

En esta escena invernal en el parque Yellowstone, se reconocen los tres estados de la materia en el caso del agua: líquido, sólido (nieve y hielo) y gas (vapor). En este capítulo examinamos la teoría microscópica de la materia en términos de átomos y moléculas que están en continuo movimiento; esta teoría se conoce como teoría cinética. Veremos que la temperatura de un gas se relaciona directamente con la energía cinética promedio de sus moléculas. Consideraremos gases ideales, aunque también estudiaremos algunos gases reales y los cambios de fase, incluidos la evaporación, la presión de vapor y la humedad.



# CAPÍTULO 18

## Teoría cinética de los gases

### PREGUNTA DE INICIO DE CAPÍTULO: ¡Adivine ahora!

La rapidez típica de una molécula de aire a temperatura ambiente (20°C) es

- a) casi en reposo (< 10 km/h).
- b) del orden de 10 km/h.
- c) del orden de 100 km/h.
- d) del orden de 1000 km/h.
- e) casi la rapidez de la luz.

**E**l análisis de la materia en términos de átomos en continuo movimiento aleatorio se llama **teoría cinética**. Ahora investigaremos las propiedades de un gas desde el punto de vista de la teoría cinética, que se basa en las leyes de la mecánica clásica. Sin embargo, aplicar las leyes de Newton a cada molécula del vasto número que existe en un gas ( $> 10^{25}/\text{m}^3$  a PTE) está más allá de la capacidad de cualquier computadora actual. En vez de ello se emplea un enfoque estadístico y se determinan los promedios de ciertas cantidades; esos promedios corresponden a variables macroscópicas. Desde luego, se demandará que la descripción microscópica corresponda a las propiedades macroscópicas de los gases; de otro modo, la teoría sería de poco valor. Y algo más relevante aún: se llegará a una importante relación entre la energía cinética promedio de las moléculas en un gas y la temperatura absoluta.

### CONTENIDO

- 18-1 La ley del gas ideal y la interpretación molecular de la temperatura
- 18-2 Distribución de la rapidez molecular
- 18-3 Gases reales y cambios de fase
- 18-4 Presión de vapor y humedad
- \*18-5 Ecuación de estado de van der Waals
- \*18-6 Camino libre medio
- \*18-7 Difusión

### 18-1 La ley del gas ideal y la interpretación molecular de la temperatura

Haremos las siguientes suposiciones acerca de las moléculas en un gas. Aunque tales suposiciones reflejan una visión simple de un gas, los resultados que predicen corresponden a las características esenciales de los gases reales que están a bajas presiones y lejos del punto de licuefacción. En esas condiciones, los gases reales siguen la ley del gas ideal muy de cerca y, de hecho, el gas descrito a continuación se considera como **gas ideal**.

Las suposiciones que representan los postulados básicos de la teoría cinética para un gas ideal, son:

1. Hay un gran número de moléculas,  $N$ , cada una con masa  $m$ , que se mueven en direcciones aleatorias con diferente rapidez. Esta suposición está en concordancia con la observación de que un gas llena su contenedor; en el caso del aire en la Tierra, es la fuerza de gravedad la que evita que el aire escape.
2. Las moléculas están, en promedio, alejadas unas de otras. Esto es, su separación promedio es mucho mayor que el diámetro de cada molécula.
3. Se supone que las moléculas obedecen las leyes de la mecánica clásica y que estas moléculas interactúan unas con otras sólo cuando chocan. Aunque las moléculas ejercen mutuamente fuerzas de atracción débiles entre colisiones, la energía potencial asociada con estas fuerzas es pequeña en comparación con la energía cinética, y por el momento se le ignora.
4. Se supone que las colisiones con otra molécula o con la pared del contenedor son perfectamente elásticas, como sucede con las colisiones de bolas de billar (capítulo 9). Suponemos que las colisiones son de muy corta duración en comparación con el tiempo que transcurre entre colisiones. De esta forma, podemos ignorar la energía potencial asociada con las colisiones en comparación con la energía cinética entre colisiones.

Podemos ver cómo esta visión cinética de un gas permite explicar la ley de Boyle (sección 17-6). La presión ejercida sobre la pared de un contenedor del gas se debe al bombardeo constante de las moléculas. Si el volumen se reduce, por ejemplo, a la mitad, las moléculas estarán más cerca unas de otras y el doble de ellas golpeará una área dada de la pared por segundo. En consecuencia, se espera que la presión se duplique, en concordancia con la ley de Boyle.

