

TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

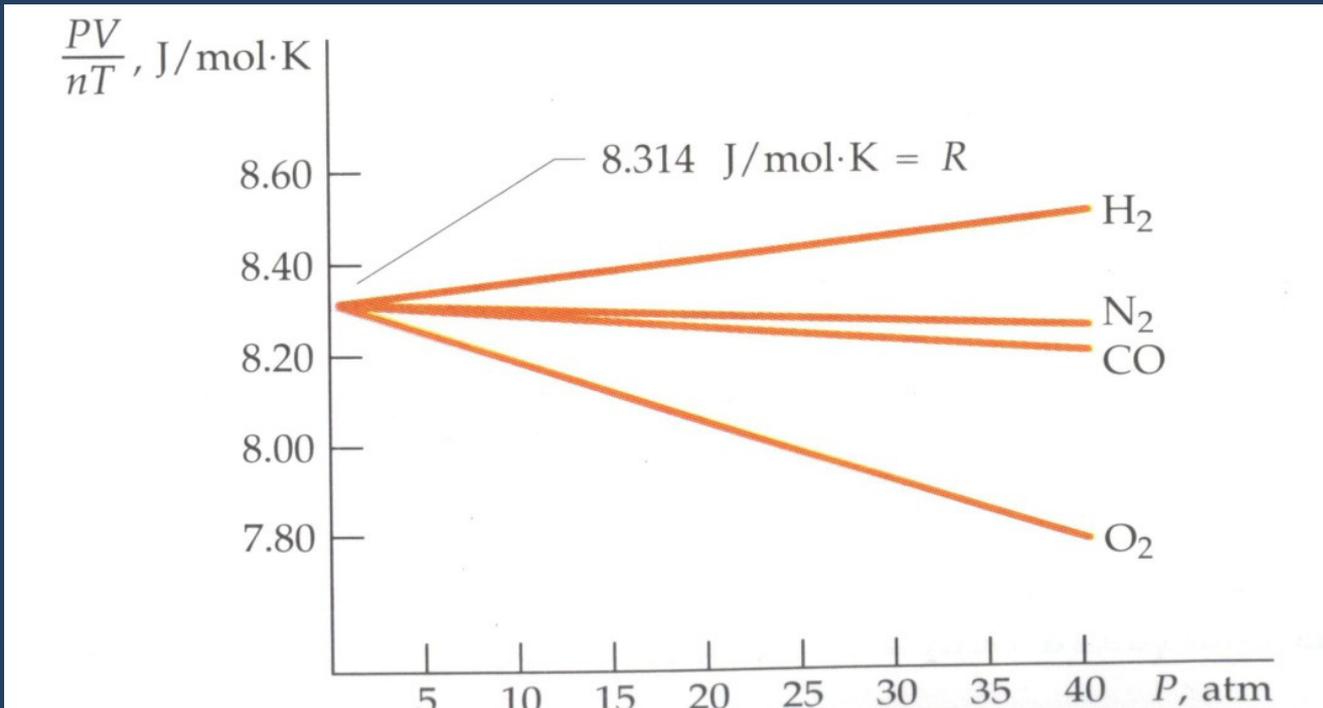
Tema 4 - EL GAS IDEAL Y LOS GASES REALES

Ecuación de estado del gas ideal. Gases ideales y gases reales: ecuación del virial. La ecuación de van der Waals y las constantes críticas. Energía interna del gas ideal. Expansión libre en el vacío. Ley de Mayer de los calores específicos. Procesos isotérmicos y procesos adiabáticos de un gas ideal. Comportamiento de los gases reales. Método de Rüchhardt para la medida de la constante adiabática γ . Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulo 5.
- Aguilar, Capítulos 5 y 6.

