

Cap. 6 – Gases Ideales, Física 2.

Matías Fernández y Paulo Valente,
Instituto de Física, Facultad de Ingeniería.

25 de junio de 2019

1. Introducción

Una visión intuitiva de la composición de un gas ya ha sido introducida en el capítulo anterior: un número muy grande de moléculas que viajan a diferentes velocidades y en todas las direcciones, colisionando entre sí y con las paredes del recipiente. En este capítulo vamos a buscar las relaciones matemáticas entre las variables termodinámicas macroscópicas (P, V, T). Es decir, buscaremos una función $f(P, V, T) = 0$ conocida como *ecuación de estado* con la condición de que para el caso de un sistema gaseoso asume una forma bastante simple.

Existen algunas hipótesis de validez para que un gas pueda ser considerado ideal. Un análisis detallado de esas hipótesis será discutido en el capítulo de Teoría Cinética de los gases (Cap. 10). En especial, es importante que el volumen efectivamente ocupado por las moléculas que componen el gas sea mucho menor que el volumen del recipiente:

$$V_{ocupado} \ll V_{recipiente}. \quad (1)$$

Veamos en orden de magnitudes: sabemos que existen del orden de 10^{24} moléculas por mol (número de Avogadro); si imaginamos una molécula monoatómica, su radio es del orden del radio de Bohr $a_0 \sim 10^{-10}$ m y por lo tanto el volumen ocupado será

$$V_{ocupado} \sim a_0^3 \times 10^{24} \sim 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (2)$$

Si tomamos el volumen del recipiente como $V_{recip} = 22,4$ lt, lo que es esperado en las condiciones normales de temperatura y presión (CNTP ó $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 0\text{C}$), vemos que $V_{recip} = 2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, 4 órdenes de magnitud más grande.

Esta aproximación tiene diversas consecuencias. Por ejemplo, el número de moléculas no puede ser muy grande ya que $N\bar{m}/\rho = V_{ocupado} \ll V_{recipiente}$. También significa que la distancia media entre las moléculas es suficientemente grande para despreciar las interacciones químicas entre ellas, o sea, las moléculas deben ser independientes, y por lo tanto el movimiento es esencialmente balístico, exceptuando las colisiones.

Por otro lado, existen muchas situaciones donde estas condiciones *no* se aplican. Por ejemplo, si la presión aumenta demasiado, la densidad se reducirá, reduciendo la distancia intermolecular, aumentando el volumen ocupado y propiciando posibles interacciones entre dos moléculas próximas. Moléculas de muchos átomos tendrán un significativo incremento en su radio medio llevando a un alto volumen de ocupación. Típicamente, moléculas de más de 4 átomos rara vez pueden ser consideradas como un gas ideal. El vapor de agua tiene interacciones intermoleculares fuertes (puentes de hidrógeno), es por ello que en general no es considerado como un gas ideal; sólo a presiones y densidades muy bajas.

Vamos entonces a entender algunos de los procesos termodinámicos frecuentes en los gases ideales. Para ello, vamos a recuperar la idea de proceso termodinámico para analizar los diferentes caminos posibles que lleva a un gas ideal desde un estado (P_1, V_1, T_1)

a otro (P_2, V_2, T_2) . Existen infinitas posibilidades para ejecutar dichos procesos. Vamos a analizar algunas en particular.

2. Proceso Isotermo y Ley de Boyle. ($T = cte$)

Los experimentos de Boyle (1648) representan una forma de observar y medir las variaciones de presión a causa del cambio de volumen de un gas. En la figura 1 vemos un tubo en forma de un gancho de paraguas, o un tubo en U como vimos anteriormente, pero cerrado en una de las extremidades. Cuando se rellena ese tubo con un líquido de densidad ρ (por ejemplo Hg) el aire contenido en la extremidad cerrada forma un volumen cerrado para el aire. La presión del aire será determinada por la relación hidrostática