Ahora calculemos cuantitativamente la presión que ejerce un gas sobre su contenedor con base en la teoría cinética. Imaginemos que las moléculas están dentro de un contenedor rectangular (en reposo) cuyos lados tienen área  $A$  y cuya longitud es  $\ell$ , como se muestra en la figura 18-1a. La presión ejercida por el gas sobre las paredes de su contenedor, de acuerdo con nuestro modelo, se debe a las colisiones de las moléculas con las paredes. Ahora enfoquemos la atención en la pared, de área  $A$ , en el lado izquierdo del contenedor y examinemos lo que ocurre cuando una molécula golpea esa pared, como se muestra en la figura 18-1b. Esta molécula ejerce una fuerza sobre la pared  $y$ , a la vez, de acuerdo con la tercera ley de Newton, la pared ejerce una fuerza igual y opuesta sobre la molécula. La magnitud de esta fuerza sobre la molécula, de acuerdo con la segunda ley de Newton, es igual a la tasa de cambio de la cantidad de movimiento de la molécula,  $F = dp/dt$  (ecuación 9-2). Si se supone que la colisión es elástica, sólo cambia el componente  $x$  de la cantidad de movimiento de la molécula, y lo hace de  $-mv_x$  (se mueve en la dirección  $x$  negativa) a  $+mv_x$ . Por lo tanto, el cambio en la cantidad de movimiento de la molécula,  $\Delta(mv)$ , que es la cantidad de movimiento final menos la cantidad de movimiento inicial, es

$$\Delta(mv) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

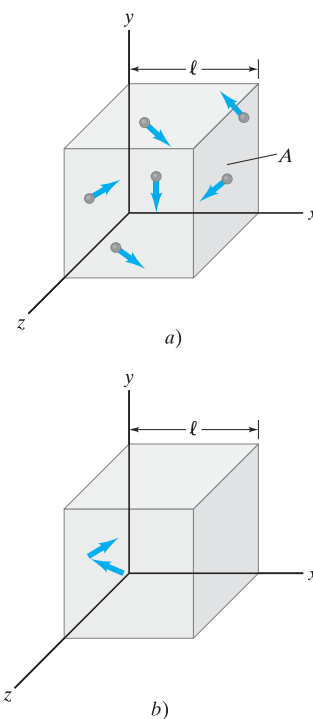
para una colisión. Esta molécula realizará muchas colisiones con la pared, cada una separada por un tiempo  $\Delta t$ , que es el tiempo que tarda la molécula en viajar a través del contenedor y regresar, una distancia (componente  $x$ ) igual a  $2\ell$ . Por lo tanto,  $2\ell = v_x \Delta t$ , o

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}.$$

El tiempo  $\Delta t$  entre colisiones es muy corto, de manera que el número de colisiones por segundo es muy grande. De esta forma, la fuerza promedio —calculada a partir de muchas colisiones— será igual al cambio en la cantidad de movimiento durante una colisión dividida entre el tiempo de una colisión a otra (segunda ley de Newton):

$$F = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2\ell/v_x} = \frac{mv_x^2}{\ell}. \quad [\text{debida a una molécula}]$$

Durante su paso de ida y vuelta a través del contenedor, la molécula puede chocar con las tapas y los lados del contenedor, pero esto no altera su componente  $x$  de la cantidad de movimiento  $y$ , en consecuencia, no altera el resultado. También choca con otras moléculas, lo que cambia su  $v_x$ . Sin embargo, cualquier pérdida (o ganancia) en la cantidad de movimiento será adquirido por otras moléculas, y dado que finalmente sumaremos todas las moléculas, este efecto será incluido. Así que el resultado anterior no se altera.



**FIGURA 18-1** a) Moléculas de un gas que se mueven en un contenedor rectangular. b) Las flechas indican la cantidad de movimiento de una molécula conforme rebota en la pared.

La fuerza real debida a una molécula es intermitente; sin embargo, puesto que un gran número de moléculas golpean la pared por segundo, la fuerza es, en promedio, casi constante. Para calcular la fuerza debida a *todas* las moléculas en el contenedor, tenemos que sumar las aportaciones de cada una. Por lo tanto, la fuerza neta sobre la pared es

$$F = \frac{m}{\ell} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2),$$

donde  $v_{x1}$  significa  $v_x$  para la molécula número 1 (arbitrariamente se asigna a cada molécula un número) y la suma se extiende al número total de moléculas  $N$  en el contenedor. El valor promedio del cuadrado del componente  $x$  de velocidad es

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N}, \quad (18-1)$$

donde la barra ( $-$ ) significa "promedio". Por lo tanto, la fuerza se representa como

$$F = \frac{m}{\ell} N \overline{v_x^2}.$$

Sabemos que el cuadrado de cualquier vector es igual a la suma de los cuadrados de sus componentes (teorema de Pitágoras). En consecuencia,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  para cualquier velocidad  $v$ . Al tomar los promedios, obtenemos

