Capítulo 5 · Gases ideales

M. W. Zemansky · R. H. Dittman — Calor y termodinámica (2.ª ed.) · edición web, versión PDF

15 de septiembre de 2026

Contenido

5.1. ECUACION DE ESTADO DE UN GAS 1

5.2. ENERGIA INTERNA DE UN GAS 4

5.3. GAS IDEAL 8

5.4. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE CAPACIDADES CALORIFICAS 10

5.5. PROCESO ADIABATICO CUASI-ESTATICO 11

PROBLEMAS 14

5.1. ECUACION DE ESTADO DE UN GAS

En el Capítulo 1 se hizo notar que un gas es la sustancia termométrica más adecuada a causa de que la razón de la presión P de un gas a una temperatura cualquiera, a la presión P_{PT} del mismo gas en el punto triple tiende a un valor independiente de la naturaleza del gas al aproximarse a cero ambas P y P_{PT} El valor límite de esta razón, multiplicado por 273.16 K, se definió como la temperatura θ de gas ideal del sistema a cuya temperatura el gas ejerce la presión P. La razón de este comportamiento regular puede encontrarse al investigar de qué forma depende de la densidad el producto PV de un gas o, si la masa es constante, de la inversa del volumen.

Supongamos que se miden, para un amplio intervalo de valores de la presión, la presión P y el volumen V de n moles de gas mantenidos a una temperatura cualquiera constante, y que se representa el producto Pv en función de $1/v$, siendo $v = V/n$. Actualmente tales medidas se realizan en los laboratorios de muchas instituciones de normalización y universidades. La relación entre Pv y $1/v$ puede expresarse mediante una serie de potencias (o desarrollo del virial) de la forma

$$Pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots\right),$$

en la que A, B, C, etc., se denominan coeficientes del virial (siendo A el primer coeficiente del virial, B el segundo, etc.) y dependen de la temperatura y de la naturaleza del gas. En el intervalo de presiones comprendido entre 0 y unas 40 atmósferas, la relación entre Pv y $1/v$ es prácticamente lineal, de modo que sólo los dos primeros términos del desarrollo son significativos. En general, cuanto mayor es el intervalo de presiones, mayor es el número de términos en el desarrollo del virial.

Los coeficientes del virial desempeñan un papel importante no sólo en termodinámica práctica, sino también en física teórica, donde se les relaciona con las propiedades moleculares. Salvo a temperaturas muy bajas,

los coeficientes del virial tienen valores muy pequeños, como se indica en la Tabla 5.1, en la que figuran los coeficientes para el nitrógeno en el intervalo

Tabla 5.1. Coeficientes del virial para el nitrógeno

T, K	B, $\frac{10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{\mathrm{kmol}}$	C, $\frac{10^{-4}\ \mathrm{m}^6}{\mathrm{kmol}^2}$	D, $\frac{10^{-5}\ \mathrm{m}^9}{\mathrm{kmol}^3}$	E, $\frac{10^{-6}\ \mathrm{m}^{12}}{\mathrm{kmol}^4}$	F, $\frac{10^{-7}\ \mathrm{m}^{15}}{\mathrm{kmol}^5}$
80	-250.80	210	-2000		
90	-200.50	135	-1000		
100	-162.10	85	-600		
110	-131.80	65	-200		
120	-114.62	48	-27		
150	-71.16	22	13	-12.3	4.1
200	-34.33	12	14	-11.8	3.6
273	-9.50	8.2	16	-7.5	-1.6

de temperaturas de 80 a 273 K y para presiones entre 0 y 200 atmósferas. Estos datos, obtenidos por Friedman, White y Johnston del Ohio State Cryogenic Laboratory, figuran en el American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1972); para simplificar, en lo sucesivo lo designaremos por AIP Handbook.

En la Figura 5.1 se pone de manifiesto la notable propiedad de los gases que los hace tan valiosos en termometría, representando el producto Pv en función de P para cuatro gases diferentes, todos ellos a la temperatura de ebullición del agua en el gráfico superior, en el punto triple del agua en el gráfico central y a la temperatura del CO_2 sólido en el inferior. En cada caso se observa que, al aproximarse a cero la presión, el producto Pv tiende al mismo valor para todos los gases que están a igual temperatura. Cuando la presión de una masa constante de gas tiende a cero, el volumen tiende a infinito y, de acuerdo con el desarrollo del virial [Ec. (5.1)], el producto Pv tiende a ser el primer coeficiente del virial A. Así,

$$\lim_{P\to 0}(Pv) = A = \left\{ \begin{array}{c} \text{función sólo de la temperatura ,} \\ \text{independiente del gas.} \end{array} \right\}$$