$$P_{Aire} = P_0 + \rho gh \quad (3)$$

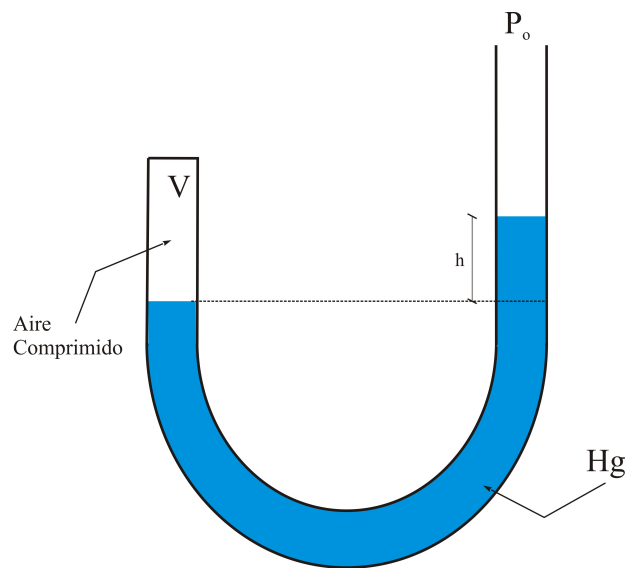


Figura 1: Experimento para verificación de la Ley de Boyle.

Al variar sucesivamente la cantidad de mercurio es posible rellenar una tabla de presiones en función de los volúmenes registrados ($P \times V$). Como todo puede ser realizado en contacto con la atmósfera (o internamente a un baño térmico cualquier) la temperatura del volumen es la misma para todos los puntos de la tabla. Al hacer un gráfico de los resultados es posible constatar la relación matemática involucrada:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n \quad (4)$$

o sea el producto PV permanece constante si la temperatura es constante.

$$PV = cte \Rightarrow P \propto \frac{1}{V} \quad (5)$$

En un diagrama P-V (figura 2) las curvas que respetan tales relaciones se llaman hipérbolas y representan la sucesión de estados termodinámicos por el cual pasa el gas sin cambiar su temperatura, formando una *isoterma*. Las isotermas forman un conjunto de curvas que representan las diferentes temperaturas posibles de un sistema. Son curvas que tienden a aproximarse asintóticamente en el infinito, pero nunca se cruzan.

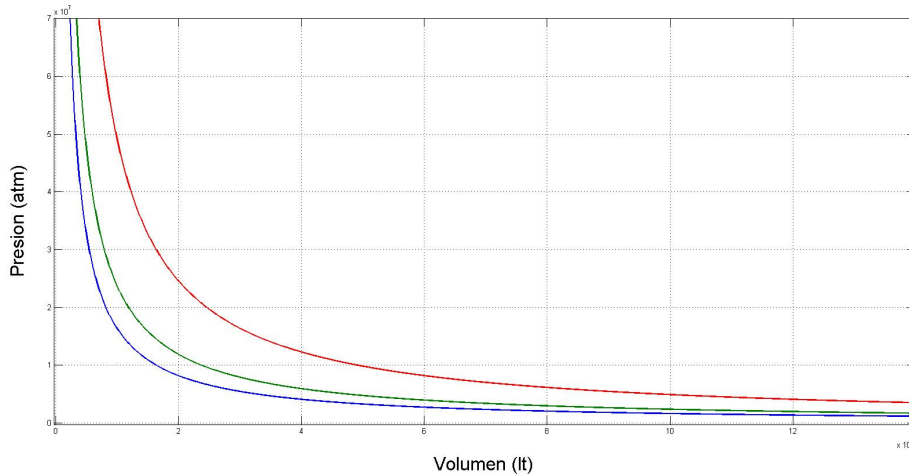


Figura 2: Variación del volumen con la presión a temperatura constante. Las isothermas son hipérbolas $f(x) = a/x$. Datos: número de moles $n = 1$, $T_1 = 200K$ (azul), $T_2 = 290K$ (verde) y $T_3 = 600K$ (rojo).

