

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 4 - EL GAS IDEAL Y LOS GASES REALES

Ecuación de estado del gas ideal. Gases ideales y gases reales: ecuación del virial. La ecuación de van der Waals y las constantes críticas. Energía interna del gas ideal. Expansión libre en el vacío. Ley de Mayer de los calores específicos. Procesos isotérmicos y procesos adiabáticos de un gas ideal. Comportamiento de los gases reales. Método de Rüchhardt para la medida de la constante adiabática  $\gamma$ . Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulo 5.

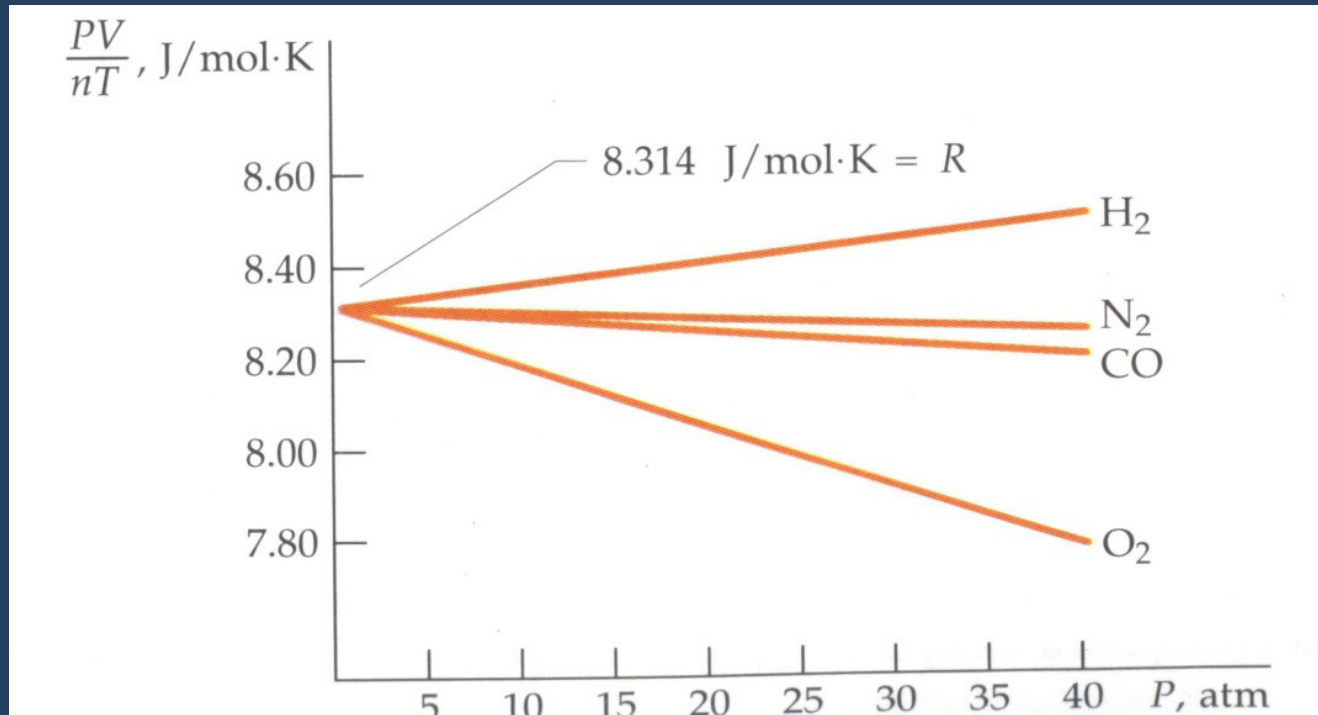
The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, green, serif font. The '99' is significantly larger and more prominent than the 'Cartagena' part. Below the text is a horizontal orange and yellow gradient bar.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Ecuación de estado de un gas ideal



$$\lim_{P \rightarrow 0} (P \cdot V) = nRT$$

$$T = 273.16 \text{ K} \cdot \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{P}{\rho} \right)$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Ecuación de estado de un gas real