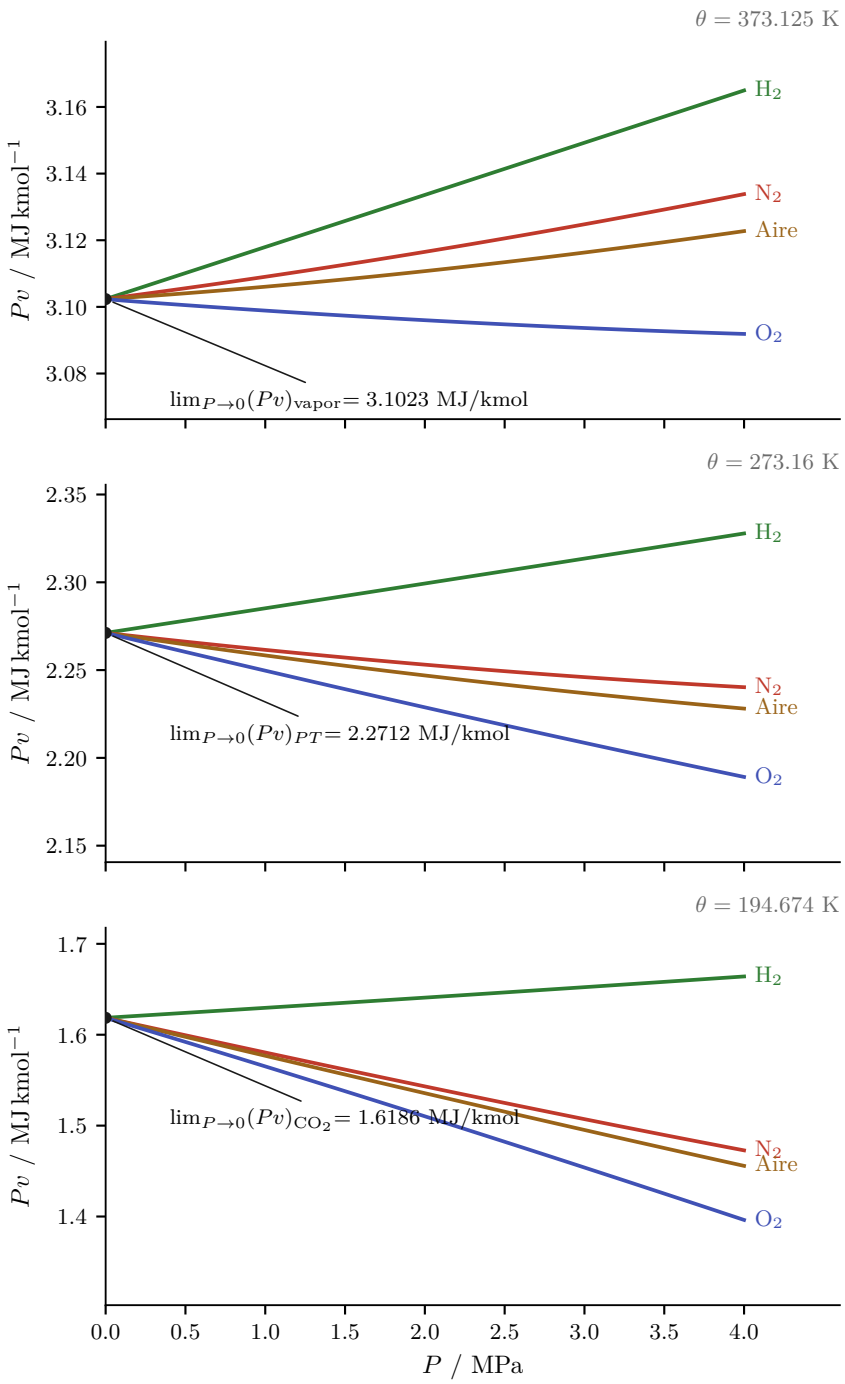

Figura 5.1. Constituye una propiedad fundamental de los gases el hecho de que $\lim_{P\to 0}(Pv)_\theta$ sea independiente de la naturaleza del gas y depende sólo de θ.

La temperatura θ de gas ideal se define como

$$\theta = 273.16\ \text{K} \lim \frac{P}{P_{PT}} \quad (\text{ const. } V \text{ y } n),$$

de modo que

$$\theta = 273.16\ \text{K} \lim \frac{PV/n}{P_{PT}V/n} = 273.16\ \text{K} \frac{\lim(Pv)}{\lim(Pv)_{PT}},$$

y

$$\lim(Pv) = \left[\frac{\lim(Pv)_{PT}}{273.16\ \text{K}}\right]\theta.$$

El término entre corchetes se denomina constante (molar) universal de los gases y se designa por R. Así,

$$R = \frac{\lim(Pv)_{PT}}{273.16\ \text{K}}.$$

En 1972, Batuecas determinó para el oxígeno el valor de $\lim\ (Pv)_{0\ ^\circ\text{C}} = 22.4132$ litros · atm/mol (2.27102 kJ/mol.). Por tanto, por el método de la densidad límite la constante de los gases $R = 8.31441$ J/mol · K. En la Sección 5.8 se explicará otro método independiente para determinar la constante de los gases.

Finalmente, sustituyendo v por su valor V/n, la ecuación de estado de un gas en el límite de bajas presiones podemos escribirla de la forma

$$\lim(PV) = nR\theta.$$

Dado que $\lim\ (PV) = A = R\theta$, el desarrollo del virial puede escribirse

$$\frac{Pv}{R\theta} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots$$

La razón $Pv/R\theta$ se denomina factor de compresibilidad y se designa por Z. Se encuentra tabulado para muchos valores de la temperatura y de la presión en varios informes y notas publicados por el National Bureau of Standards. En el AIP Handbook se encuentra una colección abreviada de tablas de valores de Z para los gases más importantes.

El comportamiento general del factor de compresibilidad puede ponerse de manifiesto representando gráficamente $v(Pv/R\theta - 1)$ en función de $1/v$, puesto que

$$v\left(\frac{Pv}{R\theta} - 1\right) = B + \frac{C}{v} + \cdots.$$

En la zona de valores pequeños de $1/v$, el miembro de la izquierda será lineal respecto a $1/v$, siendo B la ordenada en el origen y C la pendiente. En la Figura 5.2 se muestran algunas curvas típicas para el nitrógeno, pudiendo observarse que las gráficas son lineales en la zona de baja densidad y que las ordenadas en el origen corresponden a valores de B de acuerdo con los dados en la Tabla 5.1.

5.2. ENERGIA INTERNA DE UN GAS

Imaginemos un recipiente de paredes rígidas, aislado térmicamente y dividido en dos compartimentos mediante un tabique. Supongamos que en uno de los