3. Proceso Isóbaro y Ley de Charles. ($P = cte$)

La ley de Charles (1787) se refiere a los procesos en que la presión se mantiene constante, mientras que el volumen puede variar a causa de la temperatura. Podemos suponer el sistema de la Figura 3 donde se entrega calor a un gas contenido en un cilindro de sección A , cuya tapa es un pistón (de masa M) que se encuentra libre para moverse. En el estado de equilibrio mecánico aplicado al pistón, la presión de gas es dada por

$$P_{gas} = P_0 + Mg/A \quad (6)$$

y se mantiene constante. Es posible entonces entregar calor gradualmente y medir los sucesivos volúmenes y las respectivas temperaturas. Al hacer un gráfico de los resultados se obtienen los mismos resultados obtenidos para los procesos de dilatación volumétrica de sólidos y líquidos anteriormente estudiados. Empíricamente, si tomamos $T_0 = 0^{\circ}C$ y medimos el volumen V_0 para el gas vamos a obtener

$$V_{gas}(T) = V_0 (1 + \beta(T - T_0)), \quad (7)$$

El resultado particular encontrado por Charles es que para todas las especies de gas, el valor del coeficiente β es simple el mismo: $\beta = 1/273,15$. O sea

$$V_{gas}(T) = V_0 \left(1 + \frac{T}{273,15}\right), \quad (8)$$

$$V_{gas}(T) = \frac{V_0}{273,15} (273,15 + T). \quad (9)$$

En la última expresión, las temperaturas están en grados Celsius. Lo que está entre paréntesis corresponde a la medida de temperatura en la escala Kelvin (absoluta) y el denominador corresponde a la temperatura del punto de fusión en la misma escala, o sea, podemos escribir

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow V \propto T, \quad (10)$$

o simplemente

$$\frac{V}{T} = cte \quad (11)$$

En otras palabras, si la presión es constante, el volumen de un gas crece linealmente con la temperatura absoluta. Los diferentes procesos forman distintas rectas en un diagrama $V \times T$ que pueden tener diferentes pendientes, para las distintas presiones de equilibrio, pero todas ellas pasan por el origen.

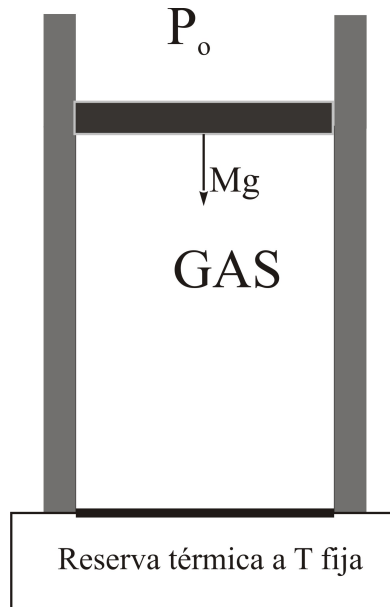


Figura 3: Dispositivo modelo para procesos a presión constante. Un cilindro de paredes adiabáticas y base diatérmica es tapado por un pistón de masa M, también adiabático. La base está en contacto térmico con una fuente de calor.

4. Proceso Isócoro ($V = cte$) y Ley de Gay-Lussac.

La ley de Gay-Lussac (1802) representa el cambio de presión de un gas a causa de una variación de temperatura, cuando el volumen del gas se mantiene constante. Un ejemplo de tal sistema ha sido el termómetro de gas ideal de Kelvin (ver figura del Cap. 5), que nos llevó a una escala absoluta de temperaturas. Otra manera muy inmediata de observar la misma ley es fijar el pistón del cilindro en la Figura 3, de forma tal que la presión variará y el volumen quedará fijo. Una vez definida la escala Kelvin, es posible variar gradualmente la temperatura del baño y medir sucesivamente las variaciones de la altura del líquido y encontrar que

$$\frac{P}{T} = cte \longrightarrow P \propto T, \quad (12)$$

o sea, la presión de un gas ideal crece linealmente con la temperatura en la escala absoluta (Kelvin).

5. Ley de los Gases Ideales

Es posible encontrar una relación general entre (P, V, T) que sea independiente del proceso que el gas haya sufrido. Antes, debemos notar que las leyes anteriores son válidas para relacionar dos estados termodinámicos debido a algunos procesos en particular y que las constantes obtenidas en cada caso no son iguales y en el fondo, dependen del parámetro que se ha mantenido constante durante el proceso.

