

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 γ . Velocidad del sonido longitudinal en un gas ideal.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

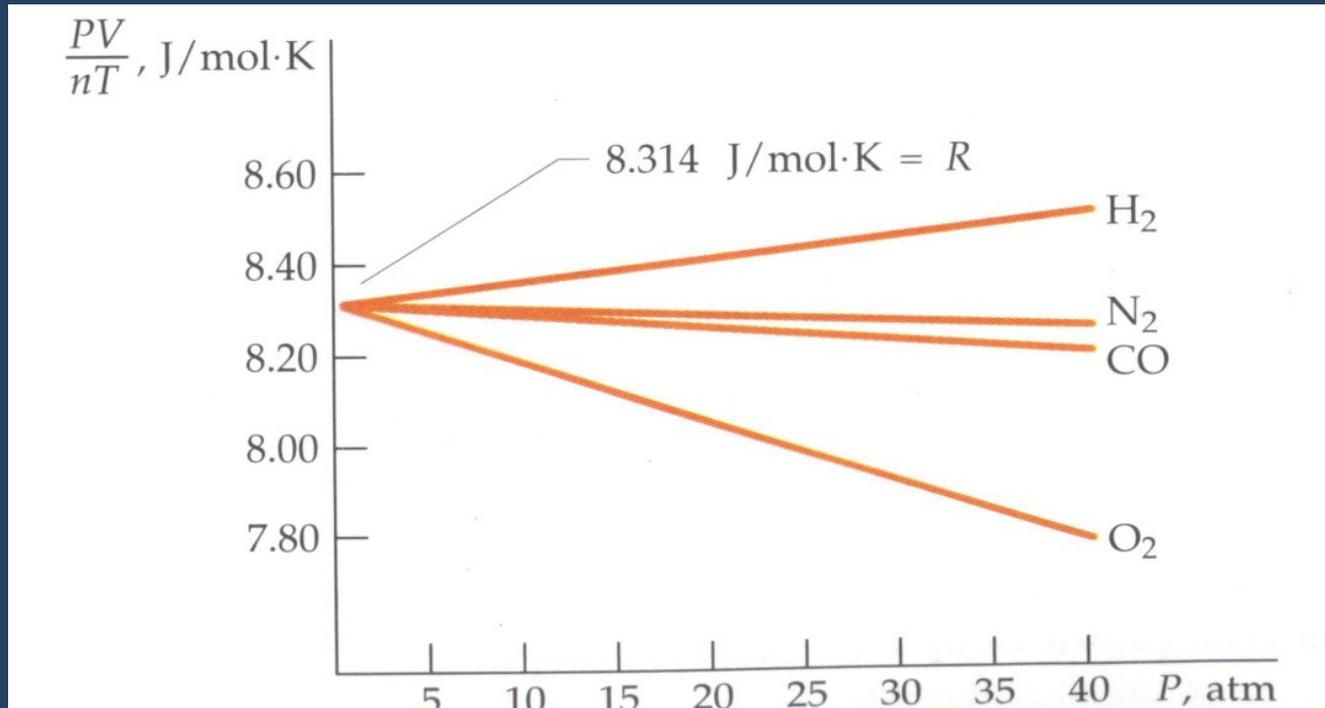
- Zemansky, Capítulo 5.

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^3/mol)
- (ii) Fuerzas atractivas entre moléculas $\propto (n/V)^2$

