

T1B LEYES DE CHARLES Y GAY-LUSSAC:

DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES TERMOMECAÑICOS DE UN GAS

OBJETIVOS

Comprobar las leyes de Gay-Lussac de los gases ideales.

Determinar experimentalmente el coeficiente de dilatación isobárico y el coeficiente piezotérmico del aire.

MATERIAL

Dispositivo para comprobar las leyes de Gay-Lussac, termómetro, barómetro, microondas.

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 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 cambios en la presión, ΔP , y en la temperatura, ΔT , dará lugar a cambios en el volumen, ΔV , 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 forma:

Coeficiente de dilatación térmica, o de dilatación isobárica, α , 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, κ_T , es la razón, cambiada de signo, del incremento unitario del volumen y el incremento de la presión, cuando permanece constante la temperatura,

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

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

Coefficiente piezotérmico, β , 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 los coeficientes térmicos.

El establecimiento de la ecuación de estado 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-Josep Gay-Lussac a principios del siglo XIX.

Jaques Charles (1746-1823) demostró experimentalmente en 1788 la ley de expansión de los gases, que dice:

“Manteniendo constante la presión, el volumen de una masa determinada de un gas varía proporcionalmente con su temperatura”,

$$V = K_2 T \quad (P = \text{constante}) \quad (7)$$

Esta ley fue publicada por Gay-Lussac en 1802, aunque hacía referencia a un trabajo no publicado de Jaques Carles, por lo que a veces se la conoce como primera ley de Gay-Lussac.

Por otra parte, Louis-Josep Gay-Lussac (1778-1850) realizó experimentos que relacionaban la presión y la temperatura de un gas a volumen constante, y en 1802 publicó esta ley de la forma:

“Manteniendo el volumen constante, la presión de una cantidad dada de un gas varía proporcionalmente con la temperatura”,

$$P = K_3 T \quad (V = \text{constante}) \quad (8)$$

esta ecuación se conocen como la segunda ley de Gay-Lussac.

METODOLOGÍA

El dispositivo para la comprobación de los gases ideales consta de dos recipientes de vidrio conectados entre sí mediante un tubo flexible en forma de U lleno de mercurio (Hg). Cada recipiente está unido a una regla graduada (en mm) y puede desplazarse a lo largo de la misma. El recipiente de la izquierda consiste en un tubo conectado a una bola de vidrio, que es donde se encuentra el gas, aire en nuestro caso. La bola de vidrio está sumergida en un vaso, al cual se le puede añadir agua caliente y variar la temperatura del gas. El recipiente de la derecha consiste en un depósito abierto de Hg que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas.

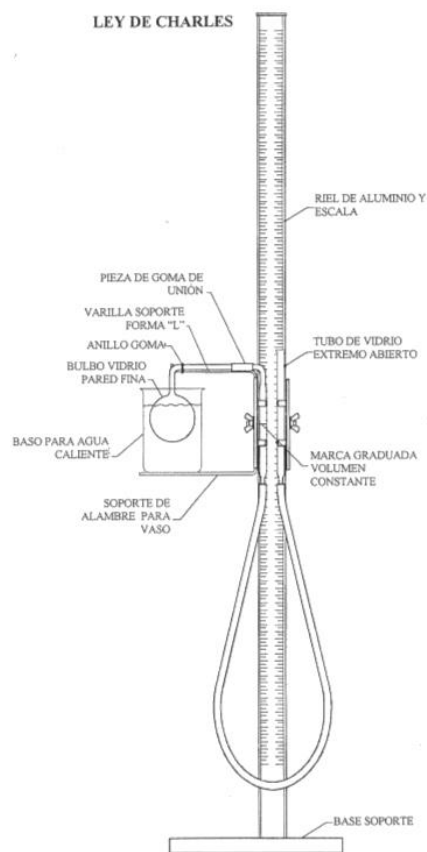


Figura 1.- Dispositivo experimental para comprobar las leyes de Gay-Lussac

Hemos de tener en cuenta que con este dispositivo no se puede obtener directamente la presión del gas, sino solamente diferencias de presión. Para obtener la presión del gas es necesario conocer la presión atmosférica, ya que la presión del gas será la presión atmosférica más o menos la presión debida a la diferencia de alturas H entre el nivel de Hg de las dos ramas del dispositivo. La presión atmosférica se mide con un barómetro que se encuentra en el laboratorio. Para realizar esta medida, 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 que coincida con el valor del cero del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared al lado del barómetro).

