

## T1A LEY DE BOYLE-MARIOTTE:

### DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES TERMOMECAÑICOS DE UN GAS

#### OBJETIVOS

Verificar experimentalmente la ley de Boyle-Mariotte para el aire.

Determinar experimentalmente el coeficiente de compresibilidad isoterma del aire.

#### MATERIAL

Dispositivo para comprobación de la ley de Boyle-Mariotte, termómetro, barómetro.

#### FUNDAMENTO TEÓRICO

El Principio Cero de la Termodinámica indica que los parámetros externos de un sistema no son suficientes para especificar el estado termodinámico del sistema, siendo necesario la introducción de un nuevo parámetro interno al que denominamos temperatura.

Un sistema termodinámico simple, como un gas confinado que posee solamente dos grados de libertad, viene determinado por las variables presión, volumen y temperatura ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ). La ecuación térmica de estado del sistema, que proporciona toda la información acerca de las propiedades térmicas, se puede expresar genéricamente de la forma:

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

También existen otras ecuaciones que relacionan dos variables del sistema mientras que la tercera permanece constante, y que suministran una información parcial del comportamiento del sistema. Entre este tipo de ecuaciones para el gas ideal destacan las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac.

Cuando en un sistema termodinámico se altera alguna de las variables que sirven para especificar su estado, esa variación afecta a las demás variables de estado. Si tenemos un proceso en el que existen pequeños cambios en la presión,  $\Delta P$ , y en la temperatura,  $\Delta T$ , dará lugar a cambios en el volumen,  $\Delta V$ , verificando que:

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

De forma análoga se pueden escribir ecuaciones similares para  $P$  y  $T$ , considerando, respectivamente, a  $(V, T)$  y a  $(V, P)$  como variables independientes. Hemos de resaltar que las derivadas parciales de la ecuación (2) tienen un importante significado físico, ya que nos permiten definir las velocidades de cambio de unas variables respecto de las otras, que se expresan mediante los llamados coeficientes termomecánicos del sistema. Para sistemas hidrostáticos, se definen de la siguiente forma:

- Coeficiente de dilatación térmica, o de dilatación isobárica,  $\alpha$ , es la razón entre el incremento unitario del volumen en función de la temperatura, a presión constante,

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

- Coeficiente de compresibilidad isoterma,  $\kappa_T$ , es la razón, cambiada de signo, del incremento unitario del volumen y el incremento de la presión, cuando permanece constante la temperatura,

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

Notad que introducimos el signo negativo en la ecuación (4) para obtener valores positivos del coeficiente de compresibilidad, ya que  $\partial V / \partial P$  es negativo.

- Coeficiente piezotérmico,  $\beta$ , es el cociente entre el incremento unitario de la presión y el incremento de la temperatura, permaneciendo constante el volumen,

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

Estos tres coeficientes termomecánicos están relacionados de la forma:

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

La deducción de la ecuación térmica de estado puede realizarse teóricamente mediante una descripción microscópica del sistema, utilizando métodos de la Teoría Cinética o de la Mecánica Estadística, o bien de forma empírica a partir de la medida de las propiedades térmicas de un sistema, es decir, de los coeficientes termomecánicos.

El establecimiento de la ecuación empírica de los gases ideales se basa en los experimentos realizados por Robert Boyle y Edmé Mariotte en el siglo XVII, por Jaques Charles en el siglo XVIII y por Louis-Joseph Gay-Lussac a principios del siglo XIX.

Robert Boyle (1627-1691) puso de manifiesto por primera vez la ley de compresibilidad de los gases y expresa que: *“Para una temperatura y masa de gas fijas, el producto de la presión por el volumen permanece constante”*,

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

siendo  $K_1$  una constante. Esta ley fue descubierta de forma independiente por Edmé Mariotte (1620-1684), por lo que actualmente se conoce como ley de Boyle-Mariotte, y nos indica que para un gas considerado ideal, a temperatura constante, la presión varía de modo inversamente proporcional al volumen. La ley de Boyle-Mariotte también se puede expresar de la forma:

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

Aunque la ley de Boyle-Mariotte es rigurosamente cierta sólo para gases ideales, es suficientemente precisa para cualquier aplicación práctica a presión atmosférica y temperaturas próximas a la ambiente.

## METODOLOGÍA

El dispositivo experimental para la comprobación de la ley de Boyle-Mariotte consta de dos recipientes de vidrio conectados entre sí mediante un tubo flexible en forma de U lleno de mercurio (Hg) y que pueden deslizarse cada uno por un carril graduado (en mm) (ver Figura 1).

El recipiente de la izquierda es un depósito cilíndrico cerrado que contiene el gas, aire en este caso, cuya masa permanece constante. El recipiente de la derecha consiste en un tubo abierto con mercurio, de tal forma que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas a temperatura ambiente.

