

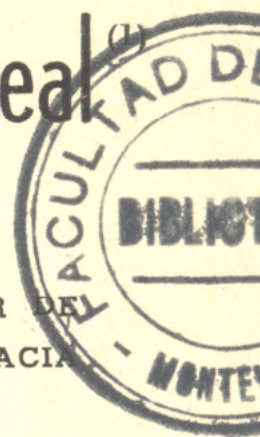
ANALES DE LA ASOCIACION
DE
QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

Director: Dr. JOSÉ ANTONIO GALLI

La expansión libre de un gas ideal

Por el Q. F. JUAN RODRIGUEZ REGULI

SUBDIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUIMICA Y PROFESOR DE
ELECTROQUIMICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



1. Introducción

La determinación de la relación γ del calor específico a presión constante sobre el calor específico a volumen constante, en los gases, constituye uno de los medios utilizables para determinar su atomicidad.

Uno de los métodos para obtener esta relación es el de Clement Desormes. En este método un gas que se encuentra a la presión $P_1 = P + p_1$ se deja expandir, sin que intercambie calor, hasta que tome la presión exterior P ; esto se consigue abriendo y cerrando bruscamente una llave con lo que una parte del gas sale al exterior.

Cuando el gas recobra su temperatura inicial adquiere una presión $P_2 = P + p_2$ que es mayor que P , pero menor que P_1 , pues en el estado final hay menos cantidad de gas que en el estado inicial.

Utilizando la ecuación de Poisson o alguna equivalente, se demuestra que el valor γ buscado viene dado por la expresión:

$$\gamma = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \quad (1)$$

La ecuación de Poisson utilizada es válida sólo para transformaciones reversibles en las que el sistema no intercambie calor con el exterior. En los razonamientos que se hacen para establecer la ecuación (1) se adopta, en general, una de estas dos posiciones: a) no se alude para nada a la incongruencia que significa utilizar para una

(1) Trabajo presentado al IV Congreso Sudamericano de Química efectuado en Santiago de Chile, en marzo de 1948.

transformación claramente irreversible, una ecuación que sólo puede aplicarse a una transformación reversible; b) se reconoce la incongruencia antes señalada, pero se dice, sin demostrarlo, que esto no produce un error apreciable.

Es objeto del presente trabajo, estudiar la expansión libre de un gas ideal, proceso que interesa no sólo en el estudio del método de Clement Desormes, sino también en el estudio de los ciclos de los motores de combustión, donde también ocurre la incongruencia antes señalada.

2. Ecuaciones que corresponden a la expansión libre de un gas ideal

n moles de un gas ideal a la temperatura T y presión P ocupan un volumen V . Bruscamente se modifica la presión al valor P' ; inmediatamente el gas adquiere el volumen V' y la temperatura T' . La operación es tan rápida que el gas no tiene tiempo para intercambiar calor con el medio ambiente.

P' puede ser mayor o menor que P .

A fin de fijar las ideas, supongamos que los estados inicial y final son tales que:

$$P' < P$$

$$T' < T$$

$$V' > V$$

Por la *ley de estado* de los gases ideales, dadas cinco de estas variables se puede determinar la sexta.

Pero por la *ley de transformación* particular para este proceso, dadas cuatro variables pueden determinarse las dos restantes.

Llamando E a la energía interna de las n moles de gas ideal, se tiene:

$$dE = \left[\frac{\delta E}{\delta T} \right]_V dT + \left[\frac{\delta E}{\delta V} \right]_T dV \quad (2)$$

Pero por definición de gas ideal admitiremos que:

$$\left[\frac{\delta E}{\delta V} \right]_T = 0 \quad \text{y} \quad \left[\frac{\delta E}{\delta T} \right]_V = C_V = \text{Constante} \quad (3)$$

Luego:

$$dE = C_V dT \quad (4)$$

E integrando entre límites:

$$\Delta E = C_V \Delta T$$

Según el Primer Principio de la Termodinámica se tiene:

$$\Delta E = Q - W \quad (6)$$

En nuestro caso:

$$\Delta E = n \hat{C}_V (T' - T) \quad (7)$$

$$Q = 0 \quad (8)$$

$$W = P' (V' - V) \quad (9)$$

\hat{C}_V es la capacidad calorífica molar a volumen constante.