Ecuación de estado de un gas ideal



$$\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V) = nRT$$

$$T = 273.16K \cdot \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{p.t.}} \right)$$

Ecuación de estado de un gas real

Ecuación del virial:

$$P \cdot v = A \cdot \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right)$$

$$A = A' = R T$$

ó alternativamente...

$$P \cdot v = A' \cdot (1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \dots)$$

Ecuación de van der Waals:

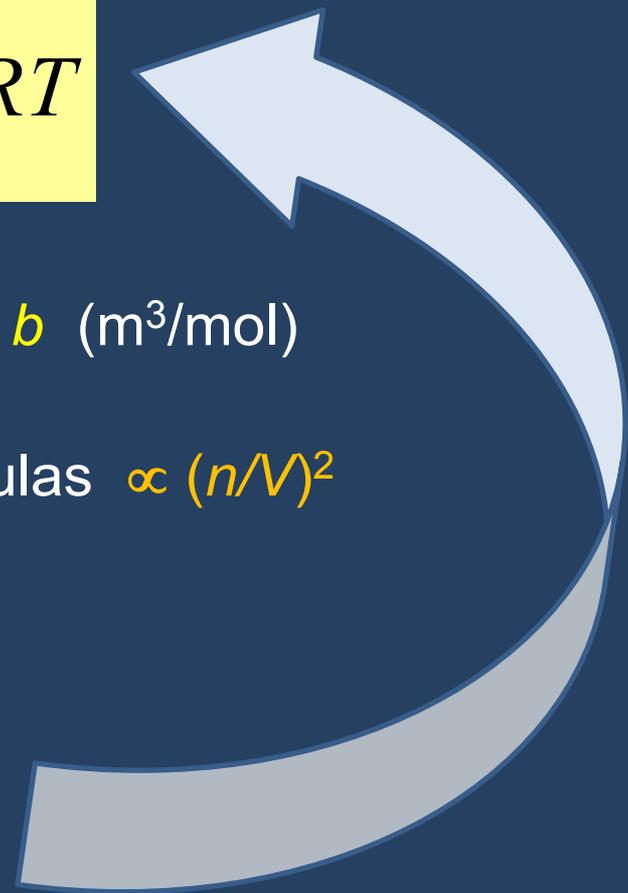
$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R T$$

Ecuación de van der Waals: (consideraciones cinéticas)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

