

CAPÍTULO 23

LA TEORÍA CINÉTICA Y EL GAS IDEAL

Las leyes básicas de la termodinámica tratan de las relaciones entre las propiedades macroscópicas, tales como la presión, la temperatura, el volumen, y la energía interna de un gas ideal. Las leyes no dicen nada acerca del hecho de que la materia esté formada de partículas (átomos o moléculas). Debido al gran número de partículas implicadas, no es práctico aplicar las leyes de la mecánica para hallar el movimiento de cada partícula en un gas. En cambio, usamos técnicas de promedios para expresar las propiedades termodinámicas como promedios de las propiedades moleculares. Si el número de partículas es muy grande, tales promedios dan cantidades rigurosamente definidas.

En este capítulo consideramos un enfoque de promedios llamado teoría cinética, en el que seguimos el movimiento de las partículas representativas de un gas y luego promediamos este comportamiento para todas las partículas. La teoría cinética fue desarrollada entre los siglos XVII y XIX por Boyle, D. Bernoulli, Joule, Kronig, Clausius, y Maxwell, entre otros. Otro enfoque también de los promedios es la mecánica estadística, en la cual se aplican las leyes de la probabilidad a distribuciones estadísticas de las propiedades moleculares. Este enfoque se estudiará en el capítulo 24.

23-1 PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE UN GAS Y LA LEY DEL GAS IDEAL

La figura 1 muestra un gas confinado en un cilindro equipado con un émbolo móvil. Deseamos llevar a cabo una serie de mediciones de las propiedades *macroscópicas* de un gas: el tipo y cantidad de gas y su presión, volumen, y temperatura absolutas (Kelvin). Suponemos que tenemos conectados al cilindro dispositivos apropiados para medir estas propiedades. Suponemos también que tenemos a nuestra disposición los medios para cambiar cualquiera de estas propiedades. Por ejemplo, suponemos que el gas está en contacto con un dispositivo idealizado llamado *depósito térmico*, el cual podemos considerar como un cuerpo mantenido a una temperatura T , de modo que la temperatura del depósito no cambia cuando nuestro cilindro de gas entra en equilibrio térmico con él. Suponemos que podemos cambiar fácilmente la temperatura del depósito, cambiando por lo tanto la temperatura del gas. Si deseamos cambiar la presión p , añadimos o quitamos peso sobre el émbolo. (Se supone que

en el espacio sobre el émbolo se ha practicado un vacío, de modo que no existe la presión del aire que empuje *hacia abajo* sobre el émbolo). El volumen V puede ser alterado simplemente cambiando la posición del émbolo, y la cantidad de gas puede cambiarse al permitir que entre gas a la cámara, cambiando por lo tanto el número de moléculas N . Después de cada cambio, esperamos el tiempo suficiente para que el gas alcance el equilibrio térmico y adquiera un nuevo conjunto de variables termodinámicas macroscópicas.

Llevemos a cabo los siguientes experimentos con el gas.

1. *V depende de N.* Manteniendo constantes la temperatura y la presión (esto es, el gas está en contacto con el depósito térmico a determinada temperatura T , y el peso sobre el émbolo es constante), permitimos que entre o salga gas de la cámara, y medimos el volumen resultante V observando la altura del émbolo. (Suponemos que conocemos la masa de cada molécula y la masa total de gas que está presente en el cilindro. Entonces podemos determinar N , el número total de moléculas.) La figura 2 muestra los resultados típicos de tales experimentos. Los puntos de los datos parecen seguir una línea recta, y

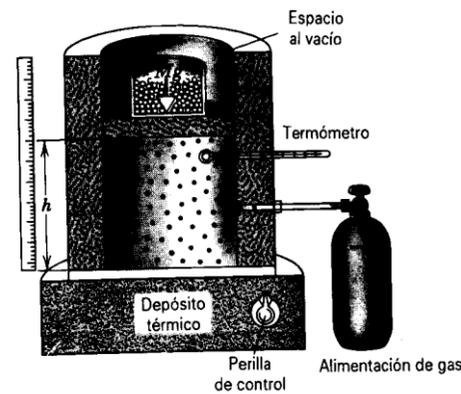


Figura 1 El gas está confinado en un cilindro que tiene contacto con un depósito térmico a la temperatura (ajustable) T . El émbolo ejerce una fuerza total hacia abajo Mg sobre el gas, la cual, en el equilibrio, está balanceada por la fuerza hacia arriba debida a la presión del gas. El volumen del gas puede ser determinado midiendo la altura h del émbolo desde el fondo del cilindro, y la temperatura del gas se mide con un termómetro apropiado. Una alimentación de gas permite añadir gas adicional al cilindro; suponemos que está también provisto de un mecanismo para remover gas y para cambiar la alimentación con el fin de admitir diferentes clases de gas.

concluimos, con una aproximación suficientemente buena, que existe una proporción directa entre V y N ; es decir, el volumen aumenta linealmente con el número de partículas. Además, al reemplazar el gas en el cilindro con un número igual de moléculas de un gas diferente a la misma presión y temperatura, hallamos que el nuevo gas ocupa el mismo volumen. Así, deberíamos concluir que el volumen ocupado por un gas a determinadas presión y temperatura es independiente del tipo de gas o del tamaño o masa de sus moléculas; el volumen depende únicamente del número de moléculas. Matemáticamente, $V \propto N$, o sea

$$V = CN \quad (p, T \text{ constantes}). \quad (1)$$

Aquí C es una constante, igual a la pendiente de la línea en la figura 2 y determinada por los valores de p y de T . Si repetimos este experimento con diferentes valores constantes de p y de T , hallaríamos siempre que la ecuación 1 se cumple, pero con un valor diferente de la constante C .

La ecuación 1 se conoce a veces como la ley de Avogadro. Es válida con una muy buena aproximación para todos los gases, especialmente a baja densidad, donde las moléculas están muy separadas entre sí y el volumen ocupado por las moléculas mismas es realmente una fracción despreciablemente pequeña del volumen del recipiente en que está confinado el gas. Podemos generalizar, a partir del comportamiento de estos gases reales a un gas ideal que sigue la ecuación 1 exactamente. En la sección

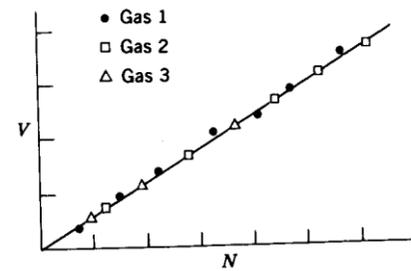


Figura 2 El volumen V ocupado por el gas en la figura 1 depende del número de moléculas N . A una temperatura y presión dadas, gases diferentes siguen la misma relación lineal.

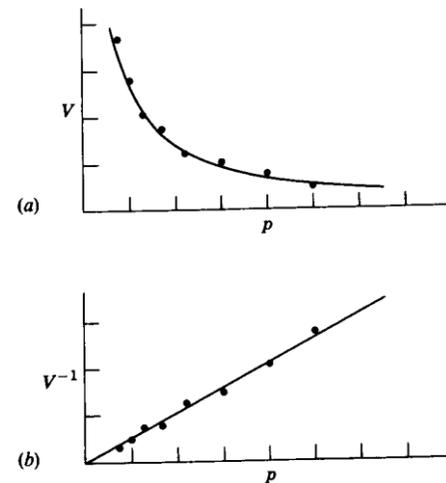


Figura 3 (a) El volumen V ocupado por el gas parece depender inversamente de la presión p , mantenidas constantes la temperatura y el número de partículas. (b) Al trazar V^{-1} contra p se ve que la relación es realmente una relación lineal inversa.

siguiente consideraremos las propiedades microscópicas de un gas ideal.

2. V depende de p . Manteniendo constantes el número de partículas N y la temperatura T , cambiamos la presión (cambiando el peso sobre el émbolo) y medimos el volumen resultante. En la figura 3a se muestra el resultado, el cual sugiere una relación inversa: al aumentar la presión p , el volumen V disminuye. Para comprobar esto, trazamos a p contra V^{-1} , como en la figura 3b, lo cual confirma una relación lineal. Por lo tanto, concluimos que $p \propto V^{-1}$, o sea

$$p = \frac{C'}{V} \quad (N, T \text{ constantes}). \quad (2)$$

Aquí C' representa a otra constante, la cual tendría un valor diferente si hubiéramos elegido valores diferentes

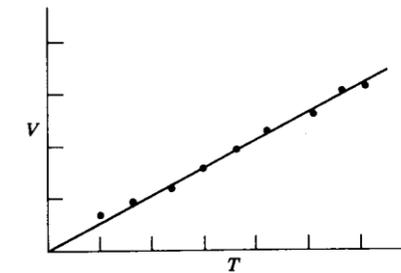


Figura 4 El volumen V ocupado por el gas varía linealmente con la temperatura T , cuando se mantienen constantes la presión y el número de moléculas.

de N y de T . La ecuación 2 se llama ley de Boyle y, al igual que la ecuación 1, es una generalización ideal. Como veremos en la sección 23-8, los gases reales se desvían un poco de este comportamiento ideal.

3. V depende de T . Manteniendo constantes a p y a N , variamos la temperatura T (cambiando la temperatura del depósito térmico), y medimos el volumen resultante V . Hallamos (Fig. 4) una relación directa: el volumen aumenta al aumentar la temperatura; entonces $V \propto T$, o sea

$$V = C''T \quad (p, N \text{ constantes}), \quad (3)$$

donde C'' es también otra constante. La ecuación 3 se llama ley de Charles o ley de Gay-Lussac. Al igual que las ecuaciones 1 y 2, es una idealización del comportamiento de los gases reales.

Ecuación de estado

Las ecuaciones 1, 2 y 3 resumen resultados experimentales estrictamente válidos únicamente para nuestro gas ideal hipotético, pero aproximadamente válidas en un alto grado para la mayoría de los gases reales. Podemos combinar las tres ecuaciones en una sola que incluya a las tres relaciones observadas, como sigue:

$$\frac{pV}{NT} = k, \quad (4)$$

en donde k es una constante. Reescribiendo la ecuación 4 podemos demostrar que es consistente con las ecuaciones 1 a 3:

$$V = \left(\frac{kT}{p}\right)N = CN \quad (p, T \text{ constantes}), \quad (5a)$$

$$p = \frac{(kNT)}{V} = \frac{C'}{V} \quad (N, T \text{ constantes}), \quad (5b)$$

$$V = \left(\frac{kN}{p}\right)T = C''T \quad (p, N \text{ constantes}), \quad (5c)$$

La constante k de la ecuación 4 se llama constante de Boltzmann. Es una constante universal con un valor determinado experimentalmente, el cual es

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Es más común escribir la ecuación 4 en una forma algo diferente. Expresemos la cantidad de gas no en términos del número de moléculas N sino en términos del número de moles n . El mol fue definido en la sección 1-5. En términos de la constante de Avogadro N_A , el número de moles es

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad (6)$$

y podemos reescribir la ecuación 4 como:

$$\frac{pV}{nT} = kN_A,$$

o bien

$$pV = nRT, \quad (7)$$

donde

$$R = N_A k = 8.3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}. \quad (8)$$

La ecuación 7 se llama ley de los gases ideales o ecuación de estado del gas ideal. Una ecuación de estado de un sistema da una relación matemática fundamental entre las cantidades termodinámicas macroscópicas. Los experimentos revelan que, a densidades suficientemente bajas, todos los gases reales tienden al comportamiento del gas ideal descrita en la ecuación 7. Éste es el mismo límite que discutimos en conexión con la escala de temperatura del gas ideal en la sección 22-4. La constante R tiene el mismo valor para todos los gases y se le llama constante universal de los gases.

Problema muestra 1 Un cilindro aislado equipado con un émbolo (Fig. 1) contiene oxígeno a una temperatura de 20°C y una presión de 15 atm en un volumen de 22 litros. Al descender el émbolo, disminuye el volumen del gas a 16 litros, y simultáneamente la temperatura se eleva a 25°C . Suponiendo que el oxígeno se comporte como un gas ideal bajo estas condiciones, ¿cuál es la presión final del gas?

Solución Partimos de la ecuación 7, puesto que la cantidad de gas permanece sin cambio, y tenemos que

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f},$$

o bien

$$p_f = p_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right) \left(\frac{V_i}{V_f}\right).$$

Puesto que esto está en la forma de una razón, no necesitamos convertir a p y a V en unidades del SI, pero debemos

expresar a T en unidades de temperatura absoluta (Kelvin). Entonces,

$$p_f = (15 \text{ atm}) \left(\frac{273 + 25 \text{ K}}{273 + 20 \text{ K}} \right) \left(\frac{22 \text{ L}}{16 \text{ L}} \right) = 21 \text{ atm.}$$

23-2 EL GAS IDEAL: UN MODELO

Cuando los físicos desean entender un sistema complejo, a menudo inventan un *modelo*. Un modelo es una versión simplificada del sistema que permite hacer cálculos pero sin perder su realidad física. Un modelo puede empezar con un grupo de hipótesis que simplifican y permiten que el sistema sea analizado usando un conjunto de leyes existente, por ejemplo, las de la mecánica de Newton. El análisis puede conducir entonces a una ecuación o conjunto de ecuaciones que describen al sistema físico original. Puesto que el modelo es una simplificación de la naturaleza, el resultado final no es, por lo general, una descripción verdadera o completa de la naturaleza, pero si hemos sido lo suficientemente cautos en la formulación del modelo, el resultado final puede ser una aproximación muy buena del comportamiento del sistema. Lo que es más importante, el resultado final puede proporcionarnos un camino para estudiar al sistema en el laboratorio y obtener una visión aún más penetrante. Previamente en este texto, hemos usado un modelo (sin llamarlo así) para describir el movimiento de un objeto complejo como si fuera una partícula puntual sometida a ciertas circunstancias. A veces hemos modelado también la fuerza entre los átomos de una molécula, o entre los átomos de un sólido, en términos de la fuerza de un resorte, $F = -kr$, la cual se basa en sí misma en un tipo de modelo que simplifica (en ciertas condiciones elásticas) los complicados procesos internos en un sólido sujeto a un esfuerzo.

Un gas confinado en un recipiente es un ejemplo de un sistema complejo difícil de analizar usando las leyes de Newton. Las moléculas pueden chocar inelásticamente, y la energía de la colisión puede ser absorbida por las moléculas como energía interna en una variedad de modos. Seguir la pista de estos procesos para todas las moléculas sería un proyecto de una complejidad imposible de vencer. Simplificamos este problema inventando un modelo que describa las propiedades microscópicas del gas real. Este modelo, al cual llamamos *modelo del gas ideal*, resulta ser enteramente consistente con el concepto de gas ideal que hemos desarrollado experimentalmente en la sección 23-1. En esa sección vimos que, especialmente a baja densidad, las propiedades macroscópicas de los gases reales siguen de manera aproximada un resultado general, la ley del gas ideal de la ecuación 7.

Desde el punto de vista microscópico nuestro modelo de gas ideal incluye las hipótesis siguientes. Basados en

ellas, empleamos las leyes de Newton para analizar la mecánica del gas ideal; este procedimiento constituye la base de la *teoría cinética*. Más adelante relacionaremos esta descripción microscópica con la macroscópica.

1. *Un gas consta de ciertas partículas, llamadas moléculas.* Dependiendo del gas, cada molécula puede consistir en un átomo o en un grupo de átomos. Si el gas es un elemento o un compuesto y está en estado estable, consideramos que todas sus moléculas son idénticas.

2. *Las moléculas tienen movimientos al azar y obedecen a las leyes del movimiento de Newton.* Las moléculas se mueven en todas direcciones y con una gama de velocidades. Al describir el movimiento suponemos que la mecánica de Newton es válida al nivel microscópico.

3. *El número total de moléculas es grande.* La velocidad (en magnitud y dirección) de cualquier molécula puede cambiar en forma repentina por medio de una colisión con la pared o con otra molécula. Cualquier molécula en particular sigue una trayectoria en zigzag debido a estas colisiones. Sin embargo, ya que existen tantas moléculas suponemos que el gran número de colisiones resultantes mantiene la distribución del conjunto de las velocidades moleculares y el carácter fortuito o aleatorio del movimiento.

4. *El volumen de las moléculas es una fracción despreciablemente pequeña del volumen ocupado por el gas.* Si bien existen muchas moléculas, éstas son extremadamente pequeñas. Sabemos que el volumen ocupado por un gas puede cambiarse a través de una gama amplia de valores con poca dificultad, y que cuando un gas se condensa el volumen ocupado por el líquido puede ser miles de veces más pequeño que el del gas. De aquí que nuestra hipótesis sea plausible. Más adelante investigaremos el tamaño real de las moléculas y veremos si necesitamos modificar esta hipótesis.

5. *Ninguna fuerza apreciable actúa sobre las moléculas excepto durante una colisión.* Es decir, suponemos que el alcance de las fuerzas moleculares es comparable al tamaño molecular y mucho más pequeña que la distancia típica entre moléculas. En la medida en que esto sea así, una molécula se mueve con velocidad constante entre colisiones. Por lo tanto, el movimiento de una molécula en particular es una trayectoria en zigzag que consiste, en su mayor parte, en segmentos con velocidad constante cambiada por fuerzas impulsivas.

6. *Las colisiones son elásticas y de una duración despreciable.* Las colisiones de una molécula con otra o con las paredes del recipiente conservan el ímpetu y (suponemos) la energía cinética. Las moléculas no son partículas puntuales verdaderas y poseen una estructura interna; así, cierta energía cinética puede convertirse en energía interna durante la colisión. Suponemos que la molécula no

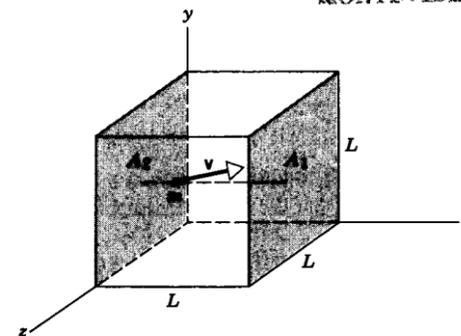


Figura 5 Caja cúbica de lado L que contiene un gas ideal. Se muestra una molécula del gas moviéndose con velocidad v hacia el lado A_1 .

retiene esta energía interna, la cual está entonces nuevamente disponible como energía cinética después de un tiempo tan breve (el tiempo entre colisiones) que podemos despreciar este cambio por entero.

23-3 CÁLCULO CINÉTICO DE LA PRESIÓN

Calculemos ahora la presión de un gas ideal a partir de la teoría cinética. Por simplificación, consideremos un gas en un recipiente cúbico de lado L cuyas paredes sean perfectamente elásticas. Llamemos a las caras normales al eje x (Fig. 5) A_1 y A_2 , cada una de área L^2 . Consideremos a una molécula de masa m con velocidad v , la cual resolvemos en sus componentes v_x , v_y , y v_z . Cuando esta partícula choca con A_1 , rebota con su componente x de la velocidad invertida; es decir, $v_x \rightarrow -v_x$. No existe un efecto sobre v_y o sobre v_z , de modo que el cambio en el ímpetu de la partícula tiene únicamente una componente x , dada por

$$\begin{aligned} \text{ímpetu final} - \text{ímpetu inicial} &= \\ &= -mv_x - (mv_x) = -2mv_x. \end{aligned} \quad (9)$$

Ya que el ímpetu total se conserva en la colisión, el ímpetu impartido a A_1 es $+2mv_x$.

Supongamos que esta partícula llegue a A_2 sin golpear a ninguna otra partícula en su camino. El tiempo requerido para cruzar el cubo es L/v_x . (Si la molécula golpea una de las otras caras de la caja en su camino hacia A_2 , la componente x de su velocidad no cambia, como tampoco el tiempo de tránsito). En A_2 nuevamente tiene su componente x de la velocidad invertida y regresa a A_1 . Suponiendo que no existan colisiones con otras moléculas, el viaje redondo toma un tiempo $2L/v_x$, que es el tiempo entre las colisiones con A_1 . La fuerza impulsiva promedio ejercida

por esta molécula sobre A_1 es el ímpetu transferido dividido entre el intervalo de tiempo entre transferencias, o sea

$$F_x = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad (10)$$

Para obtener la fuerza *total* sobre A_1 , es decir, la razón a la cual se imparte ímpetu a A_1 por *todas* las moléculas del gas, debemos sumar la cantidad mv_x^2/L para todas las partículas. Entonces, para hallar la presión dividimos esta fuerza entre el área de A_1 , es decir L^2 . La presión es, por lo tanto,

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{L^2} \frac{mv_{x1}^2 + mv_{x2}^2 + \dots}{L} \\ &= \frac{m}{L^3} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots), \end{aligned} \quad (11)$$

donde v_{x1} es la componente x de la velocidad de la partícula 1, v_{x2} es la de la partícula 2, y así sucesivamente. Si N es el número total de partículas en el recipiente, entonces Nm es la masa total y Nm/L^3 es la densidad ρ . Entonces, $m/L^3 = \rho/N$, y

$$p = \rho \left(\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots}{N} \right). \quad (12)$$

La cantidad dentro del paréntesis en la ecuación 12 es el valor promedio de v_x^2 para todas las partículas en el recipiente, el cual representamos por $\overline{v_x^2}$. Entonces

$$p = \rho \overline{v_x^2}. \quad (13)$$

Para cualquier partícula, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Puesto que tenemos muchas partículas y porque se están moviendo enteramente al azar, los valores promedio de v_x^2 , v_y^2 , y v_z^2 son iguales, y el valor de cada una es exactamente un tercio del valor promedio de v^2 . No existe una preferencia entre las moléculas para moverse a lo largo de alguno de los tres ejes. Por esto $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, de modo que la ecuación 13 resulta

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2}. \quad (14)$$

Si bien hemos derivado este resultado despreciando las colisiones entre las partículas, el resultado es verdadero incluso si consideramos las colisiones. Debido al intercambio de velocidades en una colisión elástica entre partículas idénticas, siempre habrá una molécula que choque con A_2 con un ímpetu mv_x correspondiente a la molécula que salió de A_1 con este mismo ímpetu. La ecuación 14 se cumple aun cuando la caja contenga una mezcla de moléculas de masas diferentes, porque el ímpetu se conserva en las colisiones, y la pared debe recibir el mismo impulso sin importar qué moléculas lo golpeen. También, el tiempo que dura la colisión es despreciable comparado con el tiempo invertido entre colisiones. De aquí que despreciar las colisiones es meramente un recurso conveniente para

el cálculo. De manera similar, podríamos haber escogido un recipiente de cualquier forma: el cubo meramente simplifica el cálculo. Si bien hemos calculado la presión ejercida únicamente sobre el lado A_1 , se deduce de la ley de Pascal que la presión es la misma sobre todas las caras y en cualquier parte del interior. (Esto es así únicamente si la densidad del gas es uniforme. En una muestra grande de gas, los efectos gravitatorios pudieran ser significativos, y deberíamos tener en cuenta la variación de la densidad. Véase la sección 17-3 y el problema 6 de este capítulo.)

La raíz cuadrada de \bar{v}^2 se llama *velocidad media cuadrática* de las moléculas (rms, de *root-mean-square*) y es una clase de velocidad molecular promedio. (Estudiaremos este promedio con más detalle en la sección 24-3.) Usando la ecuación 14, podemos calcular la velocidad media cuadrática partiendo de los valores medidos de la presión y de la densidad del gas. Entonces

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad (15)$$

En la ecuación 14 relacionamos una cantidad macroscópica (la presión p) con un valor promedio de una cantidad microscópica (esto es, con \bar{v}^2 o con v_{rms}^2). Sin embargo, los promedios pueden ser considerados durante tiempos cortos o durante tiempos largos, en regiones pequeñas del espacio o en regiones grandes del espacio. El promedio calculado en una región pequeña durante un tiempo corto debería depender del tiempo o región elegidos, de modo que los valores obtenidos de esta manera deben de fluctuar. Esto podría suceder en un gas de densidad muy baja, por ejemplo. Sin embargo, podemos despreciar las fluctuaciones cuando el número de partículas en el sistema es suficientemente grande.

Problema muestra 2 Calcule la velocidad media cuadrática de las moléculas de hidrógeno a 0.00°C y 1.00 atm de presión, suponiendo que el hidrógeno sea un gas ideal. En estas condiciones el hidrógeno tiene una densidad ρ de $8.99 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$.

Solución Puesto que $p = 1.00 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})}{8.99 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3}} = 1840 \text{ m/s}.$$

Esto es del orden de una milla por segundo, o sea 3600 mi/h.

La tabla 1 da los resultados de cálculos similares para algunos gases a la temperatura ambiente. Estas velocidades moleculares son aproximadamente del mismo orden que la velocidad del sonido a la misma temperatura. Por ejemplo, en aire a 0°C, $v_{rms} = 485 \text{ m/s}$ y la velocidad del sonido es 331 m/s; en el hidrógeno $v_{rms} = 1838 \text{ m/s}$ y el sonido viaja a 1286 m/s. Estos resultados son de espe-

TABLA 1 ALGUNAS VELOCIDADES MOLECULARES A LA TEMPERATURA AMBIENTE (300 K)

Gas	Masa molar M' (g/mol)	v_{rms} (m/s)	Energía cinética de traslación por mol (J/mol)
Hidrógeno	2.0	1920	3720
Helio	4.0	1370	3750
Vapor de agua	18.0	645	3740
Nitrógeno	28.0	517	3740
Oxígeno	32.0	483	3730
Bióxido de carbono	44.0	412	3730
Bióxido de azufre	64.1	342	3750

* La masa molar, a veces conocida también como el peso molecular, se da aquí en g/mol por conveniencia; su unidad SI es kg/mol.

rarse en términos de nuestro modelo de un gas; véase el problema 38. La energía de la onda sonora es transportada como energía cinética de una molécula a la siguiente con la cual choca. Por lo tanto, deberíamos de esperar que las ondas sonoras se propaguen con una velocidad que es aproximadamente la misma que la velocidad característica del movimiento molecular, que es, de hecho, lo que observamos. Las moléculas en sí mismas, a pesar de sus velocidades elevadas, no se mueven muy lejos durante un periodo de la vibración del sonido; están confinadas en un espacio más bien pequeño por los efectos del gran número de colisiones. Esto explica por qué existe una demora entre la apertura de una botella de amoníaco en un extremo de un salón y su olor en el otro extremo. Si bien las velocidades moleculares son elevadas, el gran número de colisiones limita el avance de las moléculas de amoníaco. Se difunden por el aire a velocidades que son muchos menores que las velocidades moleculares.

Problema muestra 3 Suponiendo que la velocidad del sonido en un gas sea la misma que la velocidad media cuadrática de las moléculas, muestre cómo dependería de la temperatura la velocidad del sonido en un gas ideal.

Solución La densidad de un gas es

$$\rho = \frac{nM}{V},$$

donde M es la masa molar (la masa de 1 mol) y n es el número de moles. Al combinar esto con la ley del gas ideal $pV = nRT$ nos da

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}.$$

Obtenemos de la ecuación 15

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (16)$$

de modo que la velocidad del sonido v_1 a una temperatura T_1 se relaciona con la velocidad del sonido v_2 en el mismo gas a una temperatura T_2 por

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Por ejemplo, si la velocidad del sonido a 273 K es de 331 m/s en el aire, su velocidad en el aire a 300 K es

$$(331 \text{ m/s}) \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 347 \text{ m/s}.$$

Obsérvese que aquí se emplea la temperatura absoluta (Kelvin). ¿Por qué?

Nuestra hipótesis inicial, de que la velocidad del sonido en un gas es la misma que la velocidad media cuadrática de las moléculas, es sólo crudamente correcta. En realidad, la velocidad del sonido es proporcional a v_{rms} . ¿Cambia esto las conclusiones de este problema muestra con respecto a la dependencia de la velocidad del sonido con la temperatura? Véase el problema muestra 6 para una derivación de la velocidad del sonido en un gas.

23-4 INTERPRETACIÓN CINÉTICA DE LA TEMPERATURA

Si multiplicamos cada lado de la ecuación 14 por el volumen V , obtenemos

$$pV = \frac{1}{3} \rho V \bar{v}^2,$$

donde ρV es la masa total del gas, siendo ρ la densidad. Podemos también escribir la masa del gas como nM , donde n es el número de moles y M es la masa molar. Al hacer esta sustitución tenemos que

$$pV = \frac{1}{3} nM \bar{v}^2. \quad (17)$$

La energía cinética de traslación total del gas es

$$\frac{1}{2} m(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{2} m(N\bar{v}^2),$$

donde N es el número total de moléculas. La masa total del gas puede escribirse como $mN = nM$. El lado derecho de la ecuación 17 es, por lo tanto, dos tercios de la energía cinética total de traslación. Podemos escribir la ecuación 17 como:

$$pV = \frac{2}{3} (nM \bar{v}^2).$$

Combinando ésta con la ecuación de estado de un gas ideal ($pV = nRT$), obtenemos

$$\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT. \quad (18)$$

Esto es, la *energía cinética de traslación promedio por mol de un gas ideal es proporcional a la temperatura*. Este resultado relaciona la teoría cinética con la ecuación de estado de un gas ideal. De manera equivalente, podemos considerar a la ecuación 18 como una conexión entre una propiedad macroscópica, la temperatura, y una propiedad microscópica, la energía cinética de una molécula.

De cualquier modo, ganamos cierta visión sobre el significado de la temperatura en los gases.

La temperatura de un gas se relaciona con la energía cinética de traslación promedio medida con respecto al centro de masa del gas. La energía cinética asociada con el movimiento del centro de masa del gas no tiene relación con la temperatura del gas. En la sección 23-2 supusimos el movimiento al azar como parte de nuestra definición estadística de un gas ideal y en la sección 23-3 calculamos a \bar{v}^2 sobre esta base. Para una distribución de las velocidades moleculares que tengan direcciones al azar, el centro de masa estaría en reposo. Entonces, para calcular \bar{v}^2 , debemos usar un marco de referencia en el que el centro de masa del gas esté en reposo. En todos los demás marcos las moléculas tienen cada una velocidades más grandes en una cantidad u (la velocidad del centro de masa en ese marco) que en el marco del centro de masa; de aquí que los movimientos ya no serán al azar, y obtendremos valores diferentes para \bar{v}^2 . La temperatura de un gas en un recipiente no aumenta cuando ponemos al recipiente en un auto en movimiento!

Dividamos ahora cada lado de la ecuación 18 por la constante de Avogadro N_A , que es el número de moléculas por mol de un gas. Entonces $M/N_A = m$, la masa de una sola molécula, y tenemos

$$\frac{1}{2} (M/N_A) \bar{v}^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} (R/N_A) T. \quad (19)$$

Ahora, $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ es la energía cinética de traslación promedio por molécula. La razón R/N_A es, según la ecuación 8, la constante k de Boltzmann, que juega el papel de la constante de gas por molécula. Tenemos entonces

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T. \quad (20)$$

La ecuación 20 es el análogo molecular de la ecuación 18, que trata de las cantidades molares. Aquí vemos que la energía cinética de traslación promedio de una molécula está determinada por la temperatura.

En la última columna de la tabla 1 listamos valores calculados de $\frac{1}{2} M v_{rms}$. Como la ecuación 18 predice para un gas ideal, esta cantidad (la energía cinética de traslación por mol) tiene casi el mismo valor para los gases reales a una temperatura dada (300 K en este caso). Partiendo de la ecuación 20 concluimos que a una temperatura T determinada la razón de las velocidades medias cuadráticas de las moléculas de dos gases diferentes es igual a la cuadrada de la razón inversa de sus masas. Es decir, a partir de

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_1 \bar{v}_1^2}{2} = \frac{2}{3k} \frac{m_2 \bar{v}_2^2}{2}$$

obtenemos

$$\sqrt{\frac{\bar{v}_1^2}{\bar{v}_2^2}} = \frac{v_{1,rms}}{v_{2,rms}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (21)$$

Podemos aplicar la ecuación 21 a la difusión de dos gases diferentes en un recipiente con paredes porosas

situado en un espacio al vacío. El gas más ligero, cuyas moléculas se mueven más rápidamente en promedio, escapará más rápidamente que el más pesado. La razón del número de moléculas de los dos gases que pasan a través de las paredes porosas en un intervalo de tiempo corto, la cual se llama el *factor de separación* α , es igual a la razón de sus velocidades medias cuadráticas, y por lo tanto, de acuerdo con la ecuación 21, a la raíz cuadrada de la relación inversa de sus masas moleculares o, equivalentemente, de sus masas molares:

$$\alpha = \sqrt{m_2/m_1} = \sqrt{M_2/M_1}. \quad (22)$$

El proceso de difusión a través de paredes porosas es un método empleado para separar los átomos de un elemento por masa en sus diferentes isótopos.

Problema muestra 4 El uranio natural consiste primordialmente en dos isótopos, ^{235}U (0.7% de abundancia) y ^{238}U (99.3% de abundancia). Únicamente el ^{235}U es fácilmente fisionable. En una muestra del gas UF_6 (hexafluoruro de uranio), se desea aumentar la abundancia del ^{235}U de 0.7% a 3% forzando al gas n veces a través de una barrera porosa. Halle n .

Solución La masa molar M del $^{235}\text{UF}_6$ es de 0.349 kg/mol y la del $^{238}\text{UF}_6$ es de 0.352 kg/mol. Entonces, después de pasar a través de una barrera porosa, el gas se habrá enriquecido en ^{235}U según el factor de separación α , dado por la ecuación 22:

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{0.352 \text{ kg/mol}}{0.349 \text{ kg/mol}}} = 1.0043.$$

Cada paso sucesivo a través de una pared porosa aumenta la fracción relativa del ^{235}U según un factor de α . Después de tales pasos n , la concentración relativa del ^{235}U habrá aumentado según α^n . Para aumentar la concentración del ^{235}U desde 0.7%, característica del uranio natural, hasta 3%, un enriquecimiento usado comúnmente en los reactores de potencia, el número n de barreras porosas que deben ser atravesadas se determina a partir de

$$\alpha^n \left(\frac{0.007}{0.993} \right) = \left(\frac{0.03}{0.97} \right).$$

Resolviendo, obtenemos $n = 350$. En la práctica, esto se lleva a cabo por medio de etapas sucesivas, en las que una porción del gas que pasa más fácilmente a través de una barrera (y por lo tanto es enriquecido ligeramente en ^{235}U) avanza a la siguiente etapa, donde el resto (ahora ligeramente empobrecido de ^{235}U) es regresado para alimentar la etapa más baja anterior. Para obtener ^{235}U casi puro, tal como se requiere para las armas nucleares, se requeriría varios miles de etapas.

23-5 TRABAJO EFECTUADO SOBRE UN GAS IDEAL

Si elevamos la temperatura del gas en el cilindro de la figura 1, el gas se dilata y eleva el peso contra la gravedad;

el gas efectúa un trabajo (positivo) sobre el peso. La fuerza hacia arriba ejercida por el gas debido a su presión p está dada por pA , donde A es el área del émbolo. Según la tercera ley de Newton, la fuerza ejercida por el émbolo sobre el gas es igual y opuesta a la fuerza ejercida por el gas sobre el émbolo. Usando la ecuación 7 del capítulo 7, podemos por lo tanto escribir el trabajo W efectuado sobre el gas como:

$$W = \int F dx = \int (-pA) dx. \quad (23)$$

Aquí dx representa el desplazamiento del émbolo, y el signo menos entra porque la fuerza ejercida por el émbolo sobre el gas está en una dirección opuesta al desplazamiento del émbolo. Si *reducimos* la temperatura del gas, éste se contrae en lugar de dilatarse; el trabajo efectuado sobre el gas en este caso es positivo. Suponemos que el proceso descrito por la ecuación 23 se lleva a cabo lentamente, de modo que pueda considerarse que el gas está en equilibrio en todas las etapas intermedias. De otro modo, la presión no estaría claramente definida durante el proceso, y la integral de la ecuación 23 no podría ser evaluada fácilmente.

Podemos escribir la ecuación 23 en una forma más general que viene a ser muy útil. Si el émbolo se mueve una distancia dx , entonces el volumen del gas cambia en una cantidad $dV = A dx$. Entonces el trabajo efectuado sobre el gas puede escribirse:

$$W = - \int p dV. \quad (24)$$

La integración se lleva a cabo entre el volumen inicial V_i y el volumen final V_f .

La ecuación 24 es el resultado más general del trabajo efectuado sobre un gas. No hace referencia al agente externo que efectúa el trabajo; simplemente establece que el trabajo efectuado sobre el gas puede ser calculado a partir de la presión y el volumen del gas. Obsérvese que el signo algebraico del trabajo está contenido implícitamente en la ecuación 24: si el gas se dilata, dV es positivo y W es negativo, siendo p una cantidad escalar que asume valores positivos únicamente. A la inversa, si el gas se contrae, dV es negativo y el trabajo efectuado sobre el gas es positivo.

La ecuación 24 es análoga al resultado general para el trabajo efectuado sobre un sistema por una fuerza variable F . Recordará usted de la figura 7 del capítulo 7 que si trazamos a F contra x , el trabajo efectuado por F es precisamente el área bajo la curva entre x_i y x_f . La figura 6 muestra la situación similar para el trabajo efectuado sobre el gas. Una gráfica en la forma de la figura 6 se llama *diagrama pV* , estando p trazada sobre el eje vertical (como F) y V trazada sobre el eje horizontal (como x). La *magnitud del trabajo efectuado sobre el gas es igual al área bajo la curva de presión en un diagrama pV* . El signo

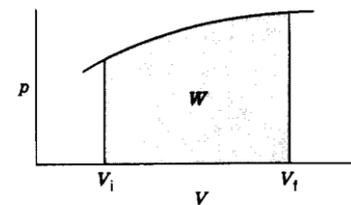


Figura 6 La magnitud del trabajo W efectuado sobre un gas por una presión que varía arbitrariamente es igual al área bajo la curva de presión en un diagrama pV entre el volumen inicial V_i y el volumen final V_f .

de W se determina de acuerdo a si $V_f > V_i$ (en cuyo caso W es negativo, como en la Fig. 6), o si $V_f < V_i$ (en cuyo caso W es positivo). Una vez más, el trabajo efectuado sobre el gas es negativo si el proceso aumenta el volumen del gas y positivo si el proceso reduce el volumen del gas.

La fuerza de la presión es claramente no conservativa, como lo ilustra la figura 7. Supongamos que deseamos llevar a nuestro gas ideal de las condiciones iniciales V_i y p_i (punto A) a las condiciones finales V_f y p_f (punto D). Existen muchas trayectorias diferentes que podemos seguir entre A y D, de las cuales se muestran dos en la figura 7. A lo largo de la trayectoria 1 (ABD), primero aumentamos la presión desde p_i hasta p_f a volumen constante. (Lo llevaríamos a cabo girando la perilla de control del depósito térmico, aumentando la temperatura del gas, mientras que añadimos simultáneamente la cantidad precisa de peso adicional sobre el émbolo para evitar que se mueva.) Luego seguimos la trayectoria BD aumentando la temperatura, pero sin añadir ningún peso adicional sobre el émbolo, de modo que la presión permanezca constante en el valor p_f mientras que el volumen aumenta desde V_i hasta V_f . El trabajo efectuado durante todo este procedimiento es el área del rectángulo BDFE (el área bajo la línea BD).

Podemos hallar W_1 , el trabajo efectuado sobre el gas a lo largo de la trayectoria 1, al considerar el trabajo efectuado a lo largo de los dos segmentos AB y BD:

$$W_1 = W_{AB} + W_{BD}.$$

Debido a que el volumen es constante a lo largo de AB, se deduce de la ecuación 24 que $W_{AB} = 0$. A lo largo de BD, la presión es constante (en el valor p_f) y sale de la integral. El resultado es

$$\begin{aligned} W_1 &= W_{AB} + W_{BD} \\ &= 0 - \int p dV = -p_f \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_f(V_f - V_i). \end{aligned}$$

Para seguir la trayectoria 2 (ACD), primero aumentamos la temperatura mientras mantenemos a la presión constante en p_i (es decir, sin añadir ningún peso adicional al émbolo), de modo que el volumen crece desde V_i hasta V_f . Luego aumentamos la presión desde p_i hasta p_f al

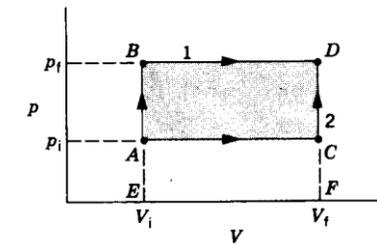


Figura 7 Se lleva un gas de la presión y volumen en el punto D a la presión y volumen en el punto A a lo largo de dos trayectorias diferentes, ABD y ACD. A lo largo de la trayectoria 1 (ABD) el trabajo es igual al área del rectángulo BDFE, mientras que a lo largo de la trayectoria 2 (ACD) el trabajo es igual al área del rectángulo ACFE.

volumen constante V_f aumentando la temperatura y añadiendo peso al émbolo para evitar que se mueva. El trabajo efectuado en este caso es el área bajo la línea AC, o sea el rectángulo ACFE. Podemos calcular esto como:

$$\begin{aligned} W_2 &= W_{AC} + W_{CD} \\ &= - \int p dV + 0 = -p_i \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_i(V_f - V_i). \end{aligned}$$

Claramente $W_1 \neq W_2$, y el trabajo depende de la trayectoria.

Podemos llevar a cabo diversas operaciones sobre el gas y evaluar el trabajo efectuado en cada caso.

Trabajo efectuado a volumen constante

El trabajo es cero en cualquier proceso en que el volumen permanezca constante (como en los segmentos AB y CD de la figura 7);

$$W = 0 \quad (V \text{ constante}). \quad (25)$$

Deducimos directamente de la ecuación 24 que $W = 0$ si V es constante. Obsérvese que no es suficiente que el proceso comience y termine con el mismo volumen; el volumen debe ser constante durante todo el proceso para que el trabajo sea cero. Por ejemplo, consideremos el proceso ACDB en la figura 7. El volumen comienza y termina en V_i , pero el trabajo ciertamente no es cero. El trabajo es cero únicamente en trayectorias verticales tales como la AB, que representa un proceso a volumen constante.

Trabajo efectuado a presión constante

Aquí podemos aplicar fácilmente la ecuación 24, porque la constante p sale de la integral:

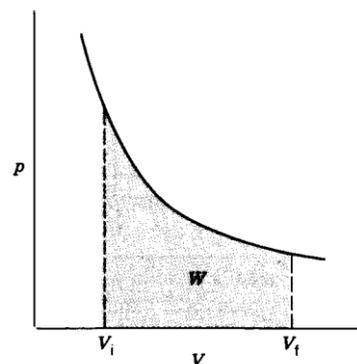


Figura 8 Se representa un proceso efectuado a temperatura constante (proceso isotérmico) por medio de una hipérbola en un diagrama pV . El trabajo efectuado al cambiar el volumen es igual al área bajo la curva entre V_i y V_f .

$$W = -p \int_{V_i}^{V_f} dV = -p(V_f - V_i) \quad (p \text{ constante}). \quad (26)$$

Los segmentos AC y BD de la figura 7 son ejemplos. Obsérvese que el trabajo efectuado sobre el gas es negativo para ambos segmentos, porque el volumen aumenta en ambos procesos.

Trabajo efectuado a temperatura constante

Si el gas se dilata o se contrae a temperatura constante, la relación entre p y V , dada por la ley del gas ideal, es

$$pV = \text{constante}.$$

En un diagrama pV , la gráfica de la ecuación $pV = \text{constante}$ es exactamente igual a la gráfica de la ecuación $xy = \text{constante}$ en un sistema de coordenadas xy : es una hipérbola, como se muestra en la figura 8.

Un proceso efectuado a temperatura constante se llama *proceso isotérmico*, y la curva hiperbólica correspondiente del diagrama pV se llama *isoterma*. Para hallar el trabajo efectuado sobre un gas durante un proceso isotérmico, usamos la ecuación 24, pero debemos hallar una manera de llevar a cabo la integral cuando p varía. Para hacerlo usamos la ecuación de estado del gas ideal para escribir $p = nRT/V$, y entonces

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V},$$

donde la última etapa puede hacerse porque estamos considerando que T es una constante. Efectuando la integración, hallamos

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (T \text{ constante}). \quad (27)$$

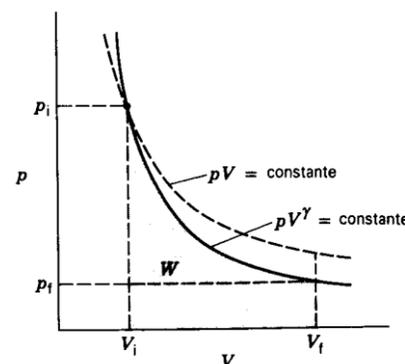


Figura 9 Se representa un proceso adiabático en un diagrama pV por medio de la curva tipo hipérbola $pV^\gamma = \text{constante}$. El trabajo efectuado al cambiar de volumen es igual al área bajo la curva entre V_i y V_f . Ya que $\gamma > 1$, la curva adiabática tiene una pendiente negativa más empinada que la curva isotérmica $pV = \text{constante}$.