Por otra parte, la altura del mercurio en la rama izquierda del dispositivo nos va a informar sobre las variaciones de volumen del gas. Para calcular el volumen del gas tenéis que medir el diámetro medio de la bola de vidrio (aunque el fabricante ha indicado un valor de 50 mm puede variar de un dispositivo a otro), estimar el diámetro de los tubitos finos de vidrio en forma de T, y el diámetro interior del depósito de la rama izquierda (que coincide con el tubo de la derecha) y que según el fabricante tiene un diámetro interior de 7.5 mm (medid también esta magnitud, ya que puede variar).

Para comprobar la primera ley de Gay-Lussac, ec. (7), se construye una curva isobara, es decir, se obtiene experimentalmente la relación entre el volumen del gas con la temperatura a presión constante. Para ello se fija una cierta presión del gas, que viene dado por una diferencia de alturas H (fija, que nosotros decidimos) entre los dos niveles de Hg de los recipientes, y se mide el nivel inicial del volumen del gas y su temperatura. A continuación se calienta agua en el microondas, se introduce en el recipiente que rodea la bola de vidrio y se deja enfriar. Es conveniente medir el volumen inicial del gas a la temperatura más alta. Conforme disminuye la

temperatura se debe de medir el volumen de gas que se necesita para mantener la presión constante. Esto se realiza subiendo o bajando la rama de Hg de la derecha hasta que la diferencia de alturas entre las dos ramas alcance el valor de la presión elegido inicialmente. El rango de temperaturas será aproximadamente entre 60°C y 30 °C .

Para comprobar experimentalmente la segunda ley de Gay-Lussac, ec. (8), construimos una isocora, que consiste en determinar parejas de valores presión y temperatura manteniendo el volumen del gas constante. Para realizar estas medidas echamos agua caliente al vaso donde está sumergida la bola de cristal, y conforme se va enfriando el gas, medimos la diferencia de presión que se necesita para mantener el volumen constante. Ello se consigue subiendo o bajando la rama de Hg de la derecha de forma que el nivel del Hg de la rama izquierda, que indica el volumen del gas, permanezca siempre a la misma altura.

Se recomienda realizar en primer lugar las medidas correspondientes a la 2ª ley de Gay-Lussac a través de la isocora (volumen constante), y en segundo lugar las medidas correspondientes a la ley de Charles mediante medidas correspondientes a la isobara (presión constante).

Tened en cuenta que tenéis que obtener los coeficientes termomecánicos a través de la derivada de las eqs.(3) y (4), por lo que es conveniente que realicéis medidas para dos valores cercanos en varias zonas de la isobara y de la isocora.

Recordad que debéis de quitar el tapón del tubo abierto al realizar las medidas, y volver a taparlo al terminar de realizar el experimento.

RESULTADOS

Haz un esquema del dispositivo experimental que estás utilizando, y señala claramente las medidas que vas a realizar y su relación con las leyes de Gay-Lussac.

Construye una tabla de datos con los valores de la isobara, volumen y temperatura a presión constante. Utiliza unidades del sistema internacional.

Comprueba gráficamente que se verifica la primera ley de Gay-Lussac. A partir de la pendiente de dicha recta, calcula el coeficiente de dilatación térmica, α , para varias temperaturas. Para determinar la pendiente de la gráfica $V-T$ en un punto determinado, elije dos puntos sobre la isobara suficientemente cercanos, y considera la derivada como el cociente de $\Delta V/\Delta T$. Compara tu resultado de α con el que se obtiene para un gas ideal.

Realiza una tabla con los valores de la isocora, presión y temperatura para volumen del gas constante.

Comprueba gráficamente que se verifica la segunda ley de Gay-Lussac. Calcula a partir de la representación gráfica el coeficiente piezotérmico, β , para varias temperaturas. Compara el resultado de β con el que se obtendría para un gas ideal.

Calcula los errores absolutos y relativos de las diferentes magnitudes.

A partir de la curva isobara y la isocora, calcula el número de moles del gas encerrado en el depósito utilizando la ley de Clapeyron, ¿son compatibles ambos valores? ¿Cuál consideras que es más exacto y por qué?

CUESTIONES

1.- Escribe las leyes de Charles y de Gay-Lussac en forma de derivadas parciales, y junto con la ley de Boyle-Mariotte, deduce la ecuación de Clapeyron, que es la ecuación de estado de los gases ideales.

2.- Según los resultados obtenidos ¿se puede concluir que α y β dependen de la presión y del volumen?

3.- ¿Son necesarias determinaciones de los coeficientes termomecánicos del gas a diferentes temperaturas? ¿Se aparta el aire del comportamiento del gas ideal? Justifica tu respuesta.

4.- Deduce la relación entre los coeficientes termomecánicos, ec. (6).