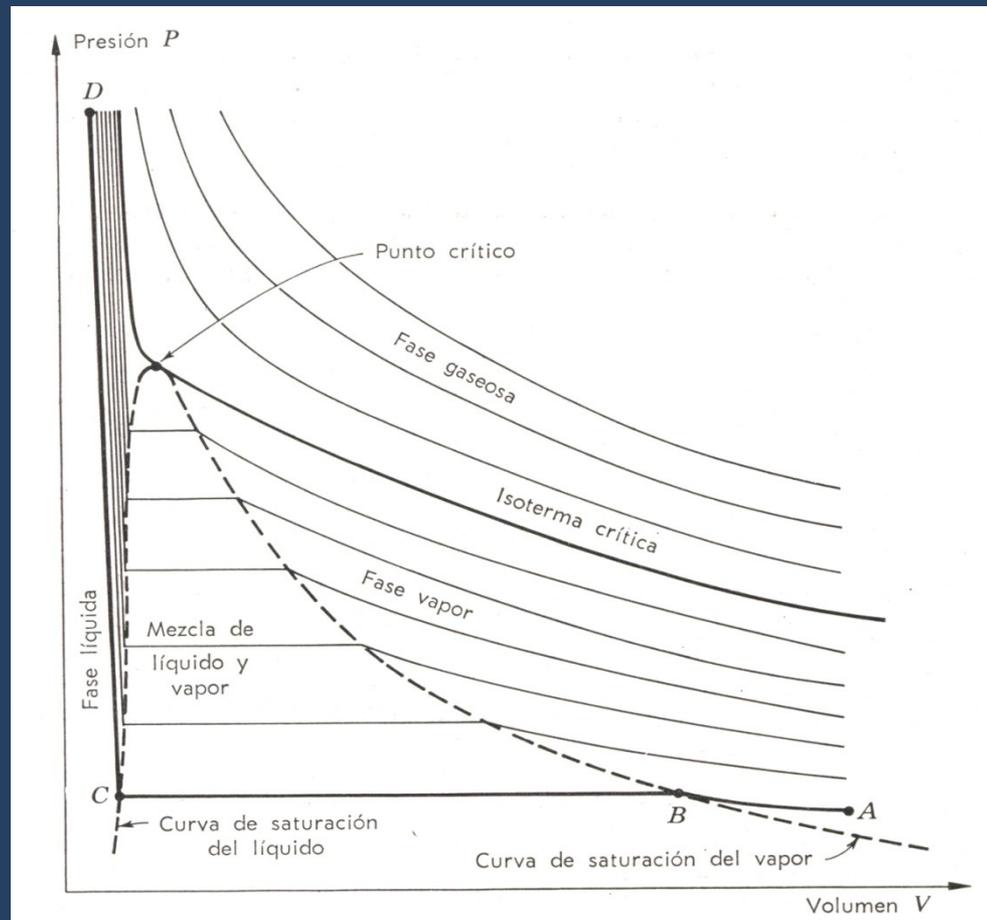
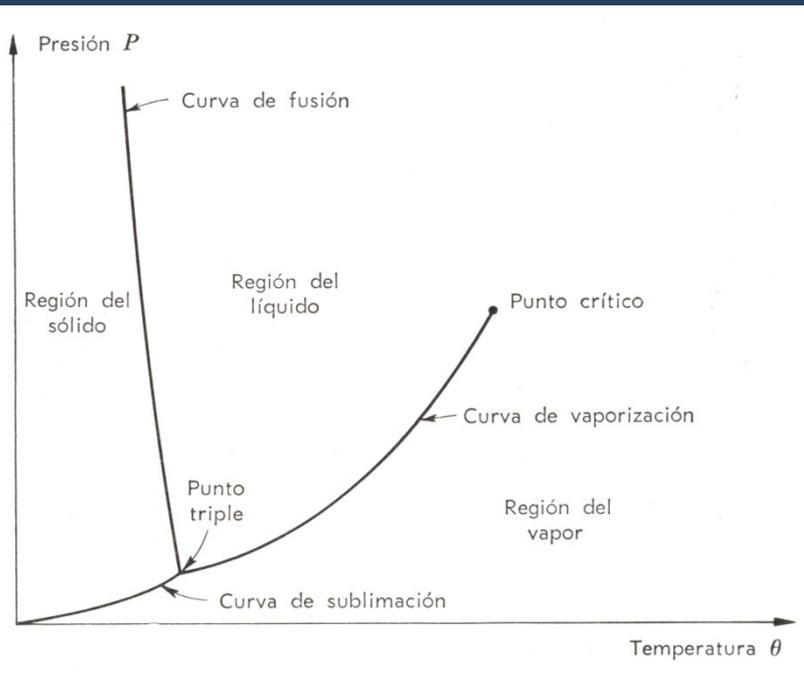
- (i) Volumen excluido ó covolumen b (m³/mol)
- (ii) Fuerzas atractivas entre moléculas $\propto (n/V)^2$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$



La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$



La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

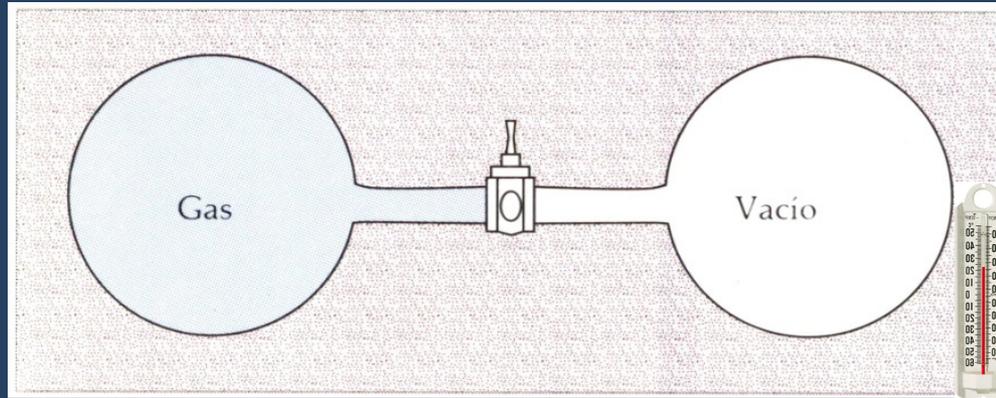
$$p_r \equiv P/P_c; v_r \equiv v/v_c; T_r \equiv T/T_c$$

