

T1A LLEI DE BOYLE-MARIOTTE:

DETERMINACIÓ DE COEFICIENTS TERMOMECAÑICS D'UN GAS

OBJECTIUS

Verificar experimentalment la llei de Boyle-Mariotte per a l'aire.

Determinar experimentalment el coeficient de compressibilitat isoterm de l'aire.

MATERIAL

Dispositiu per a comprovació de la llei de Boyle-Mariotte, termòmetre, baròmetre.

FONAMENT TEÒRIC

El principi zero de la termodinàmica indica que els paràmetres externs d'un sistema no són suficients per a especificar l'estat termodinàmic del sistema i cal introduir un nou paràmetre intern al qual denominem *temperatura*.

Un sistema termodinàmic simple, com un gas confinat que té solament dos graus de llibertat, està determinat per les variables pressió, volum i temperatura (P , V , T). L'equació tèrmica d'estat del sistema, que proporciona tota la informació sobre les propietats tèrmiques, es pot expressar genèricament de la forma:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

També hi ha altres equacions que relacionen dues variables del sistema mentre que la tercera roman constant, i que subministren una informació parcial del comportament del sistema. Entre aquest tipus d'equacions per al gas ideal destaquen les lleis de Boyle-Mariotte i de Gay-Lussac.

Quan en un sistema termodinàmic s'altera alguna de les variables que serveixen per a especificar el seu estat, aquesta variació afecta les altres variables d'estat. Si tenim un procés en el qual hi ha petits canvis en la pressió, ΔP , i en la temperatura, ΔT , donarà lloc a canvis en el volum, ΔV , i es verificarà que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

De manera anàloga es poden escriure equacions similars per a P i T , considerant, respectivament, (V, T) i (V, P) com a variables independents. Hem de destacar que les derivades parcials de l'equació (2) tenen un important significat físic, ja que ens permeten definir les velocitats de canvi d'unes variables respecte de les altres, que s'expressen mitjançant els anomenats coeficients termomecànics del sistema.

Per a sistemes hidroestàtics es defineixen de la manera següent:

- Coeficient de dilatació tèrmica, o de dilatació isobàrica, α , és la raó entre l'increment unitari del volum en funció de la temperatura, a pressió constant,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

- Coeficient de compressibilitat isoterm, κ_T , és la raó, canviada de signe, de l'increment unitari del volum i l'increment de la pressió, quan roman constant la temperatura,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

Noteu que introduïm el signe negatiu en l'equació (4) per a obtenir valors positius del coeficient de compressibilitat, ja que $\frac{\partial V}{\partial P}$ és negatiu.

- Coeficient piezotèrmic, β , és el quocient entre l'increment unitari de la pressió i l'increment de la temperatura, en què el volum es manté constant,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Aquests tres coeficients termomecànics estan relacionats de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \quad (6)$$

La deducció de l'equació tèrmica d'estat es pot realitzar teòricament mitjançant una descripció microscòpica del sistema, utilitzant mètodes de la Teoria Cinètica o de la Mecànica Estadística, o bé de manera empírica a partir de la mesura de les propietats tèrmiques d'un sistema, és a dir, dels coeficients termomecànics.

L'establiment de l'equació empírica dels gasos ideals es basa en els experiments realitzats per Robert Boyle i Edmé Mariotte en el segle XVII, per Jaques Charles en el segle XVIII i per Louis-Josep Gay-Lussac a principis del segle XIX.

Robert Boyle (1627-1691) va posar de manifest per primera vegada la llei de compressibilitat dels gasos, i expressa que:

“Per a una temperatura i massa de gas fixos, el producte de la pressió pel volum roman constant”

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K_1 \quad (T = \text{constant}) \quad (7)$$

en què K_1 és una constant. Aquesta llei va ser descoberta de manera independent per Edmé Mariotte (1620-1684), i per aquesta raó actualment la coneixem com a llei de Boyle-Mariotte, i ens indica que per a un gas considerat ideal,

a temperatura constant, la pressió varia de manera inversament proporcional al volum. La llei de Boyle-Mariotte també es pot expressar de la forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{K_1}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (8)$$

Encara que la llei de Boyle-Mariotte és rigorosament certa només per a gasos ideals, és prou precisa per a qualsevol aplicació pràctica a pressió atmosfèrica i temperatures pròximes a l'ambient.

METODOLOGIA

El dispositiu experimental per a la comprovació de la llei de Boyle-Mariotte consta de dos recipients de vidre connectats entre si mitjançant un tub flexible en forma de U ple de mercuri (Hg) i que poden lliscar cadascun per un carril graduat (en mm) (vegeu figura 1).