Obsérvese que éste es también negativo si $V_f > V_i$ ($\ln x$ es positivo para $x > 1$) y positivo si $V_f < V_i$.

Trabajo efectuado en aislamiento térmico

Alejemos al cilindro de la figura 1 del depósito térmico y pongámoslo sobre una placa de material aislante. El gas estará entonces en completo aislamiento térmico con respecto a su entorno; si efectuamos un trabajo sobre él, su temperatura cambiará, en contraste con su comportamiento cuando estaba en contacto con el depósito térmico. Un proceso llevado a cabo en aislamiento térmico se llama *proceso adiabático*.

Si permitimos que el gas se dilate sin que haya otras restricciones, la trayectoria que seguirá está representada por la curva tipo hipérbola

$$pV^\gamma = \text{constante}, \quad (28)$$

como se muestra en la figura 9. El parámetro γ , llamado la *razón de calores específicos*, debe determinarse empíricamente para un gas dado. Sus valores están típicamente en el intervalo de 1.1 a 1.8. (En la sección 25-4 estudiaremos los calores específicos de los gases, y en la sección 25-6 derivaremos la ecuación 28.) Debido a que γ es más grande que 1, la curva $pV^\gamma = \text{constante}$ está más empinada que la curva $pV = \text{constante}$, por lo que el trabajo efectuado en este proceso será de magnitud un poco más pequeña que el trabajo efectuado al dilatarse desde V_i hasta V_f a T constante, como puede verse en la figura 9.

La constante de la ecuación 28 se determina a partir de la presión y el volumen en un punto determinado de la curva. Escojamos el punto inicial p_i, V_i en la figura 9, y entonces

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$$

o bien

$$p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}. \quad (29)$$

Ahora podemos hallar el trabajo adiabático:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV = -p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_i V_i^\gamma}{\gamma - 1} (V_i^{1-\gamma} - V_f^{1-\gamma}).$$

Introduciendo, en primer lugar, un factor de $V_i^{\gamma-1}$ y segundo usando $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$, podemos escribir el trabajo adiabático como:

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i) \quad (\text{adiabático}). \quad (30)$$

Si el gas se expande, entonces $V_f/V_i < 1$, y puesto que un número menor de 1 elevado a cualquier potencia positiva permanece menor que 1, el trabajo es otra vez negativo.

Problema muestra 5 Una muestra de gas que consta de 0.11 mol se comprime de un volumen de 4.0 m³ a 1.0 m³ mientras su presión aumenta de 10 a 40 Pa. Compare el trabajo efectuado a lo largo de las tres trayectorias diferentes que se muestran en la figura 10.

Solución La trayectoria 1 consta de dos procesos, uno a presión constante seguido por otro a volumen constante. El trabajo efectuado a presión constante se halla de la ecuación 26,

$$W = -p(V_f - V_i) = -(10 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3 - 4.0 \text{ m}^3) = 30 \text{ J}.$$

El trabajo efectuado a volumen constante es cero (véase la Ec. 25), así que el trabajo total para la trayectoria 1 es

$$W_1 = 30 \text{ J} + 0 = 30 \text{ J}.$$

La trayectoria 2 representa un proceso isotérmico, a lo largo del cual $T = \text{constante}$. Entonces $p_i V_i = p_f V_f = nRT$. El trabajo efectuado durante el proceso isotérmico puede ser hallado usando la ecuación 27, substituyendo a nRT por $p_i V_i$, lo cual da

$$W_2 = -p_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} = -(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3) \ln \frac{1.0 \text{ m}^3}{4.0 \text{ m}^3} = 55 \text{ J}.$$

La trayectoria 3 consta de un proceso a volumen constante, para el cual el trabajo es nuevamente cero, seguido por un proceso a presión constante, y así el trabajo total para la trayectoria 3 es

$$W_3 = 0 - p_f(V_f - V_i) = -(40 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3 - 4.0 \text{ m}^3) = 120 \text{ J}.$$

Obsérvese que el trabajo es positivo en los tres procesos, y que las magnitudes aumentan de acuerdo con el área bajo cada trayectoria en el diagrama pV .

Problema muestra 6 (a) Halle el módulo volumétrico B para un proceso adiabático para un gas ideal. (b) Tome el módulo

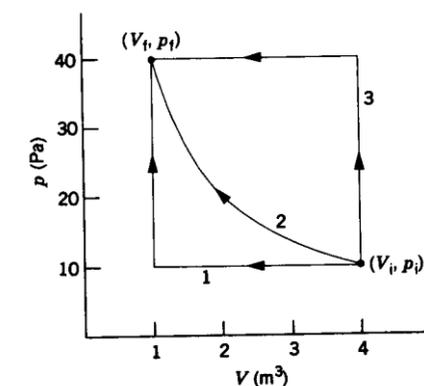


Figura 10 Problema muestra 5. Se lleva a un gas desde el punto inicial i hasta el punto final f a lo largo de tres trayectorias diferentes. La trayectoria 2 es una isoterma.

volumétrico adiabático para hallar la velocidad del sonido en el gas en función de la temperatura. Halle el valor para el aire a temperatura ambiente (20°C).

Solución (a) En el límite diferencial, el módulo volumétrico (véase la Ec. 5 del capítulo 17) puede escribirse como:

$$B = -V \frac{dp}{dV}.$$

En un proceso adiabático, la ecuación 28 ($pV^\gamma = \text{constante}$) da, considerando la derivada con respecto a V ,

$$\frac{d(pV^\gamma)}{dV} = \left(\frac{dp}{dV} \right) V^\gamma + p(\gamma V^{\gamma-1}) = 0,$$

o bien

$$V \frac{dp}{dV} = -\gamma p.$$

Entonces

$$B = \gamma p$$

en un proceso adiabático para un gas ideal.

(b) En la sección 20-1, determinamos que la velocidad del sonido en un gas puede ser escrita

$$v = \sqrt{B/\rho},$$

donde B es el módulo volumétrico y ρ es la densidad del gas. Usando el resultado de la parte (a) y la ecuación de estado del gas ideal (Ec. 7), obtenemos

$$v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma(nRT/V)}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma nRT}{\rho V}}.$$

La cantidad ρV es la masa total del gas, la cual también puede escribirse nM , donde n es el número de moles y M es la masa molar. Haciendo esta substitución, obtenemos

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}.$$

Así, la velocidad del sonido en un gas depende de la raíz cuadrada de la temperatura, como lo inferimos en el problema muestra 3.

En el aire, la masa molar promedio es de alrededor de 0.0290 kg/mol, y el parámetro γ es de alrededor de 1.4. Entonces para $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$,

$$v = \sqrt{\frac{(1.4)(8.31\text{ J/mol}\cdot\text{K})(293\text{ K})}{0.0290\text{ kg/mol}}} = 343\text{ m/s.}$$

23-6 LA ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

Nuestro modelo del gas ideal se basa en que las moléculas son consideradas como partículas puntuales. La temperatura, como lo hemos visto, depende de la energía cinética de traslación de las moléculas. Para partículas puntuales, no existe otra forma de considerar la energía interna E_{int} . No existe una energía potencial molecular, como tampoco ninguna energía interna asociada con la rotación o con la vibración de la molécula. En un gas ideal, la energía interna puede ser energía cinética de traslación únicamente. Si tenemos n moles de un gas ideal a la temperatura T , entonces

$$E_{\text{int}} = n(\frac{1}{2}M\bar{v}^2) = \frac{3}{2}nRT \quad (31)$$

usando la ecuación 18. La energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura. No depende, por ejemplo, de la presión o del volumen del gas.

Una manera de cambiar la energía interna de un gas ideal es efectuar un trabajo sobre él (o permitir que el gas efectúe un trabajo sobre su entorno). Supongamos que el gas en el cilindro mostrado en la figura 1 está aislado del depósito térmico. Hagamos que el entorno efectúe un trabajo W sobre el gas. La ley generalizada de la conservación de la energía (véase la Ec. 28 del capítulo 8) da entonces

$$\Delta E_{\text{int}} = W \quad (32)$$

porque el gas puede almacenar energía sólo por la energía interna, y el trabajo es la única contribución al cambio en la energía interna del gas.

Supongamos que el entorno efectúe un trabajo sobre el gas, de modo que W sea positivo en la ecuación 32. Se deduce entonces que ΔE_{int} debe ser positivo, y usando la ecuación 31 podemos escribir

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nR \Delta T, \quad (33)$$

así que el cambio de temperatura es también positivo.

Si el émbolo se mueve hacia arriba, el entorno efectúa un trabajo negativo sobre el gas, y según la ecuación 32 el cambio en la energía interna es negativo. De acuerdo con la ecuación 33 el cambio en la temperatura es también negativo.

Modifiquemos ahora una de las hipótesis básicas de nuestro modelo del gas ideal. En lugar de considerar que

una molécula esté representada como una partícula puntual, considerémosla como dos partículas puntuales separadas por una distancia dada. Este modelo ofrece una descripción mejor de los gases diatómicos, los que tienen dos átomos en cada molécula y que incluyen a gases comunes tales como O_2 , N_2 , o CO (monóxido de carbono). Tal molécula puede adquirir energía cinética girando con respecto a su centro de masa, y por lo tanto es necesario considerar en la energía interna las contribuciones de energía cinética rotatoria así como de energía cinética de traslación.

La energía cinética rotatoria de una molécula diatómica, ilustrada en la figura 11, puede ser escrita

$$K_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2,$$

donde I es la inercia rotatoria de la molécula para rotaciones con respecto a un eje en particular. El sistema de coordenadas $x'y'z'$ está fijo en el centro de masa de la molécula. En las masas puntuales, no existe energía cinética asociada con la rotación con respecto al eje z' , porque $I_{z'} = 0$. La energía cinética total de la molécula es la suma de las partes rotatoria y de traslación:

$$K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2. \quad (34)$$

Debido a que la energía cinética es el único tipo de energía que puede tener la molécula, la ecuación 34 representa también la contribución de una molécula a la energía interna del gas. Para hallar la energía interna total del gas, debemos hallar la suma de expresiones tales como la ecuación 34 para todas las N moléculas. Una manera más sencilla es evaluar la energía promedio por molécula y multiplicarla por el número de moléculas, N .

Supongamos que efectuamos un trabajo W sobre el gas, aumentando su energía interna. ¿Cuánto de este aumento aparecería como energía cinética de traslación y cuánto como energía cinética rotatoria? Esta determinación es muy importante para entender las propiedades macroscópicas del gas, porque únicamente la energía cinética de traslación promedio de un gas contribuye a su temperatura. Esto es, dos gases con la misma energía cinética de traslación promedio tienen la misma temperatura, aun cuando uno de ellos tenga una energía rotatoria más grande y, por lo tanto, una energía interna más grande.

Para determinar las contribuciones relativas de la energía cinética de rotación y de traslación (y posiblemente otras formas también) a la energía interna, es necesario considerar el valor promedio de cada término diferente en la expresión de la energía interna de un gas, tal como los cinco términos de la ecuación 34, la cual se basa en la hipótesis de una molécula diatómica rígida. Para otros gases, podríamos tener que incluir un tercer término rotatorio, y para moléculas no rígidas es necesario incluir términos en la energía correspondientes al movimiento vibratorio (véase la sección 15-10). A partir de la mecánica estadística clásica, la cual estudiaremos en el capítulo

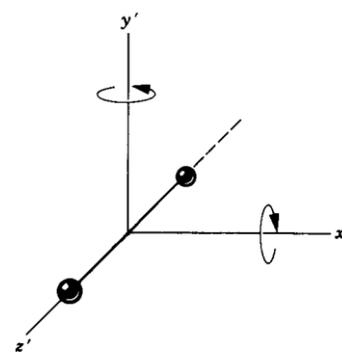


Figura 11 Se muestra una molécula diatómica, que consta de dos átomos considerados como partículas puntuales, con su eje a lo largo del eje z' de un sistema de coordenadas. En esta orientación, la inercia rotatoria para rotaciones con respecto al eje z' es cero, y entonces no existe un término de la energía cinética correspondiente a tales rotaciones. Las inercias rotatorias para rotaciones con respecto a los ejes x' y y' no son cero, y entonces existen términos de energía cinética para tales rotaciones.

24, podemos demostrar que, cuando el número de partículas es grande y se aplica la mecánica newtoniana, cada uno de estos términos independientes tiene la misma energía promedio de $\frac{1}{2}kT$. En otras palabras, la energía disponible depende únicamente de la temperatura y está distribuida en partes iguales en cada una de las maneras independientes en que una molécula puede almacenar energía. Este teorema, deducido por Maxwell, se llama equipartición de la energía.

Cada forma independiente que pueda tomar la energía de un sistema como, por ejemplo, los cinco términos de la ecuación 34, se llama un grado de libertad. Un gas monoatómico tiene únicamente tres grados de libertad por molécula, puesto que únicamente tiene energía cinética de traslación ($E_{\text{int}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$). Un gas diatómico tiene cinco grados de libertad por molécula, si la molécula es rígida.

Usemos el teorema de la equipartición de la energía para escribir una expresión para la energía interna de un gas ideal monoatómico. La energía interna promedio por molécula es $\frac{3}{2}kT$ (3 grados de libertad por $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad), y la energía interna total de las N moléculas es

$$E_{\text{int}} = N(\frac{3}{2}kT) = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (35)$$

donde hemos usado las ecuaciones 6 y 8. La ecuación 35 es idéntica a la ecuación 31.

Para un gas diatómico, con 5 grados de libertad, el resultado es

$$E_{\text{int}} = N(\frac{5}{2}kT) = \frac{5}{2}nRT \quad (\text{gas diatómico}). \quad (36)$$

Un gas poliatómico (más de dos átomos por molécula) tiene generalmente tres ejes de rotación posibles (a no ser

que tres átomos estén en una línea recta, como en el CO_2). La energía cinética interna por molécula podría entonces tener un sexto término, $\frac{1}{2}I_z\omega_z^2$. Para 6 grados de libertad, la energía interna es

$$E_{\text{int}} = N(\frac{6}{2}kT) = 3nRT \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (37)$$

Hasta el momento hemos considerado únicamente las contribuciones de la energía cinética de rotación o de traslación a la energía interna de un gas. Pueden contribuir también otras clases de energía. Por ejemplo, una molécula diatómica que pueda vibrar libremente (imagínese que los dos átomos estén conectados por un resorte) tiene dos contribuciones adicionales a la energía: la energía potencial del resorte y la energía cinética vibratoria de los átomos. Entonces, una molécula diatómica con libertad para trasladarse, girar, y vibrar tendría 7 ($= 3 + 2 + 2$) grados de libertad. Para moléculas poliatómicas, el número de términos vibratorios en la energía puede ser mayor que dos. Los modos vibratorios de la energía interna son usualmente aparentes únicamente a alta temperatura, donde las colisiones más violentas pueden hacer que la molécula vibre.

En la sección 25-4, demostramos que los resultados derivados en esta sección dan una descripción muy buena de la relación entre la energía interna y la temperatura de gases reales. Vemos también que, cuando la temperatura de un gas desciende, los movimientos vibratorio y rotatorio pueden ser "congelados", de modo que a temperaturas suficientemente bajas únicamente están presentes los 3 grados de libertad de traslación. La deficiencia más seria de este modelo de un gas ideal es su incapacidad para explicar los efectos cuánticos inherentes en la estructura atómica y molecular. Los experimentos con colisiones en los gases proporcionaron pronta evidencia de que la energía interna de un átomo está cuantizada. Podemos decir entonces que el germen de la teoría cuántica se encuentra en la teoría cinética de los gases.*

Problema muestra 7 Consideremos una vez más la situación del problema muestra 5, donde el gas comienza en el punto inicial con un volumen $V_1 = 4.0\text{ m}^3$ y una presión $p_1 = 10\text{ Pa}$. Quitemos al cilindro del depósito térmico, y comprimamos al gas adiabáticamente hasta que su volumen sea $V_2 = 1.0\text{ m}^3$. Halle el cambio en la energía interna del gas, suponiendo que sea helio (un gas monoatómico con $\gamma = 1.66$).

Solución Para hallar el cambio en la energía interna, podemos usar la ecuación 33 si conocemos el cambio en la temperatura. Podemos hallar la temperatura inicial usando la ley del gas ideal (puesto que p_1 y V_1 son conocidas), y podemos hallar la temperatura final si conocemos la presión y el volumen en el punto

* Véase "On Teaching Quantum Phenomena", por Sir N. F. Mott, *Contemporary Physics*, agosto de 1964, pág. 401.

final. La presión final puede ser hallada usando la relación adiabática de la ecuación 29:

$$p_f = \frac{p_i V_i^\gamma}{V_f^\gamma} = \frac{(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3)^{1.66}}{(1.0 \text{ m}^3)^{1.66}} = 100 \text{ Pa}.$$

En el diagrama pV de la figura 10, el punto final del proceso adiabático se encuentra verticalmente muy por encima del punto final del proceso isotérmico (40 Pa). Esto es consistente con el hecho de que las curvas adiabáticas son más empinadas que las curvas isotérmicas, como se muestra en la figura 9.

Podemos ahora proceder a hallar las temperaturas inicial y final y luego el cambio en la energía interna:

$$T_i = \frac{p_i V_i}{nR} = \frac{(10 \text{ Pa})(4.0 \text{ m}^3)}{(0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 44 \text{ K}.$$

$$T_f = \frac{p_f V_f}{nR} = \frac{(100 \text{ Pa})(1.0 \text{ m}^3)}{(0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 109 \text{ K}.$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nR \Delta T = \frac{3}{2} (0.11 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(109 \text{ K} - 44 \text{ K}) = 89 \text{ J}.$$

El cambio en la energía interna es positivo, consistente con la ecuación 32 para este proceso adiabático, porque el trabajo efectuado al comprimir el gas es también positivo.

23-7 FUERZAS INTERMOLECULARES (Opcional)

Las fuerzas entre las moléculas son de origen electromagnético. Todas las moléculas contienen cargas eléctricas en movimiento. Estas moléculas son eléctricamente neutras en el sentido de que la carga negativa de los electrones es igual y opuesta a la carga positiva de los núcleos. Esto no significa, sin embargo, que las moléculas no interactúen eléctricamente. Por ejemplo, cuando dos moléculas se aproximan entre sí, las cargas de cada una se alteran y se desvían ligeramente de sus posiciones usuales de manera tal que la distancia promedio entre cargas opuestas en las dos moléculas es un poco más pequeña que aquella entre cargas iguales. De aquí que resulte una fuerza intermolecular de atracción. Este reordenamiento interno tiene lugar únicamente cuando las moléculas están relativamente cercanas entre sí, de manera que estas fuerzas actúan sólo a distancias cortas; son fuerzas de corto alcance. Si las moléculas se acercan mucho entre sí, de modo que sus cargas exteriores comiencen a trasladarse, la fuerza intermolecular se convierte en repulsiva. Las moléculas se repelen entre sí porque no hay modo de que una molécula se reordene a sí misma internamente para impedir la repulsión de los electrones externos adyacentes. Es esta repulsión al contacto la responsable de las colisiones moleculares en los gases imitando a las colisiones de las bolas de billar. Si no fuese por esta repulsión, las moléculas se atravesarían unas a otras en lugar de rebotar en la colisión.

Supongamos que las moléculas son casi simétricamente esféricas. Entonces podemos describir las fuerzas intermoleculares gráficamente trazando la energía potencial mutua de dos moléculas, U , en función de la distancia r entre sus centros. La fuerza F que actúa sobre cada molécula se relaciona con la energía potencial U por $F = -dU/dr$. En la figura 12a trazamos una $U(r)$ típica. Aquí podemos pensar que una molécula está fija en O . Entonces, la otra molécula es repelida de O cuando la pendiente de U es negativa y es atraída hacia O cuando la pendiente es positiva. En r_0 ninguna fuerza actúa entre las moléculas;

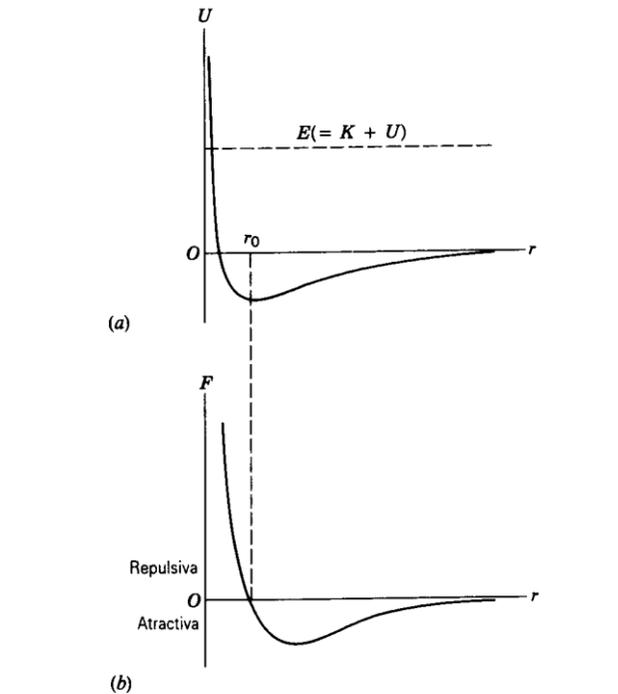


Figura 12 (a) La energía potencial mutua U de dos moléculas en función de su distancia de separación r . La energía mecánica E está indicada por la línea horizontal. (b) La fuerza radial entre las moléculas, dada por $-dU/dr$, correspondiente a esta energía potencial. La energía potencial es mínima en la separación de equilibrio r_0 , en cuyo punto la fuerza es cero.

las; la pendiente es cero allí. En la figura 12b trazamos la fuerza mutua $F(r)$ correspondiente a esta función de la energía potencial. La línea E de la figura 12a representa la energía mecánica de las moléculas al chocar. La intersección de $U(r)$ con esta línea es un "punto de retorno" del movimiento (véase la sección 8-4). La separación de los centros de las dos moléculas en el punto de retorno es la distancia de mayor acercamiento. La distancia de separación para la cual la energía potencial mutua es cero puede ser considerada como la distancia aproximada de mayor acercamiento en una colisión de baja energía y por lo tanto, también como el diámetro de la molécula. Para moléculas sencillas el diámetro es de alrededor de 2.5×10^{-10} m. Para moléculas sencillas, la distancia r_0 a la cual el potencial es mínimo (el punto de equilibrio) es de alrededor de 3.5×10^{-10} m y la fuerza y la energía potencial tienden a cero al aumentar r hasta unos 10^{-9} m, o alrededor de 4 diámetros. La fuerza molecular tiene entonces un alcance muy corto. Por supuesto, moléculas diferentes tienen tamaños diferentes y diferentes ordenamientos internos de las cargas, de modo que las fuerzas intermoleculares varían de una molécula a otra. Sin embargo, siempre muestran el comportamiento cualitativo indicado en la figura 12.

En un sólido, las moléculas vibran respecto a la posición de equilibrio r_0 . Su energía total E es negativa, esto es, está abajo del eje horizontal en la figura 12a. Las moléculas no tienen la energía suficiente para escapar de su valle de potencial (esto es, de su fuerza de enlace). En un sólido los centros de vibración O están más o menos fijos. En un líquido las moléculas tienen una energía vibratoria mayor con respecto a los centros que son

libres de moverse pero que permanecen aproximadamente a la misma distancia entre sí. Las moléculas tienen su energía cinética más grande en el estado gaseoso. En un gas, la distancia promedio entre las moléculas es considerablemente más grande que el alcance efectivo de las fuerzas intermoleculares, y las moléculas se mueven en línea recta entre colisiones. Maxwell explica la relación entre el modelo de la teoría cinética de un gas y las fuerzas intermoleculares como sigue: "En lugar de decir que las partículas son duras, esféricas, y elásticas, podemos, si nos place, decir que las partículas son centros de fuerza, cuya acción es insensible excepto a una cierta distancia pequeña, cuando súbitamente aparece como una fuerza repulsiva de enorme intensidad. Es evidente que cualquiera de las concepciones conduciría a los mismos resultados."

Es interesante comparar las fuerzas intermoleculares medidas con la fuerza gravitatoria de atracción entre moléculas. Si elegimos una distancia de separación de 4×10^{-10} m, por ejemplo, la fuerza entre dos átomos de helio es de unos 6×10^{-13} N. La fuerza gravitatoria para esa separación es de unos 7×10^{-42} N, más pequeña que la fuerza intermolecular ¡por un factor de 10^{29} ! Éste es un resultado típico y demuestra que la gravitación es despreciable en el caso de las fuerzas intermoleculares.

Si bien las fuerzas intermoleculares parecen ser pequeñas según normas ordinarias, debemos recordar que la masa de una molécula es tan pequeña (alrededor de 10^{-26} kg) que estas fuerzas pueden impartir aceleraciones instantáneas del orden de 10^{15} m/s² (10^{14} g). Estas aceleraciones pueden durar únicamente un tiempo muy pequeño, por supuesto, porque una molécula puede moverse muy rápidamente fuera del alcance de la influencia de la otra. ■

23-8 LA ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS (Opcional)

La teoría cinética describe microscópicamente el comportamiento de un gas ideal, aunque ciertas hipótesis de nuestro modelo del gas ideal no son válidas cuando se trata de gases reales. Para corregir estas deficiencias se han sugerido muchas modificaciones a la ecuación de estado del gas ideal. En la sección anterior, demostramos que una manera realista de considerar a la fuerza intermolecular nos conduce a concluir que las moléculas tienen un diámetro pequeño pero ciertamente no cero (que puede contradecir la hipótesis 4 del modelo del gas ideal), y que el alcance de la fuerza puede ir más allá del "diámetro de colisión" (lo cual contradice la hipótesis 5). En esta sección desarrollamos una ecuación de estado modificada que tiene en cuenta estos factores.

Para considerar el efecto del tamaño finito de las moléculas, consideremos cada molécula como una esfera sólida de diámetro d . No se permite que dos moléculas se acerquen entre sí a una distancia entre sus centros menor que d (Fig. 13). El "volumen libre" disponible para una molécula disminuye al volumen de un hemisferio de radio d centrado en la otra molécula. Sea b la disminución en el volumen disponible debido a las moléculas en 1 mol de un gas. El volumen total disponible para todo el conjunto de moléculas en n moles es entonces el volumen V del recipiente menos una cantidad nb que representa al volumen ocupado por las moléculas. Si tomamos el cálculo de la sección anterior, $d = 2.5 \times 10^{-10}$ m, y entonces calculamos a b como

$$b = \frac{1}{2} N_A \left(\frac{4}{3} \pi d^3 \right) = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} = 2 \times 10^{-3} \text{ L/mol}.$$

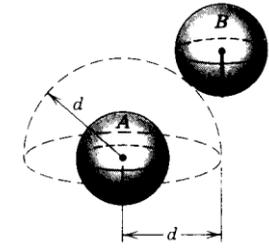


Figura 13 Si se considera que las moléculas de un gas se comportan como esferas sólidas, entonces el centro de la molécula B no puede moverse dentro del hemisferio de radio d centrado en la molécula A . Aquí d es el diámetro de la molécula. El volumen libre disponible para la molécula B se reduce en el volumen de tal hemisferio centrado en cada molécula del gas.

(Interviene el factor de $\frac{1}{2}$ porque, cuando dos moléculas se aproximan entre sí, el volumen dentro del que interactúan no es una esfera completa sino el hemisferio que mira hacia la dirección de acercamiento.) En condiciones normales, 1 mol de un gas tiene un volumen de 22.4 L, y entonces la corrección b es normalmente pequeña (0.01 - 0.1%), pero puede llegar a ser mucho más significativa si estudiamos un gas a alta densidad.

El volumen "libre" disponible para el gas es entonces $V - nb$, y podemos modificar la ecuación de estado de acuerdo con ello:

$$p(V - nb) = nRT. \quad (38)$$

Despejando a p , obtenemos

$$p = \frac{nRT}{V - nb}. \quad (39)$$

La ecuación 39 indica que la presión de un gas real aumenta en relación a la de un gas ideal en las mismas condiciones. En efecto, el volumen reducido disponible para las moléculas significa que efectúan más colisiones con las paredes y por lo tanto aumentan la presión.

Para tomar en cuenta el efecto del alcance de la fuerza entre moléculas, consideremos una región del gas dentro de una distancia d desde una de las paredes del recipiente (Fig. 14). Elegimos d de manera que corresponda al alcance de la fuerza entre moléculas, y centramos nuestra atención en determinada molécula C que esté a punto de chocar con la pared. Cuando choca con la pared, puede emplearse el teorema impulso-impetu, $\Delta p = \int \mathbf{F} dt$, para relacionar el cambio de ímpetu de la molécula con el impulso de la fuerza neta \mathbf{F} que actúa sobre ella durante la colisión. En el modelo del gas ideal, las moléculas ejercen fuerzas una sobre otra únicamente durante las colisiones; entonces, la única fuerza que actúa sobre una molécula al chocar con la pared es ejercida por la pared. Esta fuerza, según la tercera ley de Newton, es igual a la fuerza ejercida sobre la pared por la molécula y entonces es responsable de la presión que el gas ejerce sobre las paredes del recipiente, como ya vimos en la sección 23-3.

Supongamos ahora que la molécula C experimente también fuerzas a causa de la atracción de otras moléculas cercanas (aquellas que se encuentran dentro de un hemisferio de radio d , el alcance de la fuerza). Para una molécula cerca de la pared, la suma de todas las fuerzas intermoleculares da una resultante que actúa alejándose de la pared. (Las moléculas cerca de la super-

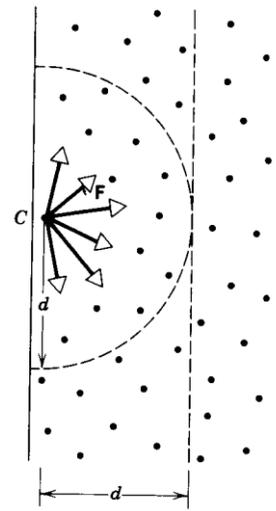


Figura 14 Una molécula de gas C (considerada aquí como un punto) cerca de la pared del recipiente experimenta una fuerza neta que se aleja de la pared debido a la atracción de las moléculas circundantes dentro del alcance d de la fuerza entre las moléculas. La presión neta sobre las paredes del recipiente es reducida por todas estas moléculas dentro de una distancia d medida desde las paredes.

ficie de un líquido experimentan una fuerza similar hacia adentro, la cual es responsable de la tensión superficial; véase la sección 17-6.) Entonces, durante la colisión la componente de la fuerza que actúa alejándose de la pared tiene dos contribuciones: una proveniente de la pared y la otra de las moléculas circundantes. Para un cambio dado en el ímpetu debido a una colisión con la pared, la fuerza ejercida por la pared durante la colisión es por lo tanto más pequeña, la fuerza de reacción ejercida por la molécula es más pequeña, y la presión ejercida por el gas es, de igual manera, más pequeña.

Esta reducción de la presión debida a la colisión de la molécula C con la pared, es proporcional al número de moléculas en el hemisferio de radio d que rodea a la molécula C y por lo tanto al número de moléculas por unidad de volumen del gas, N/V . El efecto neto debido a todas las moléculas iguales a C en la capa superficial de espesor d es proporcional al número de moléculas en esa capa, el cual es también proporcional al número de moléculas por unidad de volumen del gas. La reducción total en presión resultante de la fuerza entre las moléculas es entonces proporcional a $(N/V)^2$.

Esto es, si triplicamos el número de moléculas pero mantenemos constante el volumen del recipiente, nuestro hemisferio imaginario tendrá tres veces tantas moléculas y de aquí que la molécula C sufrirá tres veces la fuerza que la aleja de la pared. En todo el gas habrá tres veces el número de moléculas, cada una de las cuales sufrirá el mismo efecto. El efecto total aumenta por lo tanto nueve veces.

El efecto neto de la fuerza intermolecular introduce una corrección a la presión, proporcional a $(N/V)^2$. En lugar de escribir esta corrección en términos del número de moléculas N , la escribimos en términos del número de moles n , de modo que la presión corregida resulta ser

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2, \quad (40)$$

donde a es una constante de proporcionalidad. La ecuación de estado modificada puede expresarse como:

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (41)$$

Esta expresión, deducida por vez primera por J. D. van der Waals (1837-1923) se llama *ecuación de estado de van der Waals*. Obsérvese que la ecuación 41 se reduce a la ecuación de estado del gas ideal (Ec. 7) cuando el gas ocupa un volumen grande (esto es, las moléculas están muy separadas entre sí y la densidad del gas es pequeña).

Los valores de las constantes a y b deben determinarse experimentalmente, lo cual hace empírica a la ecuación en este respecto. Al igual que la ecuación de estado del gas ideal, se basa también en un modelo con hipótesis de gran simplificación. No existe ninguna fórmula simple que pueda aplicarse a todos los gases bajo todas las condiciones, y únicamente a través de la experimentación podemos saber si una ecuación es superior a otra en su descripción de la realidad en determinado conjunto de condiciones.

La figura 15 compara las isothermas de un gas ideal con las calculadas para el CO_2 con la ecuación de estado de van der Waals. Obsérvese que la desviación del comportamiento ideal se presenta principalmente a presión alta y temperatura baja. Para el CO_2 a temperaturas por debajo de 304 K, las isothermas comienzan a curvarse hacia abajo, indicando que cuando disminuimos el volumen, la presión disminuye igualmente. Puesto que este comportamiento es contrario a lo que se esperaba para un gas, ello nos sugiere que parte del CO_2 se está condensando en un líquido, dejando menos de él en el estado gaseoso. El modelo de van der Waals sugiere entonces la existencia de mezclas de fases diferentes, lo cual no puede lograr el modelo del gas ideal. Si fuésemos a comprimir una muestra de CO_2 , hallaríamos que la isoterma $T = 264$ K real no se inclinaría hacia abajo como lo predice la ecuación de van der Waals, sino que seguiría el segmento horizontal AB en la figura 15, conforme el gas se condensa en un líquido a presión constante. El modelo de van der Waals proporciona una mejora sobre el modelo del gas ideal, pero ningún modelo sencillo sirve para explicar el comportamiento del gas bajo todas las circunstancias posibles.

Hallamos también que los otros resultados para el gas ideal son sólo aproximadamente correctos al aplicarlos a los gases reales. Por ejemplo, la energía interna de un gas real depende del volumen así como también de la temperatura. Si existen fuerzas de atracción entre las moléculas, entonces la energía potencial interna aumenta al aumentar la distancia promedio entre las moléculas. Por lo tanto, esperamos que la energía interna de un gas aumente ligeramente con el volumen, y esta expectativa es consistente con los experimentos en la mayoría de los gases. Si el estado del gas es tal que las fuerzas repulsivas son más importantes que las fuerzas atractivas, entonces al aumentar la distancia entre las moléculas disminuye la energía potencial. Para ciertos gases (por ejemplo, el hidrógeno y el helio a temperaturas ordinarias) se observa que la energía interna disminuye cuando el volumen aumenta. En cualquier caso, la energía interna no es simplemente una función de la temperatura sino que depende también del volumen.

Problema muestra 8 La isoterma graficada en la figura 15b para el CO_2 a la temperatura $T = 304$ K se llama *isoterma crítica*.

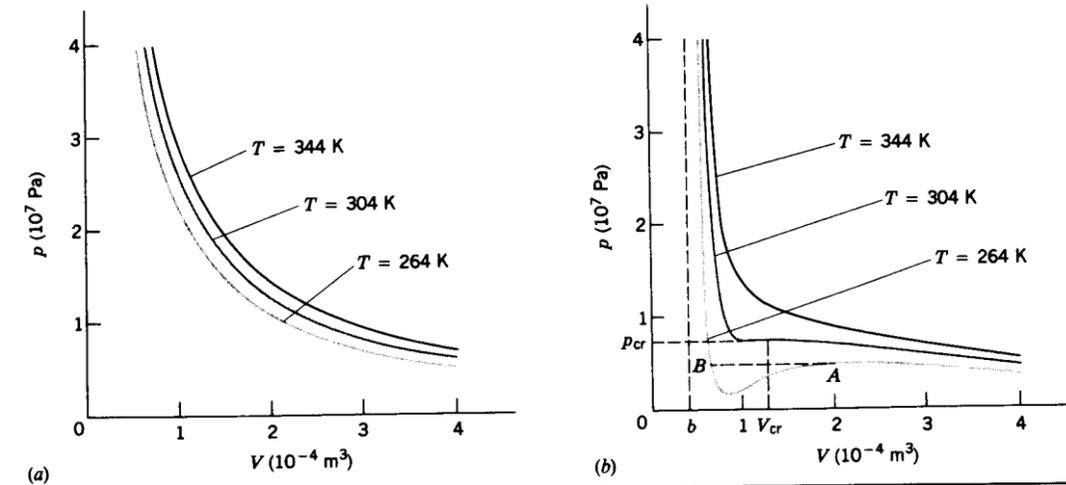


Figura 15 (a) Isothermas para 1 mol de un gas ideal. (b) Isothermas para un mol de CO_2 determinadas por la ecuación de van der Waals. Obsérvese que a gran volumen, las isothermas ideal y de van der Waals se comportan similarmente. Cuando se elevan las temperaturas, las isothermas de van der Waals se comportan más como las del gas ideal. Obsérvese también que, si la presión es muy grande, el volumen tiende al valor de b , como lo requiere la ecuación 40, en lugar de al valor cero, como lo predice la ecuación de estado del gas ideal. La línea interrumpida AB muestra una representación más realista de la isoterma $T = 264$ K. Cuando el gas se comprime a lo largo de esta isoterma, parte del gas se condensa en un líquido, y la presión permanece constante.

Se distingue por tener un mínimo y un punto de inflexión (el punto donde la curva cambia el sentido de su concavidad) que coinciden en el mismo punto. Usando esta información junto con el valor de la presión crítica p_{cr} , calcule los valores de las constantes a y b de van der Waals para el CO_2 .

Solución El mínimo de una curva en un diagrama pV se determina por el punto en que la pendiente dp/dV es cero, y en cálculo aprendimos que en un punto de inflexión la segunda derivada es cero. Podemos hallar las derivadas cuando la ecuación de estado de van der Waals se escribe en la forma de la ecuación 40:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{-nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3},$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2nRT}{(V - nb)^3} - \frac{6an^2}{V^4}.$$

Al considerar ambas derivadas suponemos a T constante, como es lo apropiado para una isoterma.

Haciendo a ambas derivadas iguales a cero y resolviendo estas ecuaciones simultáneamente para a y b , hallamos

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64p_{cr}},$$

$$b = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}.$$

Puesto que $p_{cr} = 0.75 \times 10^7$ Pa por la figura 15b, podemos entonces calcular que

$$a = 0.364 \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2 \quad \text{y} \quad b = 4.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Si bien el modelo de van der Waals da una descripción mucho más realista que el modelo del gas ideal para el comportamiento de un gas real como el CO_2 , ello sigue representando únicamente una aproximación del comportamiento real. En el caso del CO_2 , por ejemplo, el cálculo anterior da $V_{cr} = 3nb = 1.28 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ para el volumen de 1 mol en el punto crítico. Sin embargo, el valor medido es de $0.96 \times 10^{-4} \text{ m}^3$. De cualquier modo, es un primer paso exitoso para mejorar el modelo del gas ideal en los casos en que las moléculas están tan cercanas entre sí, que las hipótesis básicas del modelo del gas ideal no tienen validez e incluso nos sugiere que existe condensación debida a la fuerza entre las moléculas, cosa que el modelo del gas ideal no puede lograr en absoluto. ■

PREGUNTAS

1. Al discutir el hecho de que es imposible aplicar las leyes de la mecánica individualmente a los átomos en un sistema macroscópico, Mayer y Mayer afirman: "La complejidad

real del problema (es decir, el hecho de que el número de átomos sea grande) es el secreto de su solución". Explique esta frase.

- En la teoría cinética supusimos que en un gas existe un número grande de moléculas. Los gases reales se comportan como un gas ideal a densidades bajas. ¿Son contradictorias estas afirmaciones? Si no lo son, ¿qué conclusión puede usted sacar de ellas?
- Hemos supuesto que las paredes del recipiente son elásticas en las colisiones moleculares. En realidad, las paredes pueden ser inelásticas. ¿Por qué no importa esto, siempre y cuando las paredes estén a la misma temperatura que el gas?
- En un día húmedo, algunos dicen que el aire está "pesado". ¿Cómo se compara la densidad del aire húmedo con la del aire seco a la misma temperatura y presión?
- ¿En qué parte de la siguiente secuencia encaja la velocidad media cuadrática de moléculas en aire quieto y temperatura ambiente; 0; 2 m/s (velocidad al caminar); 30 m/s (auto rápido); 500 m/s (avión supersónico); 1.1×10^4 m/s (velocidad de escape de la Tierra); 3×10^8 m/s (velocidad de la luz)?
- Dos salones de igual tamaño se comunican a través de una puerta abierta. Sin embargo, las temperaturas medias en los dos salones se mantienen en valores diferentes. ¿En cuál de los dos salones hay más aire?
- Los movimientos moleculares se mantienen sin ninguna fuerza externa, y continúan indefinidamente sin ninguna señal de que disminuya su velocidad. ¿Cuál es la razón de que la fricción no lleve a estas diminutas partículas al reposo, como lo hace en otras partículas en movimiento?
- ¿Qué justificación existe para despreciar los cambios de la energía potencial gravitatoria de las moléculas en un gas?
- Hemos supuesto que la fuerza ejercida por las moléculas sobre la pared de un recipiente es estacionaria en el tiempo. ¿Cómo se justifica esto?
- Se halla que el peso de una bolsa plana y vacía de plástico delgado no cambia cuando se llena de aire. ¿Por qué no?
- Sabemos que una piedra caerá al suelo si la soltamos. No anteponeamos ningún obstáculo a las moléculas del aire, y sin embargo no caen todas al suelo. ¿Por qué no?
- Justifique el hecho de que la presión de un gas depende del *cuadrado* de la velocidad de sus partículas explicando la dependencia de la presión de la frecuencia de colisión y de la transferencia de ímpetu de las partículas.
- ¿Cómo se relaciona la velocidad del sonido con las variables del gas en el modelo de la teoría cinética?
- Considere una pelota de golf estacionaria y caliente puesta sobre el punto de partida (el *tee*) y una pelota de golf fría justo cuando sale del *tee* después de haber sido golpeada. La energía cinética total del movimiento de las moléculas con relación al *tee* puede ser la misma en los dos casos. Explique cómo. ¿Cuál es la diferencia entre los dos casos?
- Se reporta que muy lejos de la superficie de la Tierra la temperatura cinética del gas es del orden de 1000 K. Sin embargo, una persona situada en ese entorno se congelaría hasta morir en lugar de evaporarse. Explique.
- ¿Por qué no se "fuga" la atmósfera de la Tierra? En la parte superior de la atmósfera los átomos se enfilan ocasionalmente hacia afuera con una velocidad superior a la velocidad de escape. ¿No es esto sólo una cuestión de tiempo?
- Titán, una de las muchas lunas de Saturno, tiene una atmósfera, pero nuestra Luna no la tiene. ¿Cuál es la explicación?
- ¿Cómo, de ser así, esperaría usted que cambie la composición del aire con la altura?
- Explique por qué la temperatura disminuye con la altura en la atmósfera inferior.
- En colisiones inelásticas a gran escala se pierde energía mecánica a causa de la fricción interna, lo que conduce a una elevación de temperatura debido al aumento en la agitación molecular interna. ¿Existe una pérdida de energía mecánica que pasa a ser calor en una colisión inelástica entre moléculas?
- Al considerar cantidades que deben ser conservadas en una colisión elástica, demuestre que en general las moléculas de un gas no pueden tener las mismas velocidades después de una colisión que las que tenían antes. ¿Es entonces posible que un gas conste de moléculas que tengan todas la misma velocidad?
- A menudo decimos que vemos salir el vapor del pico de una tetera en la que el agua está hirviendo. Sin embargo, el vapor es, en sí mismo, un gas incoloro. ¿Qué es lo que vemos realmente?
- ¿Por qué se eleva el humo de una vela encendida, en lugar de caer?
- ¿Obedecería a la ley del gas ideal un gas cuyas moléculas fuesen verdaderos puntos geométricos?
- ¿Por qué las moléculas no viajan en líneas perfectamente rectas entre colisiones y qué efecto, fácilmente observable en el laboratorio, tiene por resultado?
- ¿Por qué debe ser relativamente corto el tiempo permitido para una separación por difusión?
- Supongamos que queremos obtener ^{238}U en lugar de ^{235}U como producto final de un proceso de difusión. ¿Usaríamos el mismo proceso? Si no, explique cómo tendría que modificarse el proceso de separación.
- Considerando la mutua difusión de los gases, ¿puede usted trazar una analogía con una multitud empujándose a codazos en medio de muchas "colisiones" en un gran plano inclinado con una pendiente de unos cuantos grados?
- ¿Puede usted describir un aparato centrífugo para separación de gases? ¿Es una centrifuga mejor que una cámara de difusión para la separación de gases?
- ¿Cambian la presión y el volumen del aire en una casa cuando la estufa aumenta la temperatura significativamente? De no ser así, ¿se viola la ley del gas ideal?
- ¿Esperaría usted que las moléculas reales sean simétricamente esféricas? De no ser así, ¿cómo cambiaría la función de la energía potencial de la figura 12a?
- Explique por qué la temperatura de un gas decrece en una expansión adiabática.
- Si el aire caliente se eleva, ¿por qué es más frío en la cima de una montaña que cerca del nivel del mar?
- Comente esta aseveración: "Existen dos maneras de llevar a cabo un proceso adiabático. Una es efectuarlo rápidamente y la otra es efectuarlo dentro de una caja aislada".