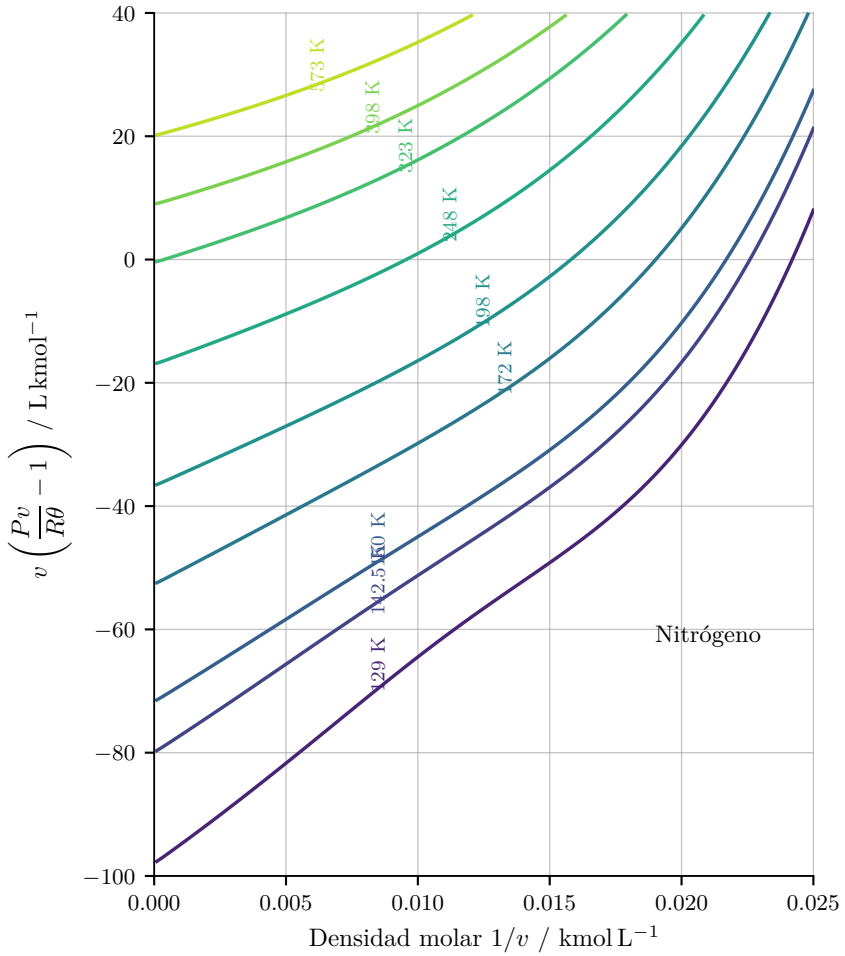

Figura 5.2. Representación gráfica de la ecuación del virial para el nitrógeno. (Según U.S. National Bureau of Standards, Circular 564.)

compartimentos hay un gas y que en el otro se ha hecho el vacío. Si quitamos el tabique, el gas experimentará lo que se conoce con el nombre de expansión libre, en la cual no se realiza trabajo ni existe transferencia de calor. Según el primer principio se deduce que durante una expansión libre la energía interna. permanece invariable, puesto que tanto Q como W son nulos. La cuestión de si la temperatura de un gas cambia o no durante una expansión libre, y de cuál es la magnitud de dicho cambio, si lo hay, ha ocupado la atención de los fisicos durante más de cien años. A partir de Joule, en 1843, se han hecho muchos intentos para medir ya sea la magnitud $(\partial\theta/\partial V)_U$, que puede denominarse coeficiente de Joule, como magnitudes relacionadas con ella que, de un modo u otro, son medidas del efecto de una expansión libre -o, como se denomina a menudo, efecto Joule.

En general, la energía de un gas es función de dos cualesquiera de las coordenadas P, V y θ. Considerando U como función de θ y V, tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

Si en una expansión libre ($dU = 0$) no hay variación de temperatura ($d\theta = 0$), entonces se deduce que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0;$$

o, en otras palabras, U no depende de V. Considerando U como función de θ y P, tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP.$$

Si en una expansión libre ($dU = 0$) no hay variación de temperatura ($d\theta = 0$), entonces se deduce que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0;$$

o, en otras palabras, U no depende de P. Es evidente entonces que, si en una expansión libre no hay cambio de temperatura, U es independiente de V y de P y , en consecuencia, U es función sólo de θ.

Para estudiar la expansión libre de un gas, Joule conectó, mediante un corto tubo provisto de una válvula, dos recipientes sumergidos en un baño de agua. Uno de los recipientes contenía aire a alta presión y en el otro se había realizado el vacío. Se midió la temperatura del agua antes y después de la expansión, con el fin de deducir la variación de temperatura del gas a partir de la del agua. Como la capacidad calorífica de los recipientes y del agua era unas mil veces mayor que la del aire, Joule no pudo detectar cambio alguno en la temperatura del agua, aunque ahora sabemos que el aire debió experimentar una disminución de temperatura de varios grados.

Una medida directa de la variación de temperatura asociada a una expansión libre es tan dificil que parece necesario abandonar la idea de una medida precisa del coeficiente de Joule. Los métodos modernos para acometer el problema de la energía interna de un gas suponen la medida de la magnitud $(\partial u/\partial P)_\theta$ cuando el gas experimenta una expansión isotérmica en la cual hay transferencia de calor y se realiza trabajo. La serie de medidas de este tipo más amplia fue llevada a cabo por Rossini y Frandsen, en 1932, en el National Bureau of Standards. En la Figura 5.3 se muestra el aparato. Una bomba B contiene n moles de gas a la presión P, y comunica con la atmósfera a través de un largo serpentín arrollado a su alrededor. El conjunto se halla

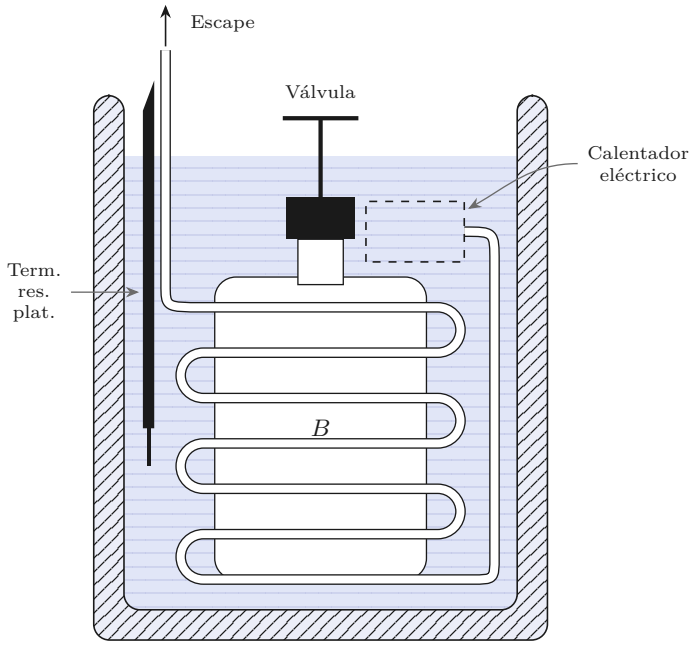

Figura 5.3. Aparato de Rossini y Frandsen para la medida de $(\partial u/\partial P)_\theta$ en un gas.

sumergido en un baño de agua cuya temperatura puede mantenerse constante e igual, exactamente, a la del entorno.

La experiencia se realiza como sigue: Cuando se abre ligeramente la válvula, el gas fluye lentamente a través del largo serpentín y sale al aire. Al mismo tiempo, mediante una bobina de calentamiento eléctrico sumergida en el agua, se mantienen constantes la temperatura del gas, de la bomba, de los serpentines y del

agua. Por tanto, el calor Q absorbido por el gas durante la expansión es la energía eléctrica suministrada al agua. Evidentemente, el trabajo realizado por el gas es

$$W = -P_0 \left(nv_0 - V_B\right),$$

siendo P_0 la presión atmosférica, v_0 el volumen molar a la temperatura y presión atmosféricas, V_B el volumen de la bomba y nv_0 mayor que V_B.

