

### 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  $\theta$  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

$$Pv = A \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) \quad (5-1)$$

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	$B,$ $\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{kmol}}$	$C,$ $\frac{10^{-4} \text{ m}^6}{\text{kmol}^2}$	$D,$ $\frac{10^{-5} \text{ m}^9}{\text{kmol}^3}$	$E,$ $\frac{10^{-6} \text{ m}^{12}}{\text{kmol}^4}$	$F,$ $\frac{10^{-7} \text{ m}^{15}}{\text{kmol}^5}$
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  $\text{CO}_2$  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,

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A = \left\{ \begin{array}{l} \text{función sólo de la temperatura,} \\ \text{independiente del gas.} \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

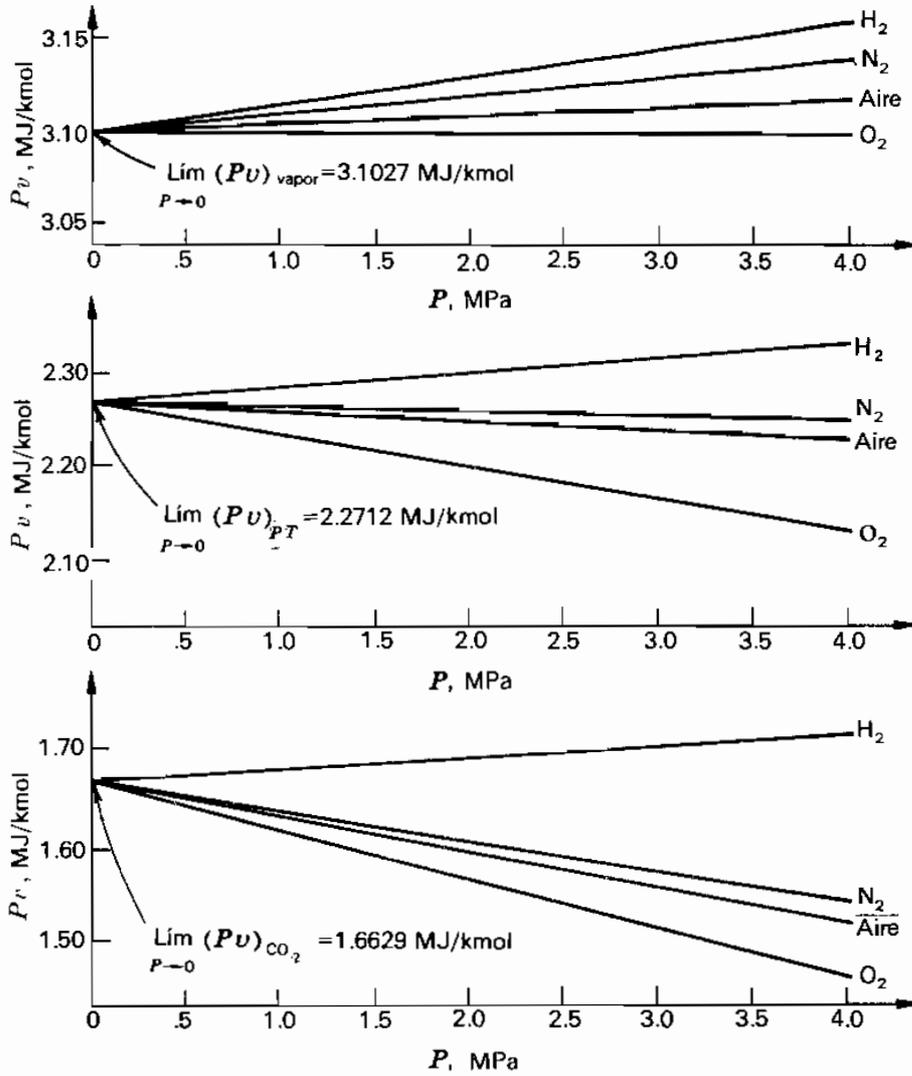


Figura 5.1. Constituye una propiedad fundamental de los gases el hecho de que  $\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_\theta$  sea independiente de la naturaleza del gas y depende sólo de  $\theta$ .