- Un globo de hule sellado contiene un gas muy ligero. El globo se deja ir y se eleva a gran altura en la atmósfera. Describa y explique el comportamiento térmico y mecánico del globo.
- Si bien los gases reales pueden ser licuados, un gas ideal no puede. Explique.
- Demuestre que cuando el volumen por mol de un gas aumenta, la ecuación de van der Waals tiende a la ecuación de estado de un gas ideal.

- Las cantidades *extensivas* tienen valores que dependen de cuál sea la frontera del sistema, mientras que las cantidades *intensivas* son independientes de la elección de la frontera. Es decir, las cantidades extensivas están necesariamente definidas para la totalidad de un sistema, mientras que las cantidades intensivas se aplican uniformemente a cualquier parte pequeña del sistema. De las cantidades siguientes, determine cuáles son extensivas y cuáles son intensivas: presión, volumen, temperatura, densidad, masa, energía interna.

PROBLEMAS

Sección 23-1 Propiedades macroscópicas de un gas y la ley del gas ideal

- (a) Calcule el volumen ocupado por 1.00 mol de un gas ideal en condiciones estándar, es decir, a la presión de 1.00 atm ($= 1.01 \times 10^5$ Pa) y temperatura de 0°C ($= 273$ K). (b) Demuestre que el número de moléculas por centímetro cúbico (el número Loschmidt) en las condiciones estándar es de 2.68×10^{19} .
- El mejor vacío que puede obtenerse en el laboratorio corresponde a una presión de unas 10^{-18} atm, o sea 1.01×10^{-13} Pa. ¿Cuántas moléculas hay por centímetro cúbico en ese vacío a 22°C ?
- Una cantidad de gas ideal a 12.0°C y una presión de 108 kPa ocupa un volumen de 2.47 m³. (a) ¿Cuántos moles contiene el gas? (b) Si la presión se eleva ahora a 316 kPa y la temperatura se eleva a 31.0°C , ¿qué volumen ocupará ahora el gas? Suponga que no existan fugas.
- Oxígeno gaseoso, con un volumen de 1130 cm³ a 42.0°C y una presión de 101 kPa, se dilata hasta que su volumen es de 1530 cm³ y su presión de 106 kPa. Halle (a) el número de moles de oxígeno en el sistema y (b) su temperatura final.
- Un globo meteorológico se infla libremente con helio a una presión de 1.00 atm ($= 76.0$ cm Hg) y una temperatura de 22.0°C . El volumen del gas es de 3.47 m³. A una elevación de 6.50 km, la presión atmosférica desciende a 36.0 cm Hg y el helio se ha dilatado, sin restricción por parte de la bolsa que lo confina. A esta elevación la temperatura del gas es de -48.0°C . ¿Cuál es ahora el volumen del gas?
- La variación de la presión en la atmósfera de la Tierra, supuesta a una temperatura uniforme, está dada por $p = p_0 e^{-Mgy/RT}$, en donde M es la masa molar del aire. (Véase la sección 17-3.) Demuestre que $n_v = n_0 e^{-Mgy/RT}$, donde n_v es el número de moléculas por unidad de volumen.
- Considere una masa dada de gas ideal. Compáre las curvas que representan procesos a presión constante, volumen constante, e isotérmico (a temperatura constante) en (a) un diagrama pV , (b) un diagrama pT , y (c) un diagrama VT . (d) ¿Cómo dependen estas curvas de la masa del gas?
- Calcule la masa de la atmósfera de la Tierra. Expresé su respuesta como una fracción de la masa de la Tierra. Recuerde que la presión atmosférica es igual a 101 kPa.
- Una llanta de automóvil tiene un volumen de 988 in³ y contiene aire a una presión manométrica de 24.2 lb/in² cuando la temperatura es de -2.60°C . Halle la presión manométrica del aire en la llanta cuando su temperatura se eleve a 25.6°C y su volumen aumente a 1020 in³. (Sugerencia: No es necesario convertir de unidades inglesas a unidades SI. ¿Por qué? Úsese $p_{\text{atm}} = 14.7$ lb/in²).
- (a) Considere 1.00 mol de un gas ideal a 285 K y 1.00 atm de presión. Suponga que las moléculas en su mayor parte están igualmente espaciadas en los centros de cubos idénticos. Usando la constante de Avogadro y tomando el diámetro de una molécula como de 3.00×10^{-8} cm, halle la longitud de una arista de ese cubo y calcule la razón entre esta longitud y el diámetro de una molécula. La longitud de la arista es una estimación de la distancia entre las moléculas del gas. (b) Considere ahora un mol de agua que tenga un volumen de 18 cm³. Suponga de nuevo que las moléculas están espaciadas igualmente en los centros de cubos idénticos y repita el cálculo de (a).
- Una burbuja de aire de 19.4 cm³ de volumen está en el fondo de un lago a una profundidad de 41.5 m, donde la temperatura es de 3.80°C . La burbuja se eleva a la superficie, que está a una temperatura de 22.6°C . Considere que la temperatura de la burbuja es la misma que la del agua circundante y halle su volumen justo antes de que alcance la superficie.
- Un tubo abierto en un extremo y cerrado en el otro de longitud $L = 25.0$ m contiene aire a la presión atmosférica. Se introduce verticalmente en un lago de agua dulce hasta que el agua se eleva a la mitad en el tubo, como se muestra en la figura 16. ¿Cuál es la profundidad h del extremo inferior del tubo? Suponga que la temperatura es la misma en cualquier parte y que no cambia.
- El recipiente A contiene un gas ideal a una presión de 5.0×10^5 Pa y a una temperatura de 300 K. Está conectado por un tubo delgado al recipiente B con cuatro veces el volumen de A; véase la figura 17. B contiene el mismo gas ideal a una presión de 1.0×10^5 Pa y a una temperatura

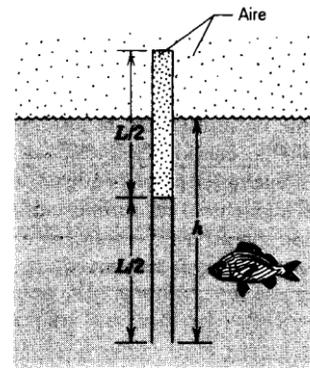


Figura 16 Problema 12.

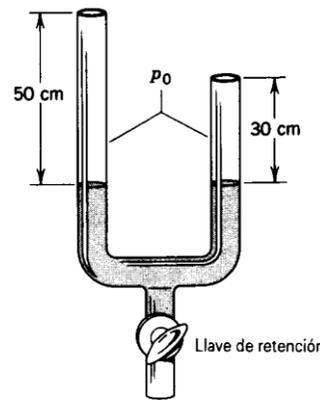


Figura 18 Problema 16.



Figura 19 Problema 24.

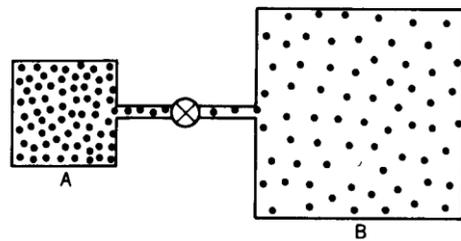


Figura 17 Problema 13.

de 400 K. Se abre la válvula de conexión, y se llega al equilibrio a una presión común mientras que la temperatura de cada recipiente se mantiene constante en su valor inicial. ¿Cuál es la presión final en el sistema?

- Dos vasijas de volúmenes 1.22 L y 3.18 L contienen gas criptón y están conectadas por un tubo delgado. Inicialmente, las vasijas están a la misma temperatura, 16.0°C, y a la misma presión, 1.44 atm. Luego, se caliente la vasija más grande a 108°C mientras que la más pequeña permanece a 16.0°C. Calcule la presión final. (Sugerencia: No existen fugas.)
- Considere una muestra de gas argón a 35.0°C y 1.22 atm de presión. Suponga que el radio de un átomo (esférico) de argón sea de 0.710×10^{-10} m. Calcule la fracción del volumen del recipiente ocupado realmente por átomos.
- Un manómetro lleno de mercurio con dos brazos de longitud desigual de igual área en la sección transversal está sellado con la misma presión p_0 en los dos brazos, como en la figura 18. A temperatura constante, se admiten 10.0 cm^3 adicionales de mercurio por medio de una llave de paso situada en el fondo. El nivel en la izquierda aumenta 6.00 cm y en la derecha aumenta 4.00 cm. Halle la presión p_0 .

Sección 23-3 Cálculo cinético de la presión

- La temperatura en el espacio interestelar es de 2.7 K. Halle la velocidad media cuadrática de moléculas de hidrógeno a esta temperatura. (Véase la tabla 1.)
- Calcule la velocidad media cuadrática de moléculas de amoníaco (NH_3) a 56.0°C. Un átomo de nitrógeno tiene

una masa de 2.33×10^{-26} kg y un átomo de hidrógeno tiene una masa de 1.67×10^{-27} kg.

- A 0°C y 1.000 atm de presión las densidades del aire, del oxígeno, y del nitrógeno son, 1.293 kg/m^3 , 1.429 kg/m^3 , y 1.250 kg/m^3 respectivamente. Calcule la fracción por masa de nitrógeno en el aire a partir de estos datos, suponiendo que únicamente estos dos gases están presentes.
- La masa de la molécula de H_2 es de 3.3×10^{-24} g. Si 1.6×10^{23} moléculas de hidrógeno por segundo golpean a 2.0 cm^2 de pared a un ángulo de 55° con la normal cuando se mueven con una velocidad de $1.0 \times 10^5 \text{ cm/s}$, ¿qué presión ejercen sobre la pared?
- A 44.0°C y 1.23×10^{-2} atm la densidad de un gas es de $1.32 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. (a) Halle v_{rms} para las moléculas del gas. (b) Halle la masa molar del gas e identifíquelo.
- La ley de Dalton establece que cuando las mezclas de gases que no tienen una interacción química están juntos en un recipiente, la presión ejercida por cada constituyente a una temperatura dada es la misma que la que ejercería si uno solo de ellos llenase todo el depósito, y que la presión total es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas. Derive esta ley a partir de la teoría cinética, usando la ecuación 14.
- Un recipiente encierra dos gases ideales. Hay presentes dos moles del primer gas, con una masa molar de M_1 . Las moléculas del segundo gas tienen una masa molar de $M_2 = 3M_1$, y está presente 0.5 mol de este gas. ¿Qué fracción de la presión total sobre la pared del recipiente es atribuible al segundo gas? (Sugerencia: Véase el problema 22).

Sección 23-4 Interpretación cinética de la temperatura

- El Sol es una enorme bola de gas ideal caliente. El resplandor que rodea al Sol en la fotografía de rayos-X mostrada en la figura 19 es la corona: la atmósfera del Sol. Su temperatura y presión son de 2.0×10^6 K y 0.030 Pa. Calcule la velocidad rms de los electrones libres en la corona.
- (a) Calcule el valor promedio en electrovolt de la energía cinética de traslación de las partículas de un gas ideal a

0°C y a 100°C. (b) Halle la energía cinética de traslación por mol de un gas ideal a estas temperaturas, en joules.

- ¿A qué temperatura es igual a 1.00 eV el promedio de la energía cinética de traslación de una molécula de un gas ideal?
- En una caja cúbica de 25 cm de lado está confinado oxígeno gaseoso (O_2) a 15°C y 1.0 atm de presión. Calcule la razón de cambio entre la energía potencial gravitatoria de un mol de moléculas de oxígeno que descienden la altura de la caja, y la energía cinética total de traslación de las moléculas.
- El oro tiene una masa molar (atómica) de 197 g/mol. Considere una muestra de 2.56 g de vapor de oro puro. (a) Calcule el número de moles de oro presentes. (b) ¿Cuántos átomos de oro están presentes?
- Halle la energía cinética media de traslación de cada molécula de nitrógeno a 1600 K (a) en joules y (b) en electrovolt.
- (a) Halle el número de moléculas en 1.00 m^3 de aire a 20.0°C y una presión de 1.00 atm. (b) ¿Cuál es la masa de este volumen de aire? Suponga que 75% de las moléculas son nitrógeno (N_2) y 25% son de oxígeno (O_2).
- Considere que un gas a una temperatura T que ocupa un volumen V consta de una mezcla de átomos, es decir, N_a átomos de masa m_a , cada uno de ellos con una velocidad rms v_a , y N_b átomos de masa m_b , cada uno de ellos con una velocidad rms v_b . (a) Dé una expresión para la presión total ejercida por el gas. (b) Suponga ahora que $N_a = N_b$, y que los átomos diferentes se combinan a un volumen constante para formar moléculas de masa $m_a + m_b$. Una vez que la temperatura regresa a su valor inicial, ¿cuál sería la razón entre la presión después de la combinación y la presión antes de la combinación?
- Un tanque de acero contiene 315 g de amoníaco gaseoso (NH_3) a una presión absoluta de 1.35×10^6 Pa y a una

temperatura de 77.0°C. (a) ¿Cuál es el volumen del tanque? (b) El tanque se verifica más tarde cuando la temperatura ha caído a 22.0°C y la presión absoluta ha caído a 8.68×10^5 Pa. ¿Cuántos gramos de gas se fugaron del tanque?

- (a) Calcule las temperaturas a las cuales la velocidad rms es igual a la velocidad de escape desde la superficie de la Tierra para hidrógeno molecular y para oxígeno molecular. (b) Haga lo mismo para la Luna, suponiendo que la aceleración gravitatoria en su superficie sea de 0.16g. (c) La temperatura de las capas superiores de la atmósfera de la Tierra es de unos 1000 K. ¿Cabría que hubiera mucho hidrógeno allí? ¿Y mucho oxígeno?
- ¿A qué temperatura tienen los átomos del gas helio la misma velocidad rms que las moléculas del gas hidrógeno a 26.0°C?
- La envoltura y la canastilla de un globo de aire caliente tienen una masa total de 249 kg, y la envoltura tiene una capacidad de 2180 m^3 . Cuando está totalmente inflado, ¿cuál sería la temperatura del aire confinado para darle al globo una capacidad de ascenso de 272 kg (además de su propia masa)? Supóngase que el aire circundante, a 18.0°C, tiene una densidad de 1.22 kg/m^3 .

Sección 23-5 Trabajo efectuado sobre un gas ideal

- Una muestra de gas se dilata de 1.0 a 5.0 m^3 mientras que su presión desciende de 15 a 5.0 Pa. ¿Cuánto trabajo es efectuado sobre el gas si su presión cambia con el volumen según cada uno de los tres procesos mostrados en el diagrama pV de la figura 20?

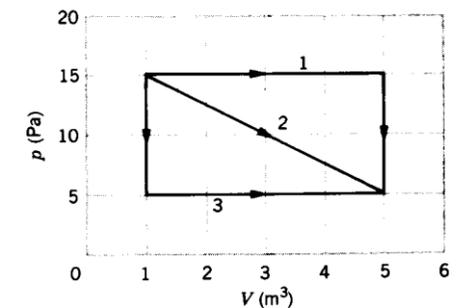


Figura 20 Problema 36.

- Suponga que una muestra de gas se dilata de 2.0 a 8.0 m^3 a lo largo de la trayectoria diagonal del diagrama pV que se muestra en la figura 21. Luego se comprime nuevamente a 2.0 m^3 a lo largo de cualquiera de las trayectorias 1 ó 2. Calcule el trabajo neto efectuado sobre el gas para el ciclo completo en cada caso.
- La velocidad del sonido en gases diferentes a la misma temperatura depende de la masa molar del gas. Demuestre que $v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$ (T constante), en donde v_1 es la velocidad del sonido en el gas de masa molar M_1 y v_2 es la velocidad del sonido en el gas de masa molar M_2 .
- El aire a 0.00°C y 1.00 atm de presión tiene una densidad de $1.291 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, y la velocidad del sonido es de

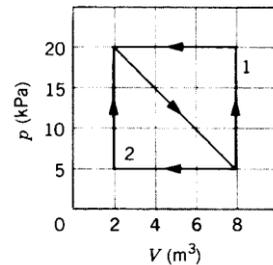


Figura 21 Problema 37.

- 331 m/s a esa temperatura. Calcule (a) el valor de γ para el aire y (b) la masa molar efectiva del aire.
40. Una cantidad de aire que ocupa 0.142 m^3 a 103 kPa de presión manométrica se dilata isotérmicamente a una presión manométrica cero y luego se enfría a presión constante hasta que alcanza su volumen inicial. Calcule el trabajo efectuado sobre el gas.
41. Calcule el trabajo efectuado por un agente externo al comprimir 1.12 mol de oxígeno de un volumen de 22.4 L y 1.32 atm de presión a 15.3 L a la misma temperatura.
42. Use el resultado del problema muestra 6 para demostrar que la velocidad del sonido en el aire aumenta alrededor de 0.59 m/s por cada grado Celsius de elevación de la temperatura cerca de 20°C .
43. Un gas ocupa un volumen de 4.33 L a una presión de 1.17 atm y una temperatura de 310 K . Se le comprime adiabáticamente a un volumen de 1.06 L . Determine (a) la presión final y (b) la temperatura final, suponiendo que el gas sea un gas ideal para el cual $\gamma = 1.40$. (c) ¿Cuánto trabajo fue efectuado sobre el gas?
44. (a) Un litro de gas con $\gamma = 1.32$ está a 273 K y 1.00 atm de presión. Se le comprime súbitamente (adiabáticamente) hasta la mitad de su volumen original. Halle su presión y temperatura finales. (b) El gas es ahora enfriado de nuevo a 273 K a presión constante. Halle el volumen final. (c) Halle el trabajo total efectuado sobre el gas.
45. El gas en una cámara Wilson a una temperatura de 292 K experimenta una expansión rápida. Suponiendo que el proceso sea adiabático, calcule la temperatura final si $\gamma = 1.40$ y la razón de dilatación del volumen es de 1.28 .
46. Un compresor de aire aspira aire a 18.0°C y 1.00 atm de presión y libera aire comprimido a una presión de 2.30 atm . El compresor opera a 230 W de potencia útil. Suponga que el compresor opera adiabáticamente. (a)

Halle la temperatura del aire comprimido. (b) ¿Cuánto aire comprimido, en litros, se libera en cada segundo?

47. Un tubo delgado, sellado en ambos extremos, tiene 1.00 m de largo. Cuando está horizontal, en el centro contiene 10.0 cm de mercurio y los dos extremos iguales contienen aire a la presión atmosférica normal. Si el tubo es volteado a una posición vertical, ¿en qué cantidad se desplazará el mercurio? Suponga que el proceso es (a) isotérmico y (b) adiabático. (Para el aire, $\gamma = 1.40$). ¿Cuál de las dos suposiciones es la más razonable?

Sección 23-6 La energía interna de un gas ideal

48. Calcule la energía interna de un mol de un gas ideal a 25.0°C .
49. Calcule la energía cinética rotatoria total de todas las moléculas contenidas en un mol de aire a 25.0°C .
50. Una partícula de rayos cósmicos con una energía de 1.34 TeV es detenida en un tubo de detección que contiene 0.120 mol de gas neón. Una vez que esta energía esté distribuida entre todos los átomos, ¿en cuánto habrá aumentado la temperatura del neón?
51. Un gas ideal experimenta una compresión adiabática de $p = 122 \text{ kPa}$, $V = 10.7 \text{ m}^3$, $T = -23.0^\circ\text{C}$ a $p = 1450 \text{ kPa}$, $V = 1.36 \text{ m}^3$. (a) Calcule el valor de γ . (b) Halle la temperatura final. (c) ¿Cuántos moles de gas están presentes? (d) ¿Cuál es la energía cinética de traslación total por mol antes y después de la compresión? (e) Calcule la razón entre las velocidades rms antes y después de la compresión.

Sección 23-8 La ecuación de estado de van der Waals

52. La b de van der Waals para el oxígeno es de $32 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Calcule el diámetro de una molécula de O_2 .
53. Usando los valores de a y b para el CO_2 hallados en el problema muestra 8, calcule la presión a 16.0°C de 2.55 mol de gas CO_2 que ocupa un volumen de 14.2 L . Suponga (a) que la ecuación de van der Waals sea correcta y luego (b) que el CO_2 se comporte como un gas ideal.
54. Calcule el trabajo efectuado sobre n moles de un gas van der Waals en una expansión isotérmica de un volumen V_i a un volumen V_f .
55. Demuestre que $V_{cr} = 3nb$.
56. Las constantes a y b en la ecuación van der Waals son diferentes para cada sustancia. Sin embargo, demuestre que si consideramos a V_{cr} , p_{cr} , y T_{cr} como las unidades de volumen, presión, y temperatura, la ecuación van der Waals resulta idéntica para todas las sustancias.

CAPÍTULO 24

MECÁNICA ESTADÍSTICA

En la sección 23-4, en que tratábamos de la teoría cinética, hemos determinado el promedio de energía cinética de traslación de las moléculas de un gas. Sin embargo, el promedio no dice nada sobre cómo se distribuyen las velocidades de cada molécula en el promedio. En ciertos casos, el promedio puede proporcionar suficiente información respecto a las propiedades del gas, como la temperatura. En otros casos, será necesario tener más información acerca de la distribución de velocidades.

Si va usted a diseñar un avión comercial de pasajeros, debe conocer el peso promedio de los pasajeros y de su equipaje para calcular la fuerza ascensional, requerida para que el aeroplano vuele con seguridad. El número de pasajeros de mayor o menor peso es de poco interés. Por otra parte, si su trabajo consiste en ordenar trajes en una tienda de ropa, necesitará información sobre la distribución de las tallas; conocer la talla promedio de los clientes no le servirá de mucho.

En este capítulo estudiamos la distribución de las velocidades y de las energías moleculares, y su uso para calcular las propiedades macroscópicas de conjuntos de moléculas. Este enfoque de la termodinámica se llama mecánica estadística. Sus formulaciones clásicas fueron elaboradas por primera vez en el siglo XIX por Maxwell, Gibbs, y Boltzmann. En el siglo XX, muchas de estas técnicas fueron aplicadas por Einstein, Planck, Fermi y otros a sistemas gobernados por las leyes de la mecánica cuántica.

24-1 DISTRIBUCIONES ESTADÍSTICAS Y VALORES MEDIOS

Un ingeniero de caminos desearía sin duda tener cierta información sobre la distribución de las velocidades de los automóviles que circulan en determinado tramo de carretera. Colocando sensores separados por una distancia conocida, el ingeniero puede determinar el tiempo necesario para que un automóvil recorra esa distancia y determinar así su velocidad. Después de acumular y seleccionar tales datos durante varias semanas, el ingeniero analiza los datos para estudiar la necesidad de mejoras en la carretera. ¿Cómo puede exhibirse tal información de manera que permita este análisis?

Una simple lista de las velocidades proporciona demasiada información y no resulta conveniente. En cambio, el ingeniero clasifica las velocidades en grupos. ¿Cuántos automóviles tienen velocidades entre 0 y 5 mph ? ¿Entre 5 y 10 mph ? El resultado de tal clasificación vendría a ser

similar al mostrado en la figura 1, la cual da la *distribución estadística* de las velocidades en una forma que conocemos como *histograma*. Cada área rectangular tiene un ancho igual al tamaño del intervalo elegido (los cuales no necesitan ser todos iguales) y una altura igual al número de observaciones o frecuencia relativa de valores en ese intervalo.

La distribución da al ingeniero toda la información esencial con respecto al tráfico en esta carretera, para la cual el límite de velocidad es de 45 mph . El número total de automóviles en el estudio es precisamente la suma de las alturas de todos los rectángulos (1205). La fracción que supera al límite de velocidad de 45 mph es el total de las alturas de los últimos cuatro intervalos (194) dividida entre el número total en el estudio (1205), lo cual da 0.16 , o sea 16% . El promedio o velocidad media es de 32.4 mph , pero la velocidad más probable (el intervalo con el número más grande) está en el intervalo de 35 a 40 mph . El ingeniero puede ahora decidir si se necesitarían mejoras en la carretera para aumentar la velocidad media o si

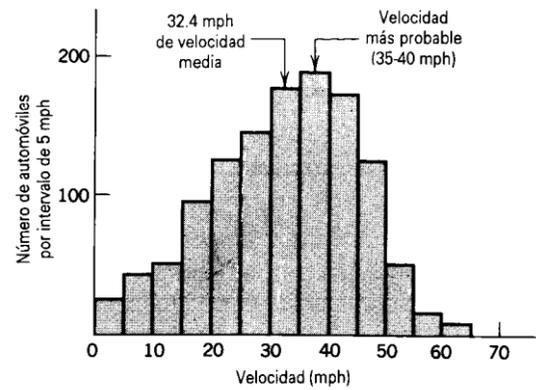


Figura 1 Distribución estadística de las velocidades de los automóviles que viajan en un tramo dado de la carretera. Los datos se disponen en casillas de 5 mph de ancho. La altura de cada casilla muestra el número de automóviles con velocidad en esa zona de 5 mph. Los datos pueden caracterizarse por la velocidad media y la velocidad más probable.

se necesitaría una vigilancia más estricta para disminuir el número de transgresores.

La figura 1 es una distribución estadística basada puramente en datos empíricos. No existe una “teoría de las velocidades de los automóviles” que pueda utilizarse para derivar una fórmula matemática que prediga la forma de la distribución. Sin embargo, proporciona la información esencial con respecto al comportamiento estadístico de los automóviles en esta situación. No es de interés para el ingeniero si un automóvil en particular tiene una velocidad de, digamos, 32.46 mph o de 33.14 mph. Aun cuando la velocidad sea una variable continua, elegimos las velocidades posibles dentro de casillas discretas, y los números relativos en las casillas nos ayudan a entender una situación física.

El promedio o valor medio de la velocidad, \bar{v} , puede calcularse a partir de la distribución estadística de la figura 1. Supongamos que tenemos un total de B casillas o intervalos en que han sido clasificados los datos; en la figura 1, $B = 13$. Los intervalos están marcados con el índice i , donde $i = 1, 2, \dots, B$. Elegimos un valor v_i típico o representativo de la velocidad en cada intervalo; este valor podría ser, por ejemplo, la velocidad en el centro de cada intervalo. Cada intervalo tiene un ancho δv (el cual por simplificación suponemos que es el mismo para todos los intervalos, aunque, en general, no necesita serlo) y una altura $n(v_i)$, el número de observaciones para ese intervalo correspondientes a la velocidad representativa v_i . El número total de observaciones N está dado entonces por el total de los números de observaciones en cada casilla, o sea

$$N = \sum_i n(v_i), \quad (1)$$

donde la suma se extiende a todas las casillas.

Para hallar \bar{v} , encontramos la suma de todas las observaciones (que es equivalente a la suma de los productos de la velocidad representativa en cada intervalo por el número de observaciones en ese intervalo), y luego dividimos esa suma por el número total de observaciones:

$$\bar{v} = \frac{\sum_i v_i n(v_i)}{\sum_i n(v_i)}. \quad (2)$$

La ecuación 2 se asemeja a la fórmula para calcular el centro de masa de un sistema de partículas (Ec. 11 del Cap. 9). Podemos considerar al centro de masa como una especie de posición “promedio” de las partículas en el sistema.

Podemos también definir la frecuencia relativa o probabilidad de cualquier valor v_i como:

$$f(v_i) = \frac{n(v_i)}{\sum_i n(v_i)} = \frac{n(v_i)}{N}. \quad (3)$$

Por ejemplo, en la figura 1, $n(v_i)$, el número en el intervalo de 0 a 5 mph, es de 23; entonces, la probabilidad relativa de automóviles que tengan velocidades en ese intervalo es $f(v_i) = 23/1205 = 0.019$, o sea 1.9%. En términos de la probabilidad $f(v_i)$, podemos escribir el valor promedio de la ecuación 2 como:

$$\bar{v} = \sum_i v_i f(v_i). \quad (4)$$

Problema muestra 1 La figura 1 se basa en la observación de un total de 1205 automóviles, cuya distribución de las velocidades es como sigue:

i	Intervalo de velocidades (mph)	$n(v_i)$
1	0-5	23
2	5-10	41
3	10-15	54
4	15-20	95
5	20-25	123
6	25-30	142
7	30-35	177
8	35-40	186
9	40-45	170
10	45-50	122
11	50-55	50
12	55-60	15
13	60-65	7

Halle el valor medio de la velocidad para esta distribución, considerando a la velocidad en el centro de cada intervalo como representativa de todo el intervalo.

Solución Usando la ecuación 2 tenemos que

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{(2.5 \text{ mph})(23) + (7.5 \text{ mph})(41) + \dots + (62.5 \text{ mph})(7)}{23 + 41 + \dots + 7} \\ &= 32.4 \text{ mph.} \end{aligned}$$

La figura 2 muestra otra clase de distribución estadística, los resultados de un grupo de 1000 observaciones del número de veces $n(h)$, en una mano de 13 cartas de una baraja de 52 cartas, que usted recibiría una mano de h cartas de un palo específico (digamos, de corazones). Esta distribución se asemeja un tanto a la de la figura 1: tiene un valor medio \bar{h} (que sería aproximadamente de 3.25, igual a una cuarta parte del número total de corazones, como es de esperarse puesto que seleccionamos una cuarta parte del número total de cartas en la baraja). Por encima de la media, la probabilidad disminuye rápidamente, llegando a ser excesivamente pequeña al volverse h más grande. Este caso difiere del de la figura 1 en dos aspectos: (1) la variable h es discreta (esto es, precisamente los números 1, 2, 3, ..., 13), en lugar de continua, y (2) podemos calcular a $n(h)$ a partir de principios básicos. Hacemos una suposición importante: es tan probable que ocurra cualquier selección particular de 13 cartas como cualquier otra selección. A partir de esta suposición puede demostrarse que la probabilidad relativa $f(h)$ de manos que dan h corazones es de

$$f(h) = \frac{n(h)}{N} = \frac{(39!)^2(13!)^2}{52![(13-h)!]^2(26+h)!h!}, \quad (5)$$

donde $k!$ (factorial de k) significa $1 \times 2 \times 3 \times 4 \times \dots \times k$, el producto de todos los enteros desde 1 hasta k . (Véase el problema 1 para una derivación de la ecuación 5 y el problema 35 para un ejercicio en la computadora que verifica a la ecuación 5.)

Para un conjunto determinado de N intentos (tal como $N = 1000$ usado en la Fig. 2) podemos comparar la distribución observada con la predicha. Si repetimos el experimento con otros 1000 intentos, no esperaríamos observar *exactamente* la misma distribución (es decir, en lugar de 12 manos con cero corazones podríamos hallar 11 ó 13), pero tendría la misma forma. La ecuación 5 da las probabilidades cuando el número de observaciones es infinito; las distribuciones basadas en un número finito de observaciones difieren algo de las predicciones basadas en la ecuación 5, pero cuanto más grande sea el número de observaciones, más pequeña será la desviación.

Distribuciones estadísticas como las de las figuras 1 y 2 dan la frecuencia o probabilidad de observar valores de una variable dentro de un intervalo determinado. El cálculo de valores medios, o promedio, es un uso de estas distribuciones. En algunos casos, como en la figura 1, la distribución puede ser puramente empírica, sin ninguna teoría que la soporte. En otros casos, como en la figura 2, la distribución observada puede compararse con los cálculos basados en una teoría dada.

El conocimiento de la distribución estadística puede ayudar a formular una teoría en los casos en que no se conozca la teoría subyacente. Por ejemplo, datos precisos sobre la distribución de la longitud de onda de la radiación

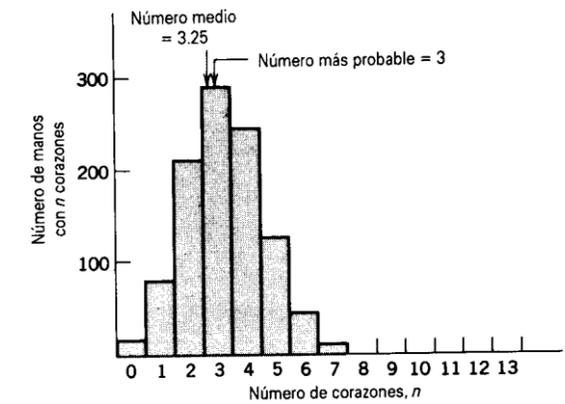


Figura 2 La distribución estadística del número de corazones en una mano de 13 cartas de una baraja de 52 cartas. Esta muestra representa un grupo posible de resultados a partir de 1000 manos diferentes.

térmica (como la emitida por objetos incandescentes) condujeron al desarrollo de la teoría cuántica en los primeros años del siglo XX por Planck y Einstein. En el capítulo 49 de la versión ampliada del texto se considera la distribución de la radiación térmica.

Problema muestra 2 En una mano de 13 cartas, ¿cuál es la probabilidad de tener 10 corazones?

Solución Usando la ecuación 5 con $h = 10$, hallamos

$$f(h) = \frac{(39!)^2(13!)^2}{52!(3!)^236!10!} = 4.1 \times 10^{-6},$$

o alrededor de cuatro oportunidades en un millón.

Muchas calculadoras científicas tienen una tecla factorial, lo cual simplifica la evaluación de expresiones como ésta. Aun así, debe tenerse cierto cuidado; puede no ser posible evaluar todo el numerador, el cual supera a 10^{99} , el número más grande que pueden almacenar muchas calculadoras. En tal caso, podemos evaluar la expresión alternando factores del numerador y del denominador, manteniendo la cantidad resultante dentro del alcance de la calculadora. Por ejemplo, podríamos comenzar con $39!$, dividir entre $52!$, multiplicar por $39!$, dividir entre $36!$, y así sucesivamente.

Si su calculadora no tiene una tecla de factorial, usted no necesita calcular cada producto factorial para evaluar esta expresión. Podemos simplificar la expresión escribiendo $39!/36! = 39 \times 38 \times 37$ y $39!/52! = 1/40 \times 41 \times 42 \times \dots \times 52$, reduciendo el número de factores por multiplicar.

24-2 RECORRIDO LIBRE MEDIO

Supongamos que pudiéramos seguir el movimiento de una molécula en un gas mientras zigzaguea debido a las

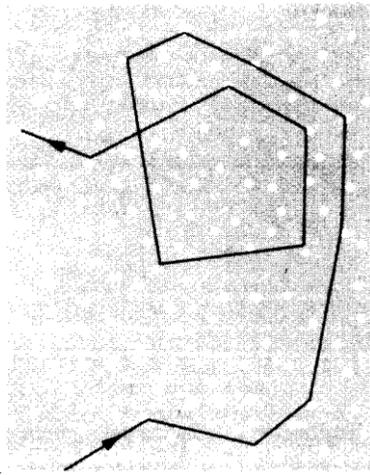


Figura 3 Una molécula viaja a través de un gas, chocando con otras moléculas en su recorrido. Por supuesto, las otras moléculas están moviéndose y experimentando colisiones.

colisiones con las moléculas vecinas (Fig. 3). En particular, medimos la distancia que recorre entre colisiones, y repetimos el experimento muchas veces. Deseamos determinar la distancia promedio que viaja la molécula entre colisiones, y esperamos explicar ese valor sobre la base de una visión microscópica del gas. Entonces estaremos continuando nuestros esfuerzos para relacionar las propiedades macroscópica y microscópica del gas.

Supongamos primero que no tenemos una teoría subyacente de colisiones moleculares. Formamos una distribución basados únicamente en los resultados de nuestras muchas mediciones de la distancia recorrida por una molécula entre colisiones. Este enfoque es similar al experimento para estudiar la velocidad media de los automóviles descrito en la sección anterior. Después de llevar a cabo un número grande N de mediciones de la distancia recorrida por la molécula, distribuimos las distancias en B casillas de anchuras iguales δr . Elegimos un valor representativo de la distancia r_i para cada casilla, y trazamos el número $n(r_i)$ de moléculas que recorren distancias dentro del ancho δr de esa casilla. Es decir, tenemos $n(r_i)$ observaciones en que la distancia entre colisiones está entre 0 y δr , $n(r_2)$ en que la distancia está entre δr y $2\delta r$, y así sucesivamente. La figura 4 muestra una gráfica de la distribución resultante. Como hicimos en el caso de la velocidad de los automóviles, definimos una distancia \bar{r} promedio en analogía con la ecuación 4:

$$\bar{r} = \sum_i r_i f(r_i), \quad (6)$$

donde $f(r_i) = n(r_i)/N$, la frecuencia relativa o probabilidad de observaciones de la casilla correspondiente a la distancia r_i . A la distancia \bar{r} se le conoce como el *recorrido libre medio* y se representa por el símbolo λ . El recorrido libre

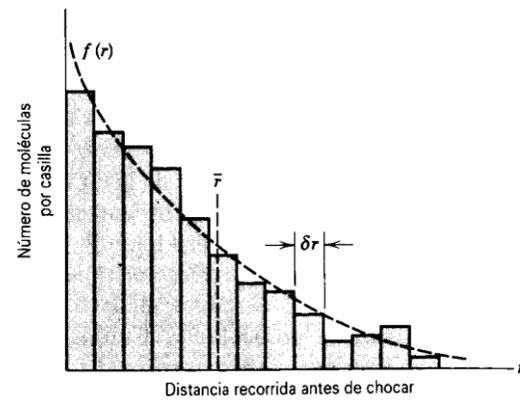


Figura 4 Distribución estadística de la distancia recorrida por una molécula entre colisiones. El valor medio \bar{r} da el recorrido libre medio de las moléculas.

medio representa una distancia promedio en la que se mueve una molécula (a velocidad constante) entre colisiones. Algunas moléculas pueden chocar después de recorrer distancias mucho más pequeñas, mientras que algunas otras pueden recorrer distancias mucho más grandes entre colisiones. Como veremos, el recorrido libre medio depende inversamente del tamaño de las moléculas (cuanto más grandes sean las moléculas, más probablemente colisionarán) y del número de moléculas por unidad de volumen (cuanto más grande sea el número de moléculas, con más probabilidad chocarán).

Veamos ahora si podemos entender la forma de la distribución estadística de distancias en la figura 4. Es decir, ¿podemos hallar una función continua $f(r)$ que dé la probabilidad de que una molécula recorra una distancia r antes de tener una colisión? Para intentar responder a esta pregunta, llevemos a cabo un experimento diferente. Hagamos que un haz de moléculas de intensidad I_0 incida en una capa delgada de gas, y midamos la intensidad I a la cual emergen las moléculas después de pasar a través de un espesor r del gas (Fig. 5). Las moléculas del haz que

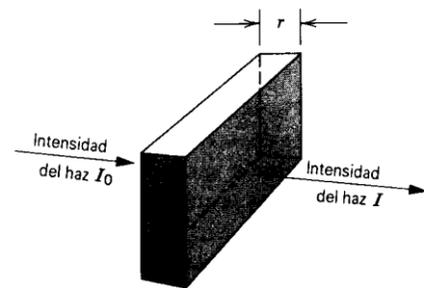


Figura 5 Un haz de moléculas incide sobre una capa delgada de gas de espesor r . La intensidad I del haz que pasa a través de la capa es una medida del número de moléculas del haz que no experimentan colisiones en la distancia r .

chocan se dispersan en direcciones diferentes, y entonces la intensidad I del haz emergente está determinada por el número de moléculas que pasen a través de la distancia r sin chocar. Suponemos que ninguna molécula del haz es dispersada más de una vez por una molécula blanco; esta hipótesis se justifica si la densidad de las moléculas blanco no es demasiado grande. Aumentemos ahora el espesor de la capa en una cantidad dr y hallemos el cambio resultante dI de la intensidad I . Esperamos que la disminución de intensidad sea proporcional a I (cuantas más moléculas haya en el haz, más se dispersan) y al espesor adicional dr de la capa de gas. Entonces

$$dI = -cI dr, \quad (7)$$

donde c es una constante (positiva) de proporcionalidad por determinarse. Nótese que dI es negativa (la intensidad del haz disminuye con la adición del espesor dr). Reescribiendo la ecuación 7 se obtiene una forma que puede ser integrada:

$$\frac{dI}{I} = -c dr, \quad (8)$$

e integrando entre los límites I_0 , correspondientes a $r = 0$ (no hay capa de gas), e I , correspondiente a un espesor r , obtenemos

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^r (-c dr)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -cr$$

$$I(r) = I_0 e^{-cr}. \quad (9)$$

Es decir, la intensidad del haz disminuye exponencialmente con el espesor r de la capa de gas.

Este cálculo sugiere una forma exponencial para $f(r)$, y elegimos

$$f(r) = A e^{-cr}, \quad (10)$$

donde A es otra constante por determinarse. Esta función es en efecto la curva de puntos de la figura 4, puesto que da la altura $n(r_i)$ de cualquier casilla cuando se la evalúa a una distancia $r = r_i$, de acuerdo con $n(r_i) = Nf(r_i)$. El número total de mediciones N es el total de las alturas de todas las casillas, $N = \sum n(r_i)$. Podemos por lo tanto reescribir la ecuación 6, sustituyendo a \bar{r} por λ , como

$$\lambda = \frac{\sum_i r_i n(r_i)}{N} = \frac{\sum_i r_i n(r_i)}{\sum_i n(r_i)}$$

$$= \frac{\sum_i r_i f(r_i) \delta r}{\sum_i f(r_i) \delta r}, \quad (11)$$

en donde en la última etapa hemos multiplicado al numerador y al denominador por δr de modo que podamos

convertir fácilmente las sumas a integrales. Hagamos ahora a los anchos δr muy pequeños, de modo que podamos escribir la ecuación 11 en términos de integrales:

$$\lambda = \frac{\int_0^\infty r f(r) dr}{\int_0^\infty f(r) dr}. \quad (12)$$

Sustituyendo $f(r) = A e^{-cr}$, podemos llevar a cabo las integrales (véase el problema 2) y obtener

$$\lambda = \frac{1}{c}. \quad (13)$$

Entonces la distribución exponencial de la probabilidad se escribiría

$$f(r) = A e^{-r/\lambda}. \quad (14)$$

La ecuación 14 muestra cómo entra el recorrido libre medio en el cálculo de la probabilidad de que las moléculas recorran una distancia r antes de una colisión. Obsérvese que la constante A se cancela a partir de la relación de la ecuación 12 y entonces no afecta el cálculo del recorrido libre medio. Podemos determinar a A exigiendo que el total de todas las $n(r_i)$ sea igual a N (véase el problema 3).

Cálculo microscópico del recorrido libre medio

Regresemos ahora a nuestra agenda de termodinámica y veamos cómo podemos entender el recorrido libre medio (una cantidad macroscópica) a partir de las propiedades microscópicas de las moléculas.

Si las moléculas fuesen puntos, no chocarían en absoluto y el recorrido libre medio sería infinito. Sin embargo, las moléculas no son puntos y de aquí que ocurran las colisiones. Si las moléculas fuesen tan numerosas que llenasen completamente el espacio disponible, no dejando lugar para un movimiento de traslación, el recorrido libre medio sería cero. Entonces el recorrido libre medio se relaciona con el tamaño de las moléculas y con su número por unidad de volumen.

Consideremos que las moléculas de un gas son esferas de diámetro d . Tendrá lugar una colisión cuando los centros de dos moléculas se aproximen a una distancia d entre sí. Puede hacerse una descripción equivalente de las colisiones de cualquier molécula si consideramos que esa molécula tiene un diámetro $2d$ y todas las demás son partículas puntuales (véase la Fig. 6).

Imaginemos una molécula típica de diámetro equivalente $2d$ que se mueve con velocidad v a través de un gas de partículas puntuales equivalentes, y supongamos temporalmente que la molécula y las partículas puntuales no

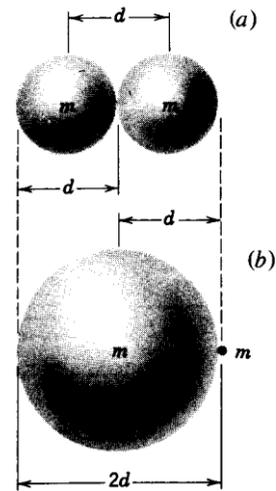


Figura 6 (a) Sucede una colisión cuando los centros de dos moléculas llegan a una distancia d entre sí, donde d es el diámetro molecular. (b) Una representación equivalente, pero más conveniente, es pensar que la molécula en movimiento tiene un diámetro $2d$, siendo puntos todas las demás moléculas.

ejercen fuerzas entre sí. En el tiempo t nuestra molécula barre un cilindro de área de sección transversal πd^2 y longitud vt . Si $\rho_n (= N/V)$ es el número de moléculas por unidad de volumen, el cilindro contiene $(\pi d^2 vt)\rho_n$ partículas (véase la Fig. 7). Puesto que nuestra molécula y las partículas puntuales *si* ejercen fuerzas entre sí, éste es también el número de colisiones experimentadas por la molécula en el tiempo t . El cilindro de la figura 7 es, de hecho, un cilindro doblado, que cambia de dirección con cada colisión.