Ecuación del virial:

$$P \cdot v = A \cdot \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right)$$

$$A = A' = R T$$

ó alternativamente...

$$P \cdot v = A' \cdot (1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \dots)$$

Ecuación de van der Waals:

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R T$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## Ecuación de van der Waals: (consideraciones cinéticas)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

- (i) Volumen excluido ó covolumen  $b$  (m<sup>3</sup>/mol)
- (ii) Fuerzas atractivas entre moléculas  $\propto (n/V)^2$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Cartagena99

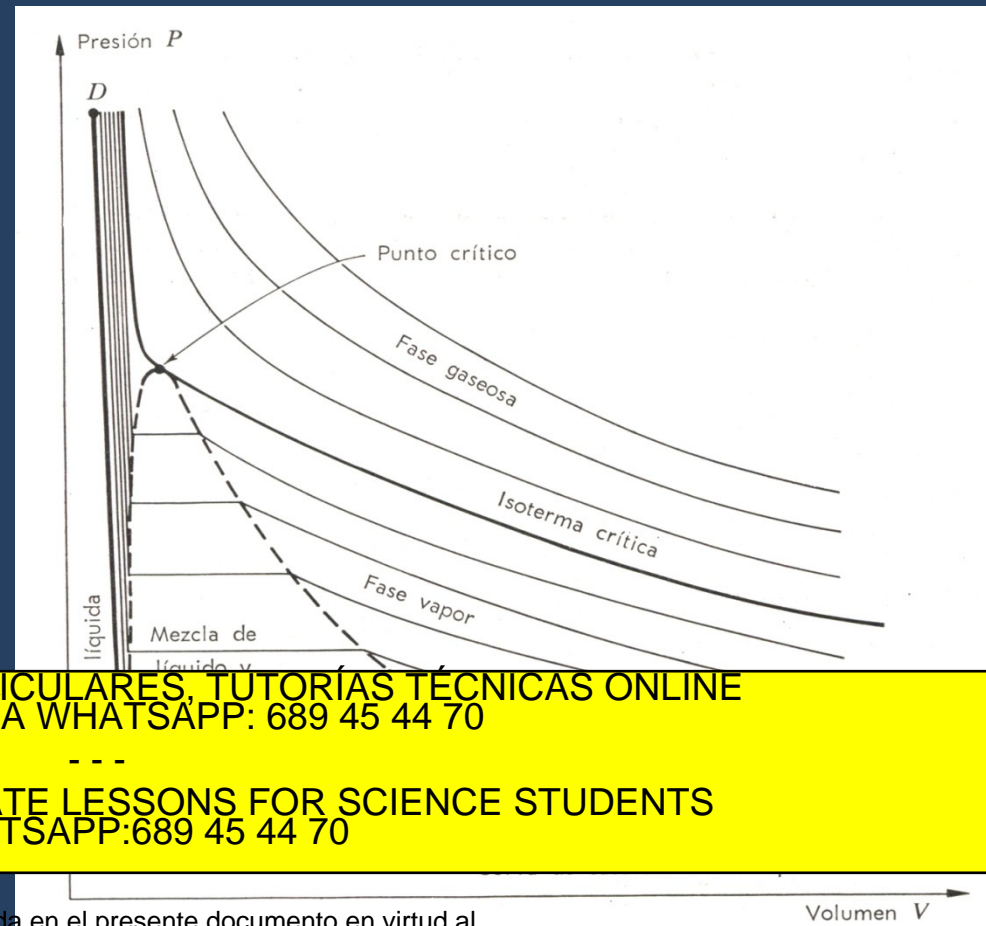
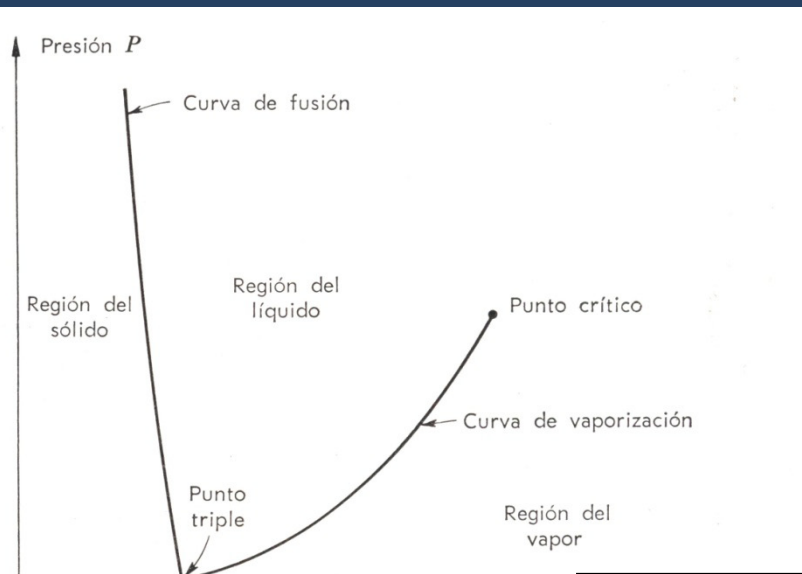
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Volumen  $V$