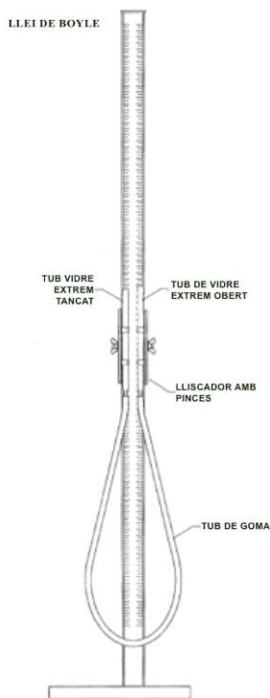


Figura 1. Dispositiu experimental de la llei de Boyle-Mariotte

El recipient de l'esquerra és un depòsit cilíndric tancat que conté el gas, aire en aquest cas, amb una massa que roman constant. El recipient de la dreta consisteix en un tub obert amb mercuri, de tal forma que quan es desplaça cap amunt o cap avall permet canviar la pressió i el volum del gas a temperatura ambient.

Per a calcular el volum del gas del depòsit de l'esquerra sabem que el diàmetre interior del depòsit és aproximadament 7,5 mm segons el fabricant (en qualsevol cas heu de mesurar aquest valor, ja que pot variar d'un dispositiu a un altre) i mesurant l'altura h del depòsit tancat des del nivell del Hg fins a la part superior del tub tancat es pot obtenir el volum de l'aire.

Si es desplaça el depòsit de la dreta cap amunt, el nivell del Hg en el recipient de l'esquerra augmenta, de tal manera que hi haurà un desnivell H entre les superfícies lliures del Hg de tots dos recipients. La pressió de l'aire tancat en el depòsit de l'esquerra serà la pressió atmosfèrica més o menys la pressió deguda a la diferència d'altures dels nivells de Hg que hi ha entre els recipients de les dues branques del dispositiu. La pressió atmosfèrica en el laboratori es mesurarà amb un baròmetre.

Per a mesurar la pressió atmosfèrica amb el baròmetre del laboratori, en primer lloc s'ha de comprovar que la punta de la part inferior del baròmetre toca lleugerament el mercuri; a continuació s'ha d'enrasar el menisc superior del mercuri amb el caragol superior metàl·lic, la pressió (en decímetres de Hg) es llegirà en l'escala de la dreta corresponent al valor del zero de la part superior del caragol. A aquesta pressió se li ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu taula situada en la paret del laboratori al costat del baròmetre).

Per a construir una isoterma, a temperatura ambient constant, i verificar la llei de Boyle, es va canviant la pressió del gas (movent cap amunt o cap avall la branca dreta de Hg) i es van mesurant els volums del gas (aire) tancat en el cilindre de la branca esquerra del dispositiu. S'efectuaran diversos mesuraments (P, V) per a, posteriorment, realitzar una representació gràfica.

Tingueu en compte que heu d'obtenir el coeficient de compressibilitat isoterma a través de la derivada de l'eq. (4), i per això és convenient que realitzeu mesuraments per a dos valors pròxims de la pressió en diverses zones de la isoterma.

Recordeu que heu de llevar el tap del tub obert quan feu els mesuraments, i mantindre-ho tancat en acabar.

RESULTATS

Feu un esquema del dispositiu experimental que esteu utilitzant, i assenyaieu clarament els mesuraments que realitzareu i la seua relació amb la llei de Boyle-Mariotte.

Construïu una taula amb els valors del volum i de la pressió del gas a la temperatura ambient. Utilitzeu unitats del sistema internacional.

Realitzeu l'adequada representació gràfica que permeti comprovar experimentalment si es verifica la llei de Boyle-Mariotte per a l'aire.

Representeu gràficament PV en funció de P , V en funció de $1/P$ i P en funció de V , i analitzeu el significat físic de les diferents gràfiques.

Calculeu gràficament el coeficient de compressibilitat isoterma κ_T , a partir de l'eq. (4). Per a determinar el pendent de la gràfica P - V en un punt determinat, trieu dos punts sobre la isoterma prou pròxims, i considereu la derivada com el quocient de $\Delta V / \Delta P$. Calculeu el valor de κ_T per a tres punts diferents de la gràfica P - V . Compareu el vostre resultat amb el que s'obté de l'equació (8) per a un gas ideal.

Suposant que l'aire de l'interior del depòsit es comporta com un gas ideal, calculeu el nombre de moles n de l'aire que hi ha en el depòsit del dispositiu basant-vos en l'equació d'estat dels gasos ideals.

La llei de Boyle-Mariotte es pot expressar segons l'expressió (7). Trieu dues parelles de valors de pressions i volums de l'aire del depòsit i comproveu experimentalment si es verifica aquesta llei.

Comproveu si es verifica l'equació (6) per a l'aire a partir de les dades experimentals que heu obtingut per a κ_T , α i β . Utilitzeu els valors experimentals d' α i β obtinguts pels vostres companys en la pràctica de la verificació de les lleis de Gay-Lussac.

QÜESTIONS

1. Definiu què s'entén per fluid ideal en el context de la teoria cinètica dels gasos.
2. Expliqueu, a la vista dels vostres resultats experimentals, si l'aire del depòsit té o no el comportament d'un gas ideal.
3. Indiqueu les possibles fonts d'error en la realització d'aquest experiment.
4. Comenteu per a quin rang de pressions i temperatures, els gasos reals es comporten com un gas ideal i verifiquen la llei de Boyle-Mariotte.
5. Comenteu el significat que κ_T siga una funció d'estat. Segons els resultats obtinguts, depèn κ_T de la pressió i del volum?