movimiento de traslación puede tratarse desde el punto de vista de la Mecánica clásica, excepto en casos muy determinados: masas muy pequeñas, temperaturas muy bajas o densidades extremadamente elevadas.

3) Hipótesis estadísticas

- En ausencia de campos externos (o al menos que las fuerzas que actúen sean despreciables, como es el caso del propio peso de las moléculas), en la masa gaseosa existe un caos molecular, es decir, el movimiento de las partículas es completamente *al azar*

- Isotropía de las velocidades, es decir, todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables
- El número de moléculas cuya velocidad está comprendida entre u y $u+du$ es constante
- Independencia de las componentes de las velocidades, es decir, el valor de cada una de las componentes de la velocidad de una partícula es independiente del valor de las restantes componentes.

Como consecuencia de la ausencia de campos externos, el gas constituye un sistema aislado y la energía del sistema se mantiene constante en el transcurso del tiempo. Además, dicha energía se identifica con la energía cinética de las partículas del gas, al no existir fuerzas de interacción, ni una eventual energía cinética macroscópica como consecuencia del movimiento del sistema en su conjunto. Así pues, esta energía del sistema será la suma de las energías cinéticas de las moléculas que lo constituyen

$$U = E_c = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 \right)$$

siendo N el número total de moléculas de gas, m la masa una molécula y v_i la velocidad de cada molécula.

Como consecuencia del caos molecular, el número de partículas por unidad de volumen es, en valor medio, el mismo en cualquier punto de la masa fluida, es decir, la densidad de partículas o *densidad molecular* es constante. Así, si dividimos el recipiente de volumen V que contiene N moléculas, en volúmenes infinitesimales, dV , cada uno de estos elementos contendrá el mismo número de moléculas, dN , sea cual sea la posición que ocupe este elemento en el interior del volumen V

$$\frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = cte$$

En condiciones normales, un mol de un gas real ocupa 22,4 litros y contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas, es decir, $2,7 \cdot 10^{16}$ moléculas por milímetro cúbico, y aún más, una micra cúbica contendría del orden de $2,7 \cdot 10^7$ moléculas, y como rara vez se opera con volúmenes tan pequeños, podemos considerar que un volumen infinitamente pequeño desde el punto de vista macroscópico, es microscópicamente grande porque contiene un gran número de moléculas. Además,

en tales condiciones, y sabiendo que el diámetro molecular está comprendido entre 1 y 3 Å, la distancia media entre moléculas es del orden de $3 \cdot 10^{-9}$ metros, es decir, unas 50 veces su diámetro, lo que está en consonancia con la tercera hipótesis relativa a la constitución del gas $[\sqrt[3]{(22,4 \cdot 10^{-3}/6,03 \cdot 10^{23})} = 3,3 \cdot 10^{-9}\text{m}]$.

Finalmente, como consecuencia de la isotropía y uniformidad en la distribución de las velocidades, no existe ninguna dirección preferente para la velocidad de cualquier molécula y así, en un instante cualquiera hay tantas moléculas moviéndose en una dirección como en cualquier otra dirección.

Vamos a analizar otras consecuencias de esta hipótesis y para ello, representamos en el *espacio de velocidades* los N vectores velocidad correspondientes a cada molécula del gas. Estos vectores (prolongados en caso necesario) cortarían a una superficie esférica de radio r en puntos distribuidos uniformemente sobre ella, si se cumple que las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables y el número de puntos de corte en cualquier elemento de superficie dA será

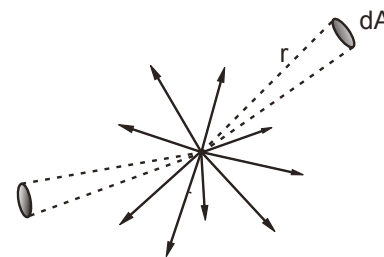


Fig. 1: Distribucion uniforme de velocidades

$$dN = \frac{N}{4\pi r^2} dA \tag{1}$$

Si expresamos el área dA en coordenadas esféricas $dA = r^2 \text{sen}\theta d\theta d\phi$, nos queda que el número de puntos de corte sobre este área, o número de moléculas que tienen velocidades en una dirección comprendida entre θ y $\theta + d\theta$ y ϕ y $\phi + d\phi$ viene dado por