(Ley de los estados correspondientes)

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \cdot \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

Energía interna de un gas ideal

EXPANSIÓN LIBRE EN EL VACÍO (Experimento de Joule)



$$T_i \approx T_f$$

$$U_f - U_i = W + Q = 0 + 0 = 0$$

Primer Principio de la TD: $U = \text{constante}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

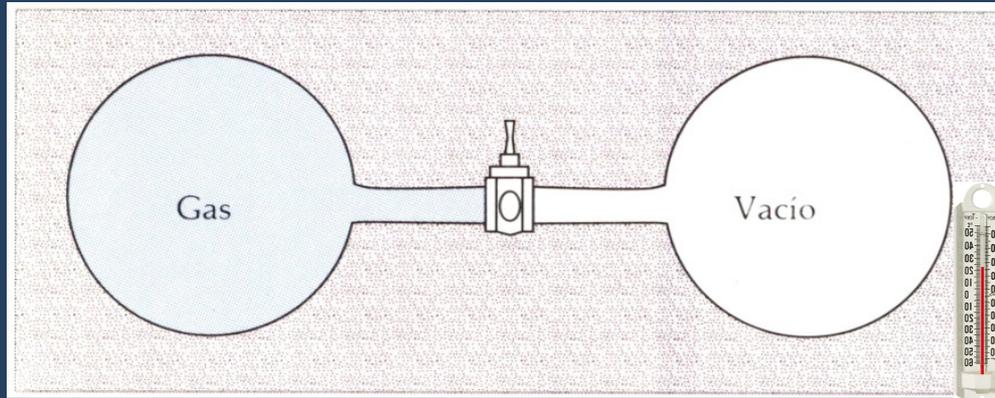


$$U(P, V, T) = U(T)$$



Energía interna de un gas real

EXPANSIÓN LIBRE EN EL VACÍO (Experimento de Joule)



$$T_f \leq T_i$$

$$U_f - U_i = W + Q = 0 + 0 = 0$$

Primer Principio de la TD: $U = \text{constante}$

Coeficiente de Joule:
$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \neq 0$$

Capacidades caloríficas de un gas ideal

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT$$

$$\delta Q = C_V dT + nRdT - VdP = (C_V + nR)dT - VdP$$

$$\delta Q = C_P dT - VdP$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_V + nR$$

Ley de Mayer

$$C_P = C_V + nR \quad \Rightarrow \quad c_P - c_V = R = 8.314 \text{ J / mol}\cdot\text{K}$$

- Gas ideal monoatómico:

$$U = 3/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2} R \rightarrow c_P = \frac{5}{2} R$$

- Gas ideal diatómico:

$$U = 5/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{5}{2} R \rightarrow c_P = \frac{7}{2} R$$

Tabla 16-5 Capacidades caloríficas molares, J/mol·K, de varios gases a 25°C

Gas	C_{mp}	C_{mv}	$\frac{C_{mv}}{R}$	$C_{mp} - C_{mv}$	$\frac{C_{mp} - C_{mv}}{R}$
Monoatómico					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Diatómico					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O ₂	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01
CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
Poliatómico					
CO ₂	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N ₂ O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H ₂ S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Calor específico real de gases diatómicos (H_2)