La temperatura  $\theta$  de gas ideal se define como

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

de modo que

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

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,

$$R = \frac{\text{lím } (Pv)_{PT}}{273.16 \text{ K}} \quad (5-3)$$

En 1972, Batuecas determinó para el oxígeno el valor de  $\text{lím } (Pv)_{0^\circ\text{C}} = 22.4132$  litros  $\cdot$  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  $\cdot$  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

$$\boxed{\text{lím } (PV) = nR\theta} \quad (5-4)$$

Dado que  $\text{lím } (PV) = A = nR\theta$ , el desarrollo del virial puede escribirse

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

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

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

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 datos 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

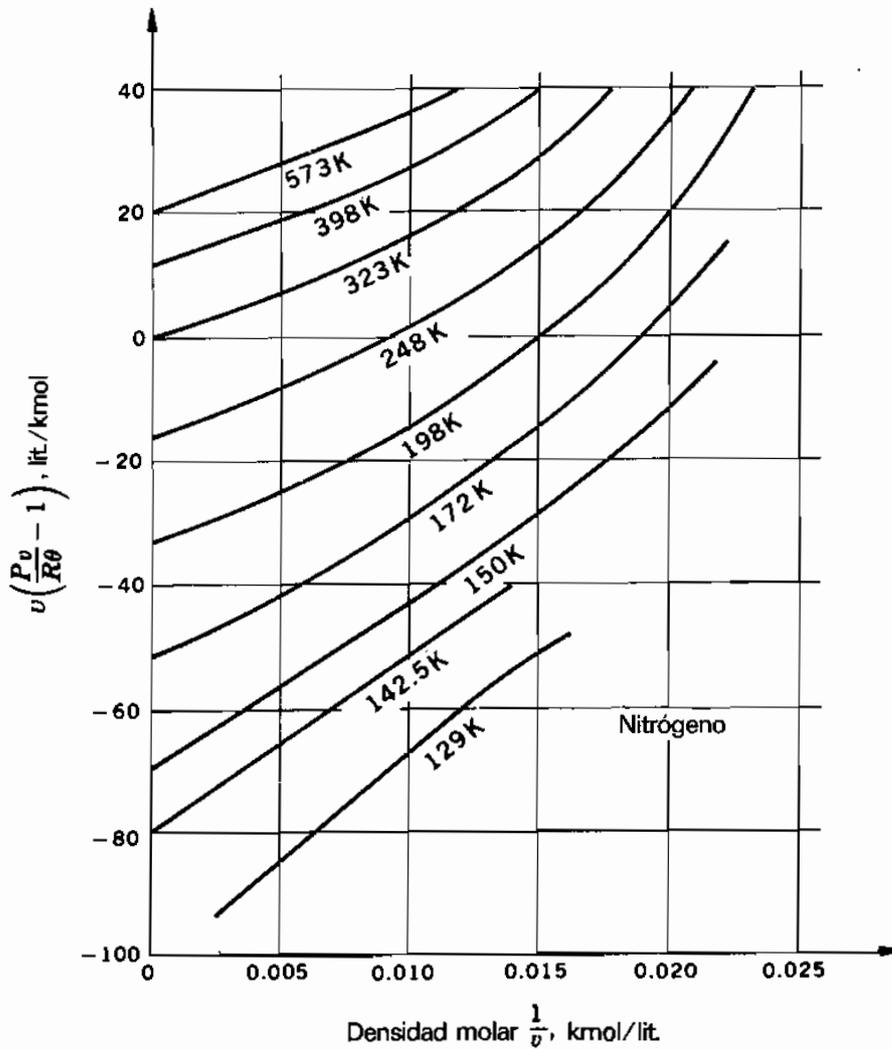


Figura 5.2. Representación gráfica de la ecuación del virial para el nitrógeno. (Según U.S. National Bureau of Standards, Circular 564.)

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 físicos 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  $\theta$ . Considerando  $U$  como función de  $\theta$  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  $\theta$  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  $\theta$ .

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 difícil 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

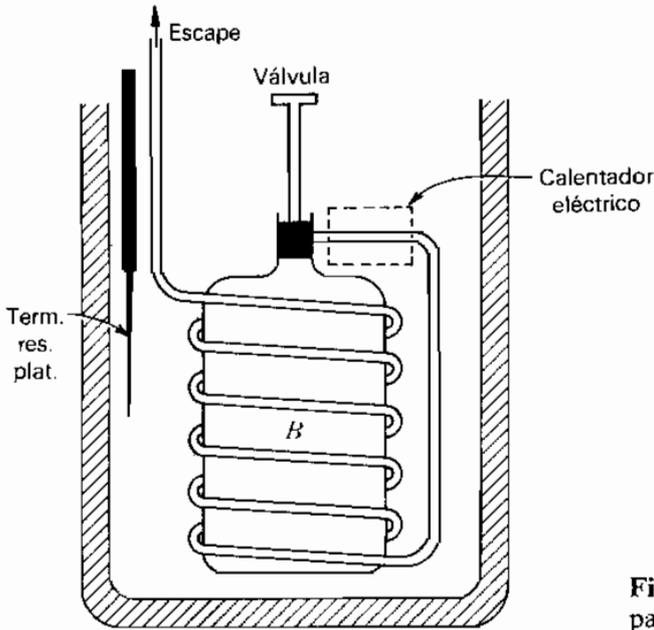


Figura 5.3. Aparato de Rossini y Frandsen para la medida de  $(\partial u/\partial P)_\theta$  en un gas.