El recorrido libre medio λ es la distancia promedio entre colisiones sucesivas. De aquí que λ sea la distancia total vt cubierta en el tiempo t dividida entre el número de colisiones que tienen lugar en este tiempo, o sea

$$\lambda = \frac{vt}{\pi d^2 \rho_n vt} = \frac{1}{\pi d^2 \rho_n} \quad (15)$$

Esta ecuación se basa en la imagen de una molécula que golpea blancos estacionarios. En realidad, la molécula golpea blancos móviles. Cuando las moléculas blanco se están moviendo, las dos v de la ecuación 15 no son las mismas. La del numerador ($= \bar{v}$) es la velocidad molecular media medida con respecto al recipiente. La del denominador ($= \bar{v}_{rel}$) es la velocidad *relativa* media con respecto a otras moléculas; es esta velocidad relativa la que determina la cantidad de colisión.

Podemos ver cualitativamente que $\bar{v}_{rel} > \bar{v}$ como sigue. Dos moléculas de velocidad v que se muevan una hacia la otra tienen una velocidad relativa de $2v$ ($> v$); dos moléculas con velocidad v que se muevan en ángulo recto en el transcurso de una colisión tienen una velocidad

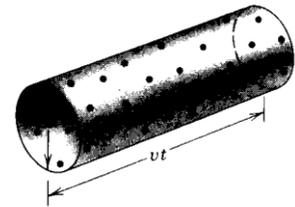


Figura 7 Una molécula con un diámetro equivalente $2d$ (como en la Fig. 6b), viajando con velocidad v , barre un cilindro de área en su base de πd^2 y longitud vt en un tiempo t . El número de colisiones sufridas por la molécula en este tiempo es igual al número de moléculas (consideradas como puntos) que están dentro del cilindro. En realidad, este cilindro se doblaría muchas veces al cambiar la dirección de la trayectoria de la molécula debido a las colisiones; la trayectoria ha sido enderezada por conveniencia.

relativa de $\sqrt{2}v$ (también $> v$); dos moléculas que se muevan con velocidad v en la misma dirección tienen una velocidad relativa de cero ($< v$). Entonces las moléculas que llegan de *todo el hemisferio delantero* y de *parte del hemisferio trasero* tienen una $v_{rel} > \bar{v}$. Las moléculas que llegan desde el resto del hemisferio trasero tienen $\bar{v}_{rel} < \bar{v}$ pero, puesto que son menos, el promedio general da $\bar{v}_{rel} > \bar{v}$. Un cálculo cuantitativo que tenga en cuenta la distribución real de la velocidad de las moléculas da $v_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$. Como resultado, la ecuación 15 se convierte en

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho_n} \quad (16)$$

Al tomar en cuenta el movimiento de las moléculas blanco vemos que la frecuencia de la colisión ha aumentado y que el recorrido libre medio se ha reducido respecto a sus valores para moléculas blanco estacionarias.

El recorrido libre medio de las moléculas de aire al nivel del mar es de alrededor de $0.1 \mu\text{m}$. A una altitud de 100 km, la densidad del aire ha caído hasta el punto de que el recorrido libre medio se eleva a unos 16 cm. A 300 km, el recorrido libre medio es de unos 20 km. Un problema con el que se encuentran quienes estudian la física y la química de la atmósfera superior en el laboratorio, es el hecho de que no se dispone de recipientes suficientemente grandes como para permitir que las muestras de gas contenido simulen las condiciones de la atmósfera superior. Los estudios de las concentraciones de freón, bióxido de carbono, y ozono en la atmósfera superior son de preocupación pública vital.

A una presión de 10^{-7} mm Hg (alrededor de 10^{-10} atm), un vacío de laboratorio razonablemente bueno, la densidad de las moléculas (que puede ser hallada a partir de la forma molecular de la ley del gas ideal, $pV = NkT$) es $\rho_n = N/V = p/kT = 3 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ a la temperatura ambiente (300 K). La ecuación 16 da entonces alrededor de 1 km para el recorrido libre medio. Es decir, en una cámara de

vacio ordinaria del laboratorio de dimensión típicamente de 1 m o menos, las moléculas difícilmente chocan alguna vez una con otra; es probable que ocurran únicamente las colisiones con las paredes.

Tales consideraciones pueden ser importantes en el diseño de los aceleradores de partículas, donde un haz de partículas debe recorrer muchas veces el acelerador y debe haber una probabilidad despreciablemente pequeña de que se efectúen colisiones con cualesquier moléculas de aire que pudieran estar presentes en el tubo al vacío del acelerador. Aun cuando un recorrido libre medio de 1 km parezca grande, según las normas de laboratorio ordinarias, una partícula que lleve a cabo cientos o miles de revoluciones a través de un acelerador circular puede viajar distancias mucho más largas. En el caso de los aceleradores de protones, el diámetro de un protón es del orden de 10^{-15} m, mucho más pequeño que el diámetro de una molécula (10^{-10} m), y el aumento resultante en λ es suficiente para reducir la probabilidad de las colisiones hasta un valor aceptablemente pequeño.

Problema muestra 3 Los diámetros moleculares de diferentes clases de moléculas de gas pueden ser hallados experimentalmente midiendo las razones a que se difunden los diferentes gases uno en el otro. Para el nitrógeno, ha sido reportado $d = 3.15 \times 10^{-10}$ m. ¿Cuáles son el recorrido libre medio y la cantidad de colisión promedio para el nitrógeno a la temperatura ambiente ($T = 300$ K) y a la presión atmosférica?

Solución Hallemos primero $\rho_n (= N/V)$, el número de moléculas por unidad de volumen bajo estas condiciones. Partiendo de la ley del gas ideal ($pV = NkT$) obtenemos

$$\rho_n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{(1 \text{ atm})(1.01 \times 10^5 \text{ Pa/atm})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})} = 2.44 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3.$$

La ecuación 16 da entonces el recorrido libre medio

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \rho_n d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(3.15 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 9.3 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

Esto es de alrededor de 300 diámetros moleculares. En promedio, las moléculas de tal gas están separados a unos $\rho_n^{-1/3} = 3.45 \times 10^{-9}$ m, u 11 diámetros moleculares. Entonces una molécula pasará típicamente a otras 30 moléculas antes de experimentar una colisión.

Para hallar la razón promedio de colisión, primero hallamos la velocidad promedio, para lo cual usamos v_{rms} dada por la ecuación 16 del capítulo 23:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{0.028 \text{ kg/mol}}} = 517 \text{ m/s}.$$

Hallamos la razón de colisión promedio dividiendo esta velocidad promedio entre el recorrido libre medio, o sea

$$\text{cantidad} = \frac{v}{\lambda} = \frac{517 \text{ m/s}}{9.3 \times 10^{-8} \text{ m}} = 5.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

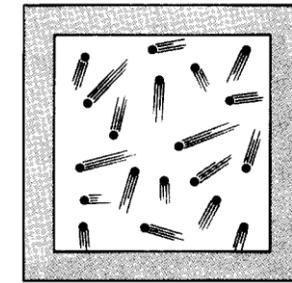


Figura 8 Las moléculas de un gas confinado en una cámara tienen una distribución de velocidades.

En promedio, cada molécula de nitrógeno produce ¡más de 5000 millones de colisiones por segundo! El nitrógeno es el principal constituyente del aire, y por lo tanto puede considerarse que los resultados de este problema muestran son representativos del aire en condiciones normales de temperatura y de presión.

24-3 LA DISTRIBUCIÓN DE LAS VELOCIDADES MOLECULARES

La figura 8 muestra un pequeño número de moléculas de gas confinadas en una caja. Suponemos que el gas está en equilibrio térmico a la temperatura T . Las moléculas se mueven al azar y efectúan colisiones con las paredes y entre sí. Como vimos en la sección 23-4, la temperatura determina la energía cinética media por molécula, pero deseamos aprender acerca de toda la distribución de las velocidades moleculares, no sólo el valor medio. Es poco probable que todas las moléculas tengan la misma velocidad, porque las colisiones entre moléculas pronto desordenarían esta situación. Sin embargo, es igualmente poco probable que demasiadas moléculas tengan velocidades que sean muy diferentes del valor medio; las velocidades cercanas a cero o las velocidades mucho más grandes que v_{rms} requerirían una secuencia de colisiones preferenciales que serían muy improbables en una condición de equilibrio.

Supongamos que tenemos una pequeña muestra que podríamos colocar en la caja para determinar el número de moléculas que la atraviesan con velocidades entre v y $v + \delta v$. Luego distribuimos las velocidades medidas en casillas de anchura δv y trazamos la distribución estadística resultante. La figura 9 muestra un conjunto de resultados que podrían obtenerse a partir de este experimento.

La distribución tiene una media claramente definida y cae a cero tanto a baja velocidad como a alta velocidad. Incluso si introdujésemos todas las moléculas en la caja con la misma velocidad, el efecto del azar en las colisiones produciría finalmente una distribución de la forma de la

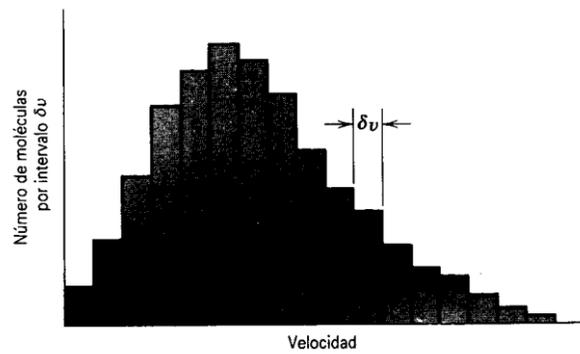


Figura 9 Distribución de las velocidades moleculares. Como en la figura 1, las velocidades medidas han sido clasificadas en casillas de anchura δv . La altura de cada casilla da el número de moléculas con velocidades entre v y $v + \delta v$.

figura 9. Obsérvese la semejanza entre la figura 9 y la figura 1.

Maxwell fue el primero que resolvió el problema de la distribución de las velocidades en un gas que contiene un número grande de moléculas. La distribución de Maxwell de la velocidad, para una muestra de gas a la temperatura T que contenga N moléculas cada una de masa m , es

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (17)$$

En esta ecuación $n(v)$, que tiene las dimensiones de v^{-1} , es el número de moléculas por intervalo de velocidad unidad que tiene velocidades entre v y $v + dv$; de manera equivalente, $n(v)dv$ es el número sin dimensiones de moléculas de la muestra de gas con velocidades entre v y $v + dv$. Obsérvese que para un gas dado la distribución de la velocidad depende únicamente de la temperatura.

Hallamos N , el número total de moléculas en la muestra, al sumar (esto es, integrando) el número en cada intervalo de velocidad diferencial desde cero hasta el infinito, o sea

$$N = \int_0^\infty n(v) dv. \quad (18)$$

La figura 10 muestra la distribución de Maxwell de velocidades para moléculas de oxígeno a la temperatura ambiente. Una comparación entre las figuras 9 y 10 muestra que la distribución de Maxwell de la velocidad tiene realmente la misma forma que la distribución medida.

Si bien $n(v)$ es una función matemática bien definida, la cantidad físicamente significativa es $n(v)dv$, el número de moléculas con velocidades entre v y $v + dv$. No podemos hablar del "número de partículas con velocidad v ", porque existe un número finito de moléculas pero un número infinito de velocidades posibles. La probabilidad de que una partícula tenga una velocidad precisamente expresada, tal como 279.343267...m/s, es exactamente

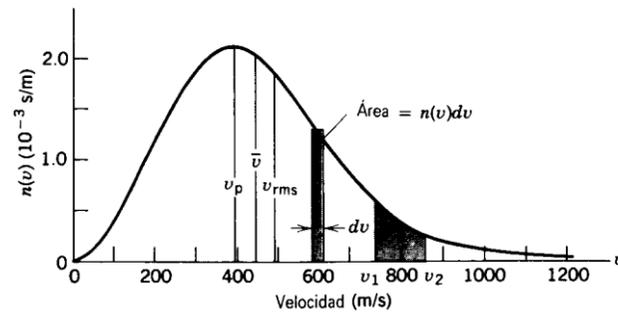


Figura 10 Distribución de la velocidad de Maxwell para las moléculas de un gas. La curva trazada es característica de las moléculas de oxígeno a $T = 300$ K. El número de moléculas con velocidades en cualquier intervalo dv es $n(v)dv$, indicado por la faja angosta sombreada. El número con velocidades dentro de cualquier límite v_1 y v_2 está dado por el área bajo la curva entre aquellos límites.

cero. Sin embargo, podemos dividir la gama de las velocidades en intervalos, y la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad dentro de un intervalo dv dado (como 279 m/s a 280 m/s) tiene un valor definido distinto de cero. El número de moléculas con velocidades entre dos límites cualesquiera, como v_1 y v_2 , es igual al área bajo la curva $n(v)$ entre esos límites. El área total bajo la curva es igual al número total de moléculas N , como lo muestra la ecuación 18.

La distribución $n(v)$ puede estar caracterizada por la velocidad más probable v_p [la velocidad donde $n(v)$ tiene su máximo], la velocidad media \bar{v} , y la velocidad media cuadrática v_{rms} . La figura 10 ilustra la relación entre estas velocidades, y el problema muestra 6 indica cómo calcularla. La curva de distribución no es simétrica con respecto a la velocidad más probable porque la velocidad más baja debe ser cero mientras que no existe un límite clásico para la velocidad más alta que una molécula pueda tener. Por lo tanto, la velocidad media es más grande que la velocidad más probable. La velocidad media cuadrática, que involucra a la media de los cuadrados, es aún más grande.

Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad media cuadrática v_{rms} (y también \bar{v} y v_p), conforme a nuestra interpretación microscópica de la temperatura. A temperaturas más elevadas, el intervalo de velocidades típicas es más grande, y la distribución es más ancha. Puesto que el área bajo la curva de distribución (que es el número total de moléculas en la muestra) permanece la misma, la distribución debe también aplanarse cuando la temperatura se eleva. De aquí que el número de moléculas que tengan velocidades más grandes que cierta velocidad dada aumenta al aumentar la temperatura (véase la Fig. 11). Esto explica muchos fenómenos, tales como el aumento en la cantidad de reacciones químicas o de ciertas reacciones nucleares con el aumento de la temperatura.

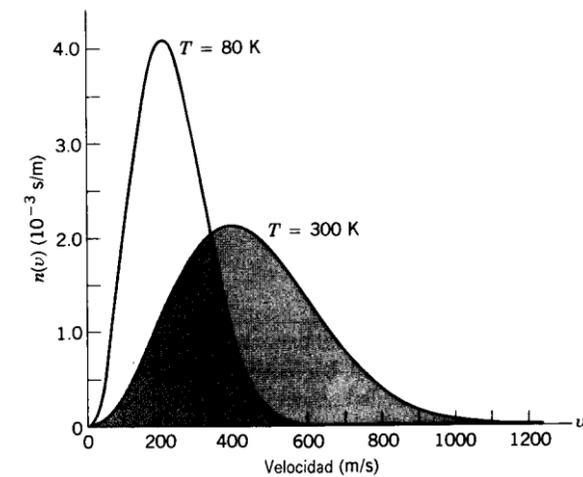


Figura 11 Una comparación de la distribución de Maxwell de velocidades para moléculas de oxígeno a dos temperaturas diferentes. En general, las moléculas tienen velocidades promedio más bajas a temperaturas más bajas, si bien ambas distribuciones cubren la gama entera de velocidades. Las áreas de las dos distribuciones son iguales, porque el número total de moléculas es el mismo en ambos casos.

La distribución de las velocidades de las moléculas en un líquido se parece también a las curvas de la figura 11. La velocidad necesaria para que una molécula escape de la superficie del líquido estaría lejos en la cola de la distribución de la figura 11; únicamente un número muy pequeño de moléculas tienen velocidades arriba de este umbral. Aun cuando la temperatura del líquido esté por debajo de su punto de ebullición normal, estas pocas moléculas pueden vencer la atracción de otras moléculas en la superficie y escapar por evaporación. El escape de estas moléculas energéticas reduce la energía cinética promedio de las moléculas restantes, dejando el líquido a una temperatura más baja. Esto explica por qué la evaporación es un proceso de enfriamiento. Si el líquido está aislado de su entorno, realmente se enfriará, y la cantidad de evaporación disminuirá. Si el líquido no está aislado, entonces la energía del entorno fluirá hacia el líquido, manteniendo constante la fracción de moléculas con velocidades arriba del umbral de evaporación, y finalmente todas las moléculas adquirirán la energía suficiente para escapar en forma de vapor.

Partiendo de la ecuación 17 vemos que la distribución de las velocidades moleculares depende de la masa de las moléculas así como de su temperatura. Cuanto más pequeña sea la masa, mayor será la proporción de moléculas de alta velocidad a cualquier temperatura dada. De aquí que el hidrógeno pueda escapar con más probabilidad de la atmósfera a grandes altitudes que el oxígeno o el nitrógeno. La Luna tiene una atmósfera tenue. Para que las moléculas en esta atmósfera tengan una probabilidad

pequeña de escapar de la débil acción gravitatoria de la Luna, esperaríamos que fuesen moléculas o átomos de los elementos más pesados, tales como los gases inertes pesados criptón y xenón, los cuales fueron producidos principalmente por la desintegración radiactiva de las primeras épocas de la Luna. La presión atmosférica en la Luna es de alrededor de 10^{-13} la presión atmosférica de la Tierra.

Problema muestra 4 Las velocidades de diez partículas en m/s son 0, 1.0, 2.0, 3.0, 3.0, 3.0, 4.0, 4.0, 5.0, y 6.0. Halle (a) la velocidad promedio, (b) la velocidad media cuadrática, y (c) la velocidad más probable de estas partículas.

Solución (a) La velocidad promedio es

$$\bar{v} = \frac{0 + 1.0 + 2.0 + 3.0 + 3.0 + 3.0 + 4.0 + 4.0 + 5.0 + 6.0}{10} = 3.1 \text{ m/s.}$$

(b) La velocidad media cuadrática es

$$\begin{aligned} \bar{v}^2 &= \frac{1}{10} [0 + (1.0)^2 + (2.0)^2 + (3.0)^2 + (3.0)^2 \\ &\quad + (3.0)^2 + (4.0)^2 + (4.0)^2 + (5.0)^2 + (6.0)^2] \\ &= 12.5 \text{ m}^2/\text{s}^2, \end{aligned}$$

y la velocidad media cuadrática es

$$v_{rms} = \sqrt{12.5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 3.5 \text{ m/s.}$$

(c) De las diez partículas, tres tienen velocidades de 3.0 m/s, dos tienen velocidades de 4.0 m/s, y cada una de las otras cinco tiene una velocidad diferente. De aquí que la velocidad v_p más probable de una partícula sea

$$v_p = 3.0 \text{ m/s.}$$

Problema muestra 5 Un recipiente con N moléculas de oxígeno gaseoso se mantiene a 300 K. ¿Qué fracción de las moléculas tiene velocidades en la gama de 599 a 601 m/s? La masa molar M del oxígeno es de 0.032 kg/mol.

Solución Este intervalo de velocidad δv ($= 2$ m/s) es tan pequeño que podemos tratarlo como una diferencial dv . El número de moléculas en este intervalo es $n(v)dv$, y la fracción en ese intervalo es $f = n(v)dv/N$, donde $n(v)$ va a ser evaluada a $v = 600$ m/s, el punto medio de la gama; véase la faja sombreada en la figura 10. Usando la ecuación 17 con la sustitución $m/k = M/R$, hallamos la fracción

$$f = \frac{n(v) dv}{N} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv.$$

Sustituyendo los valores numéricos dados se obtiene

$$f = 2.6 \times 10^{-3} \text{ o } 0.26\%.$$

A la temperatura ambiente, 0.26% de las moléculas de oxígeno tienen velocidades que están en el intervalo angosto entre 599 y 601 m/s. Si la faja sombreada de la figura 10 estuviese trazada

a la escala de este problema, sería realmente una faja muy angosta.

Problema muestra 6 ¿Cuál es la velocidad promedio \bar{v} , la velocidad media cuadrática v_{ms} , y la velocidad más probable v_p de las moléculas de oxígeno a $T = 300 \text{ K}$? La masa molar M del oxígeno es de 0.032 kg/mol .

Solución Para hallar la velocidad promedio, sumamos todas las velocidades medidas, lo cual se hace más sencillamente sumando los productos de la velocidad v en cada intervalo y el número en ese intervalo, $n(v)dv$. Esta suma se divide después entre el número total de mediciones N , lo cual da, en el límite de intervalos infinitesimales, en los que la suma resulta una integral,

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} vn(v) dv. \quad (19)$$

El siguiente paso es sustituir a $n(v)$ de la ecuación 17 y evaluar la integral. El resultado es

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ &= 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (\text{velocidad promedio}). \end{aligned} \quad (20)$$

Sustituyendo por los valores numéricos tenemos que

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{0.032 \text{ kg/mol}}} = 445 \text{ m/s}.$$

Para hallar la velocidad media cuadrática v_{ms} de las moléculas de oxígeno, procedemos como antes excepto que hallamos el valor promedio de v^2 al multiplicar v^2 (en lugar de simplemente v) por el factor numérico $n(v)dv$. Esto conduce, después de otra integración (véase el apéndice H), a

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 n(v) dv = \frac{3kT}{m}. \quad (21)$$

La velocidad rms es la raíz cuadrada de esta cantidad, o sea

$$\begin{aligned} v_{\text{rms}} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (\text{velocidad rms}) \end{aligned} \quad (22)$$

La ecuación 22 es idéntica a la ecuación 16 del capítulo 23. El cálculo numérico da

$$v_{\text{rms}} = 1.73 \sqrt{\frac{(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{0.032 \text{ kg/mol}}} = 483 \text{ m/s}.$$

La velocidad más probable es la velocidad para la cual $n(v)$ de la ecuación 17 tiene su valor máximo. Lo hallamos haciendo que $dn/dv = 0$ y resolviendo para v . Al hacerlo, nos da (como usted debe poder demostrar)

$$\begin{aligned} v_p &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \\ &= 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (\text{velocidad más probable}). \end{aligned} \quad (23)$$

Numéricamente, esto da

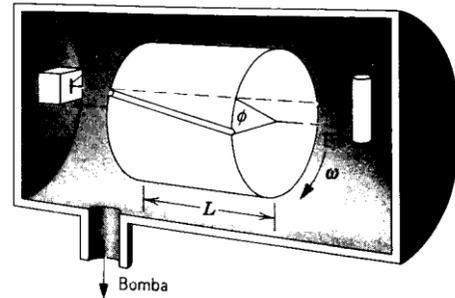


Figura 12 Aparato empleado para verificar la distribución de Maxwell de la velocidad. Un haz de moléculas de talio deja el horno O a través de la ranura S , viaja a través de la ranura helicoidal del cilindro giratorio R , y golpea al detector D . La velocidad angular ω del cilindro puede ser variada de modo que moléculas de velocidades diferentes pasen a través del cilindro.

$$v_p = 1.41 \sqrt{\frac{(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{0.032 \text{ kg/mol}}} = 395 \text{ m/s}.$$

Confirmación experimental de la distribución de Maxwell

Maxwell derivó su ley de la distribución para las velocidades moleculares (Ec. 17) en 1859. En aquel entonces no era posible comprobar esta ley por medición directa y, en efecto, no fue hasta 1920 que Stern hizo el primer intento serio para llevarlo a cabo. Las técnicas mejoraron rápidamente en manos de varios experimentadores hasta que en 1955 Miller y Kusch, de la Universidad de Columbia, proporcionaron una verificación experimental de alta precisión de la ley (para moléculas gaseosas).

Su aparato se ilustra en la figura 12. Las paredes del horno O , que contienen cierta cantidad de metal de talio, fueron calentadas, en una serie de experimentos, a una temperatura uniforme de $870 \pm 4 \text{ K}$. A esta temperatura el vapor de talio, a una presión de $3.2 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$, llena el horno. Algunas moléculas de vapor de talio escapan por la ranura S hacia el espacio al alto vacío afuera del horno, cayendo sobre el cilindro giratorio R . Este cilindro, de longitud L , tiene un número de ranuras helicoidales cortadas dentro de él, una de las cuales se muestra en la figura 12. Para una velocidad angular ω del cilindro, sólo pueden pasar a lo largo de las ranuras y sin golpear las paredes moléculas de una velocidad v muy definida. La velocidad v puede ser hallada a partir de

$$\text{tiempo de vuelo a lo largo de la ranura} = \frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega}$$

o bien

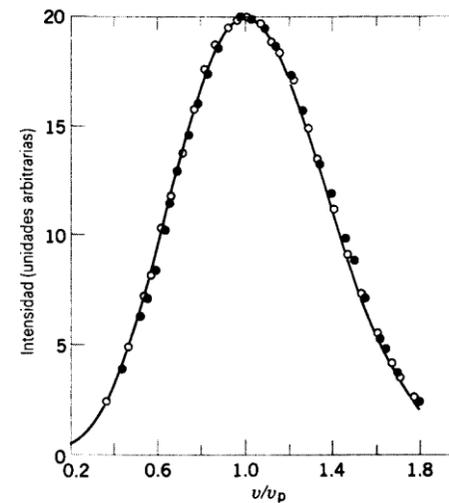


Figura 13 Resultados del experimento para verificar la distribución de Maxwell de la velocidad. Los círculos muestran los datos tomados con la temperatura del horno a $T = 870 \text{ K}$, y los puntos gruesos muestran los datos a $T = 944 \text{ K}$. Al trazar las distribuciones contra v/v_p , las dos distribuciones deben ser idénticas. La curva de línea continua es la distribución de Maxwell. Los datos concuerdan notablemente bien con la curva.

$$v = \frac{L\omega}{\phi}$$

donde ϕ (véase la Fig. 12) es el desplazamiento angular entre la entrada y la salida de una ranura helicoidal. Entonces, el cilindro giratorio es un *selector de velocidad*, en el cual se selecciona la velocidad por medio de la velocidad angular (controlable) ω . La intensidad del haz es registrada por el detector D en función de la velocidad v seleccionada. La figura 13 muestra la notable concordancia entre la teoría (la línea continua) y el experimento (los círculos y los puntos gruesos) para el vapor de talio.

La distribución de velocidades en el haz (distinguiéndola de la distribución de velocidades en el horno) no es proporcional a $v^2 e^{-mv^2/2kT}$, como en la ecuación 17, sino a $v^3 e^{-mv^2/2kT}$. Consideremos un grupo de moléculas en la estufa cuyas velocidades caigan en un cierto intervalo pequeño entre v_1 y $v_1 + \delta v$, donde v_1 es menor que la velocidad más probable v_p . Siempre podemos hallar otro intervalo de velocidad igual δv , que se extiende de v_2 a $v_2 + \delta v$, donde v_2 , que será más grande que v_p , se elige de modo que los dos intervalos de velocidad contengan el mismo número de moléculas. Sin embargo, escaparán de la ranura S más moléculas en el intervalo más alto que en el más bajo para formar el haz, porque las moléculas del intervalo más alto "bombardean" a la ranura con una frecuencia más grande, precisamente en un factor v/v_1 . Así, quedando igual todo lo demás, las moléculas rápidas

tienen la oportunidad de escapar del horno, justamente en proporción a sus velocidades, y las moléculas del haz tienen una distribución v^3 en lugar de una v^2 . Este efecto se incluye en la curva teórica de la figura 13.

Si bien la distribución de Maxwell de la velocidad para los gases concuerda notablemente bien con el experimento en circunstancias ordinarias, no sirve, en cambio, a densidades elevadas, donde las hipótesis básicas de la teoría cinética clásica no son válidas. En estas circunstancias, debemos emplear distribuciones que se basen en los principios de la mecánica cuántica, los cuales estudiaremos en la sección 24-6. Las distribuciones cuánticas, correctas en cualquier circunstancia, se reducen a la distribución de Maxwell en la región clásica (a baja densidad). Entonces, es perfectamente aceptable para nosotros emplear la distribución de Maxwell para gases a densidad baja, mientras recordemos que la teoría, como tantas otras teorías, es de aplicación limitada.

24-4 LA DISTRIBUCIÓN DE LAS ENERGÍAS

Puede obtenerse una descripción alternativa del movimiento de las moléculas si expresamos la distribución de la *energía* en lugar de la velocidad. Es decir, si buscamos la distribución $n(E)$, de modo que $n(E)dE$ sea el número de moléculas con energías entre E y $E + dE$.

Este problema fue resuelto por vez primera por Maxwell. Derivamos el resultado, llamado *distribución de Maxwell-Boltzmann de la energía*, en el caso especial en que la energía cinética de traslación sea la única forma de energía que puede tener la molécula.

Consideremos nuevamente la situación del problema muestra 5, en el que obtuvimos la fracción de moléculas de oxígeno con velocidades entre 599 y 601 m/s. Hallamos que 0.26% de las moléculas en el recipiente a la temperatura de 300 K tienen velocidades en este intervalo. Una molécula de oxígeno con una velocidad de 599 m/s tiene una energía cinética de $9.54 \times 10^{-21} \text{ J}$, y otra con una velocidad de 601 m/s tiene una energía cinética de $9.60 \times 10^{-21} \text{ J}$. ¿Qué fracción de las moléculas de oxígeno tiene energías cinéticas en el intervalo de $9.54 \times 10^{-21} \text{ J}$ a $9.60 \times 10^{-21} \text{ J}$?

Un poco de reflexión nos convencerá de que esta fracción debe ser también de 0.26%. No hay diferencia si contamos las moléculas por sus velocidades o por sus energías cinéticas; mientras situemos a los límites inferior y superior del intervalo con sus velocidades y energías cinéticas correspondientes, contaremos el mismo número de moléculas entre los límites. Es decir, el número con energías cinéticas entre E y $E + dE$ es el mismo que el número con velocidades entre v y $v + dv$. Matemáticamente, expresamos esta conclusión como:

$$n(E) dE = n(v) dv, \quad (24)$$

o bien

$$n(E) = n(v) \frac{dv}{dE}. \quad (25)$$

Puesto que la energía es únicamente cinética, debemos tener que $E = \frac{1}{2}mv^2$ o sea $v = \sqrt{2E/m}$, y entonces

$$\frac{dv}{dE} = \sqrt{\frac{2}{m}} (\frac{1}{2}E^{-1/2}). \quad (26)$$

Sustituyendo las ecuaciones 17 y 26 en la ecuación 25, obtenemos

$$n(E) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT}. \quad (27)$$

La ecuación 27 es la *distribución Maxwell-Boltzmann de la energía*. Al derivar este resultado hemos supuesto que las moléculas de gas tienen únicamente energía cinética de traslación. Por lo tanto, esta distribución se aplica únicamente a un gas monoatómico. En el caso de gases con moléculas más complejas aparecerán otros factores en la ecuación 27. El factor $e^{-E/kT}$, sin embargo, es una característica general de la distribución Maxwell-Boltzmann de la energía que está presente sin importar cuál sea la forma de la energía E . Este factor se toma a menudo como una estimación aproximada de la probabilidad relativa de que una partícula tenga una energía E en un conjunto de partículas caracterizadas por una temperatura T .

Usando la ecuación 27, podemos calcular la fracción de las moléculas de gas que tengan energías entre E y $E + dE$, la cual está dada por $n(E)dE/N$. Como antes, N es el número total de moléculas, el cual se determina a partir de

$$N = \int_0^{\infty} n(E) dE. \quad (28)$$

Un aspecto interesante de la distribución Maxwell-Boltzmann de la energía es que es precisamente la misma para cualquier gas a una temperatura dada, independientemente de cuál sea la masa de las moléculas (al contrario de lo que sucede con la distribución de Maxwell de la velocidad, ecuación 17, donde la masa aparece explícitamente). Incluso un "gas" de electrones, hasta el punto en que puedan ser tratados como partículas clásicas, tiene la misma distribución de energía que un gas de átomos pesados. El efecto de aumentar la masa m en cierto factor es reducir a v^2 en el mismo factor, de modo que el producto mv^2 , y por lo tanto la energía cinética, permanece la misma.

La energía interna de un gas ideal

Adquirimos un grado de confianza en este enfoque estadístico a la termodinámica demostrando que reproduce

resultados idénticos con cálculos basados en la teoría cinética. Obtengamos por lo tanto el resultado estadístico para la energía interna de un gas ideal y compárelo con nuestro resultado previo.

Puesto que existen $n(E)dE$ moléculas con energía entre E y $E + dE$, su contribución a la energía interna de este gas es de $En(E)dE$. El total de todas esas contribuciones da la energía interna del gas:

$$E_{\text{int}} = \int_0^{\infty} En(E) dE,$$

y al sustituir a $n(E)$ de la ecuación 27, obtenemos

$$E_{\text{int}} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-E/kT} dE.$$

En la mecánica estadística suelen presentarse integrales de formas similares a ésta. Pongámosla en la forma normal sustituyendo $u = E/kT$, lo cual da

$$E_{\text{int}} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} kT \int_0^{\infty} u^{3/2} e^{-u} du.$$

La integral puede ser evaluada (sustituya a $u = x^2$ y use una integral definida del apéndice H) para que sea $\frac{3}{2}\sqrt{\pi}$ y entonces

$$E_{\text{int}} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} kT (\frac{3}{2}\sqrt{\pi}) = \frac{3}{2}NkT,$$

en concordancia con la ecuación 31 del capítulo 23. Así, la distribución Maxwell-Boltzmann de la energía es enteramente consistente con nuestros resultados previos derivados de la teoría cinética.

Problema muestra 7 Halle (a) la energía media y (b) la energía más probable de un gas en equilibrio térmico a la temperatura T .

Solución (a) La energía media \bar{E} puede expresarse, en analogía con la ecuación 19 del problema muestra 6,

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} En(E) dE. \quad (29)$$

Sustituyendo a $n(E)$ de la ecuación 27 y efectuando la integración, hallamos

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT. \quad (30)$$

¿Es éste un resultado esperado?

(b) Para hallar la energía más probable, diferenciamos la ecuación 27, igualamos el resultado a cero, y resolvemos para la energía. El resultado, cuya derivación dejamos a usted, es

$$E_p = \frac{1}{2}kT. \quad (31)$$

Obsérvese que ésta *no es igual* a $\frac{1}{2}mv_p^2$, la cual da una energía de kT . ¿Puede usted explicar por qué la energía correspondiente a la velocidad más probable no es la energía más probable?

24-5 MOVIMIENTO BROWNIANO*

La aceptación de la teoría atómica y molecular durante el último cuarto del siglo XIX no fue compartida por todos los científicos. A pesar de las muchas concordancias cuantitativas entre la teoría cinética y el comportamiento de los gases, no se obtuvo una prueba de la existencia de átomos y moléculas por separado, ni se hizo ninguna observación que pudiera demostrar realmente los movimientos de las moléculas. Ernst Mach (1838-1916) no encontraba que tuviera sentido "pensar en el mundo como un mosaico, puesto que no podemos examinar por separado cada uno de los trozos de piedra". En los primeros días del desarrollo de la teoría cinética se había establecido que un átomo tendría un diámetro de unos 10^{-7} ó 10^{-8} cm, de modo que nadie esperaba ver realmente a un átomo o detectar el efecto de un átomo aislado.

El líder de la oposición a la teoría atómica fue Wilhelm Ostwald, generalmente considerado "el padre de la química física." Él era un acérrimo creyente del principio de la conservación de la energía y consideraba a ésta como una realidad última. Ostwald argumentaba que con el tratamiento termodinámico de un proceso conocemos todo lo esencial respecto al proceso y que hipótesis mecánicas más avanzadas sobre el mecanismo de las reacciones eran hipótesis no demostradas. Él abandonó las teorías atómica y molecular, y luchó por liberar a la ciencia "de conceptos hipotéticos que no conducen a conclusiones inmediatas verificables experimentalmente". Otros científicos destacados se resistían a aceptar la existencia de átomos como un hecho científico establecido.

Ludwig Boltzmann combatió esta actitud en un artículo en 1897, reforzando la indispensabilidad del atomismo en la ciencia natural. El progreso de la ciencia se guía a menudo por las analogías de los procesos de la naturaleza que ocurren en las mentes de los investigadores. La teoría cinética fue una de estas analogías mecánicas. Como sucede con casi todas las analogías, sugiere experimentos para probar la validez de nuestras imágenes mentales y conduce a investigaciones posteriores y a un conocimiento más claro.

Como sucede siempre en tales controversias de la ciencia, la decisión depende del experimento. La evidencia experimental primera y más directa de la realidad de los átomos fue la prueba de la teoría cinética atómica dada por los estudios cuantitativos del movimiento browniano. Estas observaciones convencieron tanto a Mach como a Ostwald de la validez de la teoría cinética y de la descripción atómica de la materia en que descansa. La teoría atómica ganó una aceptación cuestionable en los últimos

años cuando una gran variedad de experimentos condujeron a los mismos valores de las constantes atómicas fundamentales.

El movimiento browniano se llamó así en honor del botánico inglés Robert Brown, quien descubrió en 1827 que un grano de polen suspendido en agua muestra un movimiento continuo al azar cuando es visto bajo un microscopio. Al principio estos movimientos fueron considerados una forma de vida, pero pronto se encontró que partículas inorgánicas pequeñas se comportaban similarmente. No hubo una explicación cuantitativa de este fenómeno hasta el desarrollo de la teoría cinética. Entonces, en 1905, Albert Einstein desarrolló una teoría del movimiento browniano. (La teoría de Einstein apareció como un artículo en el mismo volumen de los *Annalen der Physik* que contenía su famoso trabajo sobre la teoría de la relatividad y también su trabajo sobre la teoría del efecto fotoeléctrico.) En sus *Notas autobiográficas*, Einstein escribe: "Mi objetivo principal en esto fue hallar hechos que garantizaran hasta donde fuera posible la existencia de átomos de tamaño definido. A la mitad de ello descubrí que, de acuerdo con la teoría atomística, tendría que haber un movimiento de las partículas microscópicas suspendidas abierto a la observación, sin saber que las observaciones concernientes al movimiento browniano ya hacía tiempo que resultaban familiares."

La hipótesis básica de Einstein fue que las partículas suspendidas en un líquido o en un gas compartían los movimientos térmicos del medio y que, en promedio, la energía cinética de traslación de cada partícula es $\frac{2}{3}kT$, de acuerdo con el principio de la equipartición de la energía. Desde este punto de vista los movimientos brownianos eran el resultado de los impactos de las moléculas del fluido, y las partículas suspendidas adquieren la misma energía cinética media que las moléculas del fluido. (Recuérdese que la distribución Maxwell-Boltzmann de la energía es independiente de la masa de las partículas y está determinada únicamente por la temperatura.)

Las partículas suspendidas son extremadamente grandes comparadas con las moléculas del fluido y están bombardeadas continuamente por ellas desde todos los lados. Si las partículas son suficientemente grandes y el número de moléculas es suficientemente grande, números iguales de moléculas golpean a las partículas por todos los lados en cada instante. Para partículas más pequeñas y menos moléculas el número de moléculas que golpean a diferentes lados de la partícula en cualquier instante, siendo meramente un asunto del azar, puede no ser igual: es decir, ocurren fluctuaciones. De aquí que la partícula sufra en todo instante una fuerza no balanceada, que hace que se mueva de esta o aquella manera. Por lo tanto, las partículas actúan precisamente como moléculas muy grandes en el fluido, y sus movimientos deben ser cualitativamente los mismos que el movimiento de las moléculas del fluido. Si la constante de Avogadro fuese

* Véase "Brownian Motion", por Bernard H. Lavenda, *Scientific American*, febrero de 1985, pág. 70.

infinita, no existiría un desequilibrio estadístico (fluctuaciones) y tampoco un movimiento browniano. Si la constante de Avogadro fuese muy pequeña, el movimiento browniano sería muy grande. De aquí que deberíamos estar en posibilidad de deducir el valor de la constante de Avogadro a partir de las observaciones del movimiento browniano. Profundamente arragiados en esta imagen se halla la idea del movimiento molecular y de la pequeñez de las moléculas. Por lo tanto, el movimiento browniano ofrece una prueba experimental sorprendente de las hipótesis de la teoría cinética.

Las partículas suspendidas están bajo la influencia de la gravedad y se irían hasta el fondo del fluido si no fuese por el bombardeo molecular que se opone a esta tendencia. Puesto que las partículas suspendidas se comportan como las moléculas de gas, no nos sorprende saber que, como en las moléculas de la atmósfera, su densidad decae exponencialmente con respecto a la altura en el fluido; forman una "atmósfera en miniatura" (véase la sección 17-3; el problema 6 del capítulo 23; y el problema 32 de este capítulo). Jean Perrin, fisicoquímico francés, confirmó esta predicción en 1908 al determinar el número de partículas pequeñas de resina gomosa suspendidas a diferentes alturas en una gota de líquido (Fig. 14a). A partir de sus datos él dedujo un valor de la constante de Avogadro $N_A = 6 \times 10^{23}$ partículas/mol. Perrin hizo también mediciones de los desplazamientos de partículas brownianas en muchos intervalos de tiempo iguales y halló que tenían la distribución estadística requerida por la teoría cinética y el desplazamiento medio cuadrático predicho por Einstein (Fig. 14b). Perrin fue premiado con el Premio Nobel de Física en 1926 por este trabajo, que fue una confirmación extraordinariamente precisa de la existencia de los átomos. Hoy día tenemos una evidencia fotográfica más directa de la existencia de los átomos (Fig. 15).

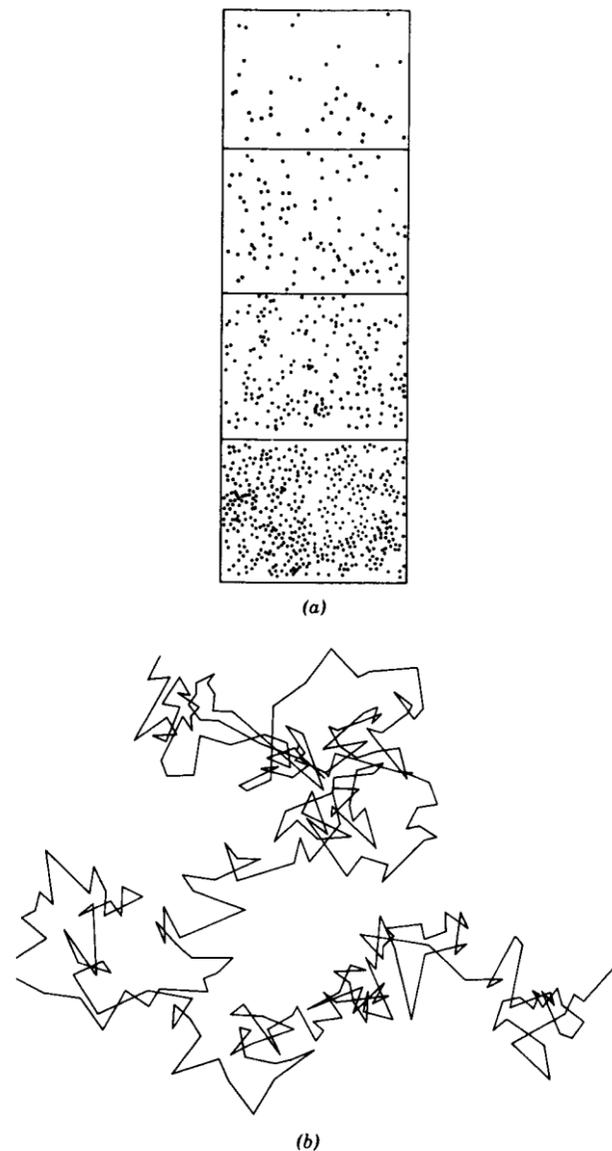


Figura 14 (a) Representación de las partículas de resina gomosa observadas por Perrin en 1909. Las líneas horizontales representan capas a 0.01 cm de separación, y las partículas tienen un diámetro de 0.6×10^{-3} cm. (b) El movimiento de una partícula diminuta, suspendida en agua y vista a través de un microscopio. Los segmentos de línea cortos conectan su posición a intervalos de 30 s. La trayectoria de la partícula es un ejemplo de un *fractal*, curva de la que cualquier sección pequeña se parece a toda la curva. Por ejemplo, si tomamos a cualquier segmento pequeño de 30 s y lo vemos en intervalos más pequeños, de 0.1 s quizá, la gráfica del movimiento en ese segmento de 30 s sería similar a la figura entera.

cámara. Es decir, supusimos que la molécula es algo *distinguida* de sus vecinas, aunque sea idéntica a ellas en su estructura y propiedades. En cambio, esto no es posible en la mecánica cuántica. Debemos considerar a las partículas como física y

24-6 DISTRIBUCIONES ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS (Opcional)

Hasta el momento, nuestro estudio de la teoría cinética y de la mecánica estadística ha implicado la aplicación de los principios clásicos (las leyes de Newton) a las partículas clásicas. Sin embargo, cuando consideramos los efectos de la mecánica cuántica, las distribuciones estadísticas difieren en gran manera de sus contrapartes clásicas y conducen a efectos experimentales que no tienen análogos clásicos. Existen dos principios de la mecánica cuántica que afectan las distribuciones estadísticas de las partículas.