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}.$$

Como se supone que las velocidades de las moléculas en un gas son aleatorias, no existe preferencia por una dirección u otra. Por lo tanto,

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

Al combinar esta relación con la anterior, obtenemos

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Esto se sustituye en la ecuación para la fuerza neta  $F$ :

$$F = \frac{m}{\ell} N \frac{\overline{v^2}}{3}.$$

La presión sobre la pared es, entonces,

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{A\ell}$$

o

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{V}, \quad (18-2)$$

donde  $V = \ell A$  es el volumen del contenedor. Éste es el resultado que buscábamos: la presión ejercida por un gas sobre su contenedor expresada en términos de propiedades moleculares.

La ecuación 18-2 se reescribe en una forma más clara si se multiplican ambos lados por  $V$  y se reordena el lado derecho:

$$PV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right). \quad (18-3)$$

La cantidad  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$  es la energía cinética promedio  $\overline{K}$  de las moléculas en el gas. Si comparamos la ecuación 18-3 con la ecuación 17-4, la ley del gas ideal  $PV = NkT$ , vemos que las dos concuerdan si

$$\frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = kT,$$

o

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad [\text{ideal gas}] \quad (18-4)$$

Esta ecuación nos dice que

**la energía cinética traslacional promedio de las moléculas en movimiento aleatorio en un gas ideal es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas.**

Cuanto mayor sea la temperatura, de acuerdo con la teoría cinética, más rápido se mueven las moléculas en promedio. Esta relación es uno de los triunfos de la teoría cinética.

TEMPERATURA RELACIONADA  
CON LA ENERGÍA CINÉTICA  
PROMEDIO DE LAS  
MOLÉCULAS

**EJEMPLO 18-1** **Energía cinética molecular.** ¿Cuál es la energía cinética traslacional promedio de las moléculas en un gas ideal a 37°C?

**PLANTEAMIENTO** Utilizamos la temperatura absoluta en la ecuación 18-4.

**SOLUCIÓN** Convertimos 37°C a 310 K e incorporamos esto en la ecuación 18-4:

$$\bar{K} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(310 \text{ K}) = 6.42 \times 10^{-21} \text{ J}.$$

**NOTA** Un mol de moléculas tendría una energía cinética traslacional total igual a  $(6.42 \times 10^{-21} \text{ J})(6.02 \times 10^{23}) = 3860 \text{ J}$ , que es igual a la energía cinética de una piedra de 1 kg que viaja casi a 90 m/s.

**EJERCICIO A** En una mezcla de los gases oxígeno y helio, ¿cuál enunciado es válido? a) Las moléculas de helio se moverán más rápido que las moléculas de oxígeno, en promedio; b) ambos tipos de moléculas se moverán con la misma rapidez; c) las moléculas de oxígeno, en promedio, se moverán más rápidamente que las moléculas de helio; d) la energía cinética del helio superará a la del oxígeno; e) ninguno de los enunciados anteriores es válido.

La ecuación 18-4 no sólo se cumple para gases, sino que también se aplica de manera razonablemente precisa a líquidos y sólidos. De esta forma, el resultado del ejemplo 18-1 se aplicaría a moléculas dentro de células vivas a la temperatura corporal (37°C).

La ecuación 18-4 sirve para calcular la rapidez promedio a la que se mueven las moléculas. Note que el promedio en las ecuaciones de la 18-1 a 18-4 es sobre el *cuadrado* de la rapidez. La raíz cuadrada de  $\bar{v}^2$  se llama rapidez **cuadrática media**,  $v_{\text{rms}}$  (rms, por las siglas de *root-mean-square*), ya que se toma la raíz cuadrada de la *media* de los *cuadrados* de la rapidez:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (18-5)$$

**EJEMPLO 18-2** **Rapidez de las moléculas de aire.** ¿Cuál es la rapidez rms de las moléculas de aire ( $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ) a temperatura ambiente (20°C)?

**PLANTEAMIENTO** Para obtener  $v_{\text{rms}}$ , necesitamos las masas de las moléculas  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  y luego aplicar la ecuación 18-5 al oxígeno y nitrógeno por separado, puesto que tienen diferentes masas.