# La ecuación de van der Waals y las constantes críticas

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

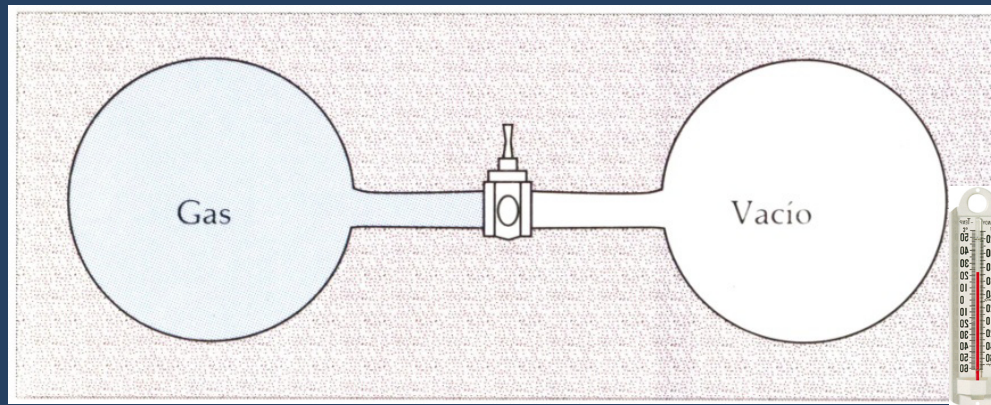
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

(Ley de los estados correspondientes)

# Energía interna de un gas ideal

EXPANSIÓN LIBRE EN EL VACÍO (Experimento de Joule)



$$T_i \approx T_f$$

$$U_f - U_i = W + Q = 0 + 0 = 0$$

Primer Principio de la TD:  $U = \text{constante}$

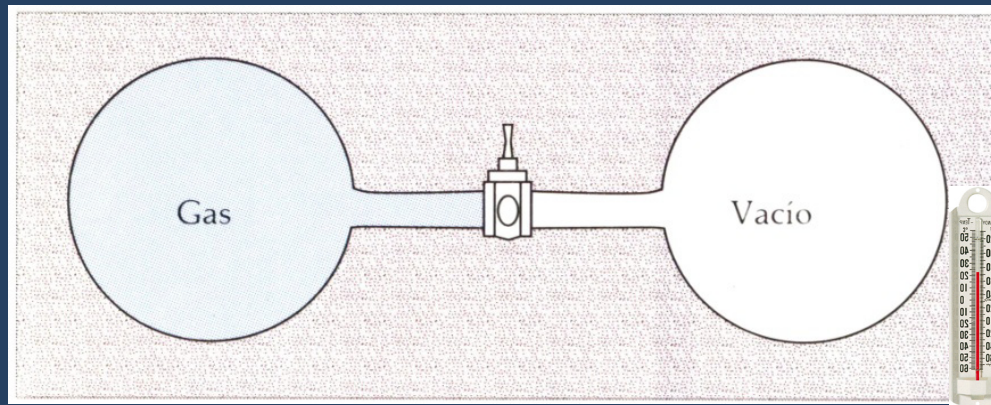
(211)  
**Cartagena99**

(211)  
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Energía interna de un gas real