1. En la mecánica cuántica, partículas idénticas deben ser consideradas como *indistinguibles*. En el modelo del gas ideal que constituye la base de la teoría cinética supusimos que todos los átomos o las moléculas del gas eran idénticos. No obstante, pudimos seguir (véase, por ejemplo, nuestro uso de la teoría cinética para determinar la presión en la sección 23-3) el movimiento de una *partícula aislada* en su camino a través de la

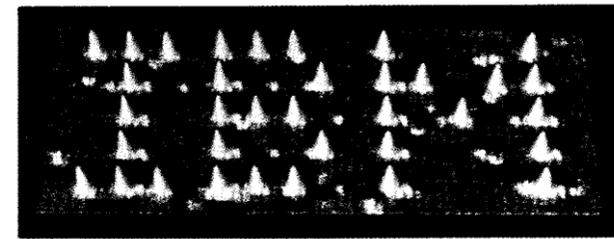


Figura 15 Mediante un microscopio de barrido con efecto túnel, físicos de IBM dibujaron en 1990 el monograma de su compañía usando átomos individuales de xenón.

matemáticamente *indistinguibles*; en la teoría cuántica no podemos considerar el movimiento de una partícula determinada del sistema sin considerar simultáneamente a todas las demás partículas idénticas. Por ejemplo, después de una colisión entre dos partículas idénticas tales como las moléculas de un gas, desde el punto de vista clásico, nos es posible distinguir cuál fue la partícula incidente y cuál la partícula golpeada; desde el punto de vista cuántico, cualquier partícula que salga de la zona de colisión tiene un 50% de probabilidad de haber sido la partícula incidente y un 50% de probabilidad de haber sido la partícula golpeada.

2. Dentro del dominio cuántico, las partículas de un sistema pueden dividirse en dos clases: aquellas para las que no existe límite en el número de las que pueden estar en determinado estado de movimiento, y aquellas para las que el límite es precisamente una por estado de movimiento. Podemos considerar esta regla como una regla experimental, basada en las observaciones de las propiedades de las dos clases de partículas. Sin embargo, esta regla tiene también un significado teórico profundo subyacente, basado en un resultado que puede derivarse de la teoría cuántica del campo: las partículas de la primera clase, para las que el número en cualquier estado de movimiento es ilimitado, todas tienen un ímpetu angular intrínseco, o "espín" (véase la sección 13-6) que resulta ser un múltiplo entero de $\hbar/2\pi$, donde \hbar es la constante de Planck. Tales partículas, de las que son ejemplos los fotones (cuantos de radiación electromagnética) y los átomos del isótopo más común del gas helio, se llaman *bosones*, y siguen una distribución estadística llamada *distribución de Bose-Einstein*.

Se encuentra que la segunda clase de partícula cuántica, que está restringida a una por estado de movimiento, tiene un ímpetu angular intrínseco medido en múltiplos semienteros de $\hbar/2\pi$ ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$). Las partículas de esta categoría, que incluyen a los electrones, los neutrones, y los protones, se llaman *fermiones*, y siguen una distribución estadística llamada *distribución de Fermi-Dirac*.

La restricción de un fermión por estado de movimiento se conoce también como el *principio de exclusión de Pauli* y es responsable de las propiedades observadas de los átomos. Los estados de movimiento permitido de los electrones en un átomo forman un conjunto de niveles discretos de energía (véase la sección 8-8). Si no fuese por el principio de exclusión de Pauli, todos los electrones en un átomo irían finalmente al estado de energía más bajo, y todos los átomos tendrían propiedades físicas y químicas más o menos similares. La diversidad de nuestro mundo y la propia existencia de la química y de la biología son consecuencias directas del principio de exclusión de Pauli.

Problema muestra 8 Un sistema consta de dos partículas, marcadas 1 y 2. Las partículas pueden estar en cualquiera de tres estados de movimiento posibles, marcados *A*, *B*, y *C*. Halle el número de modos en que pueden estar distribuidas las partículas en este sistema si las partículas son (a) clásicas y distinguibles; (b) bosones indistinguibles, y (c) fermiones indistinguibles. (d) Suponiendo que todos los arreglos permitidos sean igualmente probables, ¿cuál es la probabilidad de hallar una partícula en el estado *B* y la otra en el estado *C*?

Solución (a) La tabla siguiente muestra cómo pueden distribuirse las partículas clásicas entre los tres estados:

Arreglo	Estado A	Estado B	Estado C
1	1, 2		
2		1, 2	
3			1, 2
4	1	2	
5	1		2
6	2	1	
7	2		1
8		1	2
9		2	1

Son posibles nueve arreglos diferentes.

(b) Si se considera que las partículas sean partículas cuánticas indistinguibles, entonces las marcas 1 y 2 no tienen ya ningún significado. Por lo tanto, no es posible listar las ordenaciones 4 y 6 como posibilidades por separado; debemos combinar éstas en un solo arreglo en el que una partícula está en el estado *A* y la otra está en el estado *B*. Del mismo modo, los arreglos 5 y 7 deben contarse como una posibilidad únicamente, lo mismo que los arreglos 8 y 9. En este caso, sólo son posibles seis arreglos diferentes.

(c) Si las partículas son fermiones, no más de una partícula puede estar en cualquier estado de movimiento. Por lo tanto 1, 2, y 3 no están permitidos, y como resultado únicamente son posibles tres arreglos (4 + 6, 5 + 7, y 8 + 9).

(d) Para las partículas clásicas existen dos arreglos (entre nueve) que tienen una partícula cada una en los estados *B* y *C*. Por lo tanto, la probabilidad es de 2/9. Para los bosones, existen seis arreglos, de los cuales sólo uno (la combinación 8 + 9) tiene una partícula en cada uno de los estados *B* y *C*. Entonces la probabilidad es de 1/6. Para los fermiones, sólo están permitidos tres arreglos, y por lo tanto la probabilidad es de 1/3.

El problema muestra anterior ilustra las diferencias en las distribuciones estadísticas de las partículas clásicas y las dos clases de partículas cuánticas; muestra también que el resultado de una medición (la probabilidad de una observación) puede ser afectado directamente por estas distinciones.

La función de la distribución de Maxwell-Boltzmann se derivó de los principios clásicos y, por lo tanto, es apropiada únicamente para describir las partículas clásicas. La parte característica de esa distribución es la función exponencial

$$f_{MB}(E) = e^{-E/kT} \quad (32)$$

A partir de consideraciones estadísticas, puede demostrarse que la parte característica correspondiente de la distribución de Bose-Einstein es

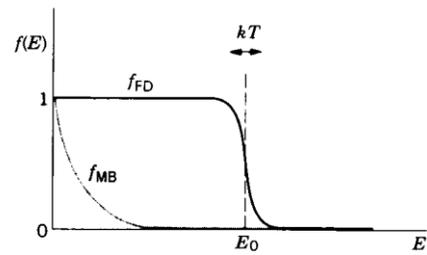


Figura 16 La función característica Fermi-Dirac comparada con la función de Maxwell-Boltzmann. La función de Fermi-Dirac difiere en 1 a baja energía y en 0 a energía elevada únicamente en un estrecho intervalo de ancho kT aproximadamente en las cercanías de la energía E_0 .

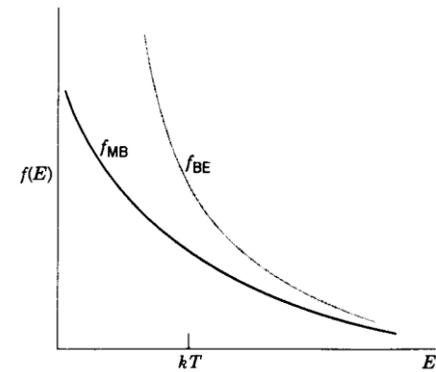


Figura 17 La función característica Bose-Einstein comparada con la función de Maxwell-Boltzmann. Las dos concuerdan a energía elevada, donde los efectos cuánticos se vuelven despreciables, pero están sustancialmente en desacuerdo a baja energía, donde f_{BE} se vuelve infinita al tender E a E_0 , la cual suponemos aquí que es cero.

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_0)/kT} - 1}, \quad (33)$$

donde la energía E_0 es un parámetro que depende de la densidad de las partículas y de otros aspectos de su naturaleza. La distribución de Fermi-Dirac se caracteriza por la función

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_0)/kT} + 1}. \quad (34)$$

Nótese que la diferencia aparentemente menor de un signo en los denominadores de las ecuaciones 33 y 34 constituye una diferencia drástica en el comportamiento de las partículas descrito por estas dos funciones. Las figuras 16 y 17 ilustran esta diferencia. La función f_{BE} tiende al infinito cuando la energía tiende a E_0 ; entonces, no existe nada que impida que todas las partículas de un sistema de bosones vaya a un único nivel de energía. En esta condición, todas las partículas tienen, en efecto, el mismo estado de movimiento, y toda la sustancia se comporta cooperativamente. Un ejemplo de tal efecto ocurre en el caso del helio líquido (^4He), donde el movimiento cooperativo de todos los átomos es responsable de su facultad de fluir con una viscosidad absolutamente nula aun a través de la más angosta

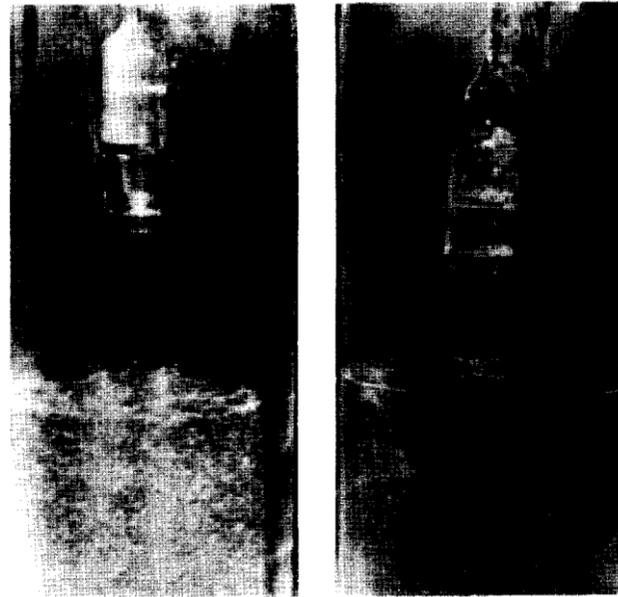


Figura 18 (a) Por encima de 2.2 K el helio líquido hierve normalmente. (b) Abajo de 2.2 K, el líquido cesa de hervir súbitamente. La evaporación y el enfriamiento pueden continuar, pero ocurren sin ebullición. En esta condición el helio está en su estado de superfluido.

de las constricciones. Este efecto se llama *superfluidez* y ocurre cuando el helio es enfriado por debajo de una temperatura de 2.2 K. (A manera de contraste, el otro isótopo estable de helio, ^3He , es un fermión y no muestra superfluidez hasta que es enfriado por debajo de 0.002 K, temperatura a la cual pueden juntarse dos átomos de ^3He para formar un sistema molecular que se comporta como un bosón.) El superfluido se caracteriza también por una conductividad térmica infinita, de modo que la ebullición cesa por debajo de 2.2 K (Fig. 18), y por un efecto cooperativo llamado "flujo en película", en el cual el helio puede fluir por las paredes de su recipiente y gotear desde el fondo (Fig. 19). Otras aplicaciones en las que la distribución de Bose-Einstein produce resultados diferentes de los de la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann incluyen el cálculo del espectro de radiación térmica emitido por los objetos (véase la sección 49-2 de la versión ampliada) y de las capacidades caloríficas de los sólidos (véase la sección 25-3); en el último caso son los modos vibratorios de los átomos del sólido los que se comportan cooperativamente y están sometidos a la distribución.

Obsérvese, al comparar las figuras 16 y 17, que la distribución de Fermi-Dirac tiene un comportamiento muy diferente a baja energía a la distribución de Bose-Einstein. En lugar de permitir que todas las partículas vayan al estado de energía más bajo, la distribución de Fermi-Dirac permite cuando más una partícula en cualquier estado de energía. Éste es exactamente el requisito impuesto por el principio de exclusión de Pauli. Ejemplos de los efectos que resultan de la aplicación de la distribución de Fermi-Dirac incluyen la conducción eléctrica en los sólidos (véase el capítulo 53 de la versión ampliada de este texto) y las propiedades de las estrellas de neutrones.

La superconductividad (la facultad de ciertos materiales de conducir electricidad sin resistencia; véase la sección 32-8) es

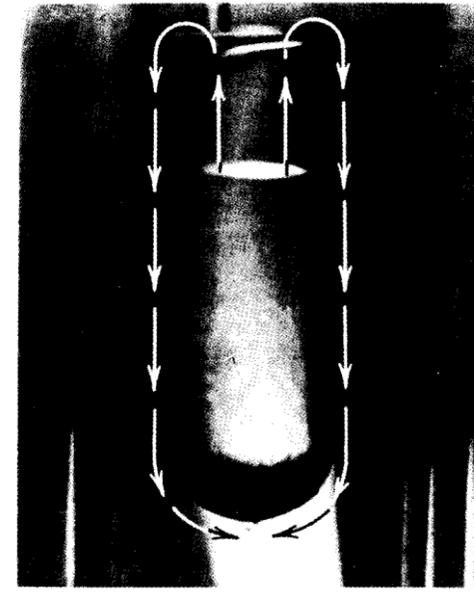


Figura 19 Una ilustración del comportamiento cooperativo del helio en el estado de superfluido es el flujo en película, en el que el líquido dentro del recipiente se desliza espontáneamente por las paredes y puede verse que gotea en el fondo.

otro ejemplo del efecto de las diferentes distribuciones estadísticas cuánticas. Por lo común, la conducción de electrones en un sólido obedece a la distribución de Fermi-Dirac, la cual impide el comportamiento cooperativo al permitir no más de un electrón por estado de movimiento. En un superconductor, dos electrones se juntan para formar un par, y los electrones apareados se comportan como un bosón en lugar de un fermión. Están entonces sometidos a la estadística de Bose-Einstein, la cual permite el comportamiento cooperativo que da lugar a la superconductividad.

Cuando la densidad de las partículas es muy baja o la temperatura es muy elevada, el término exponencial de los denominadores de las ecuaciones 33 y 34 se vuelve mucho mayor de 1, y el 1 puede ser despreciado. En este caso, tanto f_{BE} como f_{FD} dependen de E como $e^{-E/kT}$, que es la misma dependencia de la energía que tiene la f_{MB} . Entonces, las distribuciones cuánticas se reducen a la clásica en el límite de baja densidad o de alta temperatura. El límite de baja densidad se aplica en el caso de un gas; como descubrimos en el problema muestra 3, la distancia media entre las moléculas de un gas es típicamente de más de 10 diámetros moleculares, y una molécula puede recorrer varios cientos de diámetros antes de encontrar a otra molécula. Por lo tanto, la indistinguibilidad de las moléculas no afecta nuestra facultad de seguir el curso de las moléculas de gas, y la distribución clásica proporciona una representación muy precisa de las propiedades del gas. No obstante, en los líquidos y en los sólidos el espaciado medio se aproxima más a 1 diámetro molecular, y la distribución clásica por lo común no es aplicable. ■

PREGUNTAS

1. Considere el caso en que el recorrido libre medio es mayor que la dimensión más grande de un recipiente. ¿Es éste un vacío perfecto para una molécula en esta vasija?
2. Liste las maneras eficaces de aumentar el número de colisiones moleculares por unidad de tiempo en un gas.
3. Dé una explicación cualitativa de la conexión entre el recorrido libre medio de las moléculas de amoníaco en el aire y el tiempo que tarda en sentirse el olor del amoníaco cuando se abre una botella en el otro lado del salón.
4. Considere el principio de Arquímedes aplicado a un gas. ¿No es verdad que una vez que aceptamos el modelo de la teoría cinética de un gas necesitamos una nueva explicación de este principio? Por ejemplo, supongamos que el recorrido libre medio de una molécula de gas es comparable a la profundidad del cuerpo sumergido en el gas, o mayor. ¿Cuál es entonces el origen de la fuerza de flotación? (Véase "Archimedes' Principle in Gases", por Alan J. Walton, *Contemporary Physics*, marzo de 1969, pág. 181.)
5. Un gas puede transmitir únicamente aquellas ondas sonoras cuya longitud de onda sea larga comparada con el recorrido libre medio. ¿Puede usted explicar esto? Describa una situación en la cual esta limitación sería importante.
6. Si las moléculas no son esféricas, ¿qué significado podemos dar a d en la ecuación 16 para el recorrido libre medio? ¿En qué gases actuarían las moléculas en la forma más parecida a esferas rígidas?
7. ¿En qué sentido es el recorrido libre medio una propiedad macroscópica de un gas en lugar de una microscópica?
8. Supongamos que eliminamos la hipótesis de las colisiones elásticas en la teoría cinética y consideramos a las moléculas como centro de fuerza que actúa a distancia. ¿Tiene algún significado el concepto de recorrido libre medio en estas circunstancias?
9. Puesto que la fuerza real entre las moléculas depende de la distancia entre ellas, las fuerzas pueden causar dispersiones aun si las moléculas están lejos de "estar en contacto" entre sí. Además, la dispersión causada dependería de qué tan largo sea el tiempo en que actúan estas fuerzas y por lo tanto de la velocidad relativa de las moléculas. (a) ¿Esperaría usted que el recorrido libre medio medido dependa de la temperatura, aun cuando la densidad permanezca constante? (b) De ser así, ¿esperaría usted que λ aumente o disminuya con la temperatura? (c) ¿Cómo interviene esta dependencia en la ecuación 16?

- Cuando una lata de nueces de diferente tamaño se sacude, ¿por qué la nuez más grande acaba generalmente en la superficie, aun cuando es más densa que las otras?
- En una cantidad fija de gas, ¿cómo se afectaría el recorrido libre medio si (a) la densidad del gas se duplica, (b) la velocidad molecular media se duplica, y (c) si tanto la densidad como la velocidad molecular media se duplican?
- Justifique cualitativamente la aseveración de que, en una mezcla de moléculas de diferentes clases en completo equilibrio, cada clase de molécula tiene la misma distribución de Maxwell de la velocidad que la que tendría si no estuviesen presentes las otras clases.
- Un gas consta de N partículas. Explique por qué $v_{rms} \geq \bar{v}$ cualquiera que sea la distribución de velocidades.
- ¿Qué observación es una buena evidencia de que no todas las moléculas de un cuerpo se mueven con la misma velocidad a una temperatura dada?
- La fracción de moléculas dentro de un intervalo Δv dado de la velocidad rmc disminuye al elevarse la temperatura de un gas. Explique.
- (a) ¿Tienen la mitad de las moléculas de un gas en equilibrio térmico velocidades más grandes que v_p ? ¿Que \bar{v} ? ¿Que v_{rms} ? (b) ¿Qué velocidad — v_p , \bar{v} , o v_{rms} — corresponde a una molécula que tenga energía cinética promedio?
- Considere la distribución de velocidades mostrada en la figura 20. (a) Liste v_{rms} , \bar{v} , y v_p en orden de velocidad creciente. (b) ¿Cómo se compara esto con la distribución maxwelliana?
- La figura 21 muestra la distribución de la componente x de las velocidades de las moléculas en un recipiente a una temperatura fija. (a) La distribución es simétrica con respecto a $v_x = 0$; haga esto posible. (b) ¿Qué representa el área total bajo la curva? (c) ¿Cómo cambiaría la distribución al aumentar la temperatura? (d) ¿Cuál es el valor de v_x más probable? (e) ¿Es la velocidad más probable igual a cero? Explique.
- El sistema de ranura de la figura 12 selecciona únicamente aquellas moléculas que se muevan en la dirección $+x$. ¿Destruye esto la validez del experimento como una me-

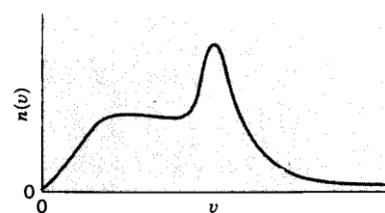


Figura 20 Pregunta 17.

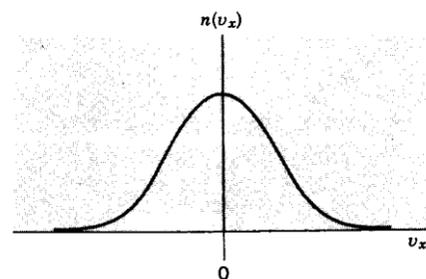


Figura 21 Pregunta 18.

- didada de la distribución de velocidades de las moléculas que se mueven en todas direcciones?
- Liste ejemplos del movimiento browniano en los fenómenos físicos.
 - ¿Ocurriría el movimiento browniano en un espacio libre de gravedad?
 - Una pelota de golf está suspendida del techo por medio de un cordón largo. Explique en detalle por qué su movimiento browniano no es visible.
 - Hemos definido ρ_n como el número de moléculas por unidad de volumen de un gas. Si definimos a ρ_n para un volumen muy pequeño de un gas, digamos, uno igual a 10 veces el volumen de un átomo, entonces ρ_n fluctúa con el tiempo dentro del intervalo entre cero y algún valor máximo. ¿Cómo podemos entonces justificar la afirmación de que ρ_n tiene un valor definido en cada punto de un gas?

corazones? ¿Cuántas maneras existen para seleccionar 13 cartas cualesquiera de la baraja?)

Sección 24-2 Recorrido libre medio

- Sustituya la ecuación 10 en la ecuación 12 y evalúe las integrales para obtener la ecuación 13.
- El denominador de la ecuación 12 es igual al número total de partículas N . Use esto para demostrar que la constante A de la ecuación 14 está dada por $A = N/\lambda$.

- A 2500 km sobre la superficie de la Tierra la densidad es de 1.0 molécula/cm³ aproximadamente. (a) ¿Qué recorrido libre medio se predice según la ecuación 16 y (b) ¿cuál es su significado en estas condiciones? Suponga un diámetro molecular de 2.0×10^{-8} cm.
- A la temperatura y presión estándar (0°C y 1.00 atm) el recorrido libre medio en el gas helio es de 285 nm. Determine (a) el número de moléculas por metro cúbico y (b) el diámetro efectivo de los átomos de helio.
- En cierto acelerador de partículas los protones viajan alrededor de una trayectoria circular de 23.5 m de diámetro dentro de una cámara con 1.10×10^{-6} mm Hg de presión y 295 K de temperatura. (a) Calcule el número de moléculas de gas por metro cúbico a esta presión. (b) ¿Cuál es el recorrido libre medio de las moléculas del gas en estas condiciones si el diámetro molecular es de 2.20×10^{-8} cm?
- El recorrido libre medio λ de las moléculas de un gas puede ser determinado a partir de mediciones (por ejemplo, a partir de la medición de la viscosidad del gas). A 20.0°C y 75.0 cm Hg de presión tales mediciones dan valores de λ_{Ar} (argón) = 9.90×10^{-6} cm y λ_{N_2} (nitrógeno) = 27.5×10^{-6} cm. (a) Halle la razón entre los diámetros de la sección transversal efectiva del argón al nitrógeno. (b) ¿Cuál sería el valor del recorrido libre medio del argón a 20.0°C y 15.0 cm Hg? (c) ¿Cuál sería el valor del recorrido libre medio del argón a -40.0°C y 75.0 cm Hg?
- Calcule el recorrido libre medio de 35 cápsulas esféricas en un frasco que es agitado vigorosamente. El volumen del frasco es de 1.0 L y el diámetro de una cápsula es de 1.0 cm.
- ¿A qué frecuencia sería la longitud de onda del sonido del orden del recorrido libre medio en nitrógeno a 1.02 atm de presión y 18.0°C? Considere que el diámetro de la molécula de nitrógeno es de 315 pm. Véase el problema 42 del capítulo 23.
- (a) Halle la probabilidad de que una molécula recorra una distancia cuando menos igual al recorrido libre medio antes de su próxima colisión. (b) ¿A qué distancia desde la última colisión es la probabilidad de haber sufrido la próxima colisión igual a $\frac{1}{2}$? Dé la respuesta en términos del recorrido libre medio.
- En el problema muestra 3, ¿a qué temperatura es igual a 6.0×10^9 s⁻¹ la cantidad promedio de colisión? La presión permanece sin cambio.

Sección 24-3 La distribución de las velocidades moleculares

- Las velocidades de un grupo de diez moléculas son 2, 3, 4, . . . , 11 km/s. (a) Halle la velocidad media del grupo. (b) Calcule la velocidad raíz media cuadrática del grupo.
- (a) Diez partículas se mueven con las velocidades siguientes: cuatro a 200 m/s, dos a 500 m/s, y cuatro a 600 m/s. Calcule las velocidades media y media cuadrática. ¿Es $v_{rms} > \bar{v}$? (b) Construya su propia distribución de la velocidad de las 10 partículas y demuestre que $v_{rms} \geq \bar{v}$ para su distribución. (c) ¿En qué condiciones (si existen tales) se hace $v_{rms} = \bar{v}$?
- Se le da a usted el siguiente grupo de partículas (n_i representa el número de partículas que tienen una velocidad v_i):

n_i	v_i (km/s)
2	1
4	2
6	3
8	4
2	5

- (a) Calcule la velocidad media \bar{v} . (b) Calcule la velocidad media cuadrática v_{rms} . (c) Entre las cinco velocidades mostradas, ¿cuál es la velocidad más probable v_p para todo el grupo?
- En el aparato de Miller y Kusch (véase la Fig. 12) la longitud L del cilindro giratorio es de 20.4 cm y el ángulo ϕ es 0.0841 rad. ¿Qué velocidad rotatoria corresponde a una velocidad seleccionada v de 212 m/s?
- Se halla que la velocidad más probable de las moléculas en un gas a temperatura T_2 es la misma que la velocidad rms de las moléculas de este gas cuando su temperatura es T_1 . Calcule T_2/T_1 .
- Dos recipientes están a la misma temperatura. El primero contiene gas a una presión p_1 cuyas moléculas tienen una masa m_1 con una velocidad media cuadrática v_{rms1} . El segundo contiene moléculas de masa m_2 a la presión $2p_1$ que tienen una velocidad media $\bar{v}_2 = 2v_{rms}$. Halle la razón m_1/m_2 de las masas de sus moléculas.
- Un gas, no necesariamente en equilibrio térmico, consta de N partículas. La distribución de la velocidad no es necesariamente maxwelliana. (a) Demuestre que $v_{rms} \geq \bar{v}$ cualquiera que sea la distribución de las velocidades. (b) ¿Cuándo se obtendría la igualdad?
- Demuestre que, para átomos de masa m que emergen como un haz de una pequeña abertura en una estufa a temperatura T , la velocidad más probable es $v_p = \sqrt{3kT/m}$.
- Un átomo de germanio (diámetro = 246 pm) escapa de un horno ($T = 4220$ K) con la velocidad media cuadrática hacia una cámara que contiene átomos de argón frío (diámetro = 300 pm) a una densidad de 4.13×10^{19} átomos/cm³. (a) ¿Cuál es la velocidad del átomo de germanio? (b) Si el átomo de germanio y el átomo de argón chocan, ¿cuál es la distancia mínima entre sus centros, considerando que cada uno sea esférico? (c) Halle la frecuencia de colisión inicial experimentada por el átomo de germanio.
- Para la distribución hipotética de la velocidad del gas de N partículas mostrado en la figura 22 [$n(v) = Cv^2$, $0 < v < v_0$; $n(v) = 0$, $v > v_0$], halle (a) una expresión para C en términos de N y v_0 , (b) la velocidad promedio de las partículas, y (c) la velocidad rmc de las partículas.
- Un gas hipotético de N partículas tiene la distribución de velocidad mostrada en la figura 23 [$n(v) = 0$ para $v > 2v_0$]. (a) Expresé a en términos de N y v_0 . (b) ¿Cuántas partículas tienen velocidades entre $1.50v_0$ y $2.00v_0$? (c) Expresé la velocidad promedio de las partículas en términos de v_0 . (d) Halle v_{rms} .
- Para un gas en el que todas las moléculas viajen con la misma velocidad \bar{v} , demuestre que $\bar{v}_{rel} = \frac{4}{3}\bar{v}$ en lugar de $\sqrt{2}\bar{v}$ (que es el resultado obtenido al considerar la

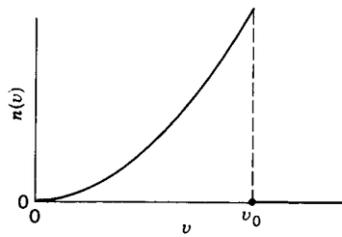


Figura 22 Problema 21.

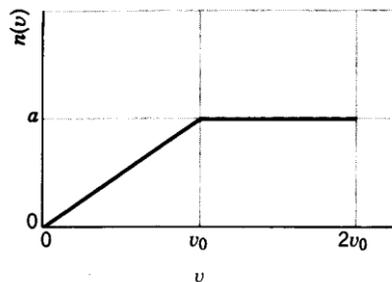


Figura 23 Problema 22.

distribución real de las velocidades moleculares). Véase la ecuación 16.

Sección 24-4 La distribución de las energías

24. Calcule la fracción de las partículas en un gas que se muevan con energía cinética de traslación entre $0.01kT$ y $0.03kT$. (Sugerencia: Para $E \ll kT$, el término $e^{-E/kT}$ de la ecuación 27 puede ser reemplazado por $1 - E/kT$. ¿Por qué?)
25. (a) Halle E_{rms} usando la distribución de la energía de la ecuación 27. (b) ¿Por qué es $E_{\text{rms}} \neq \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2$, en donde v_{rms} está dada por la ecuación 22?
26. Halle la fracción de las partículas en un gas que tengan energías cinéticas de traslación dentro de un intervalo de $0.02kT$ centrado en la energía más probable E_p . (Sugerencia: En esta región, $n(E) \approx \text{constante}$. ¿Por qué?)

Sección 24-5 Movimiento browniano

27. La velocidad media cuadrática de las moléculas de hidrógeno a 0°C es de 1840 m/s . Calcule la velocidad de las partículas coloidales de "masa molar" $3.2 \times 10^6 \text{ g/mol}$.
28. En un líquido a 26°C se encuentran suspendidas partículas de masa $6.2 \times 10^{-14} \text{ g}$ y se observa que tienen una velocidad media cuadrática de 1.4 cm/s . Calcule el número de Avogadro a partir del teorema de equipartición y de estos datos.

29. Calcule la velocidad media cuadrática de partículas de humo de masa $5.2 \times 10^{-14} \text{ g}$ en el aire a 14°C y 1.07 atm de presión.
30. Una balanza de resorte muy sensible tiene una constante de fuerza de 0.44 N/m . Vibra al azar debido al bombardeo de las moléculas del aire sobre el objeto que soporta (fluctuaciones térmicas). (a) Halle el desplazamiento rms del objeto a partir de su posición de equilibrio a 31°C . (Sugerencia: Considere que la energía promedio del movimiento al azar sea kT . ¿Por qué?) (b) Determine la incertidumbre en una determinación del peso debido a este efecto.
31. En el espacio interestelar existen partículas sólidas muy pequeñas, llamadas granos. Son bombardeadas continuamente por átomos de hidrógeno del gas interestelar circundante. Como un resultado de estas colisiones, los granos ejecutan un movimiento browniano tanto en la traslación como en la rotación. Supóngase que los granos sean esferas uniformes de $4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}$ de diámetro y 1.0 g/cm^3 de densidad, y que la temperatura del gas sea de 100 K . Halle (a) la velocidad media cuadrática de los granos entre colisiones y (b) la razón aproximada (rev/s) a la cual están girando los granos.
32. Partículas coloidales en solución son flotadas por el líquido en que están suspendidas. Sea ρ' la densidad del líquido y ρ la densidad de las partículas. Si V es el volumen de una partícula, demuestre que el número de partículas por unidad de volumen en el líquido varía con la altura según

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{N_A}{RT} V(\rho - \rho')gh \right],$$

donde n_0 es el número de partículas a la altura $h = 0$. Esta ecuación fue probada por Perrin en sus estudios del movimiento browniano.

Sección 24-6 Distribuciones estadísticas cuánticas

33. ¿De cuántas maneras pueden distribuirse en dos estados tres (a) partículas clásicas distinguibles y (b) bosones indistinguibles?
34. (a) ¿A qué energía E es $f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{2}$? (b) ¿Cuál es el valor de $f_{\text{BE}}(E)$ a la energía hallada en (a)?

Proyecto para la computadora

35. Muchas computadoras tienen un generador de números al azar, el cual puede utilizarse para "dar" una mano de 13 naipes. Por ejemplo, asignando a cada naipe un valor numérico de 1 a 52 y generando luego un número al azar en ese intervalo, podemos "dar" un naipe al azar a partir de una baraja de 52 naipes. Usando esta técnica, dé una mano de 13 naipes y determine el número de corazones. Repita 1000 veces y trace un histograma similar al de la figura 2. Compare sus resultados con las predicciones de la ecuación 5.

CAPÍTULO 25

EL CALOR Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

En el capítulo 22 hemos presentado la noción de sistemas en contacto térmico. Si sus temperaturas son diferentes inicialmente, los sistemas intercambiarán energía hasta que alcancen el equilibrio térmico. En este capítulo estudiamos este flujo de energía entre dos cuerpos, al cual llamamos calor. Describimos aquí también los efectos de transferir calor a un cuerpo, lo cual debe implicar un aumento de temperatura o un cambio de estado, como de sólido a líquido o de líquido a vapor. Por último, relacionamos los conceptos de calor, energía interna, y trabajo por medio de la primera ley de la termodinámica, un enunciado de la conservación de la energía. En esencia, este tema continúa y amplía el programa que comenzamos en los capítulos 7 y 8, donde presentamos por vez primera el concepto de energía.

25-1 EL CALOR: ENERGÍA EN TRÁNSITO

Es una observación común que si situamos un objeto caliente (digamos, una taza de café) o un objeto frío (un vaso de agua helada) en un entorno a la temperatura ambiente ordinaria, el objeto tenderá hacia el equilibrio térmico con su entorno. Esto es, el café se enfría y el agua helada se calienta; la temperatura de cada uno se acerca a la temperatura del entorno.

Parece claro que tales aproximaciones al equilibrio térmico deben implicar cierta clase de intercambio de energía entre el sistema y su entorno.* Definimos al *calor* (símbolo Q) como la energía que se transfiere, como lo que va del café a la habitación o de la habitación al agua helada. De manera general, adoptamos la definición siguiente:

* Este punto de vista no siempre fue defendido por los científicos. En el siglo XVIII se creía que un material fluido, llamado *calórico*, era intercambiado entre los cuerpos a temperaturas diferentes. En el siglo XIX, los experimentos llevados a cabo por Benjamin Thompson (más tarde conocido como el Conde Rumford de Baviera) demostraron concluyentemente que el trabajo mecánico podía producir calor, lo cual dio por resultado la identificación del calor como una forma de energía y condujo al desarrollo de la ley de la conservación de la energía.

El calor es energía que fluye entre un sistema y su entorno en virtud de una diferencia de temperatura entre ellos.

La figura 1 resume este punto de vista. Si la temperatura T_S de un sistema es menor que la temperatura T_E del entorno, fluye calor en el sistema. Elegimos nuestra convención de signos de modo que Q sea positivo en este caso; usted puede concebir esto como un proceso en el que la energía interna del sistema aumenta. A la inversa, cuando $T_S > T_E$, el calor fluye hacia afuera del sistema, y hacemos que Q para el sistema sea negativo.

Ya que el calor es una forma de energía, sus unidades son las de la energía, es decir, el joule (J) en el sistema SI. Antes de que se reconociera que el calor es una forma de energía, se le asignaban otras unidades. En ciertos casos estas unidades están aún en uso hoy día, específicamente la *caloría* (cal) y la *unidad térmica británica* (Btu). Se relacionan con el joule de acuerdo con

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad \text{y} \quad 1 \text{ Btu} = 1055 \text{ J}$$

La "caloría" en uso común como una medida de la nutrición (Cal) es en realidad una kilocaloría; esto es,

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

El Btu se encuentra todavía comúnmente como una medida de la facultad de un acondicionador de aire para transferir energía (como calor) de una sala al ambiente exterior. Por lo tanto, un acondicionador de aire típico en

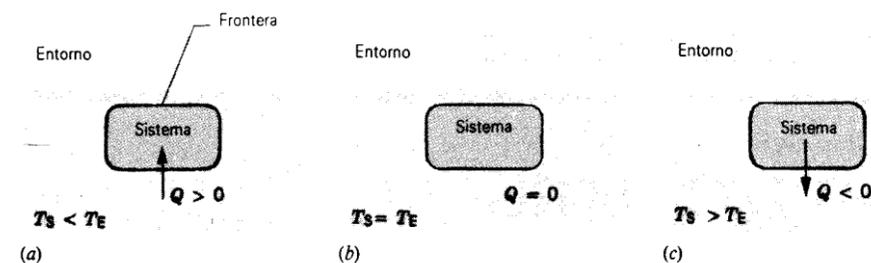


Figura 1 (a) Si la temperatura T_s de un sistema es menor que la temperatura T_e de su entorno, el calor fluye hacia el sistema hasta que se establece el equilibrio térmico, como en (b). (c) Si la temperatura de un sistema es mayor que la de su entorno, el calor fluye hacia afuera del sistema.

una sala especificado a 10,000 Btu/h puede extraer alrededor de 10^7 J de la sala cada hora y transferirlos al ambiente exterior.

Conceptos erróneos con respecto al calor

El calor es similar al trabajo en tanto que representa un medio para la *transferencia* de la energía. Ni el calor ni el trabajo son una propiedad intrínseca de un sistema; esto es, no podemos decir que un sistema “contiene” cierta cantidad de calor o de trabajo. En cambio, decimos que puede transferir una cierta cantidad de energía en forma de calor o de trabajo en ciertas condiciones específicas.

Parte de la confusión con respecto al significado preciso del calor proviene del uso popular del término. A menudo se usa la palabra calor cuando lo que realmente se quiere decir es temperatura o quizás energía interna. Cuando oímos hablar del calor en relación al clima, o cuando ciertas instrucciones de cocina indican “calientese a 300 grados”, se hace referencia a la *temperatura*. En cambio, oímos también alusiones al “calor generado” por las balatas de los frenos de un automóvil o por el frotamiento rápido de las palmas de las manos. En este caso, como veremos, es usualmente la *energía interna* a lo que se hace referencia. Una clave para el uso apropiado parte de la definición del calor: cuando frotamos nuestras manos, se lleva a cabo un trabajo entre ellas, aumentando por lo tanto su energía interna y elevándose su temperatura. Este exceso de energía puede entonces ser transferido al entorno como calor, porque las manos están a una temperatura más alta que el entorno.

El equivalente mecánico del calor

En el pasado, cuando la caloría se definía independientemente como una unidad de calor, fue necesario determinar una relación empírica entre la caloría y el joule. Esto lo hizo por vez primera James Joule en 1850, en un experimento para determinar el *equivalente mecánico del*

calor. En la figura 2 se muestra un diagrama del aparato de Joule. Básicamente, el trabajo mecánico W efectuado por las pesas al caer (medido en joules) produce una elevación de temperatura mensurable en el agua. La caloría se definió originalmente como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5 a 15.5°C. A partir del aumento de temperatura medido en el agua, Joule fue capaz de deducir el número de calorías de calor Q que producirían la misma elevación de temperatura al ser transferidos desde alguna fuente externa a una cantidad igual de agua a la misma temperatura inicial. El trabajo W efectuado sobre el agua por las pesas al caer (en joules) producía por lo tanto una elevación de la temperatura equivalente a la absorción por el agua de cierto calor Q (en calorías), y a partir de esta equivalencia fue posible determinar la relación entre la caloría y el joule. El resultado del experimento de Joule, y de otros que le siguieron, proporcionó durante casi 100 años una conversión entre el joule y la caloría. Hoy día, después de la adopción en 1948 del joule como la unidad de calor en el SI, expresa-

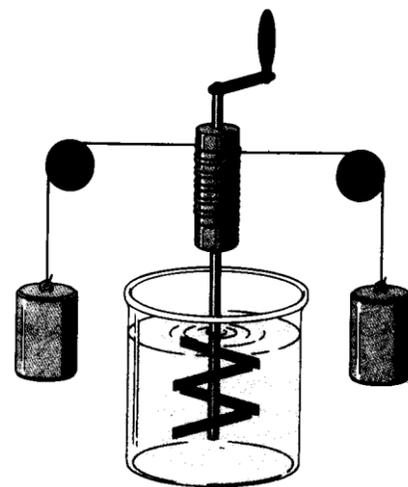


Figura 2 Aparato de Joule para medir el equivalente mecánico del calor. Al caer las pesas hacen girar a las paletas que agitan el agua del recipiente, elevando así su temperatura.

mos todas las cantidades relacionadas con la energía, como el calor y el trabajo, en J, y así este factor de conversión ha perdido la importancia que tuvo en el tiempo de Joule. No obstante, la labor de Joule es todavía notable por la destreza e ingenuidad de sus experimentos, por su precisión (los resultados de Joule difieren en 1% únicamente de la relación definida por el SI entre joule y caloría), y por la directriz que proporcionó para demostrar que el calor, igual que el trabajo, podía verse apropiadamente como un medio para transferir energía.

25-2 CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Podemos cambiar el estado de un cuerpo intercambiando energía en la forma de calor, o forma de trabajo. Una propiedad de un cuerpo que puede cambiar en tal proceso es su temperatura T . El cambio de temperatura ΔT que corresponde a la transferencia de una cantidad de energía calorífica Q en particular dependerá de las circunstancias bajo las cuales se transfiera el calor. Por ejemplo, en el caso de un gas confinado en un cilindro con un émbolo móvil, podemos añadir calor y mantener fijo al émbolo (por lo tanto manteniendo el volumen constante), o podemos añadir calor y permitir que el émbolo se mueva pero se conserve constante la fuerza sobre el émbolo (por lo tanto manteniendo al gas bajo presión constante). Incluso podemos cambiar la temperatura efectuando un trabajo sobre un sistema, como al frotar entre sí a dos objetos que entre uno y otro ejerzan fuerzas de fricción; en este caso, no es necesario que ocurra una transferencia de calor.

Es conveniente definir la *capacidad calorífica* C' de un cuerpo como la razón entre la cantidad de calor Q suministrada al cuerpo durante cualquier proceso y su cambio de temperatura ΔT correspondiente; esto es,

$$C' = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1)$$

La palabra “capacidad” puede crear confusión porque sugiere la aseveración, esencialmente sin significado, de “la cantidad de calor que puede contener un cuerpo”, mientras que lo que se quiere decir es simplemente la energía por cada grado de cambio de temperatura que se transfiere como calor cuando la temperatura del cuerpo cambia.

La capacidad calorífica por unidad de masa de un cuerpo, llamada *capacidad calorífica específica*, o simplemente *calor específico*, como es lo usual, es característica del material de que está compuesto el cuerpo:

$$c = \frac{C'}{m} = \frac{Q}{m \Delta T}. \quad (2)$$

La capacidad calorífica es característica de un objeto en particular, pero el calor específico caracteriza a una sus-

tancia. Entonces podemos hablar, en primer término, de la capacidad calorífica de una moneda de cobre pero, por otra parte, del calor específico del cobre.

Ni la capacidad calorífica de un cuerpo ni el calor específico de un material son constantes; ambos dependen de la temperatura (y posiblemente de otras variables, como la presión). Las ecuaciones anteriores dan únicamente valores promedio de estas cantidades en el intervalo de temperatura ΔT . En el límite, cuando $\Delta T \rightarrow 0$, podemos hablar del calor específico a una temperatura T en particular.

