

**Capacidad calorífica molar de un gas ideal: el principio de equipartición de la energía.**

**Relación de Mayer**

Supóngase un gas ideal que realiza un proceso isobaro (Referido a las líneas con este nombre, el DRAE utiliza indistintamente isobaro o isóbaro). En lo que sigue, preste atención a la metodología utilizada para deducir la relación de Mayer, pues es representativa de la que se empleará frecuentemente en termodinámica. Para facilitar la percepción de cada paso metodológico, se subrayará el correspondiente concepto teórico que deba ser invocado.

Al aplicar la ecuación de estado del gas ideal resulta:

$$pv = nRT, \text{ diferenciando para } p \text{ cte, resulta: } pdv = nRdT$$

De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica:

$$dQ = dW + dU$$

Sustituyendo  $dQ$ , particularizado para una transformación isocora, la expresión general de  $dW$  en entorno termodinámico y recordando la expresión de  $dU$  para cualquier transformación termodinámica (Lección 5), se tiene:

$$nC_p dT = pdv + nC_v dT$$

sustituyendo  $pdv$  de la ecuación de estado, resulta la relación de Mayer:  $C_p - C_v = R$

**Deducción de  $C_p$  y  $C_v$  para un gas monoatómico**

Se supone un gas monoatómico ideal con  $N$  moléculas. En la lección 1 de la presente colección del repositorio institucional (BULERIA), se explicó que la energía por grado de libertad es:

$$U = \frac{1}{2} N k T$$

para tres grados de libertad (Los traslacionales en las direcciones de los ejes coordenados tridimensionales),  $n$  moles de un gas ideal y una transformación termodinámica que implique un cambio de temperatura  $dT$ , se tiene:  $dU = (3/2)nRdT$ .

Si se supone que el gas ideal realiza una transformación isocora ( $W=0$ ), el calor suministrado será:  $Q_{sum} = nC_v\Delta T$ .

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica y teniendo en cuenta la expresión de  $dU$  se deduce:  $C_v = \frac{3}{2}R$ . Finalmente, de la relación de Mayer, se llega a que  $C_p = \frac{5}{2}R$ .

Un gas diatómico ideal tiene cinco grados de libertad. La molécula diatómica tendrá, como la monoatómica, los tres traslacionales, pero teniendo en cuenta el modelo físico de dicha molécula, que la idealiza mediante dos esferas unidas por una barra, habrá también otros tres grados de libertad rotacionales, ya que el descrito modelo físico hace posible el giro de la molécula alrededor de cada uno de los ejes.

Como se sabe, la energía cinética de rotación viene definida por  $E = \frac{1}{2} I\omega^2$ , siendo "I" el momento de inercia del sólido -la molécula diatómica idealizada, en este caso-, alrededor del eje de rotación.

De los tres ejes de rotación ortogonales que se pueden asociar a la citada idealización, dos son perpendiculares entre sí y a la barra, por consiguiente, la molécula tiene el mismo momento de inercia respecto a ellos y por tanto, la misma energía cinética de rotación. El momento de inercia de la molécula diatómica idealizada respecto al eje que define la barra es claramente inferior al de cualquiera de los otros dos, y por tanto, su energía puede ser ignorada.

El principio de equipartición de la energía fue comprobado experimentalmente, resultando que ésta se reparte proporcionalmente a cada grado libertad de la molécula de un gas, así pues, la energía interna de  $n$  moles de un gas ideal diatómico será:  $U = \frac{5}{2}nRT$ .

Aplicando la misma metodología seguida para el gas monoatómico estudiado anteriormente, se obtienen los calores específicos molares del gas:  $C_p = \frac{5}{2}R$ ;  $C_v = \frac{7}{2}R$ .

Se define coeficiente adiabático ( $\gamma$ ) de un gas ideal como

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , por ello, teniendo en cuenta los valores calculados anterioremente, resulta que el de un gas monoatómico es 5/3 y el de un gas diatómico -como es el aire, el fluido gaseoso fundamental en ingeniería junto a los fluidos líquidos agua y aceite-, 7/5.

## Estudio de las transformaciones termodinámicas de un gas ideal

### Transformaciones termodinámicas

A las transformaciones ya conocidas: isobara ( $p=\text{cte}$ ), isocora ( $V=\text{cte}$ ) e isoterma ( $T=\text{cte}$ ), hay que añadir la adiabática ( $Q=0$ ). Así pues, son cuatro las transformaciones fundamentales de la termodinámica.