Si $u(P, \theta)$ es la energía molar a la presión P y temperatura θ y si $u\left(P_0, \theta\right)$ es la energía molar a la presión atmosférica y a la misma temperatura, entonces, según el primer principio,

$$u\left(P_0, \theta\right) - u(P, \theta) = \frac{Q + W}{n},$$

siempre que se hayan hecho las correcciones para tener en consideración los cambios de energía debidos a la contracción de las paredes de la bomba. De esta forma se midió la variación de energía interna molar, para varios valores de la presión inicial, y se representó en función de la presión, como se indica en la Figura 5.4. Ya que $u\left(P_0, \theta\right)$ es constante, se deduce que la pendiente de la recta resultante, para cualquier valor de P, es igual a $(\partial u/\partial P)_\theta$. Dentro

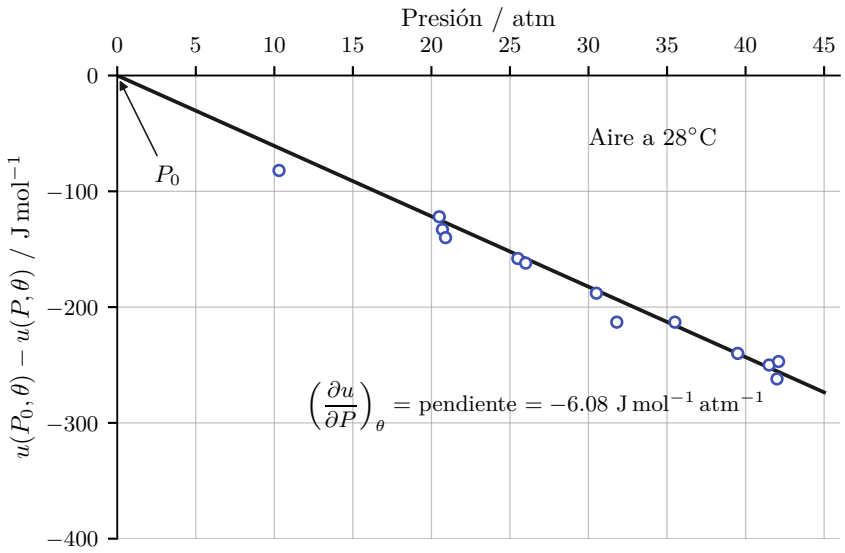

Figura 5.4. Variación de la energía interna de un gas con la presión. Una atmósfera es igual a 101.3 kPa.

del intervalo de presiones comprendido entre 1 y 40 atmósferas, se ve que $(\partial u/\partial P)_\theta$ es independiente de la presión, dependiendo sólo de la temperatura. Así,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta),$$

y

$$u = f(\theta)P + F(\theta),$$

siendo $F(\theta)$ otra función de la temperatura únicamente. Las experiencias de Rossini y Frandsen con aire, oxígeno y mezclas de oxígeno y dióxido de carbono llevaron a la conclusión de que la energía interna de un gas es función a la vez de la temperatura y la presión. No hallaron intervalos de presión o de temperatura en los cuales la magnitud $(\partial u/\partial P)_\theta$ fuese igual a cero.

Sus experiencias tienen, en parte, el mismo inconveniente que tenía el método original de Joule, ya que la capacidad calorífica del gas es muy inferior a la del calorímetro y del baño de agua. Para mantener la

temperatura del gas constante, dentro de límites razonables, debe mantenerse constante la temperatura del agua con error menor de una milésima de grado. En las mediciones de Rossini y Frandsen, la precisión total se estimó en un 2,5 por 100.

5.3. GAS IDEAL

Hemos visto que para un gas real, sólo en el límite cuando la presión tiende a cero, la ecuación de estado toma la forma sencilla $PV = nR\theta$. Además, la energía interna de un gas real es función tanto de la presión como de la temperatura. Ahora conviene definir como gas ideal aquel cuyas propiedades, aunque no correspondan a las de ningún gas existente, son aproximadamente las de un gas real a bajas presiones. Por definición, un gas ideal satisface las ecuaciones

$$\begin{aligned} PV &= nR\theta \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(gas ideal)}.$$

La condición $(\partial U/\partial P)_\theta = 0$ puede escribirse de otras formas. Así,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta,$$

y dado que $(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V$ y, por consiguiente, no es nula, mientras $(\partial U/\partial P)_\theta$ si lo es, se deduce que para un gas ideal

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \quad \text{(gas ideal)}.$$

Finalmente, como $(\partial U/\partial P)_\theta$ y $(\partial U/\partial V)_\theta$ son las dos nulas,

$$U = f(\theta) \text{ solamente} \qquad \text{(gas ideal)}.$$

El que un gas real pueda ser considerado como ideal depende del error admisible en un cálculo determinado. A presiones inferiores a dos veces la presión atmosférica normal un gas real puede considerarse como un gas ideal sin introducir un error superior a algunas unidades por ciento. Incluso en el caso de un vapor saturado en equilibrio con su líquido, si la presión de vapor es baja, puede utilizarse con poco error la ecuación de estado del gas ideal.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático, en un sistema hidrostático, el primer principio es

$$\mathrm{d}Q = dU + PdV,$$

y la capacidad calorífica a volumen constante viene dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

En el caso especial de un gas ideal, U es función de θ sólo; por tanto, la derivada parcial respecto a θ coincide con la derivada total. En consecuencia,

$$C_V = \frac{dU}{d\theta},$$

y

$$\mathrm{d}Q = C_V d\theta + P dV.$$

Ahora bien, todos los estados de equilibrio están representados por la ecuación del gas ideal

$$PV = nR\theta,$$

y, para un proceso infinitesimal cuasi-estático,

$$PdV + VdP = nRd\theta.$$

Sustituyendo la expresión anterior en la Ecuación (5-8) obtenemos

$$\mathrm{d}Q = (C_V + nR)\, d\theta - V dP,$$

y dividiendo por $d\theta$

$$\frac{dQ}{d\theta} = C_V + nR - V\frac{dP}{d\theta}.$$

A presión constante, el miembro de la izquierda es C_P; de donde

$$C_P = C_V + nR \quad \text{(gas ideal)}.$$

Por consiguiente, llegamos al resultado de que la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal es siempre mayor que a volumen constante, siendo la diferencia una constante igual a nR.

