T1B LLEIS DE CHARLES I GAY-LUSSAC:

DETERMINACIÓ DELS COEFICIENTS TERMOMECÀNICS D'UN GAS

OBJECTIUS

Comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac dels gasos ideals.

Determinar experimentalment el coeficient de dilatació isobàric i el coeficient piezotèrmic de l'aire.

MATERIAL

Dispositiu per a comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac, termòmetre, baròmetre, microones.

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 que cal introduir un 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:

$$V = f(P, T) \tag{1}$$

També existeixen 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, de Charles i de Gay-Lussac.

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} dP \tag{2}$$

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 remarcar que les derivades parcials de l'equació (2) tenen un significat físic important, 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 forma:

 \succ 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,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{R} \tag{3}$$

 \succ 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,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} \tag{4}$$

Hem introduït el signe negatiu en l'equació (4) per a obtenir valors positius del coeficient de compressibilitat, ja que $\partial V/\partial P$ és negatiu.

 \triangleright Coeficient piezotèrmic, β , és el quocient entre l'increment unitari de la pressió i l'increment de la temperatura, mentre que el volum es manté constant,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V} \tag{5}$$

Aquests tres coeficients termomecànics estan relacionats de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \tag{6}$$

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 del mesurament dels coeficients tèrmics.

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.

Jaques Charles (1746-1823) va demostrar experimentalment al 1788 la llei d'expansió dels gasos, que diu:

"Mantenint constant la pressió, el volum d'una massa determinada d'un gas vària proporcionalment amb la seua temperatura",

$$V = K_2 T$$
 ($P = constant$) (7)

Aquesta llei va ser publicada primer per Gay-Lussac a 1802, encara que feia referencia a un treball no publicat de Jaques Charles, i a vegades se'l coneix com a primera llei de Gay-Lussac.

Per altre costat, Louis-Josep Gay-Lussac (1778-1850) va relacionar la pressió i la temperatura com a magnituds directament proporcional al 1802, amb el següent enunciat:

"Mantenint el volum constant, la pressió d'una quantitat donada d'un gas vària proporcionalment amb la temperatura",

$$P = K_3 T (V = constant) (8)$$

aquesta equació es coneixen com la segona lleis de Gay-Lussac.

METODOLOGIA

El dispositiu per a la comprovació dels gasos ideals consta de dos recipients de vidre connectats entre si mitjançant un tub flexible en forma de U ple de mercuri (Hg). Cada recipient està unit a una regla graduada (en mm) i pot desplaçar-se al llarg d'aquesta. El recipient de l'esquerra consisteix en un tub connectat a una bola de vidre, que és on es troba el gas, aire en el nostre cas. La bola de vidre està submergida en un got, al qual se li pot afegir aigua calenta i variar la temperatura del gas. El recipient de la dreta consisteix en un depòsit obert de Hg que en desplaçar-se cap amunt o cap avall permet canviar la pressió i el volum del gas.

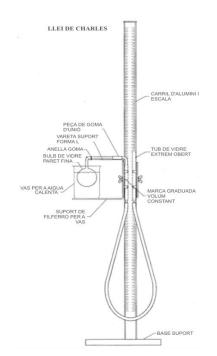






Figura 1. Dispositiu experimental per a comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac

Hem de tenir en compte que amb aquest dispositiu no es pot obtenir directament la pressió del gas, sinó solament diferències de pressió. Per a obtenir la pressió del gas cal conèixer la pressió atmosfèrica, ja que la pressió del gas serà la pressió atmosfèrica més o menys la pressió deguda a la diferència d'altures H entre el nivell de Hg de les dues branques del dispositiu. La pressió atmosfèrica es mesura amb un baròmetre que es troba en el laboratori. Per a realitzar aquest mesurament, 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 que coincidisca amb el valor del zero del caragol. A aquesta pressió se li ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu taula situada en la paret al costat del baròmetre).

D'altra banda, l'altura del mercuri en la branca esquerra del dispositiu ens informarà sobre les variacions de volum del gas. Per a calcular el volum del gas heu de mesurar el diàmetre mitjà de la bola de vidre (encara que el fabricant ha indicat un valor de 50 mm pot variar d'un dispositiu a un altre), estimar el diàmetre dels tubets fins de vidre en forma de T, i el diàmetre interior del depòsit de la branca esquerra (que coincideix amb el tub de la dreta) i que segons el fabricant té un diàmetre interior de 7,5 mm (mesureu també aquesta magnitud, ja que pot variar).