### **Deducción de la ecuación de una transformación adiabática.**

De forma similar a como se ha hecho en las anteriores deducciones, se destacará mediante el subrayado cada concepto, principio, ley, etc., en resumen, cada fundamento teórico que deba ser citado para justificar cada paso de la demostración. De forma similar deberá proceder V. en su respuesta a las preguntas que se le formulen en termodinámica: siempre tendrá que justificar la respuesta y para hacerlo, generalmente son suficientes unas pocas palabras.

### Definición de adiabática

$$Q=0, dQ=0$$

### Primer Principio de la Termodinámica

$$dU = dW, dU=nC_vdT, dW=pdV$$

### Ecuación constitutiva de los gases ideales

$$pv = nRT, \text{diferenciando, } pdv + vdp = nRdT$$

Hay que eliminar  $dT$ , para lo cual se despeja éste de la ecuación del 1er. Principio:

$$pdv + vdp = nR\left(\frac{pdv}{nC_v}\right); pdv\left(1 - \frac{R}{C_v}\right) = vdp$$

Teniendo en cuenta la relación de Mayer y la definición de coeficiente adiabático y ordenando términos, queda:

$$-\frac{C_p}{C_v} pdv = vdp; -\gamma pdv = vdp; \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v} = 0$$

e integrando, resulta la ecuación de la adiabática:  $p v^\gamma = cte$

**Representación de la ecuación de una transformación en el plano pV**  
La adiabática corta a las isothermas bajo ángulo constante, de esto resulta que, p.e., en una expansión adiabática el gas se enfría, mientras que se calienta si el gas experimenta una compresión. Observaciones similares pueden hacerse con la representación de la transformación isobara e isocora y son muy convenientes para evitar que meros errores numéricos se conviertan en importantes errores conceptuales.

### Estudio de las transformaciones

La ecuación de una isobara es:  $p = cte$ .

Aplicando la fórmula de Black:  $Q = nC_p dT$ , el concepto de trabajo termodinámico:  $dW = pdV$ , la variación de energía interna en cualquier transformación termodinámica de un gas ideal:  $dU = nC_v dT$ .

Según el Primer Principio de la Termodinámica:  $Q - W = \Delta U$  y teniendo en cuenta las expresiones anteriormente deducidas, al aplicarlo al caso, se obtiene una igualdad, si se tiene en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales y la relación de Mayer.

Isocora,  $V = cte$   
 $Q = nC_v dT$ ,  $W = 0$ ,  $dU = nC_v dT$

Isoterma  $T = cte$   
 $PV = K = nRT$

$W = nRT \ln(V_2/V_1)$ ,  $\Delta U = nC_v dT$ , de  $Q - W = \Delta U$  se obtiene "Q". Conviene señalar que a pesar de que la transformación que experimenta el gas se efectúa a temperatura constante, el calor no es cero. Este es un ejemplo de la necesidad de distinguir entre calor y temperatura.

Adiabática  $Q = 0$

Del primer principio, se tiene:  $-W = \Delta U = nC_v \Delta T$ .

Por otro lado, "W" puede calcularse, por integración,

Cap. VII: Termodinámica. Lección 6: Calores específicos de un gas

teniendo en cuenta la ecuación de la adiabática, con los mismos resultados, que deberá comprobar por sí mismo, para familiarizarse con la aplicación de los distintos conceptos termodinámicos.

La tabla que sigue a continuación es un ejercicio que consiste en rellenar las casillas, teniendo en cuenta lo explicado y las indicaciones que se dan a continuación.

Isoterma: el calor se deduce de la aplicación del 1er. Ppio.

Adiabática, deducir el trabajo a partir de la integral y demostrar que esta expresión coincide con la variación de energía interna.

Isobara: demostrar que se cumple el 1er. Ppio.

|            | ISOTERMA | ADIABÁTICA | ISOCORA | ISOBARA |
|------------|----------|------------|---------|---------|
| Calor      |          |            |         |         |
| Trabajo    |          |            |         |         |
| $\Delta U$ |          |            |         |         |
| 1er. Ppio. |          |            |         |         |

BIBLIOGRAFÍA

Sears Francis W. y Zemansky, Mark W., 1971, "Física", 1ª ed. 1966, 5ª reimpresión, ed. Aguilar.

Sears Francis W., Zemansky, Mark W. y Young, Hugh D., 1986, "Física Universitaria", 6ª ed. Fondo Educativo Interamericano