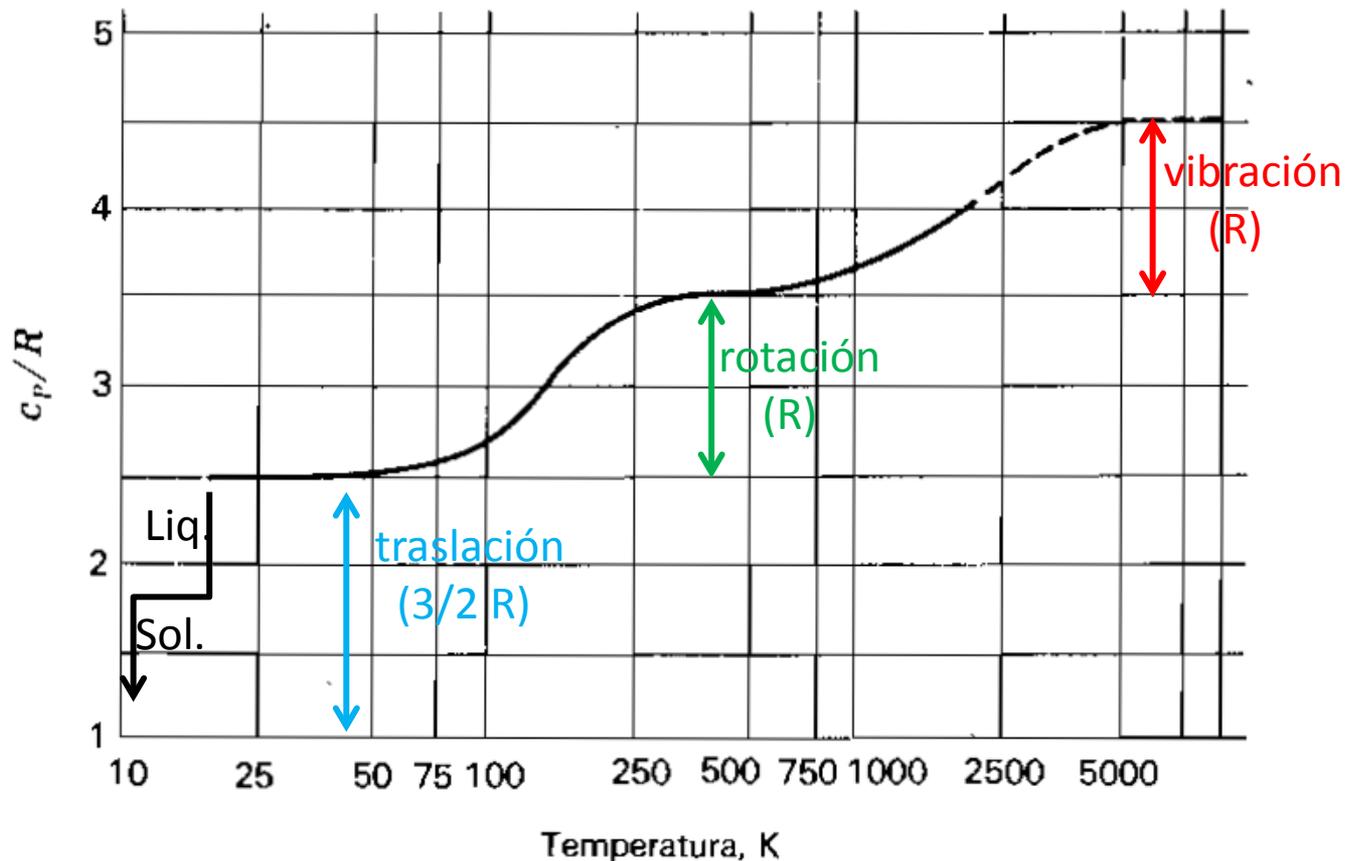


Figura 5.5. Valores experimentales de c_p/R en función de la temperatura para el hidrógeno, representados sobre escala logarítmica.