$$dN_{\theta,\phi} = \frac{N}{4\pi} \text{sen}\theta d\theta d\phi \tag{2}$$

Si representamos ahora por dN_u al número de moléculas con velocidades de módulos comprendidos entre u y $u+du$, el número de moléculas cuyas velocidades están orientadas en una dirección comprendida entre θ y $\theta + d\theta$ y ϕ y $\phi + d\phi$ y tienen módulos comprendidos entre u y $u+du$, será

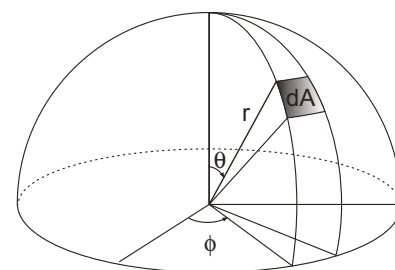


Fig. 2: Elemento dA en coordenadas esféricas

$$dN_{\theta,\phi,u} = \frac{dN_u}{4\pi} \text{sen}\theta d\theta d\phi \tag{3}$$

Finalmente, si expresamos la ecuación anterior por unidad de volumen, llegamos a

$$dn_{\theta, \phi, u} = \frac{dn_u}{4\pi} \text{sen}\theta d\theta d\phi \quad (4)$$

en dónde dn_u representa el número de moléculas por unidad de volumen con velocidades comprendidas entre u y $u+du$.

7.3 Ecuación de estado del gas perfecto

La interpretación microscópica de la presión de un gas fue propuesta por primera vez por D. Bernoulli (1738), quien indicó que la presión de un gas sobre una pared es debida al bombardeo de esta pared por las moléculas del gas. La presión se evalúa a través de la variación que experimenta la cantidad de movimiento de las moléculas al colisionar con la pared, es decir, la cantidad de movimiento cedida a la pared. En base a esto, vamos a proceder a determinar la presión del gas.

Consideremos entonces una pared que limita el fluido y un elemento de dicha pared de área dA . Consideremos además una molécula que, en el *espacio de velocidades*, posee coordenadas (θ, ϕ, u) antes de chocar contra la pared, tal como se representa en la figura 3.

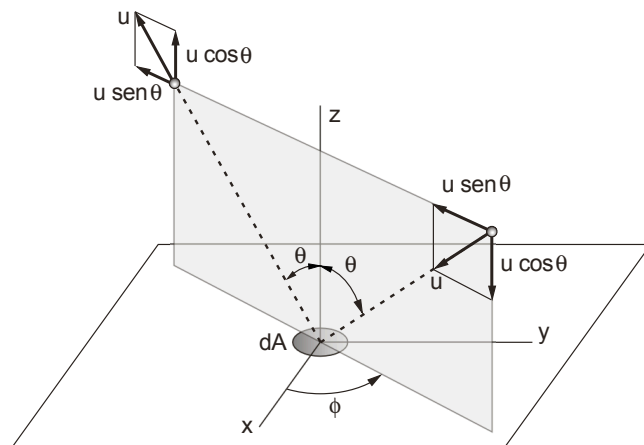


Fig. 3: Colisión de una partícula contra una pared

De acuerdo con la hipótesis de que el choque es *perfectamente* elástico, y considerando que la pared tiene masa infinita, el módulo de la velocidad, u , es el mismo antes y después del choque.

Como hemos supuesto además que la pared es *perfectamente lisa*, la componente tangencial de la velocidad permanece también inalterada (ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión), mientras que la componente normal de la velocidad invierte su sentido. Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento de *cada* partícula al producirse el choque contra la

pared, coincide la variación de la cantidad de movimiento de la misma, en la dirección normal a la pared, es decir

$$mu \cos\theta - (-mu \cos\theta) = 2mu \cos\theta \quad (5)$$

El número de partículas que chocan contra la superficie dA en un intervalo de tiempo dt será igual al número de moléculas contenidas en el cilindro oblicuo de base dA , cuyo eje está orientado en la dirección (θ, ϕ) y cuya generatriz tiene el mismo valor que la distancia que recorre una molécula con velocidad u en un tiempo dt , es decir, $u dt$.