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

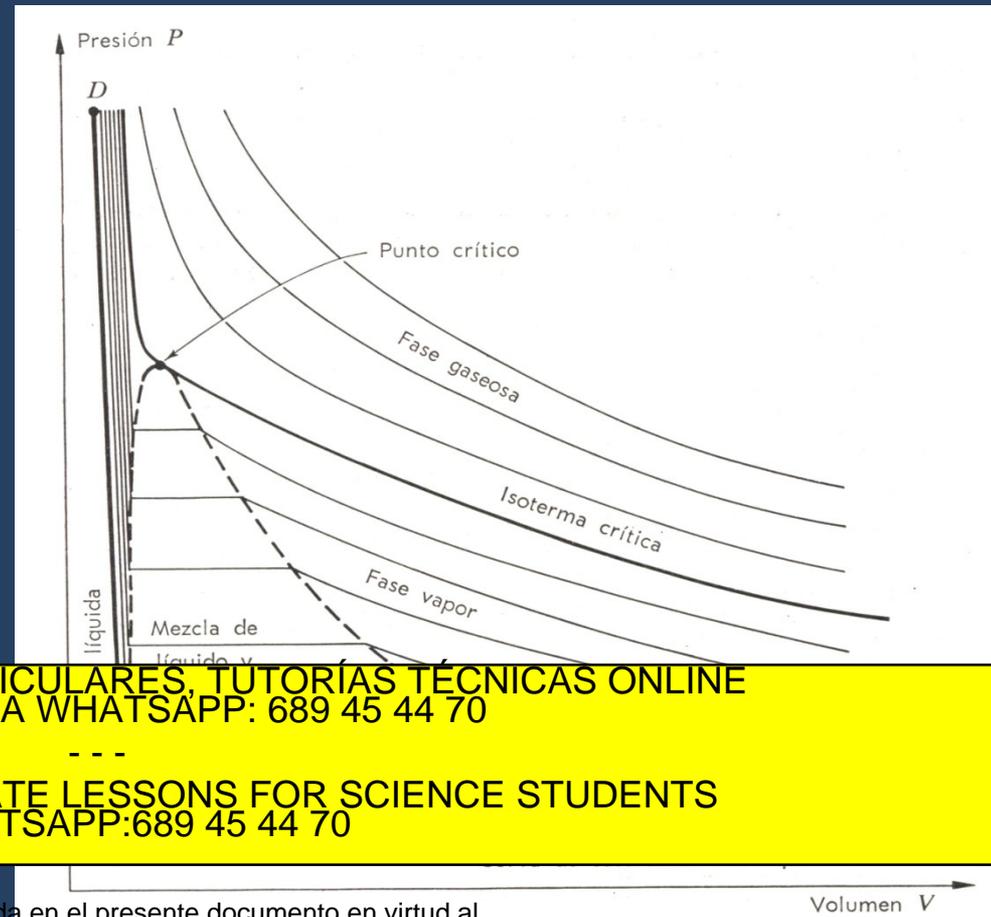
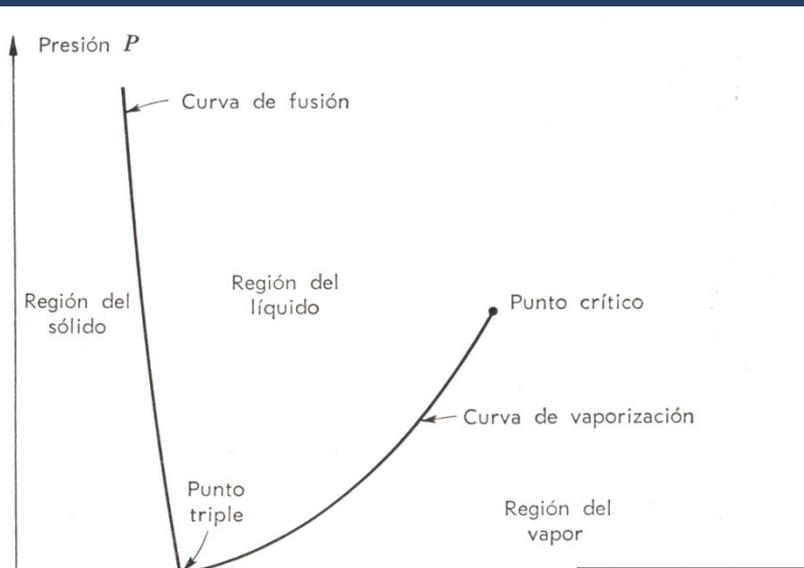
Cartagena99

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

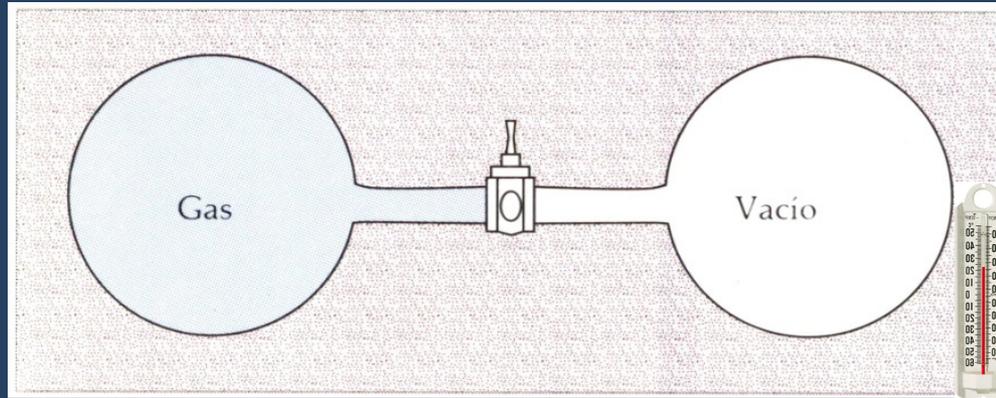
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