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

$$W = -P_0(nv_0 - V_B),$$

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

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

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  $u(P_0, \theta)$  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

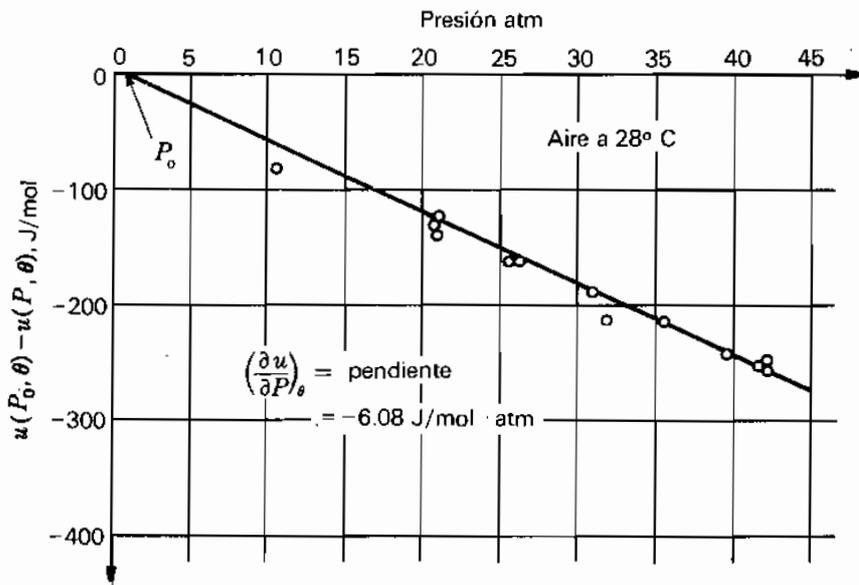


Figura 5.4. Variación de la energía interna de un gas con la presión. Una atmósfera es igual a 101.3 kPa.

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

$$\boxed{\begin{array}{l} PV = nR\theta \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0 \end{array}} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-5)$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-6)$$

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

$$\boxed{U = f(\theta) \text{ solamente}} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-7)$$

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

$$dQ = dU + P dV,$$

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  $\theta$  sólo; por tanto, la derivada parcial respecto a  $\theta$  coincide con la derivada total. En consecuencia,

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

y

$$\boxed{dQ = C_v d\theta + P dV.} \quad (5-8)$$

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,

$$P dV + V dP = nR d\theta.$$

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

$$dQ = (C_v + nR) d\theta - V dP,$$

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

$$\boxed{C_p = C_v + nR} \quad (\text{gas ideal}). \quad (5-9)$$

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  $\theta$  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

$$dQ = (C_v + nR) d\theta - V dP,$$

resulta

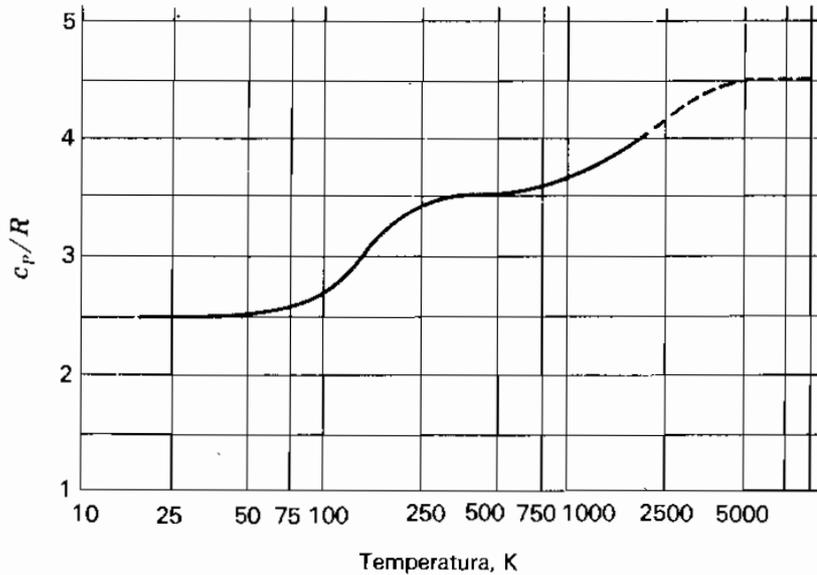
$$\boxed{dQ = C_p d\theta - V dP.} \quad (5-10)$$

#### 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 ideales), pueden expresarse en forma sencilla en función de las capacidades caloríficas molares.