Consideremos entonces dos estados ① y ②, mostrados en la Figura 4.

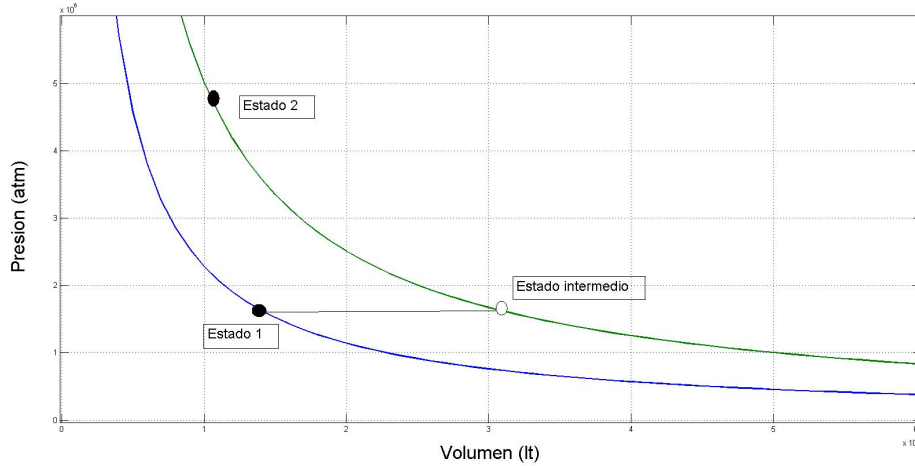


Figura 4: Diagrama PV Relación entre dos estados termodinámicos genéricos.

El estado ① tiene (P_1, V_1, T_1) y queremos encontrar de qué manera estos valores se relacionan con (P_2, V_2, T_2) . Para verlo, vamos a salir del estado ① a través de un proceso isobárico hasta alcanzar la temperatura T_2 . En el estado termodinámico intermedio ① tendremos (P_1, V_i, T_2) . Para el proceso desde 1 hasta el intermedio, vale la relación

$$\frac{V_i}{T_2} = \frac{V_1}{T_1}. \quad (13)$$

En seguida, podemos efectuar un proceso isotermo partiendo del estado ①, aumentando la presión de forma de reducir el volumen hasta alcanzar el estado deseado ②. Para la segunda etapa, vale la ley de Boyle,

$$P_i V_i = P_1 V_1 = P_2 V_2. \quad (14)$$

El volumen V_i puede ser substituido desde la ecuación de arriba, llegando a que

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \rightarrow \frac{PV}{T} = cte \quad (15)$$

válida para dos estados tomados al azar tomando en cuenta que el sistema es cerrado. A usted, le dejamos que busque otro camino termodinámico posible que conecte los dos estados y verán que encontrarán la misma relación anterior.

Si medimos las tres variables de forma independiente es posible fijar una especie de gas y repetir el mismo experimento variando la masa m del gas, y encontraremos que

$$\frac{PV}{T} \propto m_{gas} \quad (16)$$

Las diferentes especies de gas tienen masas moleculares diferentes. Es posible encontrar una medida de cantidad de materia que sea equivalente para todas las especies tomando la relación

$$n = \frac{m[g]}{M_X[g]} \quad (17)$$

lo que define el número de moles n y M_X (o \bar{m}) es la masa molecular de la molécula X. La masa molecular se determina a partir de las unidades de masa atómica, comúnmente encontrada en una tabla periódica. Por ejemplo:

$$M_{H_2} = 2 \times M_H = 2g \quad (18)$$

$$M_{O_2} = 2 \times M_O = 32g \quad (19)$$

$$M_{CO_2} = 2 \times M_O + M_C = 44g \quad (20)$$

$$(21)$$

En esa nueva escala de masas, todos los gases presentan la misma relación

$$\frac{PV}{T} = nR \longrightarrow PV = nRT \quad (22)$$

donde R es la constante universal de los gases y n la cantidad de moles. En el sistema internacional $R = 8,31 \text{ J/molK}$. Si sustituimos $n = 1$ en la expresión anterior y tomamos los puntos $P = 101,1 \text{ kPa}$ (1 atm) y el punto de fusión del agua $T = 273,15 \text{ K}$ (CNTP) podemos despejar el volumen de la última ecuación y obtener que 1 mol de un gas ideal en CNTP ocupan $V = 22,4$ litros. La ecuación 22 es la ecuación de estado de un gas ideal, representa la función $f(P, V, T) = PV/T - nR = 0$ propuesta anteriormente. Si efectuáramos un experimento de llenado lento de un tanque al paso que se miden P, V y T sucesivamente y hacemos esto para diferentes especies de gas, esperaríamos obtener una recta que pasa por el origen.

El número de moles n también puede dar una idea del número de moléculas existentes en un gas, si tomamos como referencia el número de Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$, que no es más que el número de partículas presentes en 1 mol de gas, tenemos que para $n = 1$ $m = M_X$. m es la masa total, por lo tanto $m = m_i \times N$ y $M = m_i \times N_i$, donde N representa el número de moléculas contenido en la masa m y m_i es la masa de 1 molécula. Así, $N_i = N_A$ es el número de partículas cuando la masa es igual a la masa molecular. O sea,

$$n = \frac{m[g]}{M_X[g]} = \frac{N}{N_A} \quad (23)$$

el número de moles el número medio de moléculas normalizado por el número de Avogadro.

6. Proceso adiabático

Como se ha comentado en el Cap. 5, separamos las fronteras del sistema en paredes diatérmicas y adiabáticas, con respeto a la capacidad de transferir calor.

Consideremos entonces un gas encerrado en un recipiente de paredes adiabáticas, siendo una de ellas móvil, en un estado de equilibrio termodinámico, originalmente (P_o, V_o, T_o) . Es posible entonces efectuar una variación de su volumen y/o presión, llevando el gas a otro estado termodinámico distinto (P_f, V_f, T_f) a través de un proceso llamado **adiabático**: no hay intercambio de calor por las paredes. Notamos que a pesar de la adiabaticidad del sistema, el cambio de presión y/o volumen en general deriva en un cambio en la temperatura, remarcando una vez más la sutil diferencia entre el concepto de temperatura y calor.

En un diagrama P-V el proceso adiabático obedece la relación

$$PV^\gamma = cte \longrightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (24)$$

donde γ es una constante que depende del gas utilizado y que será definida más adelante en el Cap. 7. Además, a partir de esa relación es posible encontrar relaciones entre T y V o P y T utilizando la ecuación 22, ya que $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$. Podemos despejar los volúmenes para obtener

$$PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = cte \longrightarrow P_1 T_1^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_2 T_2^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \quad (25)$$

o despejar las presiones para obtener

$$TV^{\gamma-1} = cte \longrightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (26)$$

Notemos que las tres últimas expresiones tienen el mismo contenido físico. En la Figura 5 se observan dos curvas isotérmicas (verde y azul) y dos curvas adiabáticas (rojo y celeste).