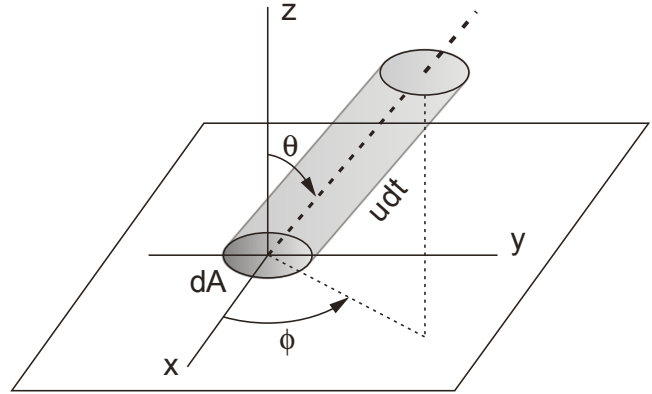


Fig. 4: Cilindro oblicuo de base dA

Teniendo en cuenta que el volumen del cilindro oblicuo viene dada por

$$dV = (dA \cos\theta)(u dt) = u \cos\theta dA dt \quad (6)$$

entonces el número de colisiones contra la superficie dA en un tiempo dt es

$$dN_{\theta, \phi, u}^{colisiones} = dn_{\theta, \phi, u} dV = \frac{dn_u}{4\pi} u \sin\theta \cos\theta dA d\theta d\phi dt \quad (7)$$

y, en consecuencia, la variación de la cantidad de movimiento debida a las colisiones de todas estas partículas se obtendrá multiplicando la ecuación anterior por (5)

$$d(mu) = \frac{dn_u}{2\pi} m u^2 \sin\theta \cos^2\theta dA d\theta d\phi dt \quad (8)$$

Esta variación de la cantidad de movimiento, expresada por unidad de tiempo y unidad de superficie, representa la presión, dp , ejercida contra la pared por las $dN_{\theta, \phi, u}$ partículas y toma la forma

$$dp = \frac{dn_u}{2\pi} m u^2 \sin\theta \cos^2\theta d\theta d\phi \quad (9)$$

Para calcular la presión total debida al gas, es necesario extender este resultado a todos los valores posibles de la velocidad y de los ángulos θ y ϕ , obteniendo

$$p = \frac{m}{2\pi} \int_0^\infty u^2 dn_u \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{m}{3} \int_0^\infty u^2 dn_u \quad (10)$$

Como hemos hecho la hipótesis de que las fuerzas de interacción molecular son nulas, la presión molecular será despreciable y en consecuencia, la presión en un punto del gas se confunde con la presión cinética, por lo que se puede hablar de la *presión del gas* sin precisar en qué punto concreto de la masa gaseosa.

Admitiendo una distribución continua de velocidades en el caos molecular, se definen el *vector velocidad media* o media estadística de los vectores velocidad de las partículas en un instante dado, mediante la expresión

$$\bar{\vec{u}} = \frac{V}{N} \int_0^\infty \vec{u} dn_u \quad (11)$$

y el *valor medio de los cuadrados de las velocidades* de las moléculas, mediante la expresión

$$\overline{u^2} = \frac{V}{N} \int_0^\infty u^2 dn_u \quad (12)$$

Pues bien, un gas se encuentra en equilibrio estadístico, en ausencia de campos externos, cuando la velocidad media y la velocidad cuadrática media, ambas medidas en un instante t y en el mismo punto, son constantes y uniformes, es decir, independientes del instante t y del punto considerado en la masa gaseosa. Si además $\bar{\vec{u}} = 0$ el gas está macroscópicamente inmóvil. Para un gas en equilibrio estadístico, la media $\bar{\vec{u}}$ determinada siguiendo *una* partícula en el transcurso del tiempo y la media estadística obtenida analizando un conjunto de partículas *en un instante dado*, son idénticas entre sí, o lo que es lo mismo, la media temporal de la velocidad de una partícula es equivalente a la media de la velocidad de las partículas en un instante dado. Lo mismo sucede con el valor medio de los cuadrados de las velocidades, $\overline{u^2}$. Esta propiedad es una consecuencia de la *hipótesis ergódica*, según la cual los vectores velocidad observados simultáneamente en un instante dado para las diversas partículas contenidas en un volumen V y el que toma sucesivamente una partícula en el transcurso del tiempo son coincidentes entre sí.