1. *En todos los gases:*
  - (a)  $c_V$  es función de  $\theta$  sólo.
  - (b)  $c_P$  es función de  $\theta$  sólo y  $> c_V$ .
  - (c)  $c_P - c_V = \text{const.} = R$ .
  - (d)  $\gamma = c_P/c_V = \text{función de } \theta \text{ sólo y } > 1$ .
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)  $\gamma$  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, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 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)  $\gamma$  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<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>:  
 $c_P$ ,  $c_V$  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 kJ/kmol · 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

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

Las ecuaciones exactas del tipo anterior resultan difíciles 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	$a$	$b, (\text{kK})^{-1}$	$c, (\text{kK})^{-2}$
H <sub>2</sub>	3.495	-0.101	0.243
O <sub>2</sub>	3.068	1.638	-0.512
Cl <sub>2</sub>	3.813	1.220	-0.486
Br <sub>2</sub>	4.240	0.490	-0.179
N <sub>2</sub>	3.247	0.712	-0.041
CO	3.192	0.924	-0.141
HCl	3.389	0.218	0.186
HBr	3.311	0.481	0.079
CO <sub>2</sub>	3.206	5.082	-1.714
H <sub>2</sub> O	3.634	1.195	0.135
NH <sub>3</sub>	3.116	3.970	-0.366
H <sub>2</sub> S	3.214	2.871	-0.608
CH <sub>4</sub>	1.702	9.083	-2.164

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

$$dQ = C_V d\theta + P dV,$$

y

$$dQ = C_P d\theta - V dP.$$

Ya que en un proceso adiabático,  $dQ = 0$ ,

$$V dP = C_P d\theta,$$

y

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

Dividiendo la primera por la segunda obtenemos

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

y designando por el símbolo  $\gamma$  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  $\gamma$ . Hemos visto que para gases monoatómicos  $\gamma$  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  $\gamma$ . Por ejemplo, en el caso del monóxido de carbono, una elevación de la temperatura de 0 a 2000 °C produce una disminución de  $\gamma$  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 despreocupar el pequeño cambio de  $\gamma$  que lo acompaña. Considerando, pues,  $\gamma$  como constante e integrando, se obtiene

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

o sea,

$$\boxed{PV^\gamma = \text{const.}} \quad (5-11)$$

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  $\theta$  en la ecuación  $PV=nR\theta$  se obtiene una familia de hipérbolas equiláteras que representan procesos isotérmicos cuasi-estáticos. 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  $\theta$  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.

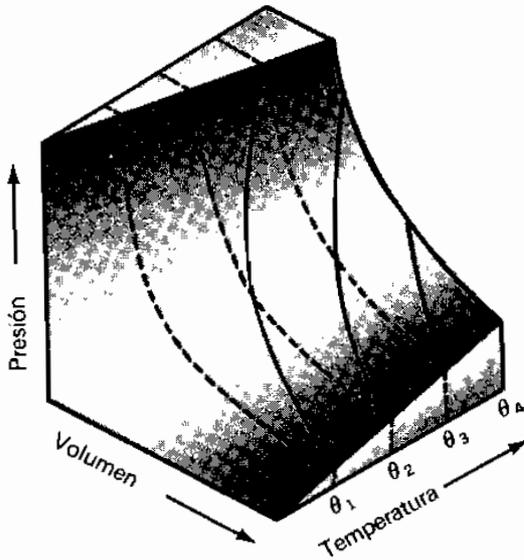


Figura 5.6. Superficie  $PV\theta$  para un gas ideal (las isothermas se representan mediante curvas de trazos y las adiabáticas mediante curvas continuas).

## 5.6. METODO DE RÜCHHARDT PARA MEDIR $\gamma$

En 1929, Rüchhardt puso en práctica, haciendo uso de la mecánica elemental, un ingenioso método para medir  $\gamma$ . El gas se halla contenido en un gran recipiente de volumen  $V$ . Ajustado al recipiente (véase Fig. 5.7) hay un tubo de vidrio calibrado con precisión, de sección transversal  $A$ , dentro del cual una bola metálica de masa  $m$  ajusta perfectamente como un pistón. Dado que el gas está ligeramente comprimido por la bola de acero en su posición de equilibrio, su presión  $P$  es ligeramente mayor que la presión atmosférica  $P_0$ . Así, despreciando el rozamiento,

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

Si se desplaza la bola ligeramente hacia abajo y después se la suelta, oscilará con un período  $\tau$ . Con el tiempo, el rozamiento hará que la bola quede en reposo. Designemos por  $y$  el desplazamiento de la bola desde su posición de equilibrio en un instante cualquiera, siendo  $y$  positivo cuando la bola se encuentra por encima de su posición de equilibrio y negativo por debajo. Un pequeño desplazamiento positivo produce un incremento de volumen muy pequeño comparado con el volumen  $V$  de equilibrio y que, por tanto, podemos designar por  $dV$ , siendo

$$dV = yA.$$

Análogamente, un pequeño desplazamiento positivo produce una disminución de la presión muy pequeña comparada con la presión  $P$  de equilibrio y