EXPANSIÓN LIBRE EN EL VACÍO (Experimento de Joule)



$$T_f \leq T_i$$

$$U_f - U_i = W + Q = 0 + 0 = 0$$

Primer Principio de la TD:  $U = \text{constante}$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



# Capacidades caloríficas de un gas ideal

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT$$

$$\delta Q = C_V dT + nRdT - VdP = (C_V + nR)dT - VdP$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Ley de Mayer

$$C_P = C_V + nR \quad \Rightarrow \quad c_P - c_V = R = 8.314 \text{ J / mol}\cdot\text{K}$$

- Gas ideal monoatómico:

$$U = 3/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2} R \rightarrow c_P = \frac{5}{2} R$$

- Gas ideal diatómico:

$$U = 5/2 nRT$$

Tabla 16-5 Capacidades caloríficas molares, J/mol·K, de varios gases a 25°C

| Gas            | $C_{mp}$ | $C_{mv}$ | $\frac{C_{mv}}{R}$ | $C_{mp} - C_{mv}$ | $\frac{C_{mp} - C_{mv}}{R}$ |
|----------------|----------|----------|--------------------|-------------------|-----------------------------|
| Monoatómico    |          |          |                    |                   |                             |
| He             | 20,79    | 12,52    | 1,51               | 8,27              | 0,99                        |
| Ne             | 20,79    | 12,68    | 1,52               | 8,11              | 0,98                        |
| Ar             | 20,79    | 12,45    | 1,50               | 8,34              | 1,00                        |
| Kr             | 20,79    | 12,45    | 1,50               | 8,34              | 1,00                        |
| Xe             | 20,79    | 12,52    | 1,51               | 8,27              | 0,99                        |
| Diatómico      |          |          |                    |                   |                             |
| N <sub>2</sub> | 29,12    | 20,80    | 2,50               | 8,32              | 1,00                        |
| H <sub>2</sub> | 28,82    | 20,44    | 2,46               | 8,38              | 1,01                        |
| O <sub>2</sub> | 29,37    | 20,98    | 2,52               | 8,39              | 1,01                        |
| CO             | 29,04    | 20,74    | 2,49               | 8,30              | 1,00                        |