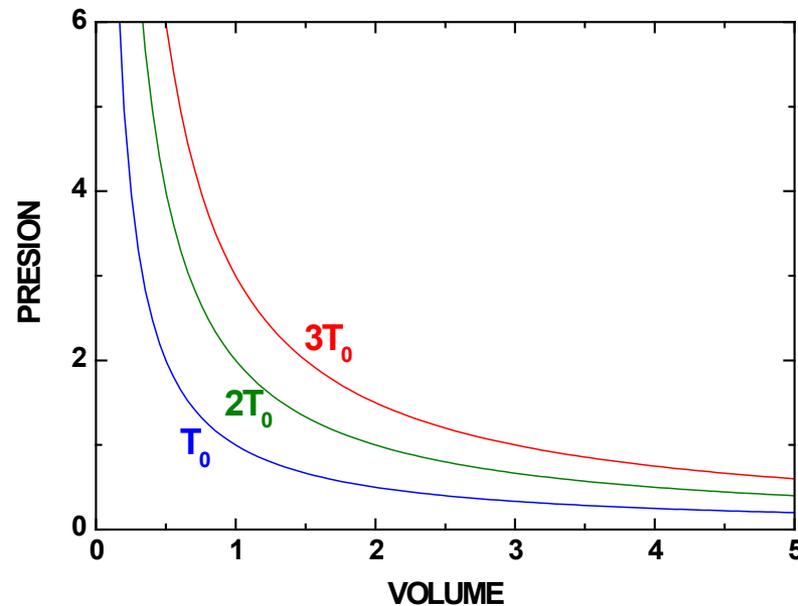
Procesos isotérmicos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$Q = -W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$P = \frac{(nRT)}{V}$$

$$PV = \text{const.}$$



Procesos adiabáticos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$V dP = C_p dT$$

$$P dV = -C_v dT$$

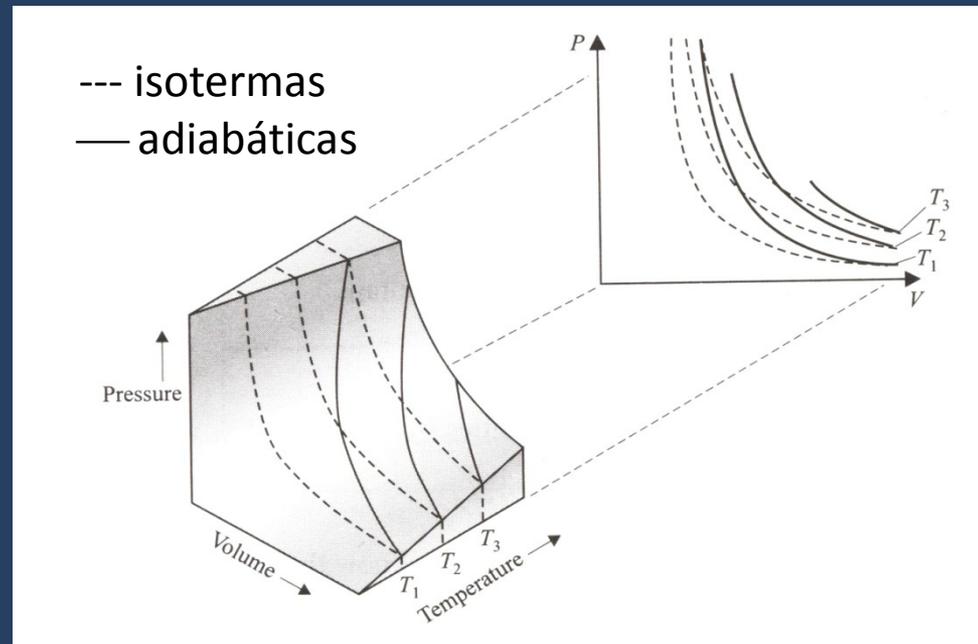
$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} \equiv -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln(\text{const.})$$

$$P = \frac{(\text{const.})}{V^\gamma}$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$$