De donde:

$$n \hat{C}_V (T' - T) = - P' (V' - V)$$

$$P' (V' - V) = n \hat{C}_V (T - T') \quad (10)$$

Según la ley de estado de los gases ideales:

$$P V = n R T \quad (11)$$

$$P' V' = n R T' \quad (12)$$

Por diferencia se obtiene:

$$P V - P' V' = n R (T - T')$$

$$n (T - T') = \frac{P V - P' V'}{R}$$

Sustituyendo este valor de $n (T - T')$ en el segundo miembro de la ecuación (10), se tiene:

$$P' (V' - V) = (P V - P' V') \frac{\hat{C}_V}{R}$$

De donde:

$$\frac{R}{\hat{C}_V} = \frac{\hat{C}_P - \hat{C}_V}{\hat{C}_V} = \gamma - 1 = \frac{P V - P' V'}{P' (V' - V)}$$

$$\gamma = \frac{V (P - P')}{P' (V' - V)} \quad (13)$$

De la ecuación (13) se deduce:

$$P' = P \frac{V}{V + (V' - V) \gamma} \quad (14)$$

$$\frac{P'}{P} = \frac{V}{V + (V' - V) \gamma} \quad (15)$$

Sustituyendo en la ecuación (15) los valores de V y V' por los que se obtienen respectivamente de las ecuaciones (11) y (12), se tiene:

$$\frac{P'}{P} = \frac{T' \gamma - T}{T (\gamma - 1)} \quad (16)$$

De la ecuación (16) se deduce:

$$\frac{T'}{T} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P \gamma} \quad (17)$$

De las ecuaciones (11) y (12) junto con la ecuación (17) se deduce:

$$\frac{V'}{V} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P' \gamma} \quad (18)$$

De las ecuaciones (16) y (18), se deduce:

$$\frac{V'}{V} = \frac{T' (\gamma - 1)}{T' \gamma - T} \quad (19)$$

Y de las ecuaciones (15) y (18), se deduce:

$$\frac{T'}{T} = \frac{V'}{V + (V' - V) \gamma} \quad (20)$$

En resumen se tiene:

$$\gamma = \frac{V (P - P')}{P' (V' - V)} \quad (13)$$

$$\frac{P'}{P} = \frac{V}{V + (V' - V) \gamma} = \frac{T' \gamma - T}{T (\gamma - 1)} \quad (15) \text{ y } (16)$$

$$\frac{T'}{T} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P \gamma} = \frac{V'}{V + (V' - V) \gamma} \quad (17) \text{ y } (20)$$

$$\frac{V'}{V} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P' \gamma} = \frac{T' (\gamma - 1)}{T' \gamma - T} \quad (18) \text{ y } (19)$$

3. Ecuaciones que corresponden a las transformaciones adiabáticas reversibles

Veamos ahora las ecuaciones que corresponden a las transformaciones adiabáticas reversibles.

n moles de un gas ideal a la temperatura T y presión P ocupan un volumen V . Reversible y adiabáticamente se modifica la presión al valor P' ; el nuevo volumen será V'_1 y la nueva temperatura T'_1 .

Las relaciones que hay entre P , V , T , P' , V'_1 y T'_1 son las siguientes:

$$\frac{P}{P'} = \left[\frac{V'_1}{V} \right]^\gamma = \left[\frac{T}{T'_1} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (21) \text{ y } (22)$$

$$\frac{T'_1}{T} = \left[\frac{P'}{P} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left[\frac{V}{V'_1} \right]^{\gamma-1} \quad (23) \text{ y } (24)$$

$$\frac{V'_1}{V} = \left[\frac{P}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}} = \left[\frac{T}{T'_1} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (25) \text{ y } (26)$$

4. Comparación de las ecuaciones de la expansión libre y de las adiabáticas reversibles

De las ecuaciones (18) y (25), se deduce:

$$V' = V \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P' \gamma}$$

$$V'_1 = V \left[\frac{P}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

Por lo tanto:

$$V' - V'_1 = V \left[\frac{P + P' (\gamma - 1)}{P' \gamma} - \left[\frac{P}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}} \right]$$

Para facilitar el cálculo hallemos la diferencia de volúmenes finales por unidad de volumen inicial.

$$\frac{V' - V'_1}{V} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P' \gamma} - \left[\frac{P}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

Supongamos que $P > P'$ y hagamos:

$$P - P' = h,$$

de donde:

$$P = P' + h$$

$$P' = P - h \quad (27)$$

$$\frac{V' - V'_1}{V} = \frac{P' + h + P' \gamma - P'}{P' \gamma} - \left[\frac{P' + h}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\frac{V' - V'_1}{V} = 1 + \frac{h}{P' \gamma} - \left[1 + \frac{h}{P'} \right]^{\frac{1}{\gamma}}$$

Si tomamos h de tal manera que:

$$\frac{h}{P'} < 1$$

O sea:

$$h < P' = P - h$$

$$2h < P$$

$$h < \frac{P}{2},$$

la potencia puede desarrollarse en serie convergente, en la siguiente forma:

$$\frac{V' - V'_1}{V} = 1 + \frac{h}{P' \gamma} - 1 - \frac{h}{P' \gamma} + \frac{\gamma - 1}{2\gamma^2} \cdot \left[\frac{h}{P'} \right]^2 \mp \dots \pm \dots$$

$$\frac{V' - V'_1}{V} = \frac{\gamma - 1}{2} \cdot \left[\frac{h}{P' \gamma} \right]^2 \mp \dots \pm \dots \quad (28)$$

Ya que:

$$P - P' = h < \frac{P}{2}$$

$$P - \frac{P}{2} < P'$$

$$\frac{P}{2} < P' \quad ,$$

y como además hemos supuesto $P > P'$, se tiene que P' debe estar

comprendida entre $\frac{P}{2}$ y P' :

$$\frac{P}{2} < P' < P \quad (29)$$

Veamos qué diferencia hay entre T' y T'_1 .