Dado que U es función de θ sólo, se deduce que

$$C_V = \frac{dU}{d\theta} = \text{ una función de } \theta \text{ sólo},$$

y

$$C_P = C_V + nR = \text{ una función de } \theta \text{ sólo}.$$

Puede obtenerse otra ecuación útil. Dado que

$$\mathrm{d}Q = (C_V + nR)\, d\theta - V dP,$$

resulta

$$đQ = C_P d\theta - V dP.$$

5.4. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE CAPACIDADES CALORIFICAS

Las capacidades caloríficas de los gases se miden por el método eléctrico. Para medir C_V, el gas se halla contenido en un recipiente de acero de paredes delgadas rodeado por un arrollamiento de calefacción eléctrica. Manteniendo una corriente eléctrica en el arrollamiento, se suministra al gas una cantidad equivalente de calor, y midiendo el aumento de temperatura del gas se obtiene su calor específico a volumen constante. Para medir C_P se utiliza el mismo método, salvo que en lugar de mantener el gas a volumen constante se le permita circular a presión constante a través de un calorímetro, en el que recibe eléctricamente una cantidad equivalente conocida de calor por unidad de tiempo. A partir de las temperaturas inicial (entrada) y final (salida), de la velocidad de suministro de calor y del caudal de gas se calcula C_p. Los resultados de estas medidas, realizadas con gases a bajas presiones (aproximadamente gases ídeales), pueden expresarse en forma sencilla en funcíon de las capacidades caloríficas molares.

1. En todos los gases:
   (a) c_V es función de θ sólo.
   (b) c_P es función de θ sólo y $> c_V$.
   (c) $c_P - c_V = \text{const.} = R$.
   (d) $\gamma = c_P/c_V =$ función de θ sólo y > 1.
2. En gases monoatómicos, tales como He, Ne y A, y la mayor parte de vapores metálicos, tales como vapores de Na, Cd y Hg :
   (a) c_V es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{3}{2}R$.
   (b) c_p es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{5}{2}R$.
   (c) γ es constante en un amplio intervalo de temperaturas y es, muy aproximadamente, igual a $\frac{5}{3}$.
3. En gases diatómicos denominados permanentes, a saber: aire, $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{O}_2$, N_2, NO y CO:
   (a) c_V es constante a las temperaturas ordinarias; aproximadamente es igual a $\frac{5}{2}R$, y aumenta al elevar la temperatura.
   (b) c_p es constante a las temperaturas ordinarias, siendo aproximadamente igual a $\frac{7}{2}R$, y aumenta al elevar la temperatura.
   (c) γ es constante a las temperaturas ordinarias, siendo aproximadamente igual a $\frac{7}{5}$, y disminuye al elevar la temperatura.
4. Gases poliatómicos y gases que son químicamente activos, tales como CO_2, $\text{NH}_3, \text{CH}_4, \text{Cl}_2$ y Br_2: c_P, c_V y c_P/c_V varían con la temperatura, siendo diferente la variación para cada gas.

Estos resultados experimentales indican que la constante universal de los gases $R(8.31\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K})$ es una unidad natural para expresar la capacidad

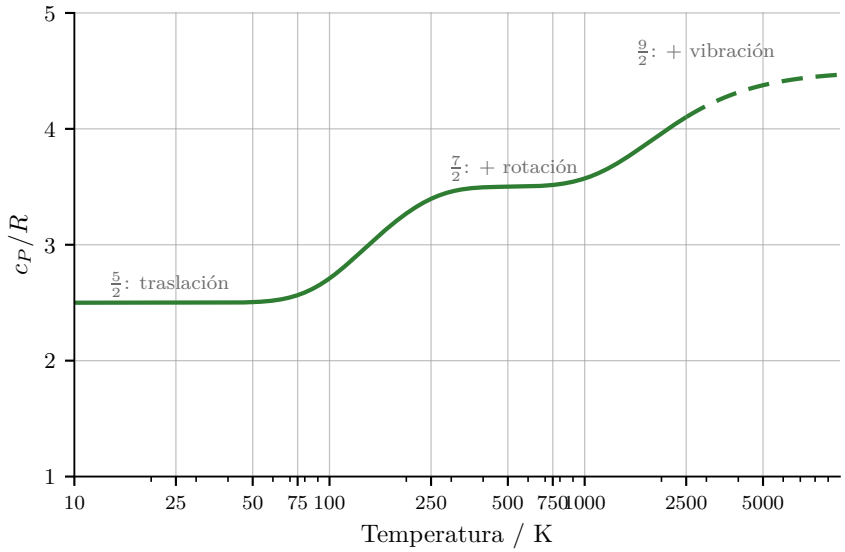

Figura 5.5. Valores experimentales de c_P/R en función de la temperatura para el hidrógeno, representados sobre escala logarítmica.

calorífica molar de un gas. Es una consecuencia muy interesante de la teoría que sea así también para los sólidos. En lo que sigue no especificaremos las capacidades caloríficas propiamente dichas, sino las razones c_V/R y c_P/R.

El comportamiento del hidrógeno es muy excepcional, como se manifiesta en la Figura 5.5. A temperaturas muy bajas, c_P/R desciende a un valor de $\frac{5}{2}$, característico de los gases monoatómicos. Para todos los demás gases diatómicos, c_P/R puede siempre escribirse

$$\frac{c_P}{R} = \frac{7}{2} + f(\theta),$$

siendo $f(\theta)$, a menudo, una o más funciones del tipo

$$\left(\frac{b}{\theta}\right)^2 \frac{e^{b/\theta}}{\left(e^{b/\theta}-1\right)^2}.$$

Las ecuaciones exactas del tipo anterior resultan dificiles de manejar y no son las adecuadas para los cálculos prácticos de laboratorio; en consecuencia, se utilizan ecuaciones empíricas aproximadas. En la Tabla 5.2 se dan ecuaciones empíricas de c_P/R de algunos de los gases más importantes, recopiladas por H. M. Spencer, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 1500 K.