Procesos adiabáticos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV = 0$$

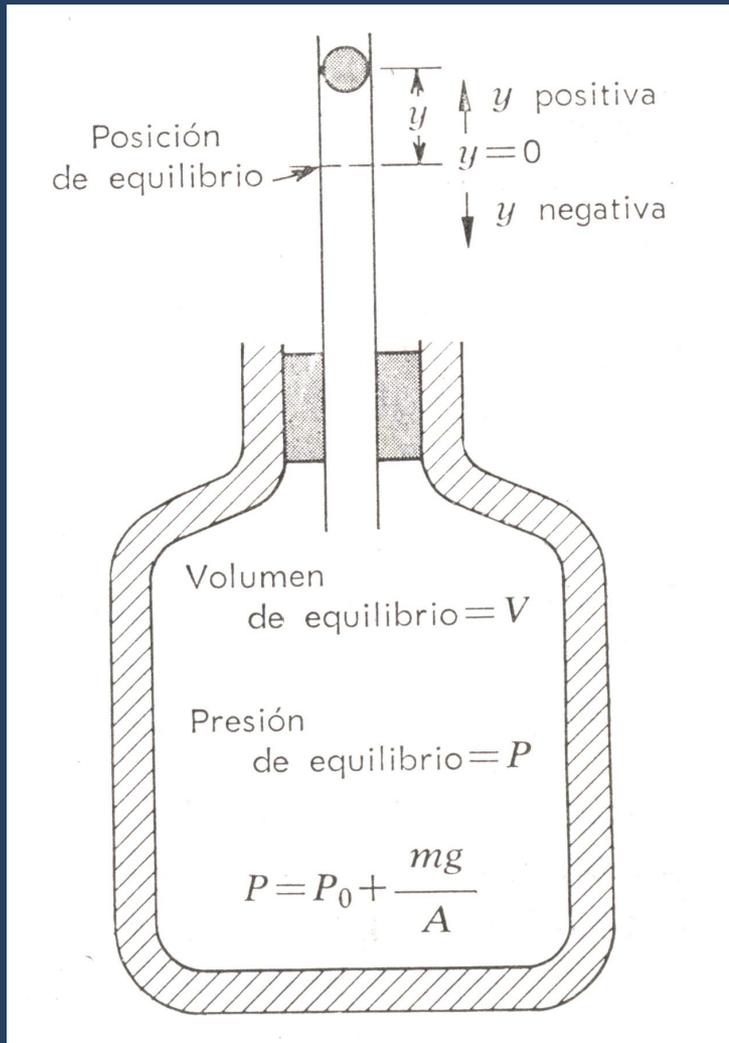
$$\begin{aligned} W_{adiab} &= - \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = C_V (T_f - T_i) = \\ &= C_V \frac{P_f V_f - P_i V_i}{nR} = \frac{C_V}{C_P - C_V} (P_f V_f - P_i V_i) \end{aligned}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$



$$W_{adiab} = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1}$$

Método de Rüchhardt para la medida de la constante adiabática γ



$$P = P_0 + \frac{mg}{A}$$

$$dV = yA$$

$$dP = \frac{F}{A}$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dP = 0$$

$$F = -\frac{\gamma PA^2}{V}y$$

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^2}}$$

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P \tau^2}$$

Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal

En un sólido (ondas transversales en una cuerda):

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

En un fluido (ondas longitudinales de presión):

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \Rightarrow \quad B = \frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

(coeficiente de
compresibilidad)

(Módulo de compresibilidad)
B [Pa]

Newton encontró [Zemansky, capítulo 5] que ...

pero creyó que κ_T ó B_T eran los isotérmicos.

$$v_s = \sqrt{\frac{-1}{\rho \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)}} = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

... Se puede demostrar que los cambios de volumen que tienen lugar bajo la influencia de una onda longitudinal son adiabáticos (no isotérmicos) para las frecuencias ordinarias \Rightarrow compresibilidades adiabáticas κ_S ó B_S .

Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal

Para la expansión adiabática de un gas ideal: $PV^\gamma = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \text{const.} \cdot (-\gamma) \cdot V^{-\gamma-1} = PV^\gamma \cdot (-\gamma) \cdot \frac{1}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

$$\Rightarrow B_S = \frac{1}{\kappa_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma P$$



$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\gamma P}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_S}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P v_m}{M}}$$

$$\left(\rho = \frac{M}{v_m}\right)$$



$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$