De las ecuaciones (17) y (23) se deduce:

$$T' = T \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P \gamma}$$

$$T'_1 = T \left[\frac{P'}{P} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Por lo tanto:

$$\frac{T' - T'_1}{T} = \frac{P + P' (\gamma - 1)}{P \gamma} - \left[\frac{P'}{P} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Sustituyendo P' por su valor de la ecuación (27), se tiene:

$$\frac{T' - T'_1}{T} = 1 - \frac{h (\gamma - 1)}{P \gamma} - \left[1 - \frac{h}{P} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Si tomamos h de tal manera que

$$\frac{h}{P} < 1$$

o sea: $h < P$,

lo que equivale a decir:

$$0 < P' < P \quad ,$$

la potencia puede desarrollarse en serie convergente en la siguiente forma:

$$\frac{T' - T'_1}{T} = 1 - \frac{h}{P} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} - \left[1 - \frac{h}{P} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} + \frac{\frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \left[\frac{\gamma - 1}{\gamma} - 1 \right]}{2} \left(\frac{h}{P} \right)^2 + \dots \right]$$

De donde:

$$\frac{T' - T'_1}{T} = 1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{h}{P} - 1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{h}{P} + \frac{\gamma - 1}{2\gamma^2} \cdot \left(\frac{h}{P} \right)^2 \mp \dots \pm \dots$$

$$\frac{T' - T'_1}{T} = \frac{\gamma - 1}{2} \cdot \left(\frac{h}{P\gamma} \right)^2 \mp \dots \pm \dots \quad (30)$$

Ejemplo. — En una experiencia de Clement Desormes se dejó expandir bruscamente el aire (supuesto gas ideal) contenido en un recipiente a la temperatura $T = 300^\circ \text{K}$ y presión $P = 10430 \text{ mms. de agua}$, contra una presión $P' = 10330 \text{ mms. de agua}$.

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

$$\frac{V' - V'_1}{V} < 10^{-5}$$

Es decir, si se toma el valor V'_1 en vez de V' , el error es menor que 0,001 % del volumen inicial.

$$\frac{T' - T'_1}{T} < 10^{-5}$$

Si se toma el valor T'_1 en vez de T' , el error es menor que 0,001 % de la temperatura inicial.

5. Aplicación de las ecuaciones de la expansión libre a la experiencia de Clement Desormes

En la experiencia de Clement Desormes podemos distinguir los tres estados siguientes:

	Presión	Temperatura
Estado inicial:	$P_1 = P + p_1$	T
Estado intermedio:	P	T'
Estado final:	$P_2 = P + p_2$	T

De acuerdo con la ecuación (17), se tiene:

$$\frac{T'}{T} = \frac{P_1 + P(\gamma - 1)}{P_1 \gamma}$$

Y de acuerdo con la ley de Gay Lussac:

$$\frac{T'}{T} = \frac{P}{P_2}$$

ya que se trata de una misma masa de un gas ideal mantenida a volumen invariable.

De acuerdo con estas dos ecuaciones se deduce:

$$\frac{P}{P_2} = \frac{P_1 + P(\gamma - 1)}{P_1 \gamma}$$

De donde, despejando γ se tiene:

$$\gamma = \frac{P_2}{P} \cdot \frac{p_1}{p_1 - p_2} \quad (31)$$

6. Bibliografía

1. R. Spitzer. — On the ratio of specific heats of gases. J. Chem. Ed., 24, 251 (1947).
2. S. Glasstone. — Thermodynamics for Chemists. 1947.
3. M. W. Zemansky — Heat and Thermodynamics. 2.^a Ed. 1943.
4. A. Eucken. — Química Física. 1944.
5. L. E. Steiner. — Introduction to Chemical Thermodynamics. 1.^a Ed. 1941.
6. G. N. Lewis & M. Randall. — Thermodynamics, etc. 1923.
7. H. Poincaré. — Thermodynamique. 2.^a Ed. 1923.
8. M. Plank. — Termodinámica (de la 6.^a Ed. alemana). 1922.
9. F. H. Macdougall. — Thermodynamics and Chemistry. 3.^a Edic. 1939.