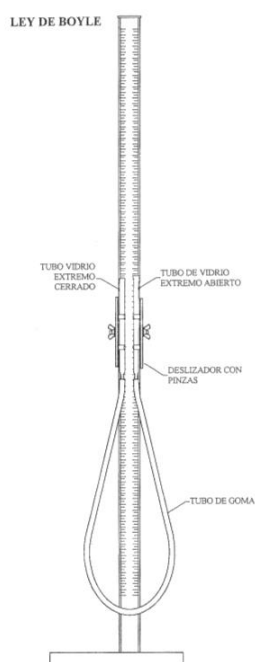


Figura 1.- Dispositivo experimental de la ley de Boyle-Mariotte

El recipiente de la izquierda es un depósito cerrado que contiene el gas, aire en este caso, cuya masa permanece constante. El recipiente de la derecha consiste en un tubo abierto con mercurio, de tal forma que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas a temperatura ambiente.

Para calcular el volumen del gas del depósito de la izquierda se conoce que el diámetro interior del depósito es aproximadamente 7.5 mm según el fabricante (en cualquier caso debéis medir este valor, ya que puede variar de un dispositivo a otro) y midiendo la altura  $h$  del depósito cerrado desde el nivel del Hg hasta la parte superior del tubo cerrado, se puede obtener el volumen del aire.

Si se desplaza el depósito de la derecha hacia arriba, el nivel del Hg en el recipiente de la izquierda aumenta, de tal manera que existirá un desnivel  $H$  entre las superficies libres del Hg de ambos recipientes. La presión del aire encerrado en el depósito de la izquierda será la presión atmosférica más o menos la presión debida a la diferencia de alturas de los niveles de Hg que existe entre los recipientes de las dos ramas del dispositivo. La presión atmosférica en el laboratorio se medirá con un barómetro.

Para medir la presión atmosférica con el barómetro del laboratorio, en primer lugar se debe de comprobar que la punta de la parte inferior del barómetro toca ligeramente el mercurio, a continuación, se debe enrasar el menisco superior del mercurio con el tornillo superior metálico, la presión (en decímetros de Hg) se leerá en la escala de la derecha correspondiente al valor del cero de la parte superior del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared del laboratorio al lado del barómetro).

Para construir una isoterma, a temperatura ambiente constante, y verificar la ley de Boyle-Mariotte se va cambiando la presión del gas (moviendo hacia arriba o hacia abajo la rama derecha de Hg) y se van midiendo los volúmenes del gas (aire) encerrado en el cilindro de la rama izquierda del dispositivo. Se efectuarán varias medidas ( $P, V$ ) para posteriormente realizar una representación gráfica.

Tened en cuenta que tenéis que obtener el coeficiente de compresibilidad isoterma a través de la derivada de la eq.(4), por lo que es conveniente que realicéis medidas para dos valores cercanos de la presión en varias zonas de la isoterma.

Recordad que debéis de quitar el tapón del tubo abierto al realizar las medidas y mantenerlo cerrado al terminar de realizar las medidas.

## RESULTADOS

Haz un esquema del dispositivo experimental que estás utilizando, y señala claramente las medidas que vas a realizar y su relación con la ley de Boyle-Mariotte.

Construye una tabla con los valores del volumen y de la presión del gas a la temperatura ambiente. Utiliza unidades del sistema internacional.

Realiza la adecuada representación gráfica que permita comprobar experimentalmente si se verifica la ley de Boyle-Mariotte para el aire.

Representa gráficamente  $PV$  en función de  $P$ ,  $V$  en función de  $1/P$  y  $P$  en función de  $V$ , y analiza el significado físico de las distintas gráficas.

Calcula gráficamente el coeficiente de compresibilidad isoterma  $\kappa_T$ , a partir de la ec. (4). Para determinar la pendiente de la gráfica  $P$ - $V$  en un punto determinado, elije dos puntos sobre la isoterma suficientemente cercanos, y considera la derivada como el cociente de  $\Delta V / \Delta P$ . Calcula el valor de  $\kappa_T$  para tres puntos distintos de la gráfica  $P$ - $V$ . Compara tu resultado de  $\kappa_T$  con el que se obtiene de la ecuación (8) para un gas ideal.

Suponiendo que el aire del interior del depósito se comporta como un gas ideal, calcula el número de moles  $n$  del aire que se encuentra en el depósito del dispositivo basándote en la ecuación de estado de los gases ideales.

La ley de Boyle-Mariotte se puede expresar según la expresión (7). Elije dos parejas de valores de presiones y volúmenes del aire del depósito y comprueba experimentalmente si se verifica esta ley.

Comprueba si se verifica la ecuación (6) para el aire, a partir de los datos experimentales que has obtenido para  $\kappa_T$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ . Utiliza los valores experimentales de  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos por tus compañeros en la práctica de la verificación de las leyes de Gay-Lussac.

## CUESTIONES

- 1.- Define lo que se entiende por fluido ideal en el contexto de la teoría cinética de los gases.
- 2.- Explica a la vista de tus resultados experimentales si el aire del depósito tiene o no el comportamiento de un gas ideal.
- 3.- Indica las posibles fuentes de error en la realización de este experimento.
- 4.- Comenta para qué rango de presiones y temperaturas, los gases reales se comportan como un gas ideal, y verifican la ley de Boyle-Mariotte.
- 5.- Comenta el significado de que  $\kappa_T$  sea una función de estado. Según los resultados obtenidos, ¿depende  $\kappa_T$  de la presión y del volumen?