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: $U = \text{constante}$

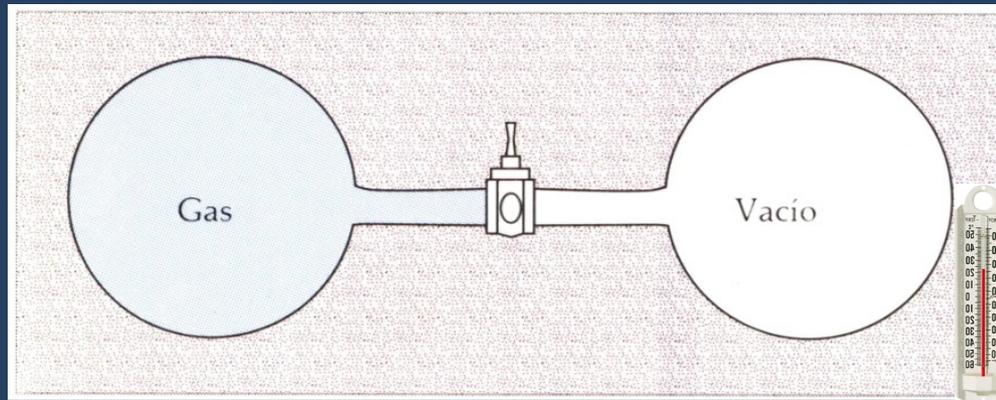
(aU)
Cartagena99

(aU)
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

(∂T)
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

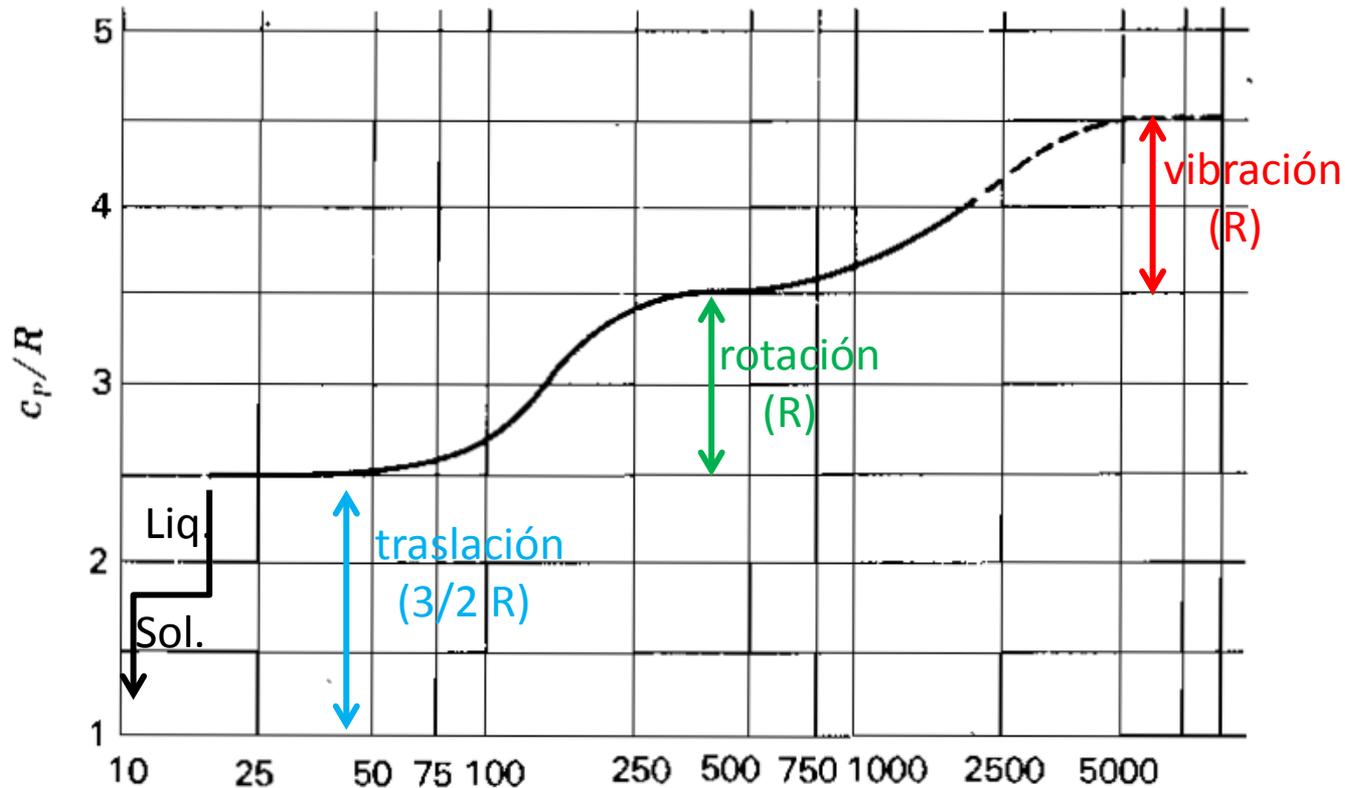
Gas	C_{mp}	C_{mv}	$\frac{C_{mv}}{R}$	$C_{mp} - C_{mv}$	$\frac{C_{mp} - C_{mv}}{R}$
Monoatómico					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Diatómico					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82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