**SOLUCIÓN** Las masas de una molécula de  $\text{O}_2$  (masa molecular = 32 u) y  $\text{N}_2$  (masa molecular = 28 u) son (donde 1 u =  $1.66 \times 10^{-27}$  kg)

$$m(\text{O}_2) = (32)(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 5.3 \times 10^{-26} \text{ kg},$$

$$m(\text{N}_2) = (28)(1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 4.6 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Por lo tanto, para el oxígeno

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{(3)(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})}{(5.3 \times 10^{-26} \text{ kg})}} = 480 \text{ m/s},$$

y para el nitrógeno, el resultado es  $v_{\text{rms}} = 510 \text{ m/s}$ . Estas rapidezces son más de 1700 km/h o 1000 mi/h, y son mayores que la rapidez del sonido  $\approx 340 \text{ m/s}$  a 20°C (capítulo 16).

**NOTA** La rapidez  $v_{\text{rms}}$  es sólo una magnitud. La *velocidad* de las moléculas promedia cero: la velocidad tiene dirección, y tantas moléculas se mueven hacia la derecha como hacia la izquierda, tantas hacia arriba como hacia abajo y tantas hacia dentro como hacia fuera.

**EJERCICIO B** Ahora regrese a la pregunta de inicio del capítulo, página 476, y respóndala correctamente. Intente explicar por qué quizá la contestó de manera diferente la primera vez.

**EJERCICIO C** Si usted duplica el volumen de un gas mientras mantiene constantes la presión y el número de moles, la rapidez promedio (rms) de las moléculas a) se duplica, b) se cuadruplica, c) aumenta por  $\sqrt{2}$ , d) se reduce a la mitad, e) es  $\frac{1}{4}$ .

**EJERCICIO D** ¿En qué factor debe cambiar la temperatura absoluta para duplicar  $v_{\text{rms}}$ ? a)  $\sqrt{2}$ ; b) 2; c)  $2\sqrt{2}$ ; d) 4; e) 16.

**EJEMPLO CONCEPTUAL 18-3 Menos gas en el tanque.** Un tanque de helio se utiliza para inflar globos. Conforme cada globo se infla, el número de átomos de helio que permanecen en el tanque disminuye. ¿Cómo afecta esto a la rapidez rms de las moléculas que permanecen en el tanque?

**RESPUESTA** La rapidez rms está dada por la ecuación 18-5:  $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$ . Así que sólo importa la temperatura, no la presión  $P$  ni el número de moles  $n$ . Si el tanque permanece a temperatura constante (ambiente), entonces la rapidez rms permanece constante aun cuando la presión de helio en el tanque disminuya.

En una colección de moléculas, la **rapidez promedio**,  $\bar{v}$ , es el promedio de las magnitudes de las rapidezces;  $\bar{v}$  por lo general no es igual a  $v_{\text{rms}}$ . Para ver la diferencia entre la rapidez promedio y la rapidez rms, considere el siguiente ejemplo.

**EJEMPLO 18-4 Rapidez promedio y rapidez rms.** Ocho partículas tienen las siguientes rapidezces, dadas en m/s: 1.0, 6.0, 4.0, 2.0, 6.0, 3.0, 2.0, 5.0. Calcule a) la rapidez promedio y b) la rapidez rms.

**PLANTEAMIENTO** En a) sumamos las rapidezces y dividimos entre  $N = 8$ . En b) elevamos al cuadrado cada rapidez, sumamos los cuadrados, dividimos entre  $N = 8$  y sacamos la raíz cuadrada.

**SOLUCIÓN** a) La rapidez promedio es

$$\bar{v} = \frac{1.0 + 6.0 + 4.0 + 2.0 + 6.0 + 3.0 + 2.0 + 5.0}{8} = 3.6 \text{ m/s.}$$

b) La rapidez rms es (ecuación 18-1):

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{(1.0)^2 + (6.0)^2 + (4.0)^2 + (2.0)^2 + (6.0)^2 + (3.0)^2 + (2.0)^2 + (5.0)^2}{8}} \text{ m/s}$$
$$= 4.0 \text{ m/s.}$$

En este ejemplo se ve que  $\bar{v}$  y  $v_{\text{rms}}$  no necesariamente son iguales. De hecho, para un gas ideal difieren por aproximadamente 8%. En la siguiente sección veremos cómo calcular  $\bar{v}$  para un gas ideal. Ya tenemos la herramienta para calcular  $v_{\text{rms}}$  (ecuación 18-5).

#### \*Energía cinética cerca de cero absoluto

La ecuación 18-4,  $\bar{K} = \frac{3}{2}kT$ , implica que, conforme la temperatura tiende a cero absoluto, la energía cinética de las moléculas tiende a cero. Sin embargo, la teoría cuántica moderna nos dice que esto no es así. En vez de ello, conforme el cero absoluto se aproxima, la energía cinética tiende a un valor mínimo muy pequeño distinto de cero. Aun cuando todos los gases reales se convierten en líquido o sólido cerca de 0 K, el movimiento molecular no cesa, incluso en cero absoluto.