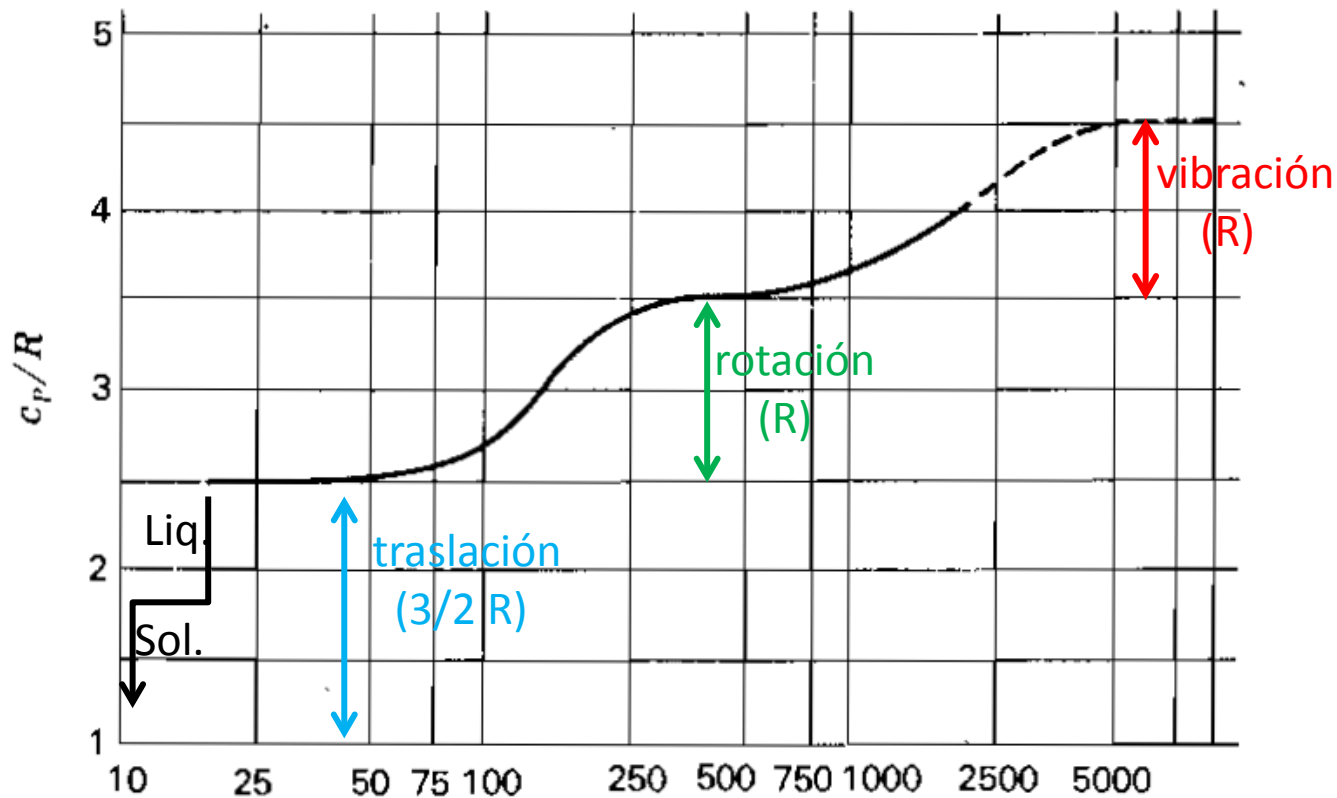
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Calor específico real de gases diatómicos ( $H_2$ )



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

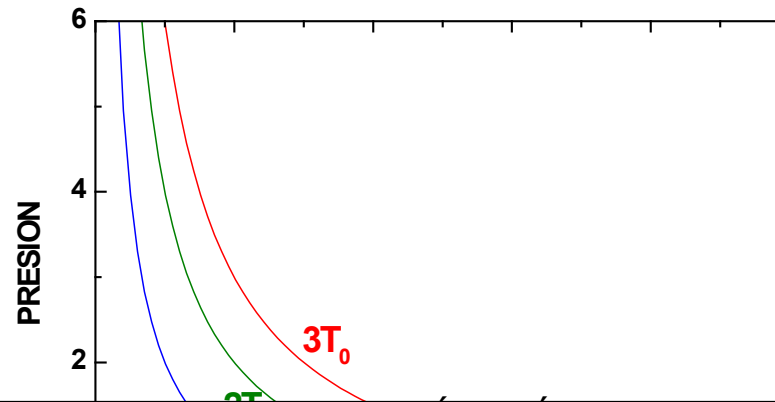
# Procesos isotérmicos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$Q = -W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$P = \frac{(nRT)}{V}$$

$$PV = \text{const.}$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# Procesos adiabáticos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$V dP = C_p dT$$

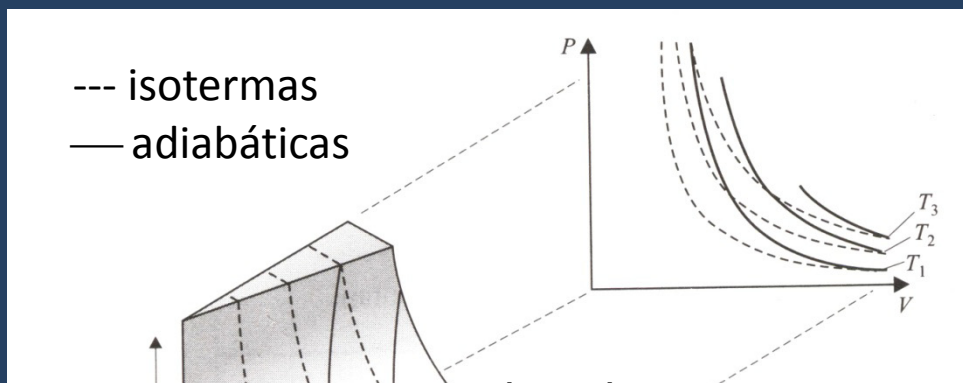
$$P dV = -C_v dT$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} \equiv -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln(const.)$$