5.5. PROCESO ADIABATICO CUASI-ESTATICO

Cuando un gas ideal experimenta un proceso adiabático cuasi-estático, la presión, el volumen y la temperatura varían de un modo que puede

Tabla 5.2. c_p/R para algunos gases importantes $c_p/R = a + b\theta + c\theta^2$ (de 300 a 1500 K)

Gas	a	$b, (\mathbf{kK})^{-1}$	$c, (\mathrm{kK})^{-2}$
H_2	3.495	-0.101	0.243
O_2	3.068	1.638	-0.512
Cl_2	3.813	1.220	-0.486
Br_2	4.240	0.490	-0.179
N_2	3.247	0.712	-0.041
CO	3.192	0.924	-0.141

Gas	a	$b, (\mathbf{kK})^{-1}$	$c, (\mathrm{kK})^{-2}$
HCl	3.389	0.218	0.186
HBr	3.311	0.481	0.079
CO_2	3.206	5.082	-1.714
H_2O	3.634	1.195	0.135
NH_3	3.116	3.970	-0.366
H_2 S	3.214	2.871	-0.608
CH_4	1.702	9.083	-2.164

describirse mediante una relación entre P y V, θ y V o P y θ. Para deducir la relación entre P y V partimos de las Ecuaciones (5-8) y (5-10) de la Sección 5.4. Así,

$$\mathrm{d}Q = C_V d\theta + P dV,$$

y

$$\mathrm{d}Q = C_P d\theta - V dP.$$

Ya que en un proceso adiabático, $\mathrm{d}Q = 0$,

$$V dP = C_P d\theta$$

y

$$P dV = -C_V d\theta.$$

Dividiendo la primera por la segunda obtenemos

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V}\frac{dV}{V},$$

y designando por el símbolo y la razón de las capacidades caloríficas, se obtiene

$$\frac{dP}{P} = -\gamma\frac{dV}{V}.$$

Esta ecuación no puede integrarse mientras no tengamos datos del comportamiento de γ. Hemos visto que para gases monoatómicos γ es constante, mientras que para los gases diatómicos y poliatómicos puede variar con la temperatura. Sin embargo, es necesario un gran cambio de temperatura para provocar una variación apreciable en γ. Por ejemplo, en el caso del monóxido de carbono, una elevación de la temperatura de 0 a 2000 °C produce una disminución de γ de 1.4 a 1.3. La mayoría de procesos adiabáticos que trataremos no implican variaciones tan grandes de temperatura. Por tanto, en un proceso adiabático que suponga solamente un cambio moderado de temperatura podemos despreciar el pequeño cambio de γ que lo acompaña. Considerando, pues, γ como constante e integrando, se obtiene

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

o sea,

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

Esta ecuación se cumple para todos los estados de equilibrio por los cuales pasa un gas ideal durante un proceso adiabático cuasi-estático. Es importante darse cuenta de que una expansión libre es un proceso

adiabático, pero no cuasi-estático. Por tanto, carece completamente de sentido tratar de aplicar la Ecuación (5-11) a los estados por los que pasa un gas ideal durante una expansión libre.

Asignando distintos valores a la constante de la Ecuación (5-11) se puede representar sobre un diagrama PV una familia de curvas correspondientes a procesos adiabáticos cuasi-estáticos. La pendiente de cualquier curva adiabática es

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s &= -\gamma \text{ const. } V^{-\gamma-1} \\ &= -\gamma\frac{P}{V},\end{aligned}$$

en donde el subíndice S se utiliza para indicar que el proceso es adiabático. Asignando distintos valores a θ en la ecuación $PV = nR\theta$ se obtiene una familia de hipérbolas equiláteras que representan procesos isotérmicos cuasiestáticos. Dado que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta = -\frac{P}{V},$$

se deduce que una curva adiabática tiene una mayor pendiente negativa que la curva isoterma que pasa por el mismo punto.

Las curvas isotermas y adiabáticas de un gas ideal pueden representarse sobre una superficie $PV\theta$. Si P, V y θ se indican sobre ejes rectangulares, la superficie resultante es la que muestra la Figura 5.6, en donde puede verse que las curvas adiabáticas cortan a las isotermas.

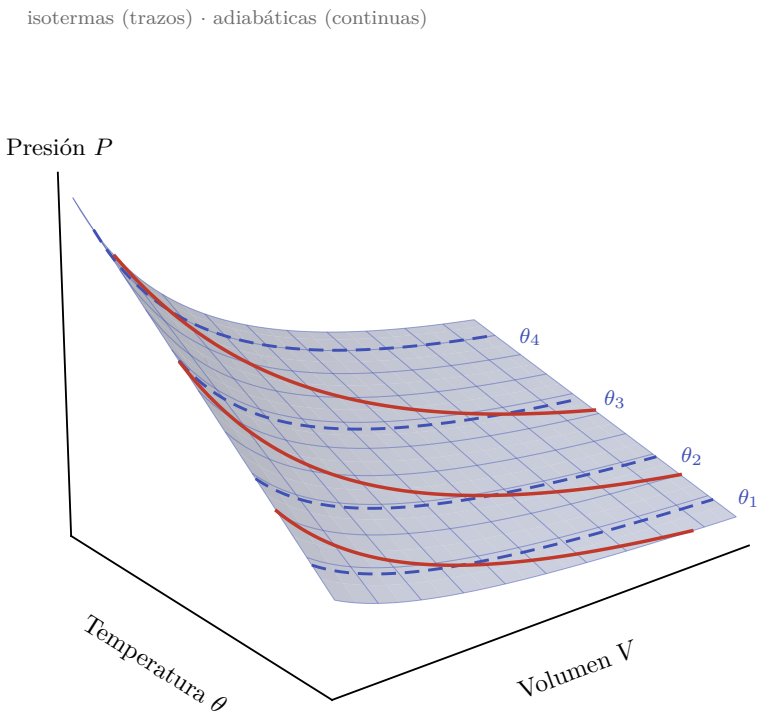

Figura 5.6. Superficie $PV\theta$ para un gas ideal (las isotermas se representan mediante curvas de trazos y las adiabáticas mediante curvas continuas).

PROBLEMAS

5.1. Una corriente de aire es impulsada con velocidad w hacia un obstáculo fijo. Supóngase que la masa m de aire es interceptada adiabáticamente por el obstáculo.

(a) Demostrar que la elevación de la temperatura de esta masa de aire viene dada por

$$\Delta T = \frac{w^2}{5R/\mathcal{M}},$$

siendo $\mathcal{M}$ el peso molecular del aire.

(b) Calcular ΔT cuando $w = 600$ mi/hr.

(c) Aplicar la ecuación de (a) a un meteorito que se mueve en una atmósfera fija a una velocidad de 20 mi/seg. ¿Qué ocurriría?

5.2. Un depósito cilíndrico vertical, de longitud mayor que 0.76 m, tiene su extremo superior cerrado por un pistón sin rozamiento, perfectamente ajustado y de peso despreciable. Dentro del depósito la presión absoluta del aire es de 1 atm. (1 atm $= 1.013 \times 10^5$ Pa.) Se hace descender al pistón vertiendo lentamente mercurio sobre él, de modo que la temperatura del aire se mantenga constante. ¿Cuál es la longitud de la columna de aire cuando el mercurio comienza a derramarse por la pared superior del cilindro?