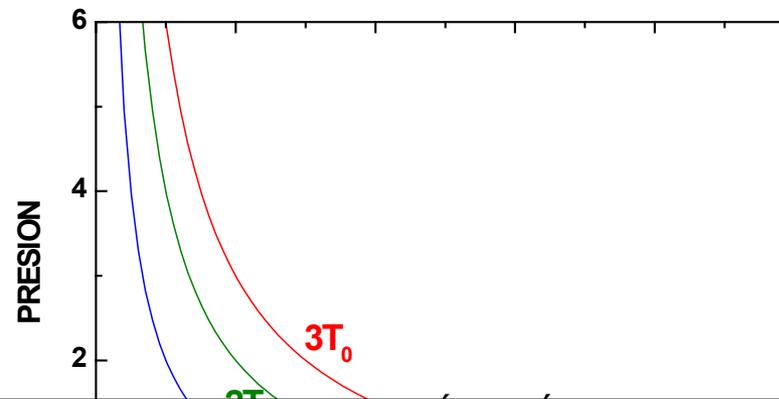
Procesos isotérmicos (cuasi-estáticos) en un gas ideal

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

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

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

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



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

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

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

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

$$V dP = C_p dT$$

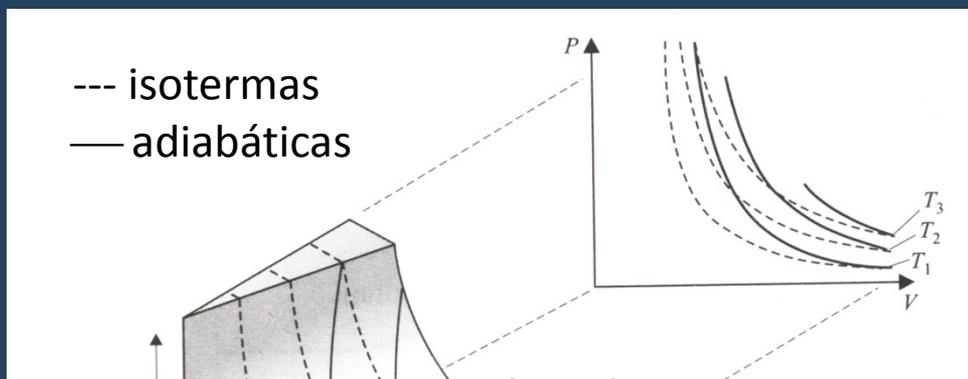
$$P dV = -C_v dT$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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



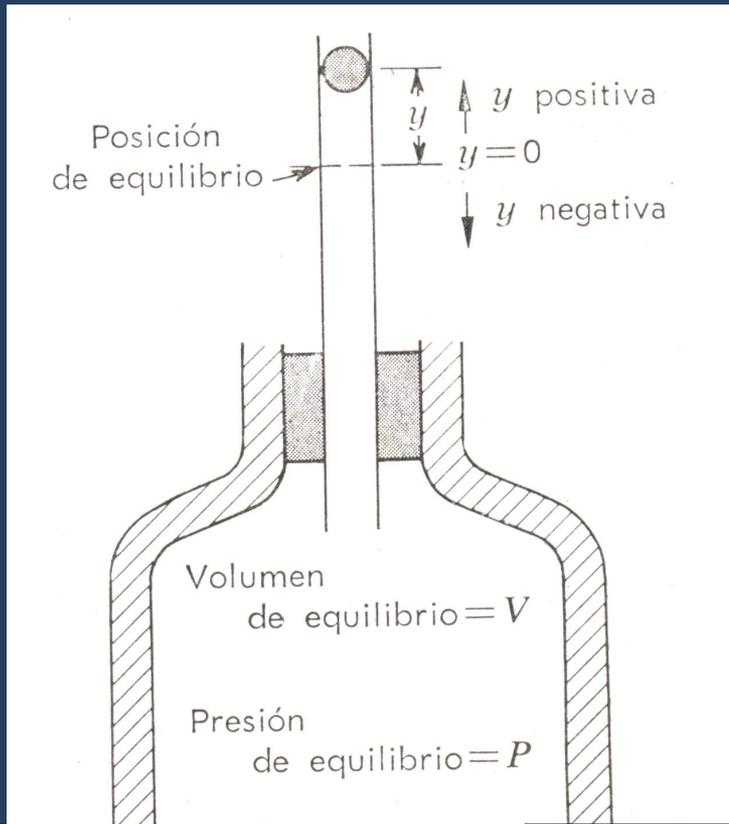
$$W_{adiab} = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1}$$

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 γ



$$dV = yA$$

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

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

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

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

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

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 κ_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