Podemos hallar el calor que debe ser proporcionado a un cuerpo de masa m , cuyo material tenga un calor específico c , para aumentar su temperatura desde la temperatura inicial T_i hasta la temperatura final T_f dividiendo el cambio de temperatura en N pequeños intervalos ΔT_n , suponiendo que c_n sea constante en cada pequeño intervalo, y sumando las contribuciones a la transferencia de calor total de todos los intervalos $n = 1, 2, \dots, N$. Esto da

$$Q = \sum_{n=1}^N mc_n \Delta T_n. \quad (3)$$

En el límite diferencial ésta resulta

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c dT, \quad (4)$$

donde c puede ser una función de la temperatura. A temperaturas ordinarias y dentro de intervalos de temperatura ordinarios, puede considerarse que los calores específicos son constantes. Por ejemplo, el calor específico del agua varía en menos de 1% en el intervalo entre 0°C y 100°C. Por lo tanto, podemos escribir la ecuación 4 de una manera más general

$$Q = mc(T_f - T_i). \quad (5)$$

La ecuación 2 no define al calor específico en una forma única. Debemos también especificar las condiciones bajo las cuales se añade el calor Q al material. Una condición común es que la muestra permanezca a una presión atmosférica normal (constante) mientras añadimos el calor, pero existen muchas otras posibilidades, cada una de las cuales conduce, por lo general, a un valor de c diferente. Para obtener un valor único de c debemos indicar las condiciones, tales como calor específico a presión constante c_p , calor específico a volumen constante c_v , y así sucesivamente.

La tabla 1 muestra los valores de las capacidades caloríficas específicas de un número de sustancias comunes, medidas en condiciones de presión constante. Si bien, las unidades se expresan en términos de K, podemos también trabajar con temperaturas en °C, porque una *diferencia* de temperatura en °C es igual a la misma diferencia de temperatura en K.

TABLA 1 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS*

Sustancia	Capacidad calorífica específica (J/kg · K)	Capacidad calorífica molar (J/mol · K)
Sólidos elementales		
Plomo	129	26.7
Tungsteno	135	24.8
Plata	236	25.5
Cobre	387	24.6
Carbono	502	6.02
Aluminio	900	24.3
Otros sólidos		
Latón	380	
Granito	790	
Vidrio	840	
Hielo (-10° C)	2220	
Líquidos		
Mercurio	139	
Alcohol etílico	2430	
Agua de mar	3900	
Agua	4190	

* Medidas a la temperatura ambiente y la presión atmosférica a menos que se indique otra cosa.

Problema muestra 1 Una muestra de cobre cuya masa m_c es de 75 g se calienta en una estufa de laboratorio a una temperatura T de 312°C. El cobre se deja caer luego en un vaso de precipitados que contiene una masa m_a (= 220 g) de agua. La capacidad calorífica efectiva C'_b del vaso es de 190 J/K. La temperatura inicial T_i del agua y del vaso es de 12.0°C. ¿Cuál es la temperatura final común T_f del cobre, el vaso, y el agua?

Solución Consideremos como nuestro sistema al agua + el vaso + el cobre. Ningún calor entra o sale de este sistema, de modo que la suma algebraica de las transferencias caloríficas internas que ocurren debe ser cero. De aquí que

$$\text{calor que fluye hacia el agua: } Q_a = m_a c_a (T_f - T_i),$$

$$\text{calor que fluye hacia el vaso: } Q_v = C'_b (T_f - T_i),$$

$$\text{calor que fluye hacia el agua: } Q_c = m_c c_c (T_f - T_i).$$

La diferencia de temperatura es igual, en todos los casos, a la temperatura final menos la temperatura inicial. Vemos por inspección que Q_a y Q_v son positivos (indicando que el calor ha sido transferido hacia el agua y hacia el vaso) y que Q_c es negativo (indicando que el calor ha sido transferido desde el cobre).

Puesto que toda la energía que sale de un objeto en este sistema aislado entra en otro objeto, la conservación de la energía (calor) requiere que

$$\sum Q = 0 \quad (6)$$

o bien

$$Q_a + Q_v + Q_c = 0.$$

Sustituyendo las expresiones de la transferencia de calor de antes, nos da

$$m_a c_a (T_f - T_i) + C'_b (T_f - T_i) + m_c c_c (T_f - T_i) = 0.$$

Resolviendo para T_f y sustituyendo, tenemos que

$$T_f = \frac{m_a c_a T_i + C'_b T_i + m_c c_c T}{m_a c_a + C'_b + m_c c_c} = \frac{(0.220 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(12^\circ\text{C}) + (190 \text{ J/K})(12^\circ\text{C}) + (0.075 \text{ kg})(386 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(312^\circ\text{C})}{(0.220 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) + 190 \text{ J/K} + (0.075 \text{ kg})(386 \text{ J/kg} \cdot \text{K})} = 19.6^\circ\text{C}.$$

Obsérvese que, a causa de que todas las temperaturas fueron parte de las *diferencias* de temperatura, podemos usar °C en esta expresión. Sin embargo, en la mayoría de las expresiones termodinámicas pueden ser usadas únicamente temperaturas Kelvin.

Partiendo de los datos anteriores puede usted encontrar que

$$Q_a = 7010 \text{ J}, \quad Q_b = 1440 \text{ J}, \quad \text{y} \quad Q_c = -8450 \text{ J}.$$

La suma algebraica de estas tres transferencias de calor es ciertamente cero, como lo requiere la ecuación 6.

Calores de transformación

Cuando entra calor a un sólido o a un líquido, la temperatura de la muestra no se eleva necesariamente. En cambio, la muestra pueda cambiar de una *fase* o *estado* (esto es, sólido, líquido, o gaseoso) a otro. Así pues, el hielo se funde y el agua hierve, absorbiendo calor en cada caso sin un cambio de temperatura. En los procesos inversos (el agua se congela, el vapor se condensa), la muestra libera calor, de nuevo a una temperatura constante.

La cantidad de calor por unidad de masa transferido durante un cambio de fase se llama *calor de transformación*, o *calor latente* (símbolo L) del proceso. El calor total transferido en un cambio de fase es entonces

$$Q = Lm, \quad (7)$$

donde m es la masa de la muestra que cambia de fase. El calor transferido durante la fusión o la congelación se llama *calor de fusión* (símbolo L_f), y el calor transferido durante la ebullición o la condensación se llama *calor de vaporización* (símbolo L_v). La tabla 2 muestra los calores de transformación de algunas sustancias.

El conocimiento de las capacidades caloríficas y de los calores de transformación es importante porque podemos

TABLA 2 ALGUNOS CALORES DE TRANSFORMACIÓN

Sustancia†	Punto de fusión (K)	Calor de fusión (kJ/kg)	Punto de ebullición (K)	Calor de vaporización (kJ/kg)
Hidrógeno	14.0	58.6	20.3	452
Oxígeno	54.8	13.8	90.2	213
Mercurio	234	11.3	630	296
Agua	273	333	373	2256
Plomo	601	24.7	2013	858
Plata	1235	105	2485	2336
Cobre	1356	205	2840	4730

† Las sustancias están listadas en el orden de sus puntos de fusión crecientes.

medir una transferencia de calor determinando el cambio de temperatura de un material de capacidad calorífica conocida o la cantidad de una sustancia con calor de transformación conocido que se convierte de una fase a otra. Por ejemplo, en sistemas a baja temperatura que involucren helio líquido a 4 K, la razón a la que hierve el gas helio a partir del líquido da una medida de la razón de entrada de calor al sistema.

25-3 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS SÓLIDOS

A partir de la tabla 1 concluimos que los calores específicos de los sólidos varían grandemente de un material a otro. Sin embargo, surge una historia bastante diferente al comparar muestras de materiales que contengan el mismo número de átomos en lugar de muestras que tengan la misma masa. Podemos llevar a cabo esto hallando la *capacidad calorífica molar* de la sustancia, definida en analogía con la ecuación 2 como

$$C = \frac{C'}{n} = \frac{Q}{n \Delta T}, \quad (8)$$

en donde n es el número de moles de la sustancia que tienen capacidad calorífica C' . Así como la capacidad calorífica específica (símbolo c , unidad J/kg · K) representa la capacidad calorífica por unidad de masa de una sustancia, la capacidad calorífica molar (símbolo C , unidad J/mol · K) representa la capacidad calorífica por mol.

En 1819 Dulong y Petit encontraron que las capacidades caloríficas molares de sólidos elementales, con pocas excepciones (véase el carbono en la tabla 1), tienen valores cercanos a 25 J/mol · K. La capacidad calorífica molar, listada en la última columna de la tabla 1, se halla al multiplicar el calor específico por la masa molar (la masa de 1 mol, el cual contiene 6.02×10^{23} átomos) del elemento. Vemos que la cantidad de calor requerido *por átomo* para elevar la temperatura de un sólido en una cantidad dada parece ser aproximadamente la misma para casi todos los materiales mostrados en la tabla. Ésta es una evidencia notable de la teoría atómica de la materia.

Las capacidades caloríficas molares varían realmente con la temperatura, aproximándose a cero cuando $T \rightarrow 0$ K y al valor de Dulong-Petit cuando T aumenta. La figura 3 muestra la variación para el plomo, el aluminio, y el carbono. Podemos ver que el valor aparentemente anómalo de la tabla 1 para el carbono ocurre porque el carbono no ha alcanzado aún su valor límite a la temperatura ambiente. Puesto que para determinar el calor necesario para aumentar la temperatura de un cuerpo en una cantidad dada parece ser importante el número de átomos más bien que la clase de átomo, ello nos conduce a esperar que las capacidades caloríficas molares de diferentes sus-

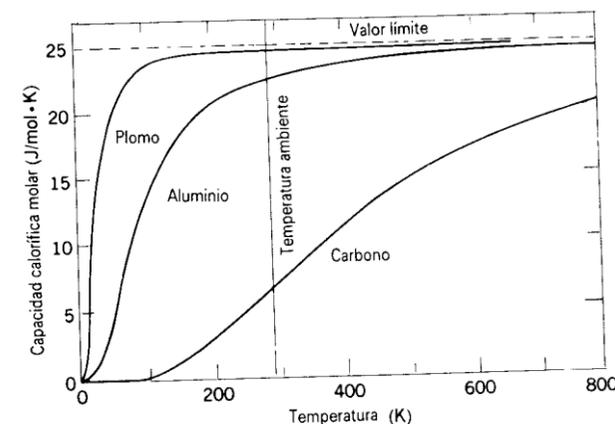


Figura 3 Capacidad calorífica molar de tres elementos en función de la temperatura. A temperaturas elevadas, las capacidades caloríficas de todos los sólidos se aproximan al mismo valor límite. Para el plomo y el aluminio, ese valor se alcanza casi a la temperatura ambiente; no para el carbono.

tancias varíen con la temperatura de manera muy similar. La figura 4 muestra que, realmente, puede hacerse que las capacidades caloríficas molares de varias sustancias caigan en la misma curva por medio de un ajuste empírico, sencillo, de la escala de temperaturas. En la figura 4, la escala horizontal es la razón sin dimensiones T/T_D , donde T es la temperatura Kelvin y T_D es una temperatura característica, llamada *temperatura de Debye*, que tiene un valor constante determinado para cada material. En el plomo, T_D tiene el valor empírico de 88 K y en el carbono, $T_D = 1860$ K. Obsérvese que la capacidad calorífica molar llega a un 80% de su valor límite cuando $T = 0.5 T_D$ y alrededor del 90% cuando $T = T_D$. Entonces puede considerarse que T_D es una temperatura característica de la tendencia al límite. Por lo tanto, no es sorprendente que, a la temperatura ambiente, el plomo ($T/T_D = 3.4$) haya alcanzado su valor límite, pero no el carbono ($T/T_D = 0.16$).

Podemos entender las capacidades caloríficas molares de los sólidos usando los resultados de la mecánica estadística hallados en los capítulos 23 y 24. En el límite de alta temperatura, consideramos a los átomos de un sólido con libertad para vibrar en tres direcciones. En la sección 23-6 presentamos el concepto de número de *grados de libertad* de un sistema: en esencia, el número de formas diferentes en que un sistema puede tener energía. Un objeto que vibre en una dimensión tiene dos grados de libertad, el de la energía potencial y el de la energía cinética. Esto es, podemos dar a un oscilador cualquier cantidad de energía potencial que escojamos, y también podemos iniciar su movimiento con cualquier cantidad de energía cinética. El movimiento de cada átomo oscilante en un sólido puede verse como una combinación de las 3 vibraciones unidimensionales, cada una con dos grados

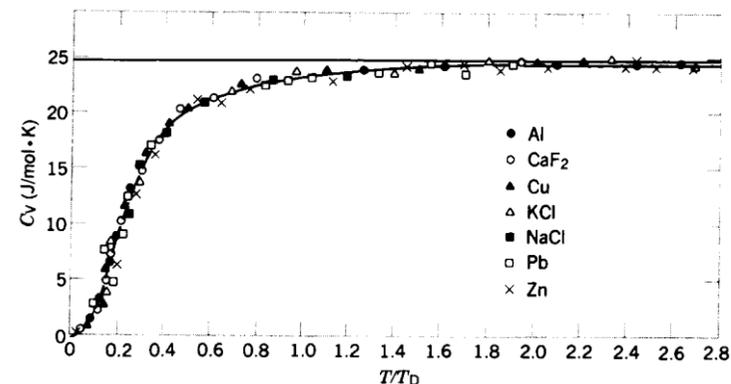


Figura 4 Algunos valores de las capacidades caloríficas molares de varios sólidos. La línea horizontal sólida es el límite de Dulong-Petit, y la curva es el resultado de la teoría de Debye.

de libertad; entonces existen seis grados de libertad por átomo del sólido. De acuerdo con el teorema de equipartición, cada átomo tiene una energía promedio de $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad, de modo que la energía interna por mol es

$$E_{\text{int}} = 6N_A(\frac{1}{2}kT) = 3RT. \quad (9)$$

Si elevamos la temperatura de una muestra de material en ΔT transfiriéndole calor, no efectuándose ningún trabajo en el proceso, el aumento de energía interna por mol será $\Delta E_{\text{int}} = 3R\Delta T$. Igualando este incremento en la energía interna por mol con el calor añadido por mol para lograr el incremento de temperatura, hallamos, usando la ecuación 8,

$$C_v = \frac{Q/n}{\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = 3R = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

Éste es el valor Dulong-Petit "clásico" de la capacidad calorífica molar,* el cual, de acuerdo con la tabla 1 y la figura 4, concuerda excelentemente con los valores observados en la región de alta temperatura. Sin embargo, para $T < T_D$, la teoría clásica falla. En esta región, los efectos de la teoría cuántica resultan importantes, y debemos usar una teoría desarrollada primero por Einstein y más tarde por Debye (1912). De acuerdo con la teoría cuántica (véase la sección 24-6), debemos tener en cuenta la naturaleza cooperativa de las oscilaciones usando una de las

* Los datos graficados en las figuras 3 y 4 son las capacidades caloríficas molares a volumen constante, C_v , mientras que los valores dados en la tabla 1 son C_p , las capacidades caloríficas molares a presión constante. C_p es más fácil de medir, porque la dilatación térmica no necesita tomarse en cuenta, pero C_v es más fácil de calcular. Las dos se relacionan por la fórmula

$$C_p = C_v + T\beta^2 B/\rho,$$

en donde β es el coeficiente térmico de dilatación volumétrica, $B (= -V\Delta p/\Delta V)$ es el módulo volumétrico isotérmico, y ρ es la densidad. A la temperatura ambiente, la diferencia entre C_p y C_v es alrededor del 5%.

distribuciones estadísticas cuánticas. La curva de línea continua de la figura 4 fue obtenida a partir del cálculo de Debye, y su excelente concordancia con los datos es un triunfo de la física cuántica.†

Los datos graficados en la figura 4 varían suavemente y caracterizan a materiales que no cambian su estado en ese intervalo de temperaturas. Esto es, no se funden o cambian de una forma cristalina a otra. A menudo podemos detectar tales cambios al medir el calor específico de una sustancia. La figura 5 muestra los calores específicos del tantalio y del latón. En el caso del tantalio, puede verse que ocurre un cambio súbito a una temperatura de unos 4.4 K. Por debajo de 4.4 K, el tantalio es un superconductor: no ofrece resistencia al flujo de la corriente eléctrica. Tal "anomalía" del calor específico no siempre indica la transición de un conductor normal a un superconductor, sino que indica un cambio de alguna clase en las propiedades del material. En el caso del latón, ocurre un cambio en la estructura cristalina a unos 460°C de una estructura muy ordenada, por debajo de esa temperatura, a una estructura más bien desordenada, por arriba de ella. El cambio de estructura a 460°C está indicado claramente por un cambio súbito en el calor específico del latón (Fig. 5b).

25-4 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE UN GAS IDEAL

Al calcular las capacidades caloríficas de un gas ideal, usamos los resultados de la teoría cinética de un gas ideal discutidos en el capítulo 23. Puede encontrarse útil revisar las secciones 23-5 y 23-6.

† Pueden encontrarse detalles del cálculo de Einstein, que es un tanto más sencillo pero menos aplicable que el de Debye, en *Modern Physics*, por Kenneth S. Krane (Wiley, 1983), capítulo 12.

$$C_v = \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n\Delta T}. \quad (11)$$

Partiendo de la ecuación 35 del capítulo 23 para un gas ideal monoatómico, $\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nR\Delta T$, y así

$$C_v = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas monoatómico}). \quad (12)$$

Repetiendo esta derivación mediante las ecuaciones 36 y 37 del capítulo 23 para los gases diatómicos y poliatómicos, hallamos

$$C_v = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas diatómico}), \quad (13)$$

$$C_v = 3R = 24.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (14)$$

Capacidad calorífica a presión constante

La figura 6 muestra dos isotermas del gas ideal que difieren en temperatura en ΔT . La trayectoria ab es el proceso a volumen constante considerado previamente. La trayectoria ac es un proceso a presión constante que conecta a las mismas dos isotermas. En la sección 23-6 establecimos que la energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura. Para todas las trayectorias que conecten las dos isotermas de la figura 6, el cambio en energía interna tiene el mismo valor, porque todas las trayectorias corresponden al mismo cambio de temperatura. En particular, el cambio en la energía interna es el mismo para las trayectorias ab y ac :

$$\Delta E_{\text{int},ab} = \Delta E_{\text{int},ac}. \quad (15)$$

Existen dos contribuciones al cambio de la energía interna a lo largo de la trayectoria ac —el calor Q transferido al gas y el trabajo W efectuado sobre el gas:

$$\Delta E_{\text{int},ac} = Q + W. \quad (16)$$

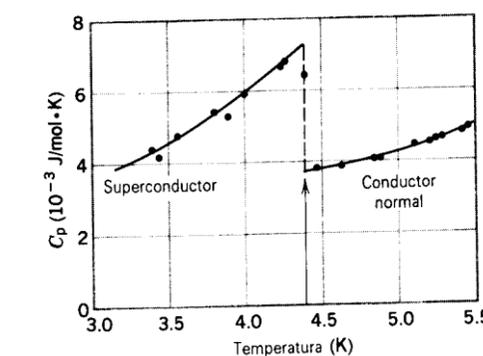
Obsérvense las convenciones del signo que están implícitas en la ecuación 16. Se considera que el calor transferido desde el entorno es positivo y tiende a incrementar la energía interna. Si el volumen disminuye, el trabajo efectuado sobre el gas por el entorno es positivo, lo cual tiende a aumentar la energía interna. Si el volumen aumenta ($W < 0$), el gas efectúa un trabajo sobre el entorno, lo cual tiende a disminuir la energía interna del gas.

Usando la ecuación 8, el calor transferido en un proceso a presión constante puede escribirse así:

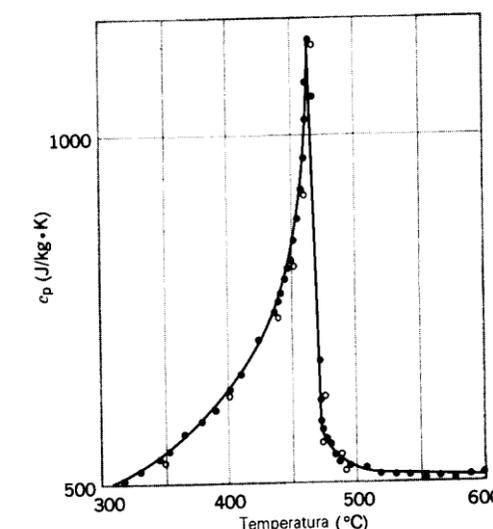
$$Q = nC_p\Delta T, \quad (17)$$

donde C_p es la capacidad calorífica molar a presión constante. La ecuación 26 del capítulo 23 da el trabajo a lo largo de la trayectoria ac como $W = -p\Delta V$, lo cual puede expresarse para este proceso a presión constante usando la ley del gas ideal como:

$$W = -p\Delta V = -nR\Delta T. \quad (18)$$



(a)



(b)

Figura 5 (a) El calor específico del tantalio cerca de su temperatura de transición a superconductor. (b) El calor específico del latón.

Capacidad calorífica a volumen constante

Introduzcamos cierta cantidad de energía como calor Q en un gas que esté confinado dentro de un cilindro equipado con un émbolo. El gas puede entonces (1) almacenar la energía en forma de energía cinética al azar de sus moléculas (energía interna), o bien (2) usar la energía para efectuar un trabajo sobre el entorno (tal como elevando una pesa sobre el émbolo). Consideremos primero el caso en que el émbolo esté fijo, de modo que el volumen del gas permanezca constante, y no se efectúe ningún trabajo externo. En este caso toda la energía térmica se convierte en energía interna:

$$Q = \Delta E_{\text{int}}. \quad (10)$$

Sea C_v represente la capacidad calorífica molar a volumen constante, de modo que la ecuación 8 da

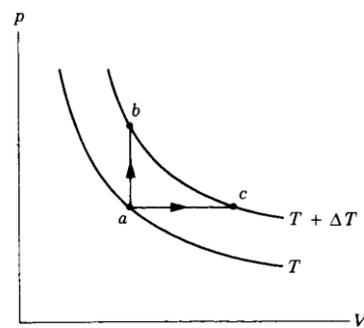


Figura 6 Dos isotermas de gas ideal que difieren en temperatura en ΔT están conectadas por el proceso a volumen constante ab y el proceso a presión constante ac .

Usando la ecuación 11 para obtener el cambio en la energía interna a lo largo de la trayectoria ab , podemos sustituir en la ecuación 16 para hallar

$$nC_V \Delta T = nC_p \Delta T - nR \Delta T$$

o sea

$$C_p = C_V + R. \quad (19)$$

Partiendo de las ecuaciones 12 a 14 podemos entonces hallar las capacidades caloríficas molares a presión constante.

$$C_p = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (20)$$

$$C_p = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas biatómico}), \quad (21)$$

$$C_p = 4R = 33.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (22)$$

Otro parámetro de interés que puede medirse de manera directa, independientemente de los valores de C_p y de C_V , es la razón de las capacidades caloríficas molares γ , definida como

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (23)$$

Ya que la capacidad calorífica específica está relacionada con la capacidad calorífica molar por $c = C/M$, en donde M es la masa molar de la sustancia, podemos también expresar a γ como c_p/c_v . Por esta razón es llamada a menudo la relación de calores específicos, o razón del calor específico. Usamos γ previamente en la expresión para la velocidad del sonido en un gas (problema muestra 6 del capítulo 23) y en la relación entre la presión y el volumen en un proceso adiabático (ecuación 28 del capítulo 23).

Usando las ecuaciones 20 a 22 para C_p y las ecuaciones 12 a 14 para C_V , obtenemos

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (24)$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40 \quad (\text{gas biatómico}), \quad (25)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} = 1.33 \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (26)$$

TABLA 3 CAPACIDADES CALORÍFICAS MOLARES DE LOS GASES

Gas	C_p (J/mol · K)	C_V (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	γ
Monoatómico				
Ideal	20.8	12.5	8.3	1.67
He	20.8	12.5	8.3	1.66
Ar	20.8	12.5	8.3	1.67
Diatómico				
Ideal	29.1	20.8	8.3	1.40
H ₂	28.8	20.4	8.4	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.3	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.3	1.40
Poliatómico				
Ideal	33.3	24.9	8.3	1.33
CO ₂	37.0	28.5	8.5	1.30
NH ₃	36.8	27.8	9.0	1.31

La tabla 3 muestra una comparación de los valores observados con las predicciones del modelo del gas ideal. La concordancia es excelente.

Problema muestra 2 Una familia entra en una cabaña de vacaciones de invierno que no ha sido calentada en un tiempo tan largo que la temperatura del interior es la misma que la temperatura del exterior (0°C). La cabina consta de una sola sala de 6 m por 4 m en la planta y una altura de 3m. La sala contiene un calefactor eléctrico de 2 kW. Suponiendo que la sala sea perfectamente hermética y que todo el calor del calefactor eléctrico sea absorbido por el aire, no escapando nada a través de las paredes o absorbido por el mobiliario, ¿cuánto tiempo después de que el calefactor haya sido encendido alcanzará la temperatura del aire el nivel de comodidad de 21°C (= 70°F)?

Solución Suponemos que el aire en la sala (que en su mayoría es nitrógeno y oxígeno) se comporta como un gas diatómico ideal. El volumen de la sala es

$$V = (6 \text{ m})(4 \text{ m})(3 \text{ m}) = 72 \text{ m}^3 = 72,000 \text{ L}.$$

Puesto que 1 mol de un gas ideal ocupa 22.4 L a 0°C y 1 atm, el número de moles es

$$n = (72,000 \text{ L}) / (22.4 \text{ L/mol}) = 3.2 \times 10^3 \text{ mol}.$$

Si la sala es hermética (véase la explicación más adelante), podemos considerar que la absorción de calor tiene lugar a volumen constante, para lo cual

$$Q = nC_V \Delta T = (3.2 \times 10^3 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(21 \text{ K}) = 1.4 \times 10^6 \text{ J}.$$

El calefactor entrega una potencia P de 2 kW y puede proporcionar esta energía en un tiempo de

$$t = \frac{Q}{P} = \frac{1.4 \times 10^6 \text{ J}}{2 \times 10^3 \text{ W}} = 700 \text{ s}$$

o unos 12 minutos.

Este problema contiene algunas suposiciones poco físicas con respecto a la absorción del calor en esta sala. Tratemos de

estimar la capacidad calorífica de algunas piezas del mobiliario para ver si fue razonable despreciar su efecto sobre la absorción del calor (y, por lo tanto, sobre el tiempo para que la sala alcance el nivel de comodidad). La pérdida de calor a través de las paredes de la sala, la cual estudiaremos en la sección 25-7, tendrá también un efecto considerable sobre este problema.

¿Es razonable la suposición de que la sala sea hermética? Si el aire de la sala estuviese originalmente a una presión de 1 atm cuando la temperatura era de 0 °C, ¿cuál sería la presión del interior a 21°C? ¿Cuál sería la fuerza resultante hacia afuera sobre el techo y las paredes? Podría ser una suposición más razonable que la sala no sea realmente hermética, sino que escaparía alguna cantidad de aire al elevarse la temperatura, manteniéndose por tanto constante la presión. Véase el problema 30 para un cálculo basado en esta suposición.

Efecto de la teoría cuántica (Opcional)

Los valores mostrados en la tabla 3 son característicos de la temperatura ambiente, y por lo tanto cabe preguntar si la capacidad calorífica molar de un gas muestra algún efecto de temperatura. La figura 7 muestra la capacidad calorífica molar del hidrógeno en función de la temperatura. A bajas temperaturas, $C_V = \frac{3}{2}R$, característico de un gas con grados de libertad de traslación únicamente. Entre unos 200 a 600 K, el hidrógeno tiene $C_V = \frac{5}{2}R$ como lo esperamos para un gas diatómico con dos grados de libertad rotatorios; arriba de unos 2000 K, C_V parece acercarse al valor $\frac{7}{2}R$ que sería característico de dos grados de libertad adicionales asociados con el movimiento vibratorio.

La clave para entender estas características radica en la teoría cuántica. Veamos primero la energía rotatoria. De acuerdo con la ecuación 23 del capítulo 13, el cambio más pequeño posible del ímpetu angular de un sistema rotatorio es $\Delta L = h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. La energía cinética rotatoria E_R se relaciona con el ímpetu angular L por medio de $E_R = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$, donde I es la inercia rotatoria de una molécula de H₂ con respecto a un eje que pasa por el centro de masa y es perpendicular a la línea que une a los dos átomos de H, dada por

$$I = m \left(\frac{R}{2}\right)^2 + m \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}mR^2,$$

donde m es la masa de un átomo de hidrógeno y R (= 0.074 nm) es la separación en equilibrio de los dos átomos. Introduciendo los valores numéricos y calculando la energía cinética rotatoria correspondiente al cambio más pequeño permitido en el ímpetu angular ($h/2\pi$), estimamos

$$E_R = 3.8 \times 10^{-3} \text{ eV}.$$

De acuerdo con el teorema de equipartición, se le adjudica a esta rotación una energía de $\frac{1}{2}kT$, pero este valor de E_R es la mínima energía de rotación. Si T es tan pequeña que $\frac{1}{2}kT < E_R$, no existe (en promedio) suficiente energía térmica disponible para proporcionar la energía cinética rotatoria mínima, y no pueden ocurrir rotaciones. Hallemos este umbral de temperatura:

$$\frac{1}{2}kT = E_R$$

$$T = \frac{2E_R}{k} = \frac{2(3.8 \times 10^{-3} \text{ eV})}{8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 88 \text{ K}.$$

El valor es enteramente consistente con los datos mostrados en la figura 7: los efectos de rotación no aparecen hasta temperaturas por arriba de unos 88 K.

Ocurre una situación similar para la energía vibratoria. La frecuencia vibratoria puede ser hallada de la "constante del resorte" efectiva, la cual puede calcularse a su vez al tratar a la

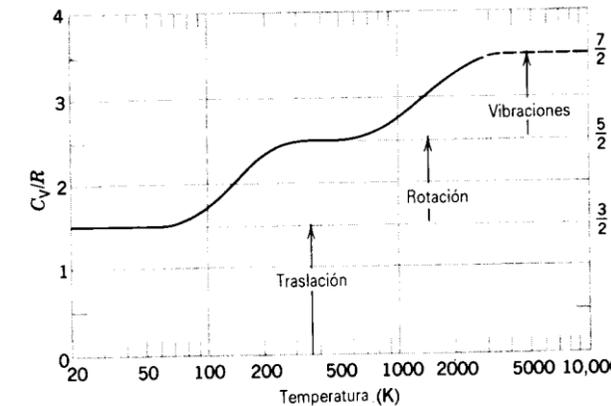


Figura 7 La razón C_V/R para el hidrógeno en función de la temperatura. Debido a que los movimientos rotatorio y vibratorio ocurren a energías cuantizadas, únicamente el movimiento de traslación ocurre a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, puede excitarse el movimiento rotatorio durante las colisiones. A temperaturas aún más elevadas, puede ocurrir el movimiento vibratorio.

energía potencial de la molécula diatómica como aproximadamente parabólica cerca de su mínimo (véase la Fig. 10 del capítulo 8). Para el H₂, sucede que la frecuencia es $\nu = 1.3 \times 10^{14}$ Hz, y la energía vibratoria cuantificada E_v (véase la Ec. 38 del capítulo 8) es

$$E_v = h\nu = 0.54 \text{ eV}.$$

El teorema de equipartición permite una energía total de kT para los dos grados de libertad vibratorios, pero la molécula no vibrará a no ser que tenga cuando menos 0.54 eV de energía térmica disponibles. Entonces, el umbral vibratorio está determinado por

$$kT = E_v$$

$$T = \frac{E_v}{k} = \frac{0.54 \text{ eV}}{8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 6300 \text{ K}.$$

Esta burda aproximación es consistente con los datos de la figura 7.

La descripción que hemos ofrecido de la estructura del hidrógeno nos proporciona una visión del comportamiento de las moléculas, pero deberíamos tener presente que contradice a los principios de la teoría cinética clásica que desarrollamos en el capítulo 23. La teoría cinética se basa en la aplicación de la mecánica newtoniana a un gas de partículas, y la equipartición de la energía (Secc. 23-6) se deduce directamente de la mecánica estadística clásica. Sin embargo, si la equipartición de la energía se cumple, entonces la capacidad calorífica molar del hidrógeno sería independiente de la temperatura. La física clásica no permite que un modo de movimiento, como el movimiento vibratorio o rotatorio de H₂, sea "congelado" por debajo de cierto umbral de temperatura, como tampoco permite que se añada energía a únicamente un modo de movimiento a la vez. La física clásica está entonces en obvio desacuerdo con los resultados experimentales mostrados en la figura 7.

Nuestro estudio de la teoría cinética ha indicado la insuficiencia de la mecánica clásica y sugerido la necesidad de una nueva teoría, la mecánica cuántica. Así como la mecánica newtoniana debe ser reemplazada por la teoría de la relatividad para descri-

bir el movimiento a alta velocidad (cerca de la velocidad de la luz), la mecánica newtoniana debe sustituirse por la mecánica cuántica para describir el comportamiento de los sistemas físicos de pequeñas dimensiones (subatómicos). Por fortuna, la mecánica cuántica se reduce directamente a la mecánica newtoniana en el límite de los objetos de tamaño ordinario, y por lo tanto podemos continuar aplicando la termodinámica clásica con confianza a sistemas en que no sea evidente la estructura subatómica.

Problema muestra 3 La estructura interna del hidrógeno muestra una serie de estados discretos excitados, estando el primero de tales estados a una energía de $E = 10.2 \text{ eV}$ por arriba del estado más bajo (el estado base). ¿A qué temperatura será igual la energía cinética promedio de traslación a la energía del estado excitado?

Solución Queremos que

$$\frac{3}{2}kT = E,$$

o sea

$$T = \frac{2E}{3k} = \frac{2(10.2 \text{ eV})}{3(8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K})} = 7.9 \times 10^4 \text{ K}.$$

Basados en este cálculo, vemos por qué la hipótesis básica de la teoría cinética, de que las moléculas pueden ser consideradas como si no tuviesen estructura interna, es verdadera a temperaturas ordinarias. Únicamente cambiará la estructura interna de la molécula a temperaturas lo suficientemente elevadas como para proporcionar a las moléculas una energía cinética promedio de traslación comparable a la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado más bajo, cuando las colisiones resultan inelásticas. Inversamente, puede decirse que la falla de la teoría cinética clásica en los gases a temperaturas elevadas proporciona una evidencia de la estructura interna cuantizada de los átomos.

25-5 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La figura 8 muestra un sistema que consta de dos gases separados por una pared diatérmica en un recipiente que por lo demás está aislado del entorno. El sistema no tiene partes móviles, de modo que no se efectúa ningún trabajo. Supongamos que los gases están originalmente a las temperaturas T_1 y T_2 y que, después de un tiempo suficiente en contacto térmico, el sistema alcanza el equilibrio a alguna temperatura intermedia T . Partiendo de las técnicas ya discutidas en este capítulo, sabemos cómo obtener esta temperatura basados en una hipótesis: la energía perdida como calor por el gas más caliente (Q_1 , una cantidad negativa) es igual en magnitud a la energía ganada como calor por el gas más frío (Q_2 , una cantidad positiva). En efecto, esto no es más que un postulado de la conservación de la energía: $|Q_1| = |Q_2|$. Otra manera de dejar esto asentado es: $Q_1 + Q_2 = 0$; es decir, puesto que no se

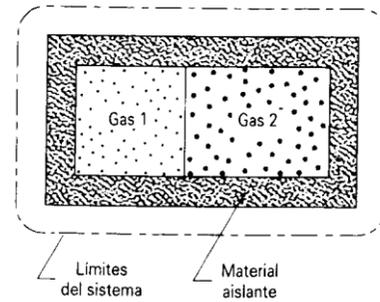


Figura 8 Dos gases separados por una pared diatérmica (que conduce calor) en un recipiente aislado.

transfiere ningún calor entre este sistema combinado y su entorno, la energía total de los dos gases permanece constante.

En lugar de considerar a la combinación como nuestro sistema, elijamos al gas 2, que absorbe el calor Q_2 . Después de que esta energía sea absorbida, no existe otro cambio en el sistema aparte de un aumento de su temperatura de T_2 a T . Para un gas ideal podemos calcular el cambio correspondiente en la energía interna $\Delta E_{\text{int}, 2}$. La única fuente para este cambio en la energía interna es el calor absorbido, y por lo tanto $\Delta E_{\text{int}, 2} = Q_2$, siendo positivas ambas cantidades. Esto es un enunciado de la conservación de la energía aplicado al gas 2. También podemos escribir un enunciado similar de la conservación de la energía aplicado al gas 1: $\Delta E_{\text{int}, 1} = Q_1$, donde ambas cantidades son negativas. Suponiendo que hayamos tenido el cuidado suficiente para hacer que los signos sean correctos, podemos escribir una ecuación general que describa cómo puede aplicarse la conservación de la energía a cualquier gas, en ausencia de un trabajo externo:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q. \quad (27)$$

Consideremos ahora la situación familiar ilustrada en la figura 9. Hagamos que el sistema (incluyendo ahora el peso) esté aislado del entorno, de modo que no entre ni salga calor. Supongamos que la carga sobre el émbolo se aumenta gradualmente, de modo que el émbolo cargado descienda a través de cierta distancia. La gravedad (una fuerza externa ejercida por el entorno) realiza cierta cantidad de trabajo (positivo) W sobre el sistema. (Véase la ecuación 30 del capítulo 23 para una expresión del trabajo efectuado en este proceso adiabático). La temperatura aumenta en este proceso, y por lo tanto el sistema experimenta un cambio positivo en su energía interna. Puesto que no está implicada ninguna transferencia de calor, la energía interna del gas aumenta a causa del trabajo efectuado sobre él, o sea

$$\Delta E_{\text{int}} = W, \quad (28)$$

siendo ambas cantidades positivas en esta ecuación. La ecuación 28 es otra expresión de la conservación de la energía aplicada al sistema.

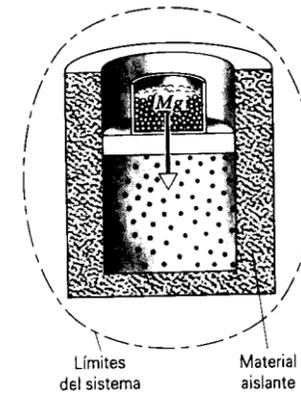


Figura 9 Un gas en un contenedor aislado experimenta un trabajo externo sobre él debido a la gravedad.

Estos dos ejemplos, cambiando en uno de ellos la energía interna debido a la transferencia de calor y el otro debido a causa del trabajo externo, están representados esquemáticamente en la figura 10. Consideramos un sistema termodinámico general, y hemos tenido cuidado en trazar unos límites definidos entre el sistema y su entorno. El sistema arranca en un estado inicial de equilibrio i en la figura 10a, en donde las variables termodinámicas tienen ciertos valores. Luego sujetamos al sistema a una interacción con su entorno, como en la figura 10b, de modo que debe efectuarse un trabajo W y debe ser intercambiado un calor Q . Por último, como en la figura 10c, el sistema está en un estado de equilibrio final f .

Consideremos ahora al sistema del estado i al estado f a lo largo de una variedad de trayectorias diferentes (veamos, por ejemplo, la figura 11 y el problema 38). Sabemos de nuestras reflexiones previas que tanto W como Q dependen de la trayectoria. Guiados por nuestra discusión de la energía interna, evaluemos la cantidad $Q + W$ para cada trayectoria. Hallamos que, en cada caso, la cantidad $Q + W$ tiene el mismo valor. Si bien Q y W dependen individualmente de la trayectoria seguida, la cantidad $Q + W$ es independiente de la trayectoria, dependiendo únicamente de los estados de equilibrio inicial i y final f del gas.

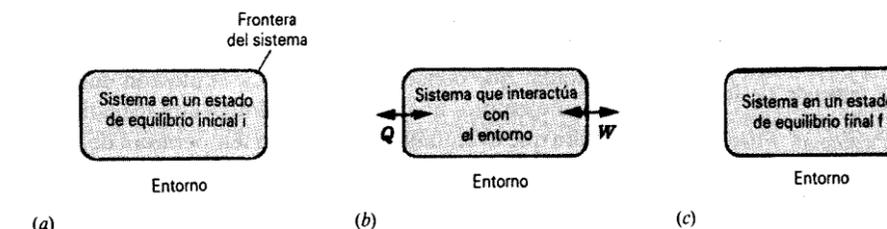


Figura 10 (a) Sistema en un estado inicial de equilibrio con su entorno. (b) Un proceso termodinámico durante el cual el sistema puede intercambiar calor Q o trabajo W con su entorno. (c) Sistema en equilibrio final logrado como resultado del proceso.

Recordaremos de nuestra exposición de las fuerzas conservativas en el capítulo 8 que, cuando el trabajo efectuado sobre un objeto depende únicamente de los estados inicial y final y sea independiente de la trayectoria, podemos definir una función (la energía potencial en el capítulo 8) que depende únicamente de los valores de las coordenadas inicial y final, de modo que el trabajo efectuado al desplazar al objeto es igual a la diferencia entre los valores final e inicial de esta función. En termodinámica tenemos una situación similar en la que la cantidad $Q + W$ depende únicamente de las coordenadas inicial y final y *no depende en absoluto* de la trayectoria seguida entre i y f . Extraemos una conclusión similar: *debe haber una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo valor final menos el valor inicial sea igual al valor de $Q + W$ en el proceso.*

Esta función es la *energía interna* del sistema. Ya hemos representado a la energía interna E_{int} de un gas ideal como la suma de la energía de traslación y posiblemente de las energías rotatoria o vibratoria de sus moléculas. Aquí nos estamos refiriendo a una función de la energía interna más general aplicable a *cualquier* sistema termodinámico. En el caso de un gas real, debiéramos incluir (además de las energías cinéticas de traslación y rotatoria) a la energía potencial entre los átomos en una molécula, así como a la energía potencial entre moléculas diferentes. Incluso podemos incluir las excitaciones internas de los electrones de los átomos. Si nuestro sistema termodinámico es un sólido, la energía interna debería incluir la energía de amarre o descarga de los átomos de la malla cristalina.

El cambio en energía interna entre los estados de equilibrio i y f es

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int}, f} - E_{\text{int}, i}. \quad (29)$$

El valor de $E_{\text{int}, i}$ depende únicamente de las coordenadas del estado i (quizás de su temperatura, volumen, y presión en el caso de un gas, si bien únicamente de la temperatura para un gas *ideal*). De manera similar, $E_{\text{int}, f}$ depende únicamente de las coordenadas del punto f . Tal función es llamada una *función de estado*: depende sólo del estado del sistema y no depende en absoluto de cómo llegó el sistema a ese estado.

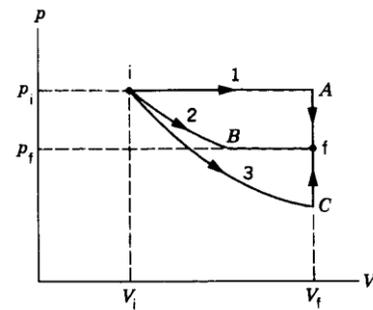


Figura 11 Un sistema en un estado de equilibrio inicial i es llevado a un estado de equilibrio final f a lo largo de tres trayectorias diferentes: (1) un proceso a presión constante hasta A , seguido de un proceso a volumen constante hasta f ; (2) un proceso isotérmico hasta B , seguido por un proceso a presión constante hasta f ; (3) un proceso adiabático hasta C , seguido por un proceso a volumen constante hasta f . El calor Q transferido y el trabajo W efectuado son diferentes para cada trayectoria, pero la suma $Q + W$ tiene el mismo valor para todas las trayectorias entre i y f .

Esto nos lleva a la *primera ley de la termodinámica*, la cual puede enunciarse como sigue:

En cualquier proceso termodinámico entre los estados de equilibrio i y f , la cantidad $Q + W$ tiene el mismo valor para cualquier trayectoria entre i y f . Esta cantidad es igual al cambio en el valor de una función de estado llamada energía interna.

Matemáticamente, la primera ley es*

$$\Delta E_{\text{int}} = Q + W. \quad (30)$$

En la primera ley existen implícitas tres características: (1) la existencia de la energía interna E_{int} (en forma parecida a como la ley cero incluye la existencia de la temperatura); (2) la relación matemática entre E_{int} , Q , y W ; y (3) las convenciones del signo necesarias para aplicar la primera ley ($Q > 0$ cuando *entra* calor al sistema, lo cual tiende a aumentar E_{int} ; $W > 0$ cuando se efectúa un trabajo *sobre* un sistema, lo cual tiende también a aumentar E_{int}).

La ecuación 30 expresa la primera ley en una forma que se relaciona directamente con nuestro resultado general

* La forma en que se escriba la primera ley depende de la convención de signos elegida para el trabajo W , al cual definimos como $-\int p dV$ (trabajo efectuado *sobre* un sistema). Alternativamente, el trabajo puede ser definido como $\int p dV$ (trabajo efectuado *por* el sistema), en cuyo caso la primera ley se escribiría $\Delta E_{\text{int}} = Q - W$. Hemos elegido escribir la primera ley en esta forma de modo que el trabajo termodinámico tendrá la misma convención de signos que empleamos en el capítulo 7 para el trabajo mecánico; esto es, el trabajo efectuado *sobre* el sistema es positivo.

previo para la conservación de la energía en un sistema de partículas, ecuación 28 del capítulo 8: $\Delta U + \Delta K + E_{\text{int}} = W$. En ese capítulo no consideramos cambios de energía por medio de transferencia de calor, de modo que en un sentido la primera ley es un postulado *más* general de la conservación de la energía. Por otra parte, es al mismo tiempo menos general, en cuanto que la termodinámica no trata usualmente con el movimiento del centro de masa, y así $\Delta K = 0$, como tampoco trata con casos en los que la fuerza externa proporcione una energía potencial, de modo que $\Delta U = 0$. Basados en nuestra experiencia con la termodinámica, estaríamos tentados a escribir una ecuación más general de la conservación de la energía, como $\Delta U + \Delta K + \Delta E_{\text{int}} = Q + W$, y es apropiado ver a la primera ley como una expresión de la conservación de la energía válida bajo estas circunstancias especiales.