5.3. Se vierte mercurio por la rama abierta de un tubo de vidrio en forma de J cuya rama corta está cerrada, atrapando algo de aire en dicha rama. Suponiendo que el aire se comporta como un gas ideal, ¿cuánto mercurio puede introducirse sin que rebose? Las longitudes de las ramas larga y corta son 1 y 0.5 m, respectivamente, y pueden despreciarse los efectos debidos a la curvatura del fondo. Suponer que la presión atmosférica es 75 cm de Hg.

5.4. Una probeta cilíndrica de vidrio de 15 cm de altura y 35 cm^2 de sección contiene agua hasta la señal de 10 cm. Se coloca una cartulina sobre la boca y se sujeta a la vez que se invierte la probeta. ¿Qué masa de agua ha de dejarse salir de la probeta para que el resto pueda permanecer en ella? Despreciar el peso de la cartulina. (Precaución: Hacer la prueba en un fregadero.)

5.5. Dos ampollas que contienen aire, una de las cuales tiene un volumen triple que la otra, están unidas por un capilar de volumen despreciable y se hallan inicialmente a la misma temperatura. ¿Hasta qué valor debe aumentarse la temperatura del aire contenido en la ampolla mayor para que la presión se duplique? Despreciar la conducción de calor a través del aire del capilar.

5.6. (a) Demostrar que el coeficiente de dilatación β de un gas y el factor de compresibilidad están ligados por la relación:

$$\beta = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \theta}\right)_P.$$

(b) Demostrar que la compresibilidad isotérmica κ de un gas ideal viene dada por la relación:

$$\kappa = \frac{1}{P} - \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_\theta.$$

5.7. Desarrollar las ecuaciones que siguen en la forma

$$Pv = R\theta\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots\right),$$

y determinar en cada caso el segundo coeficiente del virial:

(a)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta \quad \text{(van der Waals)}.$$

(b)
$$P = \frac{R\theta\,(1 - c/v\theta^3)}{v^2}\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_0(1 - a/v)}{v^2} \text{ (Beattie-Bridgman).}$$

(c)
$$Pv = R\theta + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots \quad \text{(otro tipo de desarrollo del virial).}$$

(d)
$$P = \frac{R\theta}{v - b}e^{-a/R\theta v} \quad \text{(Dieterici) .}$$

5.8. Un gas ideal está contenido en un cilindro provisto de un pistón, hermético y sin rozamiento, de área A. Cuando la presión es la atmosférica P_0, la cara del pistón se halla a una distancia l del extremo cerrado. Desplazando el pistón una distancia x se comprime el gas. Calcular la constante del resorte, o fuerza constante, $\mathcal{F}/x$, (a) en condiciones isotérmicas, (b) en condiciones adiabáticas. (c) ¿En qué aspecto es superior una almohadilla de gas a un resorte de acero? (d) Utilizando la Ecuación (4-14), demostrar que para un gas ideal, $C_p - C_V = nR$.

5.9. La temperatura de un gas ideal en un capilar de sección transversal constante varía linealmente de un extremo ($x = 0$) al otro ($x = L$), de acuerdo con la ecuación

$$\theta = \theta_0 + \frac{\theta_L - \theta_0}{L}x.$$

Si el volumen del capilar es V y la presión P es uniforme en todo él, demostrar que el número n de moles de gas viene dado por

$$PV = nR\frac{\theta_L - \theta_0}{\ln\left(\theta_L/\theta_0\right)}.$$

Demostrar que si $\theta_L = \theta_0 = \theta$, la ecuación anterior se reduce a $PV = nR\theta$.

5.10. Demostrar que el trabajo realizado por un gas ideal de capacidades caloríficas constantes durante una expansión adiabática cuasi-estática es igual a

(a)
$$W = C_V\left(\theta_i - \theta_f\right).$$

(b)
$$W = \frac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1}.$$

(c)
$$W = \frac{P_fV_f}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right].$$

5.11. (a) Probar que el calor transferido durante un proceso infinitesimal cuasi-estático de un gas ideal puede escribirse
$$đQ = \frac{C_V}{nR}VdP + \frac{C_P}{nR}PdV$$
Aplicando esta ecuación a un proceso adiabático, demostrar que $PV^\gamma = \text{const.}$

(b) Un gas ideal, ocupando un volumen de 1.5 litros y a una presión de 10 atm, experimenta una expansión adiabática cuasi-estática hasta una presión de 1.25 atm. Suponiendo que γ tiene un valor constante de 1.4, ¿cuál es el volumen final? ¿Cuánto trabajo ha realizado?

5.12. (a) Deducir la siguiente fórmula para un proceso adiabático cuasi-estático de un gas ideal, suponiendo γ constante:
$$\theta V^{\gamma-1} = \text{ const .}$$

(b) Aproximadamente 100 ms después de la explosión de una bomba de fisión de uranio la «bola

de fuego» está formada por una esfera de gas de unos 15 m de radio y a la temperatura de 300000 K. Haciendo hipótesis simplificadoras, estimar para qué radio sería su temperatura de 3000 K.

5.13. (a) Deducir la siguiente fórmula para un proceso adíabático cuasi-estático de un gas ideal, suponiendo γ constante:

$$\frac{\theta}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{ const.}$$

(b) Se realiza una compresión adiabática y cuasi-estática de helio $\left(\gamma = \frac{5}{3}\right)$ a 300 K y 1 atm hasta una presión de 5 atm. ¿Cuál será la temperatura final, suponiendo que el helio se comporta como gas ideal?

5.14. Un cilindro horizontal aislado contiene un pistón no conductor, sin rozamiento. A cada lado del pistón hay 54 litros de un gas ideal monoatómico, a 1 atm y 273 K. Se suministra calor lentamente al gas de la izquierda hasta que el pistón ha comprimido al gas de la derecha a 7.59 atm.

(a) ¿Cuánto trabajo se ha realizado sobre el gas de la derecha?
(b) ¿Cuál es la temperatura final del gas de la derecha?
(c) ¿Cuál es la temperatura final del gas de la izquierda?
(d) ¿Cuánto calor se ha suministrado al gas de la izquierda?

5.15. Una cámara vacía de paredes no conductoras está comunicada mediante una válvula con un gasómetro, donde la presión es P_0 y la temperatura θ_0. Se abre ligeramente la válvula y penetra helio en la cámara hasta que la presión en su interior es P_0. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal de capacidades caloríficas constantes, demostrar que la temperatura final del helio en la cámara es $\gamma\theta_0$.