Per a comprovar la llei de Charles, eq. (7), es construeix una corba isòbara, és a dir, s'obté experimentalment la relació entre el volum del gas amb la temperatura a pressió constant. Per a fer-ho es fixa una certa pressió del gas, que és originada per una diferència d'altures H (fixa, que nosaltres decidim) entre els dos nivells de Hg dels recipients, i es mesura el nivell inicial del volum del gas i la temperatura que té. A continuació s'escalfa aigua en el microones, s'introdueix en el recipient que envolta la bola de vidre i es deixa refredar. És convenient mesurar el volum inicial del gas a la temperatura més alta. A mesura que disminueix la temperatura s'ha de mesurar el volum de gas que es necessita per a mantenir la pressió constant. Això es fa pujant o baixant la branca de Hg de la dreta fins que la diferència d'altures entre les dues branques arribe al valor de la pressió elegit inicialment. El rang de temperatures serà aproximadament entre 60° C i 30° C.

Per a comprovar experimentalment la segona llei de Gay-Lussac, eq. (8), construïm una isocora, que consisteix a determinar parelles de valors pressió i temperatura mantenint el volum del gas constant. Per a fer aquests mesuraments tirem aigua calenta al got on està submergida la bola de cristall, i a mesura que es va refredant el gas, mesurem la diferència de pressió que es necessita per a mantenir el volum constant. Això s'aconsegueix pujant o baixant la branca de Hg de la dreta de manera que el nivell del Hg de la branca esquerra, que indica el volum del gas, es mantinga sempre a la mateixa altura.

Recomanem fer en primer lloc els mesuraments corresponents a la segona llei de Gay-Lussac a través de la isocora (volum constant), i en segon lloc, els mesuraments corresponents a la llei de Charles mitjançant mesuraments corresponents a la isòbara (pressió constant).

Tingueu en compte que heu d'obtenir els coeficients termomecànics a través de la derivada de les eq.(3) i (4), raó per la qual és convenient que realitzeu mesuraments per a dos valors pròxims en diverses zones de la isòbara i de la isocora.

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 assenyaleu clarament els mesuraments que realitzareu i la relació que tenen amb la llei de Charles i de la segona llei de Gay-Lussac.

Construïu una taula de dades amb els valors de la isòbara, volum i temperatura a pressió constant. Utilitzeu unitats del sistema internacional.

Comproveu gràficament que es verifica la llei de Charles. A partir del pendent d'aquesta recta, calculeu el coeficient de dilatació tèrmica, α , per a diverses temperatures. Per a determinar el pendent de la gràfica V-T en un punt determinat, trieu dos punts sobre la isòbara prou pròxims, i considereu la derivada com el quocient de $\Delta V/\Delta T$. Compareu el vostre resultat d' α amb el que s'obté per a un gas ideal.

Realitzeu una taula amb els valors de la isocora, pressió i temperatura per a volum del gas constant.

Comproveu gràficament que es verifica la segona llei de Gay-Lussac. Calculeu, a partir de la representació gràfica, el coeficient piezotèrmic, β , per a diverses temperatures. Compareu el resultat de β amb el qual s'obtindria per a un gas ideal.

Calculeu els errors absoluts i relatius de les diferents magnituds.

A partir de la corba isòbara i la isocora, calculeu el nombre de moles del gas tancat en el depòsit utilitzant la llei de Clapeyron; són compatibles els dos valors? Quin considereu que és més exacte i per què?

QÜESTIONS

- 1. Escriviu la llei de Charles i la segona llei de Gay-Lussac en forma de derivades parcials, i juntament amb la llei de Boyle-Mariotte, dedueix l'equació de Clapeyron, que és l'equació d'estat dels gasos ideals.
- **2.** Segons els resultats obtinguts es pot concloure que α i β depenen de la pressió i del volum?
- **3.** Són necessàries determinacions dels coeficients termomecànics del gas a diferents temperatures? S'aparta el aire del comportament del gas ideal? Justifiqueu la resposta.
- 4. Deduïu la relació entre els coeficients termomecànics, eq. (6).