Antes de continuar, vamos a hacer una aclaración necesaria. Sabemos que no todas las partículas del gas tienen la misma velocidad, ya que algunas se mueven lentamente mientras que otras lo hacen muy rápidamente, y por lo tanto el intervalo de velocidades abarca entre cero y la velocidad de la luz. Sin embargo, dado que la mayor parte de dichas partículas poseen velocidades muy inferiores a la velocidad de la luz, no se introduce ningún error al integrar las expresiones anteriores entre 0 e ∞ .

Continuando con el desarrollo, si sustituimos la última expresión en la ecuación (10) se obtiene la presión ejercida por el gas

$$pV = \frac{1}{3} mN\overline{u^2} \quad (13)$$

esta expresión relaciona variables macroscópicas y observables, p y V , del gas con propiedades moleculares.

7.4 Consecuencias de la ecuación cinética del gas perfecto

Teniendo en cuenta la ecuación térmica de estado de un gas perfecto y escribiendo el número de moles que figura en dicha expresión como el cociente entre el número total de moléculas que contenga el sistema y el número total de moléculas contenidas en un mol de sustancia (o número de Avogadro), toma la forma

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = Nk_B T \quad (14)$$

en dónde $k_B = R/N_A$ es la constante de Boltzmann que en el SI tiene un valor de $1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹. Igualando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene

$$\frac{1}{3} mN\overline{u^2} = Nk_B T$$

y, en consecuencia,

$$\overline{u^2} = \frac{3k_B T}{m} \quad (15)$$

Si tenemos ahora en cuenta que

$$\frac{k_B}{m} = \frac{R}{mN_A} = \frac{R}{M}$$

siendo M la masa molecular del gas, la ecuación (15) toma la forma

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{M} \quad (16)$$

Cualquiera de las ecuaciones (15) ó (16) proporcionan una interpretación molecular de la temperatura absoluta, T , como una magnitud proporcional al valor medio de los cuadrados de las velocidades moleculares, de dónde es inmediato deducir que el cero absoluto se caracteriza

por la inmovilidad molecular.

Como ya hemos indicado al principio del tema, la energía interna del sistema se corresponde con la energía cinética microscópica,

$$U = E_c = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m N \overline{u^2} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (17)$$

en dónde para las últimas igualdades hemos tenido en cuenta la ecuación (16); esta expresión pone de manifiesto que la energía interna del gas perfecto es proporcional a la temperatura absoluta e independiente de su naturaleza.

Si tenemos en cuenta las ecuaciones (13) y (17) podremos expresar la presión en función de la energía cinética de traslación

$$p = \frac{1}{3} \frac{N k_B T}{V} = \frac{2}{3} \frac{E_c}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (18)$$

Finalmente, conocida la expresión de la energía interna del gas, ec. (17), es inmediato obtener una expresión para el calor específico isocórico del gas perfecto, puesto que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} n R \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ J/mol.K} \quad (19)$$

Sin embargo, si comparamos este valor con los obtenidos experimentalmente para diversos gases, vemos que sólo está en buena concordancia con los de los gases monoatómicos, siendo considerable la discrepancia para los gases diatómicos y mayor aún para los poliatómicos.

Esto puede explicarse de manera intuitiva, pues el modelo de gas perfecto se basa en un conjunto de hipótesis, entre ellas que las moléculas son esféricas, indeformables y de tamaño despreciable -cuasipuntuales-, por lo que no se ha tenido en cuenta la falta de esfericidad de las moléculas, ni cualquier movimiento de rotación y/o vibración interna. En el tema siguiente volveremos sobre este punto.