5.16. Una cámara aislada de paredes gruesas contiene n_i moles de helio a una presión elevada P_i. Se comunica una válvula con un gran gasómetro casi vacío en el que la presión se mantiene constante en el valor P_0, muy aproximadamente igual a la presión atmosférica. Se abre ligeramente la válvula y el helio penetra lenta y adiabáticamente dentro del gasómetro, hasta que se igualan las presiones a ambos lados de la válvula. Suponiendo que el helio se comporta como un gas ideal de capacidades caloríficas constantes, demostrar que:

(a) La temperatura final del gas en la cámara es

$$\theta_f = \theta_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

(b) El número de moles de gas que quedan en la cámara es

$$n_f = n_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1/\gamma}.$$

(c) La temperatura final del gas en el gasómetro es

$$\theta' = \frac{\theta_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - \left(P_f/P_i\right)^{1/\gamma}}.$$

(Sugerencia: Véase Prob. 4.11.)

5.17. (a) Si y es la altura por encima del nivel del mar, demostrar que la disminución de presión atmosférica debida a un aumento de altura dy viene dada por

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mathcal{M}g}{R\theta} dy.$$

siendo $\mathcal{M}$ el peso molecular del aire, g la aceleración de la gravedad y θ la temperatura

absoluta a la altura y.

(b) Si la disminución de presión en (a) se debe a una expansión adiabática, demostrar que

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{d\theta}{\theta}.$$

(c) A partir de (a) y (b), utilizando algunos datos numéricos de la Sección 5.7, calcular $d\theta/dy$ en grados por kilómetro.

5.18. Una bola de acero de 10 g de masa está colocada en un tubo de 1 cm^2 de sección. El tubo se halla unido a un depósito de aire de 5 litros de capacidad, siendo la presión del aire 76 cm de hercio.

(a) ¿Cuál será el período de vibración de la bola?

(b) Si la bola se mantiene inicialmente en una posición en la cual la presión del gas es exactamente la atmosférica y a continuación se la deja caer, ¿cuánto descenderá antes de iniciar de nuevo la subida?

5.19. Una bola de acero de 8 g de masa está colocada en un tubo de 1.2 cm^2 de sección. El tubo se halla unido a un depósito de aire de 6 litros de capacidad, siendo la presión del aire 76 cm de hercio.

(a) ¿Cuál será el período de vibración de la bola?

(b) Si la bola se mantiene inicialmente en una posición en la cual la presión del gas es exactamente la atmosférica y a continuación se la deja caer, ¿cuánto descenderá antes de iniciar de nuevo la subida?

5.20. Un recipiente de 5270 cm^3 de volumen contiene dióxido de carbono. Una bola de 16.65 g de masa, colocada en un tubo de 2.01 cm^2 de sección, vibra con un período de 0.834 s. ¿Cuál es el valor de γ si la lectura en el barómetro es de 72.3 cm?

5.21. Se vierte mercurio en un tubo en U de ramas abiertas hasta que la longitud total del mercurio sea h.

(a) Si se hace descender el nivel del mercurio en una rama del tubo y después se le deja oscilar con una pequeña amplitud, demostrar que, despreciando el rozamiento, el período τ_1 viene dado por

$$\tau_1 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g}}.$$

(b) Se cierra ahora una rama del tubo en U de forma que la longitud de la columna de aire atrapado sea L, y se hace oscilar de nuevo el mercurio. Suponiendo despreciable el rozamiento, que el aire es un gas ideal y que las variaciones de volumen son adiabáticas, demostrar que el período τ_1 es ahora

$$\tau_2 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g + \gamma h_0 g/L}},$$

siendo h_0 la altura de la columna barométrica.

(c) Demostrar

$$\gamma = \frac{2L}{h_0}\left(\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - 1\right).$$

5.22. Probar que la expresión que da la velocidad de un onda longitudinal en un gas ideal puede transformarse en

$$w = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s}.$$

5.23. ¿Cuál es la velocidad de una onda longitudinal en argón a 20 °C?

5.24. Una onda estacionaria de frecuencia igual a 1100 Hz en una columna de metano a 20 °C provoca nodos separados entre si 20 cm. ¿Cual es el valor de γ?

5.25. La velocidad de una onda longitudinal en una mezcla de helio y neón a 300 K es de 758 m/s. ¿Cuál es la composición de la mezcla?

5.26. El peso atómico del yodo es 127. Una onda estacionaria en vapor de yodo a 400 K provoca nodos separados entre sí 6.77 cm cuando la frecuencia es de 1000 Hz. ¿Es el vapor de yodo monoatómico o diatómico?

5.27. Determinar la temperatura del gas helio en un interferómetro acústico con el que se obtuvieron los datos de la Figura 5.11.

5.28. Se dobla en forma de L un tubo de vidrio abierto, de sección constante, una rama se sumerge en un líquido de densidad ρ' y la otra, de longitud L, permanece en al aire en posición horizontal. Se hace girar el tubo alrededor del eje de la rama vertical, con velocidad angular constante ω. Demostrar que la altura y alcanzada por el líquido en la rama vertical es

$$y = \frac{P_0\left(1 - e^{-\omega^2 L^2 \mathcal{M}/2R\theta}\right)}{g\rho'},$$

siendo P_0 la presión atmosférica, $\mathcal{M}$ el peso molecular del aire y g la aceleración de la gravedad.

5.29. Un mol de un gas ideal paramagnético obedece a la ley de Curie, con una constante de Curie C'_C. Supóngase que la energía interna U es función sólo de θ, de modo que $dU = C_{V,M}d\theta$, siendo $C_{V,M}$ una constante.

(a) Demostrar que la ecuación de la familia de superficies adiabáticas es

$$\frac{C_{V,M}}{R}\ln\theta + \ln V = \frac{\mu_0 M^2}{8\pi n R C'_C} + \ln A,$$

siendo A una constante para cada superficie.

(b) Dibujar una de estas superficies sobre un diagrama $\theta V M$.

5.30. La definición de la velocidad media de una molécula de un gas ideal es

$$\langle w\rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty w dN_w.$$

Demostrar que el número de moléculas por unidad de área y por unidad de tiempo que golpean la pared del recipiente es igual a

$$\frac{N\langle w\rangle}{4V}.$$

5.31. La velocidad media cuadrática se define como $w_{\mathrm{MC}} = \sqrt{\langle w^2\rangle}$. Demostrar:

(a) $w_{\mathrm{MC}} = \sqrt{\frac{3k\theta}{m}}$.

(b) $w_{\mathrm{MC}} = \sqrt{3/\gamma}$ veces la velocidad del sonido.