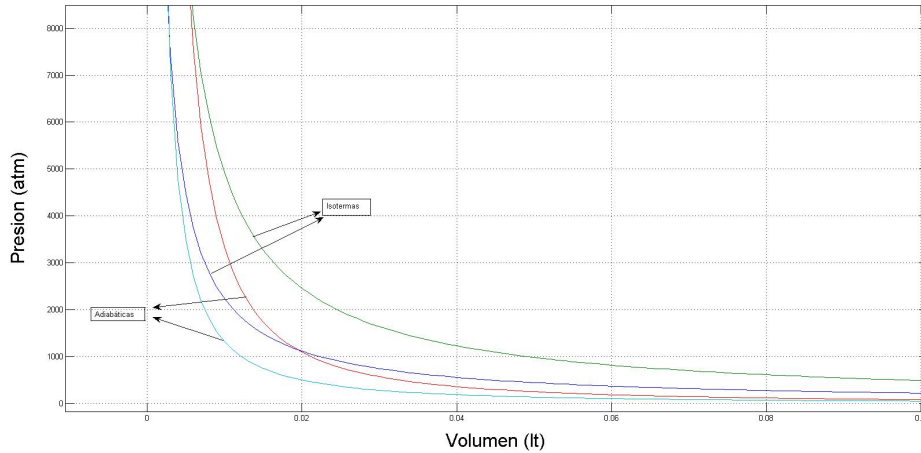


Figura 5: Comparación entre procesos adiabáticos e isotérmicos. Notemos las curvas adiabáticas se cruzan con las curvas isotérmicas. Datos: $n = 1$, $T_1 = 200K$ (azul) y $T_2 = 600K$ (verde). Para las adiabáticas $\gamma = 1,4$ (celeste) y $\gamma = 1,6$ (roja).

7. El trabajo de un proceso

Cuando un gas cambia de volumen, significa que al menos una de las paredes del recipiente ejecuta un movimiento, el cual es impulsado por las fuerzas de presión del gas. Por lo tanto se puede cuantificar el trabajo sobre un gas a partir de la propia definición de trabajo mecánico de una fuerza:

$$W = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{x} \quad (27)$$

donde $x_2 - x_1$ representa la distancia recorrida por el objeto que sufre la fuerza. Debido a que los procesos son cuasiestáticos se considera siempre que las fuerzas sobre el pistón están en equilibrio. Por lo tanto, $F_{ext} + F_{gas} = 0$. A su vez, si consideramos un recipiente cilíndrico, de sección uniforme y de área A , la fuerza del gas será igual al producto de la presión del gas con el área del pistón, Sustituyendo obtenemos

$$W = - \int_{x_1}^{x_2} F_{gas} dx = - \int_{x_1}^{x_2} P A dx = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (28)$$

donde $dV = A dx$. La última expresión representa nuestra definición de trabajo efectuado sobre un gas. Notamos que el trabajo de una fuerza es igual a un cambio de la energía potencial, y por lo tanto depende de un referencial, en principio arbitrario. Podemos observar que

- El trabajo será *positivo* ($W > 0$) cuando el volumen del sistema se *reduce* ($\Delta V < 0$), de manera que el trabajo es realizado *sobre* el sistema, que termina *ganando* energía.
- El trabajo será *negativo* ($W < 0$) cuando el volumen del sistema *aumenta* ($\Delta V > 0$), de manera que el trabajo es realizado *por* el sistema, que termina *perdiendo* energía.

Del punto de vista práctico, el cálculo del trabajo dependerá del proceso que el gas ha sufrido, o sea, es preciso determinar la función $P = P(V)$ para que se pueda calcular la integral. Notemos también que en un diagrama P-V el trabajo representa el área bajo la curva, como se conoce a partir de la integral definida. Veamos los procesos estudiados arriba.

7.1. Proceso isócoro

El caso más sencillo. Si el volumen no cambia, $\Delta V = 0$ y por lo tanto el sistema no ejecuta trabajo, $W_{isócoro} = 0$.

7.2. Proceso isóbaro

El caso de que $P = cte$, puede salir de la integral, quedando con

$$W_{isóbaro} = -P(V_2 - V_1) \quad (29)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes inicial y final, respectivamente.

7.3. Proceso isoterma

En un proceso a temperatura constante, la ecuación 22 nos dice que

$$P = \frac{nRT_o}{V} \longrightarrow W = -nRT_o \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}. \quad (30)$$

Efectuando la integral, quedamos con

$$W_{isoterma} = -nRT_o \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (31)$$

7.4. Proceso adiabático

En ese caso, podemos usar que $PV^\gamma = \kappa$, donde κ es una constante. Así, podemos substituir $P = \kappa V^{-\gamma}$ en la integral para obtener el trabajo

$$W = -\kappa \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \quad (32)$$

$$= -\kappa \left(\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} \right) \quad (33)$$

$$= -\frac{\kappa}{1-\gamma} (V_2^\gamma - V_1^\gamma) \quad (34)$$

Usando que $\kappa = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ substituímos ambas formas en ambos términos para quedar con

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1). \quad (35)$$

Podemos usar la ecuación de gas ideal en ambos términos para obtener

$$W_{adiab} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1). \quad (36)$$