$$P = \frac{(const.)}{V^\gamma}$$

$$PV^\gamma = const.$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# Procesos adiabáticos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV = 0$$

$$\begin{aligned} W_{adiab} &= - \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = C_V (T_f - T_i) = \\ &= C_V \frac{P_f V_f - P_i V_i}{nR} = \frac{C_V}{C_P - C_V} (P_f V_f - P_i V_i) \end{aligned}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$$



$$W_{adiab} = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1}$$

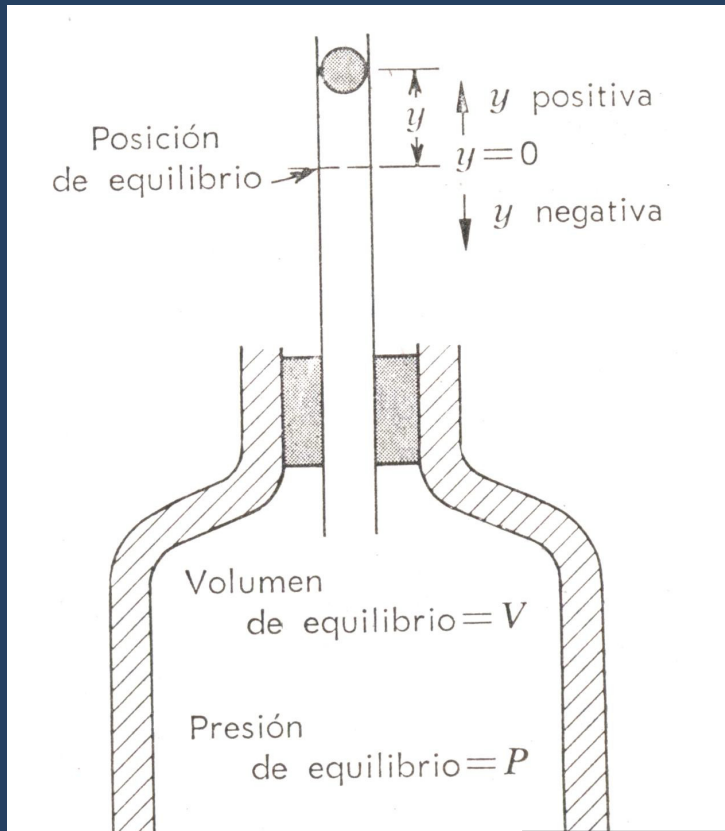
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Método de Rüchhardt para la medida de la constante adiabática $\gamma$



$$dV = yA$$

$$P = P_0 + \frac{mg}{A}$$

$$dP = \frac{F}{A}$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dP = 0$$

$$F = -\frac{\gamma PA^2}{V}y$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

# Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal

En un sólido (ondas transversales en una cuerda):

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

En un fluido (ondas longitudinales de presión):

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \Rightarrow \quad B = \frac{1}{\kappa} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

(coeficiente de compresibilidad)

(Módulo de compresibilidad)  
**B [Pa]**

Newton encontró [Zemansky, capítulo 5] que ...

pero creyó que  $\kappa_T$  ó  $B_T$  eran los isotérmicos.

$$v_s = \sqrt{\frac{-1}{\rho \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta P} \right)}} = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



# Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal

Para la expansión adiabática de un gas ideal:  $PV^\gamma = \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \text{const.} \cdot (-\gamma) \cdot V^{-\gamma-1} = PV^\gamma \cdot (-\gamma) \cdot \frac{1}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V}$$

$$\Rightarrow B_S = \frac{1}{\kappa_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma P$$



$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\gamma P}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_S}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P v_m}{M}}$$

$$\left(\rho = \frac{M}{v_m}\right)$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70