Si el sistema experimenta sólo un cambio infinitesimal en su estado, únicamente es absorbida una cantidad infinitesimal de calor dQ , y únicamente se efectúa una cantidad infinitesimal de trabajo dW . En tal caso, la primera ley se escribe en la forma diferencial:

$$dE_{\text{int}} = dQ + dW. \quad (31)$$

Debido que Q y W no son funciones del estado de un sistema, no pueden ser tratadas como diferenciales exactas en el sentido matemático; esto es, no existe una función de las coordenadas Q o W cuya diferencial sea dQ o dW . Su significado en la ecuación 31 es el de una cantidad muy pequeña. Sin embargo, dE_{int} es una diferencial exacta, porque E_{int} es una función de las coordenadas del sistema.

La primera ley de la termodinámica es un resultado general que se cree se aplica a todo proceso de la naturaleza que proceda entre estados de equilibrio. No es necesario que cada etapa del proceso sea un estado de equilibrio, únicamente los estados inicial y final. Por ejemplo, podemos aplicar la primera ley a la explosión de un petardo dentro de un tambor de acero aislado. Podemos efectuar el balance de energía antes de la explosión y después de que el sistema haya regresado al equilibrio, y para este cálculo no necesitamos preocuparnos de que la condición intermedia sea turbulenta y de que la presión y la temperatura no estén bien definidas.

A causa de su generalidad, la primera ley es un tanto incompleta como una descripción de la naturaleza. Nos dice que la energía debe conservarse en cada proceso, pero no nos dice si puede ocurrir realmente cualquier proceso en particular que conserve energía. La explosión del petardo, por ejemplo, libera energía química almacenada en la pólvora que eventualmente eleva la temperatura del gas en el tambor. Podemos imaginar al gas caliente entregando su energía térmica de regreso a los productos de la combustión, convertirlos otra vez en pólvora y rearmando el petardo, pero esto nunca se observa. La conservación de la energía se cumple en ambos casos, pero la naturaleza parece seguir una dirección preferida. Para proporcionar

esta distinción, necesitamos la segunda ley de la termodinámica, que será discutida en el capítulo 26.

25-6 APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

Proceso adiabático

En un proceso adiabático, el sistema está bien aislado de modo que no entra ni sale ningún calor, en cuyo caso $Q = 0$. La primera ley resulta ser, en este caso,

$$\Delta E_{\text{int}} = W \quad (\text{proceso adiabático}). \quad (32)$$

Derivemos la relación entre p y V para un proceso adiabático llevado a cabo en un gas ideal, que empleamos en la sección 23-5. Suponemos que el proceso se va a llevar a cabo lentamente, de modo que la presión esté siempre bien definida. Para un gas ideal, podemos escribir la ecuación 11 como:

$$dE_{\text{int}} = nC_v dT.$$

Entonces,

$$p dV = -dW = -dE_{\text{int}} = -nC_v dT. \quad (33)$$

La ecuación de estado del gas puede ser escrita en forma diferencial como:

$$\begin{aligned} d(pV) &= d(nRT) \\ p dV + V dp &= nR dT. \end{aligned} \quad (34)$$

Pero $p dV$ es precisamente $-dW$, que es igual a $-dE_{\text{int}}$ (puesto que la Ec. 32 puede expresarse en forma diferencial como $dE_{\text{int}} = dW$). Resolviendo la ecuación 34 para obtener $V dp$ y sustituyendo la ecuación 33, tenemos

$$V dp = nC_v dT + nR dT = nC_p dT, \quad (35)$$

donde el último resultado se obtuvo usando la ecuación 19, $C_p = C_v + R$. Podemos ahora considerar la razón entre las ecuaciones 35 y 33, lo cual da

$$\frac{V dp}{p dV} = \frac{nC_p dT}{-nC_v dT} = -\frac{C_p}{C_v} = -\gamma,$$

usando la ecuación 23 para la razón de las capacidades caloríficas molares γ . Reescribiendo, hallamos

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

la cual podemos integrar entre el estado inicial i y el estado final f

$$\begin{aligned} \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} &= -\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ \ln \frac{p_f}{p_i} &= -\gamma \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

lo cual puede expresarse

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma. \quad (36)$$

Puesto que i y f son puntos arbitrarios, podemos escribir esta ecuación como:

$$pV^\gamma = \text{constante}. \quad (37)$$

Las ecuaciones 36 y 37 dan la relación entre la presión y el volumen de un gas ideal que experimente un proceso adiabático. Dados los valores de la presión y del volumen en el punto inicial, el proceso adiabático procederá a través de puntos finales cuya presión y volumen puedan ser calculados a partir de la ecuación 36. De manera equivalente, la ecuación 37 define una familia de curvas en un diagrama pV . Todo proceso adiabático puede estar representado por un segmento de una de estas curvas (Fig. 12).

Podemos reescribir estos resultados en términos de temperatura, usando la ecuación de estado del gas ideal:

$$\begin{aligned} (pV) V^{\gamma-1} &= \text{constante} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{constante}. \end{aligned} \quad (38)$$

La constante en la ecuación 38 no es la misma que la de la ecuación 37. De manera equivalente, podemos escribir la ecuación 38 como:

$$\begin{aligned} T_i V_i^{\gamma-1} &= T_f V_f^{\gamma-1} \\ T_f &= T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (39)$$

A partir de nuestra definición básica del trabajo termodinámico, $W = -\int p dV$, podemos demostrar (véase la Secc. 23-5) que, para un proceso adiabático,

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (p_f V_f - p_i V_i). \quad (40)$$

Supongamos que comprimimos un gas en un proceso adiabático (como se ilustró en la Fig. 9). Entonces $V_f < V_i$, y la ecuación 39 requiere entonces que $T_f > T_i$. La temperatura de un gas se eleva al ser comprimido, como observamos frecuentemente del calentamiento de una bomba de bicicleta. Inversamente, la temperatura disminuye cuando un gas se expande, lo cual se usa a menudo como un medio para alcanzar temperaturas bajas en el laboratorio (véase la Fig. 12).

Las ondas sonoras en el aire pueden representarse en términos de procesos adiabáticos. A las frecuencias de audio, el aire es un mal conductor del calor. Existe un aumento de temperatura en las zonas de compresión de una onda sonora, pero debido a la mala conducción no existe un flujo de calor apreciable a los enrarecimientos vecinos más fríos; el proceso es entonces adiabático. Las compresiones y expansiones del vapor en una máquina de vapor, o de los gases calientes en los cilindros de una

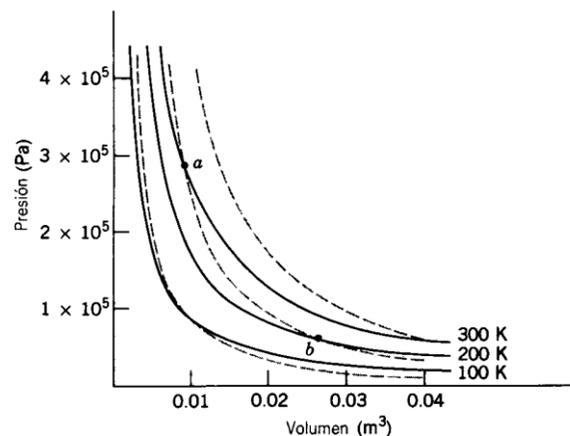


Figura 12 Procesos isotérmicos (líneas continuas) y procesos adiabáticos (líneas de puntos) llevados a cabo en 1 mol de un gas ideal diatómico. Obsérvese que un aumento adiabático del volumen (por ejemplo, el segmento *ab*) está siempre acompañado de una disminución en la temperatura.

máquina de combustión interna, son también esencialmente adiabáticas, porque el tiempo para que el calor fluya es insuficiente.

Procesos isotérmicos

En un proceso isotérmico, la temperatura permanece constante. Si el sistema es un gas ideal, entonces la energía interna debe, por lo tanto, permanecer constante también. Con $\Delta E_{int} = 0$, la primera ley da

$$Q + W = 0 \text{ (proceso isotérmico; gas ideal).} \quad (41)$$

Si se efectúa sobre el gas una cantidad de trabajo (positivo) W , una cantidad equivalente de calor $Q = -W$ se libera por el gas hacia el entorno. Nada del trabajo efectuado sobre el gas permanece con el gas como energía interna almacenada.

La figura 12 compara los procesos isotérmico y adiabático para 1 mol de un gas monoatómico ideal.

Procesos a volumen constante

Si el volumen de un gas permanece constante, no puede efectuarse un trabajo. Entonces $W = 0$, y la primera ley da

$$\Delta E_{int} = Q \text{ (proceso a volumen constante).} \quad (42)$$

En este caso, todo el calor que entra al gas ($Q > 0$) es almacenado como energía interna ($\Delta E_{int} > 0$).

Procesos cíclicos

En un proceso cíclico, llevamos a cabo una secuencia de operaciones que finalmente llevan al sistema a su estado

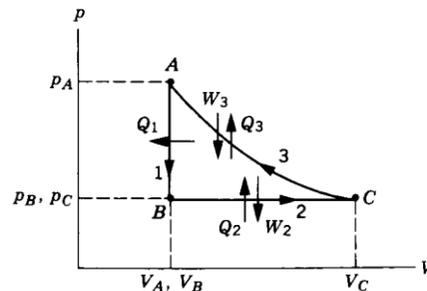


Figura 13 Un gas experimenta un proceso cíclico que comienza en el punto *A* y consiste en (1) un proceso *AB* a volumen constante, (2) un proceso *BC* a presión constante, y (3) un proceso *CA* isotérmico.

inicial, como, por ejemplo, el proceso de tres etapas ilustrado en la figura 13. Debido a que el proceso comienza y termina en el punto *A*, el cambio en la energía interna durante el ciclo es cero. Entonces, de acuerdo con la primera ley,

$$Q + W = 0 \text{ (proceso cíclico),} \quad (43)$$

en donde Q y W representan los totales para el ciclo. En la figura 13, el trabajo total es positivo, porque existe más área positiva bajo la curva que representa a la etapa 3 que área negativa bajo la línea que representa a la etapa 2. Entonces, $W > 0$ y se deduce de la ecuación 43 que $Q < 0$. De hecho, para cualquier ciclo que se efectúe en la dirección antihoraria, debemos tener $W > 0$ (y por ello $Q < 0$), mientras que los ciclos que se efectúen en la dirección horaria tienen $W < 0$ y $Q > 0$.

Expansión libre

La figura 14 representa el proceso conocido como *expansión libre*. El gas está inicialmente sólo en un lado del recipiente, y cuando se abre la llave de paso, el gas se expande hacia la mitad previamente evacuada. No hay pesas que puedan ser elevadas en este proceso, así que no se efectúa ningún trabajo. El recipiente está aislado, de modo que el proceso es adiabático. De aquí que, con $W = 0$ y $Q = 0$, la primera ley da

$$\Delta E_{int} = 0 \text{ (expansión libre)} \quad (44)$$

Entonces, la energía interna de un gas ideal que experimenta una expansión libre permanece constante, y debido a que la energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura, su temperatura debe, similarmente, permanecer constante.

La expansión libre es un buen ejemplo de un proceso que *no está en equilibrio*. Si un gas tiene una presión y un volumen (y por lo tanto una temperatura) bien definidos, podemos representar el estado del gas como un punto en

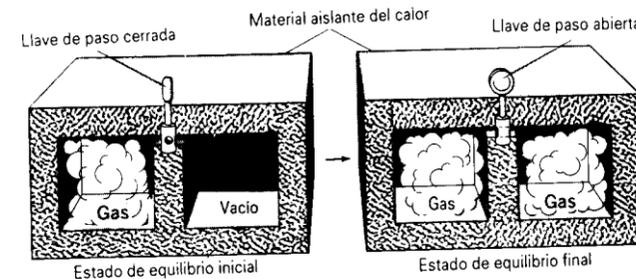


Figura 14 Expansión libre. Al abrir la llave de paso se permite que el gas fluya de un lado del recipiente aislado al otro. No se efectúa ningún trabajo, y no se transfiere ningún calor al entorno.

un diagrama pV . La asignación de una temperatura al gas significa que debe estar en equilibrio térmico; cada punto en un diagrama pV representa, por lo tanto, un sistema en equilibrio. En el caso de una expansión libre, el estado inicial (todo el gas en un lado) es un estado de equilibrio, así como también el estado final; pero en tiempos intermedios, cuando el gas pasa de un lado al otro, la temperatura y la presión no tienen valores únicos, y no podemos trazar este proceso en un diagrama pV . Únicamente los puntos inicial y final aparecen en la gráfica. No obstante, podemos todavía emplear la primera ley para analizar este proceso, porque el cambio en la energía interna depende únicamente de los puntos inicial y final.

La tabla 4 resume los procesos que hemos considerado y sus transferencias de energía.

Problema muestra 4 Convirtamos 1.00 kg de agua líquida a vapor por medio de una ebullición a la presión atmosférica estándar; véase la figura 15. El volumen cambia de un valor inicial de $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ como líquido a 1.671 m^3 como vapor. Para este proceso, halle (a) el trabajo efectuado sobre el sistema, (b) el calor añadido al sistema, y (c) el cambio en la energía interna del sistema.

Solución (a) El trabajo efectuado sobre el gas durante este proceso a presión constante está dado por la ecuación 26 del capítulo 23:

TABLA 4 APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

Proceso	Restricción	Primera ley	Otros resultados
Todos	Ninguna	$\Delta E_{int} = Q + W$	$\Delta E_{int} = nC_v \Delta T, W = -\int p \, dV$
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta E_{int} = W$	$W = (p_f V_f - p_i V_i) / (\gamma - 1)$
A volumen constante	$W = 0$	$\Delta E_{int} = Q$	$Q = nC_v \Delta T$
A presión constante	$\Delta p = 0$	$\Delta E_{int} = Q + W$	$W = -p \Delta V, Q = nC_p \Delta T$
Isotérmico	$\Delta E_{int} = 0$	$Q = -W$	$W = -nRT \ln(V_f/V_i)$
Cíclico	$\Delta E_{int} = 0$	$Q = -W$	
Expansión libre	$Q = W = 0$	$\Delta E_{int} = 0$	$\Delta T = 0$

* Las expresiones subrayadas se aplican únicamente a los gases ideales; todas las demás se aplican en general.

$$\begin{aligned} W &= -p(V_f - V_i) \\ &= -(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.671 \text{ m}^3 - 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= -1.69 \times 10^5 \text{ J} = -169 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

El trabajo efectuado sobre el sistema es negativo; de manera equivalente, el trabajo positivo es efectuado *por* el sistema sobre su entorno al levantar al émbolo cargado de la figura 15.

(b) Partiendo de la ecuación 7 tenemos

$$Q = Lm = (2260 \text{ kJ/kg})(1.00 \text{ kg}) = 2260 \text{ kJ.}$$

Esta cantidad es positiva, como es lo apropiado para un proceso en el que se añade calor al sistema.

(c) Hallamos el cambio en la energía interna a partir de la primera ley:

$$\Delta E_{int} = Q + W = 2260 \text{ kJ} + (-169 \text{ kJ}) = 2090 \text{ kJ.}$$

Esta cantidad es positiva, indicando que la energía interna del sistema ha aumentado durante el proceso de ebullición. Esta energía representa el trabajo interno efectuado para vencer la fuerte atracción que las moléculas de H_2O ejercen entre sí en el estado líquido.

Vemos que, cuando el agua hierve, alrededor del 7.5% ($169 \text{ kJ}/2260 \text{ kJ} = 0.075$) del calor añadido se convierte en trabajo externo al empujar a la atmósfera. El resto se convierte en energía interna que se añade al sistema.

Problema muestra 5 El ciclo mostrado en la figura 13 consiste en tres procesos, que comienzan en el punto *A*: una reducción de presión a volumen constante del punto *A* al punto *B*; un aumento de volumen a presión constante del punto *B* al punto *C*; una compresión isotérmica (disminución de volumen) desde el punto *C* regresando al punto *A*. Hagamos que el ciclo sea llevado a cabo sobre 0.75 mol de un gas diatómico ideal, con $p_A = 3.2 \times 10^3 \text{ Pa}$, $V_A = 0.21 \text{ m}^3$, y $p_B = 1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$. Halle Q , W , y ΔE_{int} para cada uno de los tres procesos y para el ciclo.

Solución El primer paso es hallar los valores de p , V , y T en cada punto. En el punto *A*, se nos dan p_A y V_A , y podemos resolver para T_A a partir de la ley del gas ideal:

$$T_A = \frac{p_A V_A}{nR} = \frac{(3.2 \times 10^3 \text{ Pa})(0.21 \text{ m}^3)}{(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 108 \text{ K.}$$

En el punto *B*, se nos dan p_B y $V_B (= V_A)$, y podemos hallar a T similarmente:

$$T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = \frac{(1.2 \times 10^3 \text{ Pa})(0.21 \text{ m}^3)}{(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 40 \text{ K.}$$

En el punto *C*, sabemos que $p_C (= p_B)$ y que $T_C (= T_A)$, porque el proceso *CA* es isotérmico. Entonces podemos hallar V_C :

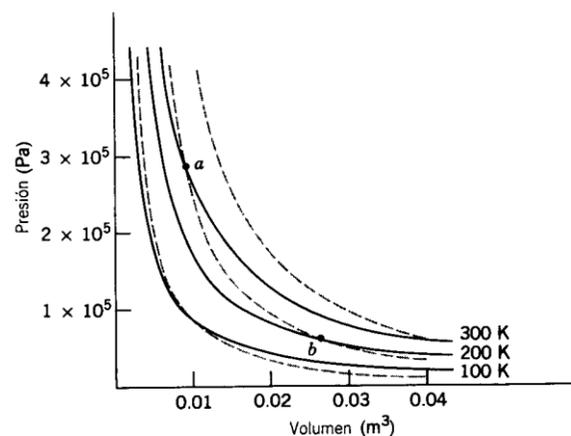


Figura 12 Procesos isotérmicos (líneas continuas) y procesos adiabáticos (líneas de puntos) llevados a cabo en 1 mol de un gas ideal diatómico. Obsérvese que un aumento adiabático del volumen (por ejemplo, el segmento *ab*) está siempre acompañado de una disminución en la temperatura.

máquina de combustión interna, son también esencialmente adiabáticas, porque el tiempo para que el calor fluya es insuficiente.

Procesos isotérmicos

En un proceso isotérmico, la temperatura permanece constante. Si el sistema es un gas ideal, entonces la energía interna debe, por lo tanto, permanecer constante también. Con $\Delta E_{int} = 0$, la primera ley da

$$Q + W = 0 \text{ (proceso isotérmico; gas ideal).} \quad (41)$$

Si se efectúa sobre el gas una cantidad de trabajo (positivo) W , una cantidad equivalente de calor $Q = -W$ se libera por el gas hacia el entorno. Nada del trabajo efectuado sobre el gas permanece con el gas como energía interna almacenada.

La figura 12 compara los procesos isotérmico y adiabático para 1 mol de un gas monoatómico ideal.

Procesos a volumen constante

Si el volumen de un gas permanece constante, no puede efectuarse un trabajo. Entonces $W = 0$, y la primera ley da

$$\Delta E_{int} = Q \text{ (proceso a volumen constante).} \quad (42)$$

En este caso, todo el calor que entra al gas ($Q > 0$) es almacenado como energía interna ($\Delta E_{int} > 0$).

Procesos cíclicos

En un proceso cíclico, llevamos a cabo una secuencia de operaciones que finalmente llevan al sistema a su estado

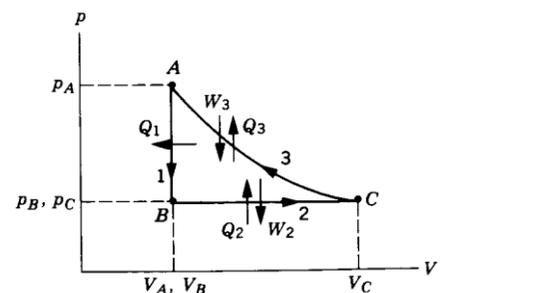


Figura 13 Un gas experimenta un proceso cíclico que comienza en el punto *A* y consiste en (1) un proceso *AB* a volumen constante, (2) un proceso *BC* a presión constante, y (3) un proceso *CA* isotérmico.

inicial, como, por ejemplo, el proceso de tres etapas ilustrado en la figura 13. Debido a que el proceso comienza y termina en el punto *A*, el cambio en la energía interna durante el ciclo es cero. Entonces, de acuerdo con la primera ley,

$$Q + W = 0 \text{ (proceso cíclico),} \quad (43)$$

en donde Q y W representan los totales para el ciclo. En la figura 13, el trabajo total es positivo, porque existe más área positiva bajo la curva que representa a la etapa 3 que área negativa bajo la línea que representa a la etapa 2. Entonces, $W > 0$ y se deduce de la ecuación 43 que $Q < 0$. De hecho, para cualquier ciclo que se efectúe en la dirección antihoraria, debemos tener $W > 0$ (y por ello $Q < 0$), mientras que los ciclos que se efectúen en la dirección horaria tienen $W < 0$ y $Q > 0$.

Expansión libre

La figura 14 representa el proceso conocido como *expansión libre*. El gas está inicialmente sólo en un lado del recipiente, y cuando se abre la llave de paso, el gas se expande hacia la mitad previamente evacuada. No hay pesas que puedan ser elevadas en este proceso, así que no se efectúa ningún trabajo. El recipiente está aislado, de modo que el proceso es adiabático. De aquí que, con $W = 0$ y $Q = 0$, la primera ley da

$$\Delta E_{int} = 0 \text{ (expansión libre)} \quad (44)$$

Entonces, la energía interna de un gas ideal que experimenta una expansión libre permanece constante, y debido a que la energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura, su temperatura debe, similarmente, permanecer constante.

La expansión libre es un buen ejemplo de un proceso que *no está en equilibrio*. Si un gas tiene una presión y un volumen (y por lo tanto una temperatura) bien definidos, podemos representar el estado del gas como un punto en

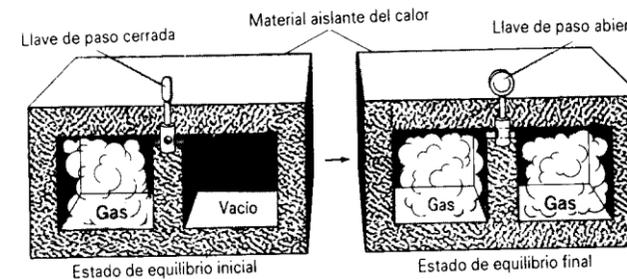


Figura 14 Expansión libre. Al abrir la llave de paso se permite que el gas fluya de un lado del recipiente aislado al otro. No se efectúa ningún trabajo, y no se transfiere ningún calor al entorno.

un diagrama pV . La asignación de una temperatura al gas significa que debe estar en equilibrio térmico; cada punto en un diagrama pV representa, por lo tanto, un sistema en equilibrio. En el caso de una expansión libre, el estado inicial (todo el gas en un lado) es un estado de equilibrio, así como también el estado final; pero en tiempos intermedios, cuando el gas pasa de un lado al otro, la temperatura y la presión no tienen valores únicos, y no podemos trazar este proceso en un diagrama pV . Únicamente los puntos inicial y final aparecen en la gráfica. No obstante, podemos todavía emplear la primera ley para analizar este proceso, porque el cambio en la energía interna depende únicamente de los puntos inicial y final.

La tabla 4 resume los procesos que hemos considerado y sus transferencias de energía.

Problema muestra 4 Conviértamos 1.00 kg de agua líquida a vapor por medio de una ebullición a la presión atmosférica estándar; véase la figura 15. El volumen cambia de un valor inicial de $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ como líquido a 1.671 m^3 como vapor. Para este proceso, halle (a) el trabajo efectuado sobre el sistema, (b) el calor añadido al sistema, y (c) el cambio en la energía interna del sistema.

Solución (a) El trabajo efectuado sobre el gas durante este proceso a presión constante está dado por la ecuación 26 del capítulo 23:

TABLA 4 APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

Proceso	Restricción	Primera ley	Otros resultados
Todos	Ninguna	$\Delta E_{int} = Q + W$	$\Delta E_{int} = nC_v \Delta T$, $W = -\int p \, dV$
Adiabático	$Q = 0$	$\Delta E_{int} = W$	$W = (p_f V_f - p_i V_i) / (\gamma - 1)$
A volumen constante	$W = 0$	$\Delta E_{int} = Q$	$Q = nC_v \Delta T$
A presión constante	$\Delta p = 0$	$\Delta E_{int} = Q + W$	$W = -p \Delta V$, $Q = nC_p \Delta T$
Isotérmico	$\Delta E_{int} = 0$	$Q = -W$	$W = -nRT \ln(V_f/V_i)$
Cíclico	$\Delta E_{int} = 0$	$Q = -W$	
Expansión libre	$Q = W = 0$	$\Delta E_{int} = 0$	$\Delta T = 0$

[†] Las expresiones subrayadas se aplican únicamente a los gases ideales; todas las demás se aplican en general.

$$\begin{aligned} W &= -p(V_f - V_i) \\ &= -(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.671 \text{ m}^3 - 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= -1.69 \times 10^5 \text{ J} = -169 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

El trabajo efectuado sobre el sistema es negativo; de manera equivalente, el trabajo positivo es efectuado por el sistema sobre su entorno al levantar al émbolo cargado de la figura 15.

(b) Partiendo de la ecuación 7 tenemos

$$Q = Lm = (2260 \text{ kJ/kg})(1.00 \text{ kg}) = 2260 \text{ kJ.}$$

Esta cantidad es positiva, como es lo apropiado para un proceso en el que se añade calor al sistema.

(c) Hallamos el cambio en la energía interna a partir de la primera ley:

$$\Delta E_{int} = Q + W = 2260 \text{ kJ} + (-169 \text{ kJ}) = 2090 \text{ kJ.}$$

Esta cantidad es positiva, indicando que la energía interna del sistema ha aumentado durante el proceso de ebullición. Esta energía representa el trabajo interno efectuado para vencer la fuerte atracción que las moléculas de H_2O ejercen entre sí en el estado líquido.

Vemos que, cuando el agua hierve, alrededor del 7.5% ($169 \text{ kJ}/2260 \text{ kJ} = 0.075$) del calor añadido se convierte en trabajo externo al empujar a la atmósfera. El resto se convierte en energía interna que se añade al sistema.

Problema muestra 5 El ciclo mostrado en la figura 13 consiste en tres procesos, que comienzan en el punto *A*: una reducción de presión a volumen constante del punto *A* al punto *B*; un aumento de volumen a presión constante del punto *B* al punto *C*; una compresión isotérmica (disminución de volumen) desde el punto *C* regresando al punto *A*. Hagamos que el ciclo sea llevado a cabo sobre 0.75 mol de un gas diatómico ideal, con $p_A = 3.2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_A = 0.21 \text{ m}^3$, y $p_B = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$. Hallar Q , W , y ΔE_{int} para cada uno de los tres procesos y para el ciclo.

Solución El primer paso es hallar los valores de p , V , y T en cada punto. En el punto *A*, se nos dan p_A y V_A , y podemos resolver para T_A a partir de la ley del gas ideal:

$$T_A = \frac{p_A V_A}{nR} = \frac{(3.2 \times 10^5 \text{ Pa})(0.21 \text{ m}^3)}{(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 108 \text{ K.}$$

En el punto *B*, se nos dan p_B y $V_B (= V_A)$, y podemos hallar a T similarmente:

$$T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = \frac{(1.2 \times 10^5 \text{ Pa})(0.21 \text{ m}^3)}{(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} = 40 \text{ K.}$$

En el punto *C*, sabemos que $p_C (= p_B)$ y que $T_C (= T_A)$, porque el proceso *CA* es isotérmico). Entonces podemos hallar V_C :

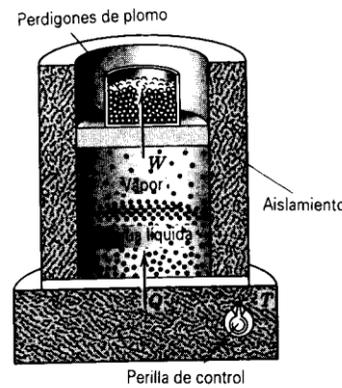


Figura 15 Problema muestra 4. El agua está hirviendo a presión constante. El calor fluye desde el depósito hasta que el agua ha sido cambiada completamente a vapor. Se efectúa un trabajo cuando el gas en expansión levanta al émbolo.

$$V_C = \frac{nRT_C}{p_C} = \frac{(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(108 \text{ K})}{1.2 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.56 \text{ m}^3.$$

Con esta información, podemos ahora calcular la transferencia de calor, el trabajo efectuado, y el cambio en energía interna para cada proceso. Para el proceso 1 (AB), tenemos

$$Q_1 = nC_V(T_B - T_A) = (0.75 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(40 \text{ K} - 108 \text{ K}) = -1060 \text{ J},$$

$$W_1 = 0 \text{ (proceso a volumen constante),}$$

$$\Delta E_{\text{int},1} = Q_1 + W_1 = -1060 \text{ J} + 0 = -1060 \text{ J}.$$

El sistema transfiere energía al entorno como calor durante el proceso 1, y su temperatura cae, correspondiendo a un cambio negativo en la energía interna.

Para el proceso a presión constante 2 (BC), obtenemos

$$Q_2 = nC_p(T_C - T_B) = (0.75 \text{ mol})(29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(108 \text{ K} - 40 \text{ K}) = 1480 \text{ J},$$

$$W_2 = -p(V_C - V_B) = -(1.2 \times 10^3 \text{ Pa})(0.56 \text{ m}^3 - 0.21 \text{ m}^3) = -420 \text{ J},$$

$$\Delta E_{\text{int},2} = Q_2 + W_2 = 1480 \text{ J} + (-420 \text{ J}) = 1060 \text{ J}.$$

Se transfiere energía al gas como calor durante el proceso 2 y, al dilatarse, el gas efectúa trabajo sobre su entorno (el entorno efectúa un trabajo negativo sobre el gas).

A lo largo de la isoterma (CA), el trabajo está dado por la ecuación 27 del capítulo 23:

$$W_3 = -nRT_C \ln \frac{V_A}{V_C} = -(0.75 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(108 \text{ K}) \ln \frac{0.21 \text{ m}^3}{0.56 \text{ m}^3} = 660 \text{ J},$$

$$\Delta E_{\text{int},3} = 0 \text{ (proceso isotérmico),}$$

$$Q_3 = \Delta E_{\text{int},3} - W_3 = 0 - 660 \text{ J} = -660 \text{ J}.$$

Para el ciclo, tenemos

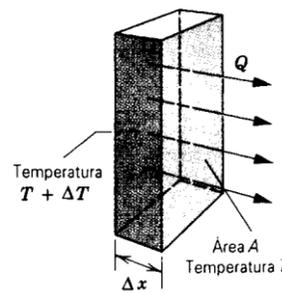


Figura 16 El calor Q fluye a través de una losa rectangular de material de espesor Δx y área A .

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -1060 \text{ J} + 1480 \text{ J} + (-660 \text{ J}) = -240 \text{ J},$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = 0 + (-420 \text{ J}) + 660 \text{ J} = 240 \text{ J},$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{int},1} + \Delta E_{\text{int},2} + \Delta E_{\text{int},3} = -1060 \text{ J} + 1060 \text{ J} + 0 = 0.$$

Nótese que, como era de esperarse para el ciclo, $\Delta E_{\text{int}} = 0$ y $Q = -W$. El trabajo total para el ciclo es positivo, como lo esperamos para un ciclo que se efectúa en la dirección antihoraria.

25-7 LA TRANSFERENCIA DE CALOR

Hemos discutido la transferencia de calor entre un sistema y su entorno, pero no hemos descrito aún cómo tiene lugar la transferencia. Existen tres mecanismos: conducción, convección, y radiación. Explicaremos cada uno de ellos por orden.

Conducción

Si dejamos un atizador metálico en la lumbre durante cualquier periodo de tiempo, su mango se calienta. Se transfiere energía de la lumbre al mango por *conducción* a lo largo de la longitud del mango de metal. En virtud de la alta temperatura en ese extremo, los átomos del extremo caliente están vibrando con una amplitud grande. Estas amplitudes vibratorias grandes pasan a lo largo del mango, de átomo a átomo, debido a las interacciones entre átomos adyacentes. De esta manera recorre una región de temperatura elevada a lo largo del mango hacia nuestra mano.

Consideremos una losa delgada de material homogéneo de espesor Δx y área A en su sección transversal (Fig. 16). La temperatura es $T + \Delta T$ en una cara y T en la otra. Por experimentación, describimos varias características sobre la razón $H = Q/\Delta t$ a la cual será transferida una pequeña cantidad de calor Q a través de la losa en un tiempo Δt . La razón de flujo calorífico a través de la losa es (1) directamente proporcional a A : cuanto mayor sea el área dispo-

TABLA 5 ALGUNAS CONDUCTIVIDADES TERMICAS Y VALORES DE R ¹

Material	Conductividad (W/m · K)	Valor de R (ft ² · F° · h/Btu)
Metales		
Acero inoxidable	14	0.010
Plomo	35	0.0041
Aluminio	235	0.00061
Cobre	401	0.00036
Plata	428	0.00034
Gases		
Aire (seco)	0.026	5.5
Helio	0.15	0.96
Hidrógeno	0.18	0.80
Materiales de construcción		
Espuma de poliuretano	0.024	5.9
Lana mineral	0.043	3.3
Fibra de vidrio	0.048	3.0
Pino blanco	0.11	1.3
Vidrio de ventanería	1.0	0.14

¹ Los valores son a la temperatura ambiente. Nótese que los valores de k están dados en unidades SI y los de R en las unidades británicas acostumbradas. Los valores de R son para una losa de 1 in de espesor.

nible, más calor fluirá por unidad de tiempo; (2) inversamente proporcional a Δx : cuanto más gruesa sea la losa, menos calor fluirá por unidad de tiempo; y (3) directamente proporcional a ΔT : cuanto más grande sea la diferencia de temperatura, más calor fluirá por unidad de tiempo. [Estos resultados experimentales proporcionan claves para minimizar la pérdida de calor en su casa durante el invierno: haga que el área de la superficie sea más pequeña (una casa de dos plantas es más eficiente que una casa de una planta con la misma área total); use paredes gruesas llenas de material aislante; y, quizá lo más importante, cámbiese a un clima más templado.]

Matemáticamente, podemos resumir estos resultados experimentales como:

$$H = \frac{Q}{\Delta t} \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Introduciendo una constante de proporcionalidad k , llamada *conductividad térmica* (no debe confundirse con la constante de Boltzmann), podemos escribir

$$H = \frac{Q}{\Delta t} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (45)$$

Una sustancia con un valor grande de k es buena conductora del calor; una con un valor pequeño de k es mala conductora, o buena aislante. En el caso de los sólidos, las propiedades de los materiales pueden hacerlos buenos conductores *eléctricos* (por ejemplo, la capacidad de los electrones de moverse con relativa facilidad en todo el volumen del material) así como también buenos conductores *térmicos*. La tabla 5 muestra algunos valores repre-

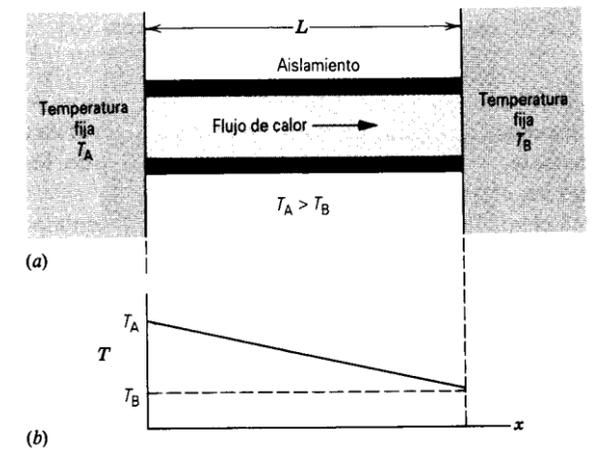


Figura 17 (a) Conducción de calor a través de una barra conductora aislada. (b) Variación de la temperatura a lo largo de la barra.

sentativos de k . Dentro de la gama de temperaturas que encontramos normalmente, podemos considerar a k como una constante, pero en gamas de temperatura más amplias se muestra una ligera variación con T . Nótese que los sólidos, aun aquellos que consideramos comúnmente como aislantes, tienen conductividades más elevadas que los gases.

Consideremos dos límites de aplicabilidad de la ecuación 45. Veamos primero el caso de una barra larga de longitud L y sección transversal uniforme A , donde un extremo se mantiene a la temperatura elevada T_A y el otro extremo a la temperatura baja T_B (Fig. 17). Esto es, los extremos de las barras están sumergidos en depósitos térmicos, de modo que uno puede abastecer una cantidad ilimitada de calor y seguir manteniendo la temperatura T_A , mientras que el otro puede absorber una cantidad ilimitada de calor y aún mantener la temperatura T_B . (Un depósito puede ser de un material de masa mayor que la barra, y por lo tanto tener una capacidad calorífica tan grande que el calor que fluye hacia, o desde la barra es despreciable, o bien que el depósito pueda ser conectado a una máquina de calor como un horno o un refrigerador que pueda abastecer o absorber calor continuamente a costa de trabajo externo. Una mezcla de agua y hielo a 0°C o una mezcla de vapor y agua a 100°C pueden ser consideradas también como un depósito térmico.)

Llamamos a esto una situación de *estado estacionario*: las temperaturas y la cantidad de calor transferido son constantes en el tiempo. En esta situación, todo incremento de calor Q que entre a la barra por el extremo caliente sale de ella por el extremo frío. Puesto de otra manera, mediríamos la misma razón de transferencia de calor a través de cualquier sección transversal a lo largo de la longitud de la barra.

Para este caso, podemos escribir la ecuación 45 así:

$$H = kA \frac{T_A - T_B}{L} \quad (46)$$

Aquí L es el espesor del material en la dirección de la transferencia del calor. La razón de flujo de calor H es una constante, y la temperatura disminuye de modo lineal entre los extremos de la barra (Fig. 17b).

Al elegir los materiales de construcción, a menudo los hallamos caracterizados por la *resistencia térmica* o valor de R , definido por

$$R = \frac{L}{k} \quad (47)$$

Entonces, cuanto más baja sea la conductividad, mayor será el valor de R : los buenos aislantes tienen valores de R altos. Numéricamente, el valor de R se obtiene de acuerdo con la ecuación 47 expresada en las unidades británicas, $\text{ft}^2 \cdot \text{F}^\circ \cdot \text{h/Btu}$. El valor de R se determina para un cierto espesor del material. Por ejemplo, un espesor de 1 in de fibra de vidrio tiene un $R = 3$ en el sistema británico, mientras que un espesor de 1 in de madera tiene una $R = 1$ en el sistema británico, y por lo tanto, conduce calor a 3 veces la razón de la fibra de vidrio. Una pulgada de aire tiene un $R = 5$ en el sistema británico, pero el aire es un mal aislante térmico porque puede transferir más calor por convección, y la conductividad térmica no es entonces una buena medida del valor aislante del aire. La tabla 5 muestra los valores de R para algunos materiales.

Consideraremos ahora el caso en que la losa tenga un espesor infinitesimal dx y una diferencia de temperatura dT a través de su espesor. En este límite, obtenemos

$$H = -kA \frac{dT}{dx} \quad (48)$$

A menudo se conoce a la derivada dT/dx como el *gradiente de temperatura*, siendo la palabra "gradiente" un término matemático general para la derivada de una variable escalar con respecto a una coordenada específica. Como una variable, x indica la dirección del flujo de calor y, por lo tanto, introducimos un signo menos en la ecuación 48 como un recordatorio de que el calor fluye en la dirección de dT/dx decreciente.

La ecuación 48 tiene una aplicabilidad particular en los casos en que la sección transversal del material no sea uniforme. Usaremos esta forma diferencial en la solución del problema muestra 7.

Convección

Si se mira a la llama de una vela o de un cerillo, estamos viendo que la energía calorífica es transportada hacia arriba por *convección*. La transferencia de calor por convección ocurre cuando un fluido, tal como el aire o el agua, está en contacto con un objeto cuya temperatura es más alta que la de su entorno. La temperatura del fluido que

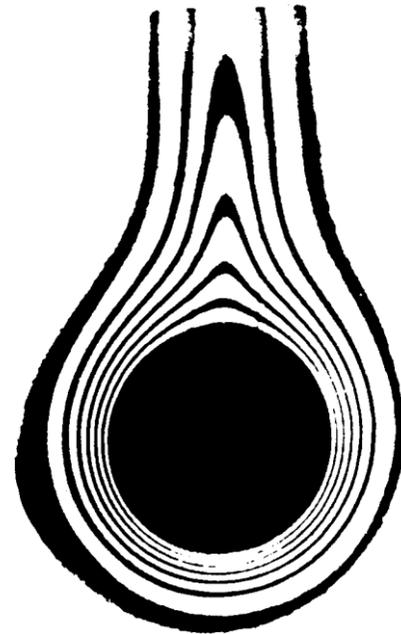


Figura 18 El aire se eleva por convección alrededor de un cilindro calentado. Las áreas oscuras representan regiones de temperatura uniforme.

está en contacto con el objeto caliente aumenta, y (en la mayoría de los casos) el fluido se dilata. Por ser menos denso que el fluido más frío circundante, se eleva a causa de las fuerzas de flotación; véase la figura 18. El fluido más frío circundante cae para tomar el lugar del fluido que se eleva, más caliente, y se establece una circulación por convección.

La convección atmosférica juega un papel fundamental en la determinación de los patrones climáticos globales y en nuestras variaciones diarias del tiempo. Los pilotos de los planeadores y los condóres buscan por igual las corrientes por termoconvección que los mantienen en vuelo al elevarse desde la Tierra, más caliente. En los océanos tienen lugar enormes transferencias de energía por el mismo proceso. La región exterior del Sol, llamada *fotósfera*, contiene una vasta ordenación de celdas de convección que transportan energía a la superficie solar y dan a la superficie una apariencia granulada.

Hemos estado describiendo la convección *libre* o *natural*. La convección puede también ser forzada, como cuando el soplador de un horno provoca que la circulación del aire caliente las habitaciones de una casa.

Radiación

La energía es transportada desde el Sol hasta nosotros por medio de ondas electromagnéticas que viajan libremente

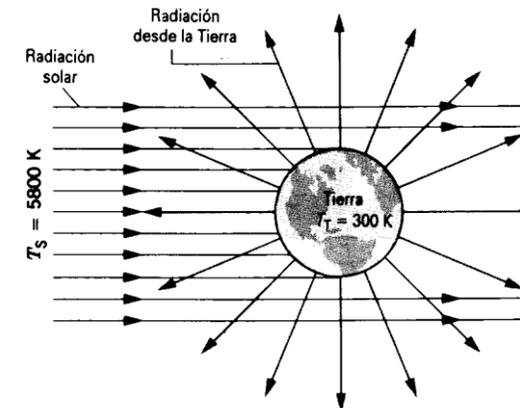


Figura 19 La radiación solar es interceptada por la Tierra y en su mayor parte absorbida. La temperatura T_T de la Tierra se ajusta por sí misma a un valor en el que la pérdida de calor de la Tierra por radiación es precisamente igual al calor solar que absorbe.

a través del casi vacío del espacio intermedio. Si nos paramos cerca de una fogata, nos calentamos mediante el mismo proceso. Todos los objetos emiten esa radiación electromagnética a causa de su temperatura y también absorben parte de la radiación que cae sobre ellos a partir de otros objetos. Cuanto más alta sea la temperatura de un objeto, más irradiará. En el capítulo 49 de la versión ampliada de este texto veremos que la energía irradiada por un objeto es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura. Por ejemplo, la temperatura promedio de nuestra Tierra es de cerca de 300 K, a causa de que a esa temperatura la Tierra irradia energía al espacio a la misma razón que la que recibe del Sol; véase la figura 19.

Problema muestra 6 Consideremos una losa compuesta, que consta de dos materiales con espesores diferentes, L_1 y L_2 , y diferentes conductividades térmicas, k_1 y k_2 . Si las temperaturas de las superficies exteriores son T_2 y T_1 , halle la cantidad del calor transferido a través de la losa compuesta (Fig. 20) en un estado estacionario.

Solución Sea T_x la temperatura en la superficie de contacto entre los dos materiales. Entonces la razón de calor transferido a través de la losa 2 es

$$H_2 = \frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2}$$

y la razón a través de la losa 1 es

$$H_1 = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}$$

En el estado estacionario $H_2 = H_1$, de modo que

$$\frac{k_2 A (T_2 - T_x)}{L_2} = \frac{k_1 A (T_x - T_1)}{L_1}$$

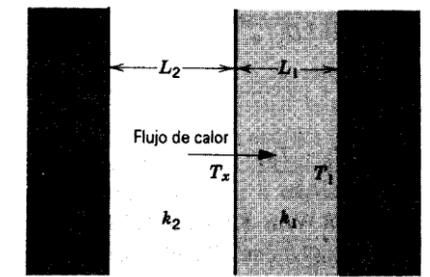


Figura 20 Problema muestra 6. Conducción de calor a través de dos capas de material con conductividades térmicas diferentes.

Hagamos que H sea la razón de transferencia de calor (la misma para todas las secciones). Entonces, resolviendo para T_x y sustituyendo en cualquiera de las ecuaciones para H_1 o para H_2 , obtenemos

$$H = \frac{A(T_2 - T_1)}{(L_1/k_1) + (L_2/k_2)} = \frac{A(T_2 - T_1)}{R_1 + R_2}$$

La extensión a cualquier número de secciones en serie es

$$H = \frac{A(T_2 - T_1)}{\sum (L_i/k_i)} = \frac{A(T_2 - T_1)}{\sum R_i} \quad (49)$$

Problema muestra 7 Una tubería metálica cilíndrica delgada transporta vapor a una temperatura de $T_s = 100^\circ\text{C}$. El tubo tiene un diámetro de 5.4 cm y está forrado con un espesor de 5.2 cm de fibra de vidrio aislante. A través de un salón pasa una tubería de longitud $D = 6.2$ m en que la temperatura es $T_r = 11^\circ\text{C}$. (a) ¿Cuánto calor se pierde a través del aislante? (b) ¿Cuánto aislante adicional debe ser añadido para reducir a la mitad la pérdida de calor?

Solución (a) La figura 21 ilustra la geometría apropiada para el cálculo. En el estado estacionario, a través de cada capa cilíndrica delgada, como la que se indica por medio de líneas discontinuas en la figura 21, pasará la misma cantidad constante de flujo de calor H . Podemos considerar a esta capa como una placa de material que tiene un espesor dr y un área de $2\pi rD$. Aplicando la ecuación 48 a esta geometría, tenemos

$$H = -kA \frac{dT}{dr} = -k(2\pi rD) \frac{dT}{dr}$$

o sea

$$H \frac{dr}{r} = -2\pi kD dT.$$

Suponemos que la tubería metálica delgada está a la temperatura del vapor, de modo que no interviene en el cálculo. Integramos a partir del radio interior r_1 del aislante a la temperatura T_s al radio exterior r_2 a la temperatura T_r :

$$\int_{r_1}^{r_2} H \frac{dr}{r} = -2\pi kD \int_{T_s}^{T_r} dT.$$

Sacando la constante H de la integral de la izquierda y llevando a cabo las integraciones, obtenemos

$$H \ln \frac{r_2}{r_1} = -2\pi kD(T_R - T_S) = 2\pi kD(T_S - T_R).$$

Resolviendo para H e insertando los valores numéricos, hallamos

$$H = \frac{2\pi kD(T_S - T_R)}{\ln(r_2/r_1)} = \frac{2\pi(0.048 \text{ W/m}\cdot\text{K})(6.2 \text{ m})(89 \text{ K})}{\ln(7.9 \text{ cm}/2.7 \text{ cm})} = 155 \text{ W}.$$

(b) Para reducir la pérdida de calor a la mitad, debemos aumentar r_2 al valor r_2' , de modo que el denominador de la expresión de arriba para H resulte el doble de grande; esto es,

$$\frac{\ln(r_2'/r_1)}{\ln(r_2/r_1)} = 2.$$

Resolviendo para r_2' , hallamos

$$r_2' = \frac{r_2^2}{r_1} = \frac{(7.9 \text{ cm})^2}{2.7 \text{ cm}} = 23 \text{ cm}.$$

Entonces, ¡necesitamos casi cuatro veces el espesor del aislante para reducir la transferencia de calor a la mitad! Este efecto es debido al aumento de área, y por lo tanto al aumento de masa, contenidos en cada capa delgada cuando aumentamos el radio en la geometría cilíndrica. Existe más material disponible para conducir calor a los radios exteriores, y por lo tanto debemos

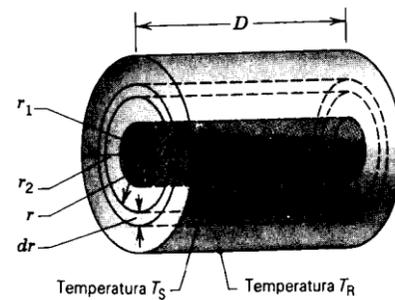


Figura 21 Problema muestra 7. La superficie interior (radio r_1) del aislante de un tubo cilíndrico está a la temperatura T_S y la superficie exterior (radio r_2) está a T_R . A través de cada capa cilíndrica de aislante, tal como la intermedia de espesor dr y radio r que se muestra con líneas de puntos, fluye el mismo calor Q .

suministrar una cantidad creciente de aislante al crecer r . Esto difiere de la geometría lineal, en la cual el calor transferido disminuye linealmente al aumentar el espesor del aislante. En la geometría esférica (que pudiera ser apropiada para calcular el calor perdido a partir del núcleo de la Tierra hacia su superficie), el cálculo es también diferente; véase el problema 61.

PREGUNTAS

1. La temperatura y el calor se confunden a menudo, como cuando decimos "hoy hará frío". A modo de ejemplo, distinga estos dos conceptos tan cuidadosamente como pueda.
2. Dé un ejemplo de un proceso en que no se transfiera ningún calor a o desde el sistema pero la temperatura del sistema cambie.
3. ¿Es el equivalente mecánico del calor un concepto físico o simplemente un factor de conversión para convertir energía de unidades de calor a unidades mecánicas y viceversa?
4. ¿Puede considerarse el calor como una forma de energía almacenada (o potencial)? ¿Contradice tal interpretación al concepto de calor como energía en el proceso de transferencia debida a una diferencia de temperatura?
5. ¿Puede añadirse calor a una sustancia sin causar que la temperatura de la sustancia se eleve? De ser así, ¿contradice esto el concepto de calor como energía en el proceso de transferencia debido a una diferencia de temperatura?
6. ¿Por qué debe suministrarse energía calorífica para fundir hielo si, después de todo, la temperatura no cambia?
7. Explique el hecho de que la presencia de un cuerpo grande de agua cercano, como el mar o el océano, tiende a moderar los extremos de temperatura del clima en la tierra adyacente.
8. Cuando se calienta el hielo se funde, formando un líquido, y luego hierve. Sin embargo, cuando se calienta bióxido de carbono sólido se convierte directamente al estado

9. En tiempo de hielo se colocan unas ollas con agua caliente y fría. Explique (a) si las ollas tienen tapa, el agua fría se congelará primero pero (b) si las ollas no tienen tapa, es posible que el agua caliente se congele primero.
10. El aumento de presión siempre favorece la condensación y por lo general favorece la solidificación. Explique estas tendencias del cambio de estado en términos microscópicos.
11. ¿Por qué aumenta con la presión la temperatura de ebullición de un líquido?
12. Un bloque de madera y un bloque de metal están a la misma temperatura. Cuando los bloques se sienten fríos, el metal se siente más frío que la madera; cuando los bloques se sienten calientes, el metal se siente más caliente que la madera. Explique. ¿A qué temperatura se sentirán los bloques igualmente fríos o calientes?
13. ¿Cómo puede usted usar mejor una cucharilla para enfriar una taza de café? Agitándola, lo cual implica efectuar un trabajo, parecería calentar al café en vez de enfriarlo.
14. ¿Por qué, durante el frío las plantas quedan protegidas bajo una capa de nieve? En las temporadas de heladas, los productores de cítricos en Florida rocían a menudo sus frutos con agua, a sabiendas de que se congelará. ¿Por qué ayuda esto?

15. Explique por qué las bajas temperaturas y el fuerte viento causan daños en la piel expuesta a la intemperie.
16. Es más probable que un vaso grueso se raje antes que uno delgado cuando se pone agua caliente en él. ¿Por qué?
17. Usted introduce su mano en el horno caliente para retirar una cacerola y se quema los dedos con ella. Sin embargo, el aire en el horno está a la misma temperatura que la cacerola y usted no se quema los dedos con él. ¿Por qué no?
18. Los obreros de la industria metalúrgica saben que pueden sumergir su mano breves momentos en el metal fundido caliente sin sufrir quemadura. Explique.
19. ¿Por qué debe usarse un aislante más grueso en un ático que o buhardilla que en las paredes de una casa?
20. ¿Está siempre a 0°C el hielo? ¿Puede estar más frío? ¿Puede estar más caliente? ¿Qué sucede si hay una mezcla de agua y hielo?
21. (a) ¿Puede calentarse el hielo a una temperatura por encima de los 0°C sin que se funda? Explique. (b) ¿Puede enfriarse el agua a una temperatura abajo de 0°C sin que se congele? Explique. (Véase "The Undercooling of Liquids", por David Turnbull, *Scientific American*, enero de 1965, pág. 38).
22. Explique por qué los dedos se pegan a una charola metálica de hielos que acaba de sacarse del refrigerador.
23. El agua de una marmita hace un ruido burbujeante notable cuando se la calienta hasta la ebullición. Sin embargo, una vez que comienza a hervir, cesa el ruido. ¿Cuál es la explicación? (Sugerencia: Piense en el destino de una burbuja de vapor que se eleva desde el fondo de la marmita antes de que el agua se caliente uniformemente.)
24. Es difícil "hervir" un huevo en agua en la cima de una montaña muy alta porque el agua hierve allí a una temperatura relativamente baja. ¿Cuál es una manera sencilla y práctica de vencer esta dificultad?
25. ¿Se cocerá un huevo (en 3 minutos normalmente) más rápidamente si el agua está hirviendo con fuerza que si está hirviendo despacio a fuego lento?
26. El agua es un enfriador mucho mejor que la mayoría de los líquidos. ¿Por qué? ¿Habrá ejemplos en que pudiera preferirse otro líquido?
27. Explique por qué cabría esperar que el calor latente de vaporización de una sustancia fuese considerablemente mayor que su calor latente de fusión.
28. Explique por qué el calor específico a presión constante es mayor que el calor específico a volumen constante.
29. ¿Por qué se desprecia a menudo la diferencia entre C_p y C_v en los sólidos?
30. Los gases reales siempre se enfrían al efectuar una expansión libre, mientras que un gas ideal no. Explique.
31. Exponga las similitudes y especialmente las diferencias entre calor, trabajo, y energía interna.
32. Explique el proceso de congelación del agua desde el punto de vista de la primera ley de la termodinámica. Recuerde que el hielo ocupa un volumen más grande que una masa igual de agua.
33. Una botella termo contiene café. El termo es sacudido vigorosamente. Considere al café como el sistema. (a) ¿Se eleva su temperatura? (b) ¿Se le ha añadido calor? (c) ¿Se ha efectuado un trabajo sobre él? (d) ¿Ha cambiado su energía interna?
34. ¿Se conserva la temperatura de un sistema aislado (que no tiene interacción con el entorno)? Explique.
35. ¿Es el calor lo mismo que la energía interna? Si no, dé un ejemplo en el que la energía interna de un sistema cambie sin haber un flujo de calor a través de la frontera del sistema.
36. ¿Puede usted decir si la energía interna de un cuerpo fue adquirida por transferencia de calor o por efectos del trabajo?
37. Si se dan la presión y el volumen de un sistema, ¿queda siempre determinada la temperatura?
38. Teniendo en cuenta que la energía interna de un cuerpo consta de la energía cinética y la energía potencial de sus partículas, ¿cómo distinguiría usted entre la energía interna de un cuerpo y su temperatura?
39. Los gases dentro de dos recipientes idénticos están a 1 atm de presión y a la temperatura ambiente. Uno contiene gas helio (monoatómico, masa molar = 4 g/mol) y el otro contiene un número igual de moles de gas argón (monoatómico, masa molar = 40 g/mol). Si 1 J de calor añadido al gas helio aumenta su temperatura en una cantidad determinada, ¿qué cantidad de calor debe añadirse al gas argón para aumentar su temperatura en la misma cantidad?
40. Explique cómo podríamos mantener un gas a temperatura constante durante un proceso termodinámico.
41. ¿Por qué es más común excitar una radiación a partir de átomos gaseosos por medio del uso de una descarga eléctrica que por medio de métodos térmicos?
42. Hemos visto que la "conservación de la energía" es una ley universal de la naturaleza. Al mismo tiempo, los líderes en las naciones nos instan a cada uno de nosotros a "conservar la energía" (por ejemplo, conduciendo más despacio). Explique los dos significados bastante diferentes de esa recomendación.
43. En un día invernal la temperatura de la superficie interior de una pared es mucho más baja que la temperatura de la habitación y la de la superficie exterior es mucho más alta que la temperatura ambiente exterior. Explique.
44. Los mecanismos fisiológicos que mantienen la temperatura interna de una persona actúan dentro de un intervalo limitado de temperatura externa. Explique cómo puede extenderse este intervalo en ambos extremos con el uso de la ropa. (Véase "Heat, Cold, and Clothing", por James B. Kelley, *Scientific American*, febrero de 1956, pág. 109.)
45. ¿Qué requisitos, a su juicio, debería llenar un material para uso como utensilio de cocina para una buena conductividad térmica, determinada capacidad calorífica, y coeficiente de dilatación?
46. Tanto la conducción del calor como la propagación de las ondas implican la transferencia de energía. ¿Existe alguna diferencia en principio entre estos dos fenómenos?
47. ¿Puede transferirse por radiación la energía calorífica a través de la materia? De ser así, dé un ejemplo. Si no es así, explique por qué.

48. ¿Por qué los utensilios de cocina de acero inoxidable suelen tener una capa de cobre o de aluminio en el fondo?
49. Considere que el calor puede ser transferido por convección y radiación, así como por conducción, y explique

por qué una botella de termo tiene pared doble, y ésta está al vacío y es plateada.

50. Un lago se congela primero en su superficie. ¿Participa la convección en este fenómeno? ¿Qué sucede con la conducción y la radiación?

PROBLEMAS

Sección 25-2 Capacidad calorífica y calor específico

- En cierta casa con energía solar, se almacena energía del sol en barriles llenos con agua. En un lapso de cinco días nublados de invierno, se necesitaron 5.22 GJ para mantener el interior de la casa a 22.0°C. Suponiendo que el agua de los barriles estuviera a 50.0°C, ¿qué volumen de agua se necesitó?
- Los icebergs del norte del Atlántico presentan peligros a la navegación (véase la Fig. 22), provocando que la longitud de las rutas de navegación aumente en casi un 30% durante la estación de icebergs. Entre los intentos para destruirlos se cuentan la utilización de explosivos, el bombardeo, el torpedeo, la desintegración, el uso de arietes, y la pintura con negro de humo. Suponga que se intenta la fusión directa del iceberg colocando fuentes de calor en el hielo. ¿Cuánto calor se requeriría para fundir el 10% de un iceberg de 210,000 toneladas métricas? (Una tonelada métrica = 1000 kg.)

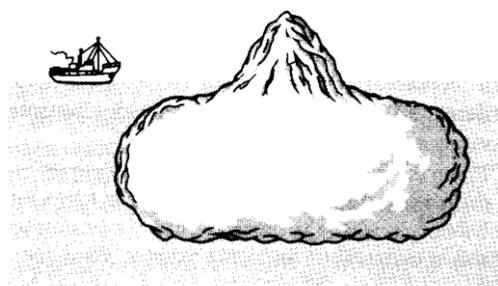


Figura 22 Problema 2.

- ¿Cuánta agua permanece sin congelar después de haber extraído 50.4 kJ de calor de 258 g de agua líquida inicialmente a 0°C?
- Un objeto de 6.50 kg de masa cae desde una altura de 50.0 m y, por medio de una transmisión mecánica, hace girar a una rueda de paletas que agita 520 g de agua. El agua está inicialmente a 15°C. ¿Cuál es la máxima elevación posible de la temperatura?
- (a) Calcule el aumento posible de la temperatura del agua que pasa por las Cataratas del Niágara, de 49.4 m de altura. (b) ¿Qué factores tenderían a impedir esta posible elevación?

- Un pequeño calentador eléctrico por inmersión se utiliza para hervir 136 g de agua para una taza de café instantáneo. El calentador es de 220 watts. Calcule el tiempo necesario para llevar esta agua de 23.5°C al punto de ebullición, despreciando cualquier pérdida de calor.
- Un tazón de 146 g de cobre contiene 223 g de agua; tanto el tazón como el agua están a 21.0°C. Se deja caer en el agua un cilindro de cobre muy caliente de 314 g. Esto hace que el agua hierva, convirtiéndose 4.70 g en vapor, y la temperatura final de todo el sistema es de 100°C. (a) ¿Cuánto calor se transfirió al agua? (b) ¿Cuánto al tazón? (c) ¿Cuál era la temperatura original del cilindro?
- Un atleta necesita perder peso y decide hacerlo levantando pesas. (a) ¿Cuántas veces debe levantar una pesa de 80.0 kg a una altura de 1.30 m para quemar 1 lb de grasa, suponiendo que se requieren 3500 Cal para hacerlo? (b) Si la pesa se levanta una vez cada 4 s, ¿cuánto tiempo le tomará?
- Calcule la cantidad mínima de calor necesario para fundir completamente 130 g de plata inicialmente a 16.0°C. Suponga que el calor específico no cambia con la temperatura. Véanse las tablas 1 y 2.
- Un termómetro de 0.055 kg de masa y 46.1 J/K de capacidad calorífica indica 15.0°C. Luego se le sumerge completamente en 0.300 kg de agua y llega a la misma temperatura final del agua. Si el termómetro indica 44.4°C, ¿cuál era la temperatura del agua antes de la inmersión del termómetro, despreciando otras pérdidas de calor?
- Un jefe de cocina quien, una mañana se encuentra que la estufa no funciona, decide hervir agua para café sacudiéndola en un termo. Suponga que el "chef" usa 560 cm³ de agua de la llave a 59°F, y que el agua cae 35 cm en cada sacudida, ejecutando el "chef" 30 sacudidas por minuto. Despreciando cualquier pérdida de energía. ¿Durante cuánto tiempo estará sacudiendo el frasco antes de que hierva el agua?
- En un calentador solar de agua, los colectores del tejado, dentro de cuyos tubos circula el agua, captan energía del sol. La radiación solar entra al colector a través de una cubierta transparente y calienta el agua en los tubos; esta agua es bombeada a un tanque de depósito. Suponiendo que la eficiencia de todo el sistema sea de 20% (es decir, se pierde el 80% de la energía solar incidente en el sistema), ¿qué área del colector es necesaria para sacar agua de un tanque de 200 L y elevar su temperatura de 20 a 40°C

en 1.0 h? La intensidad de la luz solar incidente es de 700 W/m².

- Una marmita eléctrica de aluminio tiene una masa de 0.560 kg y contiene un elemento calefactor de 2.40 kW. Se llena con 0.640 l de agua a 12.0°C. ¿Cuánto tiempo se necesitará (a) para que comience la ebullición y (b) para que la marmita se quede seca? (Suponga que la temperatura de la marmita no sobrepasa los 100°C en ningún momento.)
- Para medir el calor específico de un líquido se emplea un calorímetro de flujo. Se añade calor en una cantidad conocida a una corriente del líquido que pasa por el calorímetro con un volumen conocido. Entonces, una medición de la diferencia de temperatura resultante entre los puntos de entrada y salida de la corriente de líquido nos permite calcular el calor específico del líquido. Un líquido de 0.85 g/cm³ de densidad fluye a través de un calorímetro a razón de 8.2 cm³/s. Se añade calor por medio de un calentador eléctrico en espiral de 250 W, y se establece una diferencia de temperatura de 15°C en condiciones de estado estacionario entre los puntos de entrada y salida del flujo. Halle el calor específico del líquido.
- El agua estancada a cielo abierto a 32°C se evapora a causa del escape de algunas de las moléculas de su superficie. El calor de vaporización es aproximadamente igual a ϵn , en donde ϵ es la energía media de las moléculas que escapan y n es el número de moléculas por kilogramo. (a) Halle ϵ . (b) ¿Cuál es la razón entre ϵ y la energía cinética promedio de las moléculas de H₂O, suponiendo que la energía cinética se relaciona con la temperatura de la misma manera que lo hace en los gases?
- ¿Qué masa de vapor a 100°C debe mezclarse con 150 g de hielo a 0°C, en un recipiente térmicamente aislado, para producir agua líquida a 50°C?
- Una persona prepara una cantidad de té helado mezclando 520 g del té caliente (esencialmente agua) con una masa igual de hielo a 0°C. ¿Cuáles son la temperatura final y la masa de hielo restante si el té caliente está inicialmente a una temperatura de (a) 90.0°C y (b) 70.0°C?
- (a) Dos cubos de hielo de 50 g cada uno se dejan caer en 200 g de agua en un vaso. Si el agua estaba inicialmente a una temperatura de 25°C, y el hielo venía directamente de un congelador a -15°C, ¿cuál es la temperatura final de la bebida? (b) Si sólo se hubiera usado un cubo de hielo en (a), ¿cuál sería la temperatura final de la bebida? Desprecie la capacidad calorífica del vaso.
- Un anillo de cobre de 21.6 g tiene un diámetro de 2.54000 cm a la temperatura de 0°C. Una esfera de aluminio tiene un diámetro de 2.54533 cm a la temperatura de 100°C. La esfera se sitúa sobre el anillo (Fig. 23), y se deja que ambos lleguen al equilibrio térmico, sin que se disipe calor alguno al entorno. La esfera pasa justamente a través del anillo a la temperatura de equilibrio. Halle la masa de la esfera.

Sección 25-3 Capacidades caloríficas de los sólidos

- Cierta sustancia tiene una masa molar de 51.4 g/mol. Cuando se añaden 320 J de calor a una muestra de 37.1 g

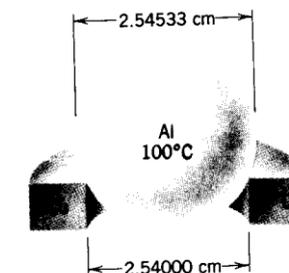


Figura 23 Problema 19.

de este material, su temperatura se eleva de 26.1 a 42.0°C. (a) Halle el calor específico de la sustancia. (b) ¿Cuántos moles de la sustancia están presentes? (c) Calcule la capacidad calorífica molar de la sustancia.

- Cerca del cero absoluto la capacidad calorífica molar del aluminio varía con la temperatura absoluta T y está dada por $C = (3.16 \times 10^{-5})T^3$, en J/mol · K. Cuánto calor se necesita para elevar la temperatura de 1.2 g de aluminio de 6.6 a 15 K?
- Se encuentra que la capacidad calorífica molar de la plata, medida a la presión atmosférica, varía con la temperatura entre 50 y 100 K según la ecuación empírica

$$C = 0.318T - 0.00109T^2 - 0.628,$$

donde C está en J/mol · K y T está en K. Calcule la cantidad de calor necesario para elevar 316 g de plata desde 50.0 a 90.0 K. La masa molar de plata es 107.87 g/mol.

- Partiendo de la figura 3, calcule la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de 0.45 mol de carbono de 200 a 500 K. (Sugerencia: Aproxime la curva real en esta región con un segmento de línea recta.)

Sección 25-4 Capacidades caloríficas de un gas ideal

- La masa de un átomo de helio es de 6.66×10^{-27} kg. Calcule el calor específico a volumen constante del gas helio (en J/kg · K) a partir de la capacidad calorífica molar a volumen constante.
- En un experimento, se calientan 1.35 mol de oxígeno (O₂) a presión constante comenzando en 11.0°C. ¿Cuánto calor debe añadirse al gas para duplicar su volumen?
- Se calientan doce gramos de nitrógeno (N₂) en un tanque de acero de 25.0 a 125°C. (c) ¿Cuántos moles de nitrógeno están presentes? (b) ¿Cuánto calor se transfiere al nitrógeno?
- Una muestra de 4.34 mol de un gas diatómico ideal experimenta un aumento de temperatura de 62.4 K bajo condiciones de presión constante. (a) ¿Cuánto calor se añadió al gas? (b) ¿En cuánto aumentó la energía interna del gas? Véase la ecuación 36 del capítulo 23. (c) ¿En cuánto aumentó la energía cinética interna de traslación del gas?
- Un recipiente contiene una mezcla de tres gases no reactivos: n_1 moles del primer gas con calor específico molar a volumen constante C_{v1} , y así sucesivamente. Halle el calor específico molar a volumen constante de la mezcla,

en términos de los calores específicos molares y de las cantidades de los tres gases por separado.

29. La masa atómica molar del yodo es de 127 g. Una onda estacionaria en un tubo lleno de yodo gaseoso a 400 K tiene nodos separados por una distancia de 6.77 cm cuando la frecuencia es de 1000 Hz. Determine mediante estos datos si el yodo gaseoso es un gas monoatómico o diatómico.
30. Una sala de volumen V está llena con un gas ideal diatómico (aire) a temperatura T_1 y presión p_0 . El aire se calienta a una temperatura más alta T_2 , permaneciendo la presión constante en p_0 , ya que las paredes de la sala no son herméticas. Demuestre que el contenido de energía interna del aire que permanece en la sala es el mismo a T_1 y T_2 y que la energía suministrada por el horno para calentar el aire se ha ido toda para calentar el aire exterior a la sala. Si no añadimos energía al aire, ¿por qué preocuparse por encender el horno? (Desprecie la energía del horno empleada para elevar la temperatura de las paredes, y considere únicamente la energía empleada para elevar la temperatura del aire.)

mente de regreso a la posición 1. La figura 25b es un diagrama pV del proceso. Si durante el ciclo se funden 122 g de hielo, ¿cuánto trabajo se efectuó sobre el gas?

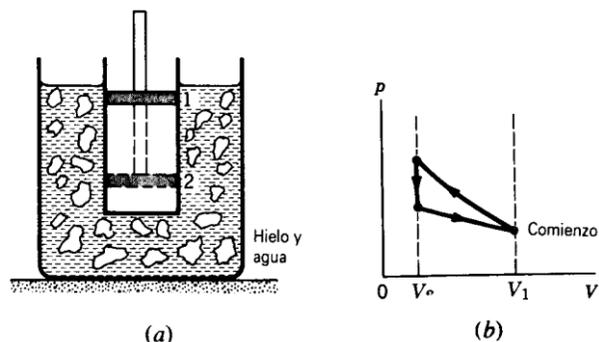


Figura 25 Problema 34.

35. (a) Un gas ideal monoatómico inicialmente a 19.0°C es comprimido súbitamente a un décimo de su volumen original. ¿Cuál es su temperatura después de la compresión? (b) Haga el mismo cálculo para un gas diatómico.
36. Una cantidad de gas ideal ocupa un volumen inicial V_0 a una presión p_0 y una temperatura T_0 . Se dilata hasta el volumen V_1 (a) a presión constante, (b) a temperatura constante, (c) adiabáticamente. Grafique cada caso en un diagrama pV . ¿En qué caso es Q máximo? ¿Mínimo? ¿En qué caso es W máximo? ¿Mínimo? ¿En qué caso es ΔE_{int} máximo? ¿Mínimo?
37. Una cantidad de gas monoatómico ideal consta de n moles inicialmente a la temperatura T_1 . La presión y el volumen se duplican luego lentamente de manera que se traza una línea recta en un diagrama pV . En términos de n , R , y T_1 , halle (a) W , (b) ΔE_{int} , y (c) Q . (d) Si fuésemos a definir un calor específico equivalente para este proceso, ¿cuál sería su valor?
38. En la figura 11, suponga los siguientes valores: $p_i = 2.20 \times 10^5$ Pa, $V_i = 0.0120$ m³, $p_f = 1.60 \times 10^5$ Pa, $V_f = 0.0270$ m³. Halle el valor de Q , W , y $Q + W$ para cada una de las tres trayectorias mostradas. (Sugerencia: Halle p , V , T en los puntos A , B , C . Suponga un gas monoatómico ideal.)
39. Cuando un sistema se lleva del estado i al estado f a lo largo de la trayectoria iaf en la figura 26, se encuentra que $Q = 50$ J y $W = -20$ J. A lo largo de la trayectoria ibf , $Q = 36$ J. (a) ¿Qué valor tiene W a lo largo de la trayectoria ibf ? (b) Si $W = +13$ J para la trayectoria curva de regreso fi , ¿qué valor tiene Q en esta trayectoria? (c) Considere que $E_{int,i} = 10$ J. ¿Cuánto vale $E_{int,f}$? (d) Si $E_{int,b} = 22$ J, halle Q para el proceso ib y para el proceso bf .
40. Un gas dentro de una cámara experimenta los procesos mostrados en el diagrama pV de la figura 27. Calcule el calor neto añadido al sistema durante un ciclo completo.
41. Sea 20.9 J el calor añadido a determinado gas ideal. Como resultado, su volumen cambia de 63.0 a 113 cm³ mientras que la presión permanece constante a 1.00 atm. (a) ¿En cuánto cambió la energía interna del gas? (b) Si la cantidad

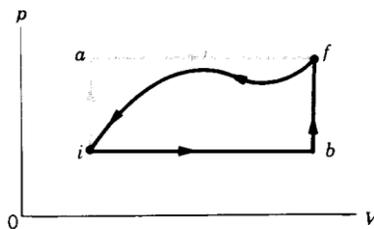


Figura 26 Problema 39.

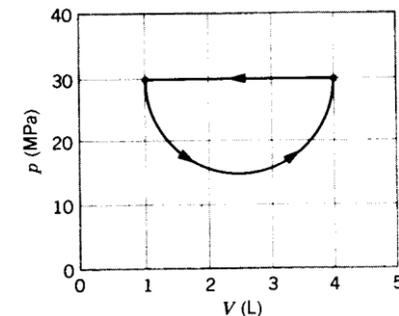


Figura 27 Problema 40.

de gas presente es de 2.00×10^{-3} mol, halle la capacidad calorífica molar a presión constante. (c) Halle la capacidad calorífica molar a volumen constante.

42. La temperatura de 3.15 mol de un gas poliatómico ideal se eleva 52.0 K mediante cada uno de los tres procesos dinámicos diferentes: a volumen constante, a presión constante, y según una compresión adiabática. Complete una tabla que muestre, para cada procedimiento, el calor añadido, el trabajo efectuado sobre el gas, el cambio de energía interna del gas, y el cambio de la energía cinética total de traslación de las moléculas del gas.
43. Una máquina lleva 1.00 mol de un gas monoatómico ideal alrededor del ciclo mostrado en la figura 28. El proceso AB tiene lugar a volumen constante, el proceso BC es adiabático, y el proceso CA tiene lugar a presión constante. (a) Calcule el calor Q , el cambio en la energía interna ΔE_{int} , y el trabajo W para cada uno de los tres procesos y para el ciclo en total. (b) Si la presión inicial en el punto A es de 1.00 atm, halle la presión y el volumen en los puntos B y C . Use $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5$ Pa y $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.
44. Un cilindro tiene un émbolo de metal de 2.0 kg bien ajustado con área en su sección transversal de 2.0 cm² (figura 29). El cilindro contiene agua y vapor a temperatura constante. Se observa que el émbolo desciende lentamente a razón de 0.30 cm/s ya que fluye calor hacia afuera del cilindro a través de sus paredes. Cuando esto sucede, parte del vapor se condensa en la cámara. La densidad del vapor dentro de la cámara es de 6.0×10^{-4} g/cm³ y la presión atmosférica es de 1.0 atm. (a) Calcule la cantidad de condensación del vapor. (b) ¿A qué cantidad está saliendo el calor de la cámara? (c) ¿Cuál es la cantidad de cambio de la energía interna del vapor y del agua dentro de la cámara?

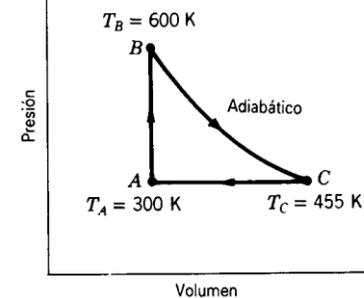


Figura 28 Problema 43.

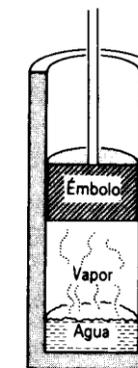


Figura 29 Problema 44.

45. En el motor de una motocicleta, después de que ocurre la combustión en la parte superior del cilindro, el émbolo es forzado hacia abajo mientras la mezcla de los productos gaseosos experimenta una expansión adiabática. Halle la potencia promedio implicada en esta expansión cuando el motor está girando a 4000 rpm, suponiendo que la presión indicada inmediatamente después de la combustión es de 15.0 atm, el volumen inicial es de 50.0 cm³, y el volumen de la mezcla al final de la carrera, de 250 cm³. Suponga que los gases son diatómicos y que el tiempo implicado en la expansión es la mitad del tiempo total del ciclo.

Sección 25-7 La transferencia de calor

Sección 25-6 Aplicaciones de la primera ley

31. Una muestra de n moles de un gas ideal experimenta una expansión isotérmica. Halle el flujo de calor hacia el gas en términos de los volúmenes inicial y final y de la temperatura.
32. Un gas encerrado en una cámara pasa por el ciclo mostrado en la figura 24. Determine el calor neto añadido al gas durante el proceso CA si $Q_{AB} = 20$ J, $Q_{BC} = 0$, y $W_{BCA} = -15$ J.

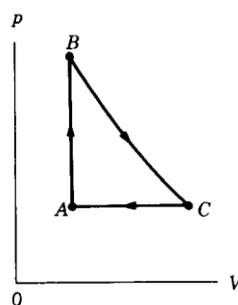


Figura 24 Problema 32.

33. Considere que se efectúa un trabajo de 214 J sobre un sistema y que se extraen 293 J de calor del sistema. En el sentido de la primera ley de la termodinámica, ¿cuáles son los valores (incluyendo los signos algebraicos) de (a) W , (b) Q , y (c) ΔE_{int} ?
34. La figura 25a muestra un cilindro que contiene gas, el cual está confinado por medio de un émbolo móvil. El cilindro está sumergido en una mezcla de hielo y agua. El émbolo se empuja rápidamente hacia abajo de la posición 1 a la posición 2. El émbolo se mantiene en la posición 2 hasta que el gas está de nuevo a 0°C y luego se le eleva lenta-

46. Calcule la cantidad de calor que se perdería en un día de invierno muy frío a través de una pared de ladrillos de 6.2 m \times 3.8 m y 32 cm de espesor. La temperatura del interior es de 26°C y la temperatura del exterior es de -18°C; suponga que la conductividad térmica del ladrillo es de 0.74 W/m \cdot K.
47. La cantidad promedio a que fluye el calor a través de la superficie de la Tierra en América del Norte es de 54 mW/m², y la conductividad térmica promedio de las rocas cercanas a la superficie es de 2.5 W/m \cdot K. Suponiendo una temperatura en la superficie de 10°C, ¿cuál sería la temperatura a una profundidad de 33 km (cerca de la base de la corteza)? Desprecie el calor generado por los elementos radiactivos; puede ignorarse también la curvatura de la Tierra.

48. (a) Calcule la cantidad a la cual fluye el calor del cuerpo a través de la ropa de un esquiador, dados los datos siguientes: el área de la superficie del cuerpo es de 1.8 m^2 y la ropa tiene un espesor de 1.2 cm ; la temperatura de la piel es de 33°C , mientras que la superficie exterior de la ropa está a 1.0°C ; la conductividad térmica de la ropa es de $0.040 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. (b) ¿Cuál sería el cambio en la respuesta si, después de una caída, las ropas del esquiador quedasen empapadas de agua? Suponga que la conductividad térmica del agua es de $0.60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.
49. Considere la placa mostrada en la figura 16. Suponga que $\Delta x = 24.9 \text{ cm}$, $A = 1.80 \text{ m}^2$, y que el material es cobre. Si $T = -12.0^\circ\text{C}$, $\Delta T = 136^\circ\text{C}$, y que se alcanza el estado permanente, halle (a) el gradiente de temperatura, (b) la cantidad del calor transferido, y (c) la temperatura en un punto de la placa a 11.0 cm del extremo de mayor temperatura.
50. Una barra cilíndrica de plata de 1.17 m de longitud y 4.76 cm^2 de área en su sección transversal se aísla para impedir la pérdida de calor a través de su superficie. Los extremos se mantienen a una diferencia de temperatura de 100 C° colocando un extremo en una mezcla de agua y hielo y el otro en agua hirviendo y vapor. (a) Halle la cantidad a la que se transfiere el calor a lo largo de la barra. (b) Calcule la cantidad a la que se funde el hielo en el extremo frío.
51. Para cubrir una abertura de área $2A$ se dispone de cuatro piezas cuadradas de dos materiales aislantes diferentes, todas con el mismo espesor y área A . Esto puede hacerse en cualquiera de las dos maneras mostradas en la figura 30. ¿Cuál de los arreglos, (a) o (b), daría el menor flujo de calor, siendo $k_2 \neq k_1$?

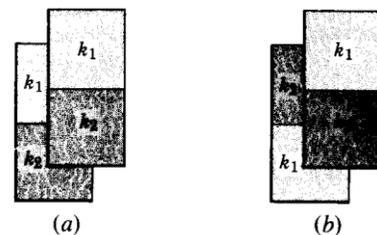


Figura 30 Problema 51.

52. Demuestre que la temperatura T_x en la superficie de contacto de una placa compuesta (véase el problema muestra 6) está dada por

$$T_x = \frac{R_1 T_1 + R_2 T_2}{R_1 + R_2}$$

53. Un alambre largo de tungsteno de un calefactor está tiene una especificación de 3.08 kW/m y un diámetro de 0.520 mm . Está empotrado a lo largo del eje de un cilindro de cerámica de 12.4 cm de diámetro. Cuando se opera a la potencia especificada, el alambre está a 1480°C y el exterior del cilindro está a 22.0°C . Calcule la conductividad térmica de la cerámica.
54. Dos barras rectangulares de metal idénticas están soldadas a tope como se muestra en la figura 31a, y a través de las

barras fluyen 10 J de calor en 2.0 min . ¿Cuánto tiempo transcurriría para que fluyesen 30 J a través de las barras si están soldadas como se muestra en la figura 31b?

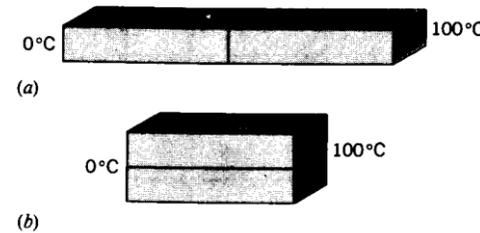


Figura 31 Problema 54.

55. Calcule la cantidad de pérdida de calor a través del vidrio de una ventana de 1.4 m^2 de área y 3.0 mm de espesor si la temperatura del exterior es de -20°F y la temperatura del interior es de $+72^\circ\text{F}$. (b) Se instala una ventana contra tormentas que tiene el mismo espesor de vidrio pero con un claro de aire de 7.5 cm entre las dos ventanas. ¿Cuál será la cantidad de pérdida de calor correspondiente suponiendo que la conducción sea el único mecanismo importante de pérdida de calor?
56. Calcule la cantidad de flujo de calor a través de dos puertas contra tormentas de 1.96 m de altura y 0.770 m de ancho. (a) Una puerta está hecha de láminas de aluminio de 1.50 mm de espesor y una hoja de vidrio de 3.10 mm que cubre el 75.0% de su superficie (se considera que el marco estructural tiene un área despreciable). (b) La segunda puerta está hecha enteramente de abeto con 2.55 cm de espesor. Considere que la caída de temperatura a través de las puertas es de $33.0 \text{ C}^\circ (= 59.4 \text{ F}^\circ)$. Véase la tabla 5.
57. En la figura 32 se muestra una representación idealizada de la temperatura del aire en función de la distancia desde una ventana de un solo vidrio en un día de invierno en calma. Las dimensiones de la ventana son $60 \text{ cm} \times 60 \text{ cm} \times 0.50 \text{ cm}$. (a) ¿En qué cantidad fluye el calor hacia fuera de la ventana? (Sugerencia: La caída de temperatura a través del vidrio es muy pequeña.) (b) Calcule la diferencia de temperatura entre las superficies interior y exterior del vidrio.

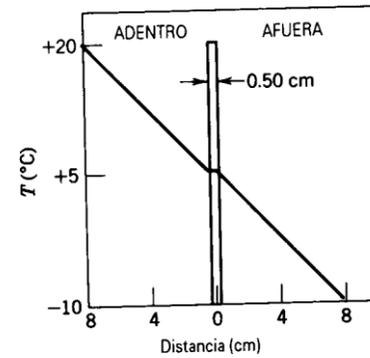


Figura 32 Problema 57.

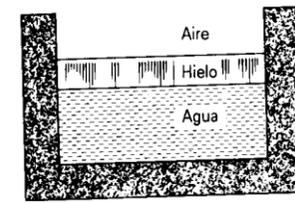


Figura 33 Problema 58.

58. Un tanque de agua ha estado a la intemperie en un clima frío hasta que se formó en su superficie una capa de hielo de 5.0 cm de espesor (Fig. 33). El aire sobre el hielo está a -10°C . Calcule la razón de formación de hielo (en cm por hora) en el fondo de la capa de hielo. Considere que la conductividad térmica y la densidad del hielo son $1.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ y 0.92 g/cm^3 . Suponga que no fluye calor a través de las paredes del tanque.
59. Se ha formado hielo en un estanque poco profundo y se ha alcanzado un estado estacionario estando el aire de encima del hielo a -5.20°C y el fondo del estanque a 3.98°C . Si la profundidad total del hielo + agua es de 1.42 m , ¿qué espesor tiene el hielo? (Suponga que las conductividades térmicas del hielo y el agua son de 1.67 y $0.502 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, respectivamente.)

60. La estructura de una pared consta de un marco de $20 \text{ ft} \times 12 \text{ ft}$ hecho de 16 puntales verticales de 2×4 , cada uno de 12 ft de altura y colocados a 16 in centro a centro. El exterior de la pared está recubierto con hojas de madera chapeada de $\frac{1}{4} \text{ in}$ de espesor ($R = 0.30$) y hojas de abeto de $\frac{1}{2} \text{ in}$ ($R = 0.98$). El interior está recubierto de yeso de $\frac{1}{4} \text{ in}$ ($R = 0.47$), y el espacio entre los puntales está lleno de espuma de poliuretano ($R = 5.9$ para una capa de 1 in .) Un puntal de "dos por cuatro" tiene realmente un tamaño de $1.75 \text{ in} \times 3.75 \text{ in}$. Suponga que están hechos de madera para la cual $R = 1.3$ para un tablero de 1 in . (a) ¿A qué

razón fluye el calor a través de esta pared para un diferencia de temperatura de 30 F° ? (b) ¿Cuál es el valor de R para la pared así estructurada? (c) ¿Qué fracción del área de la pared contiene puntales, en comparación con el área de espuma? (d) ¿Qué fracción del flujo de calor pasa a través de los puntales, en comparación con el que pasa por la espuma?

61. Suponiendo que k sea constante, demuestre que la cantidad radial de flujo de calor en una sustancia entre dos esferas concéntricas está dada por

$$H = \frac{(T_1 - T_2)4\pi k r_1 r_2}{r_2 - r_1}$$

en donde la esfera interior tiene un radio r_1 y una temperatura T_1 , y la esfera exterior tiene un radio r_2 y una temperatura T_2 .

62. (a) Utilice los datos del problema 47 para calcular la cantidad a la que fluye el calor hacia afuera a través de la superficie de la Tierra. (a) Suponga que este flujo de calor se debe a la presencia de un núcleo caliente en la Tierra y que este núcleo tenga un radio de 3470 km . Suponga también que el material que está entre el núcleo y la superficie de la Tierra no contiene fuentes de calor y tiene una conductividad térmica promedio de $4.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Use el resultado del problema 61 para calcular la temperatura del núcleo. (Suponga que la superficie de la Tierra está a 0°C .) La respuesta que se obtiene es demasiado grande por un factor de aproximadamente 10 . ¿Por qué?
63. A bajas temperaturas (por debajo de unos 50 K), la conductividad térmica de un metal es proporcional a la temperatura absoluta: es decir, $k = aT$, donde a es una constante con un valor numérico que depende del metal en particular. Demuestre que la razón de flujo de calor a través de una barra de longitud L y área A en su sección transversal y cuyos extremos están a las temperaturas T_1 y T_2 está dada por

$$H = \frac{aA}{2L} (T_1^2 - T_2^2)$$

(Desprecie la pérdida de calor de la superficie.)