

Termodinámica del aire: experimento de expansión adiabática de un gas y medida de $\gamma = C_p / C_v$ con el método de Clément y Desormes ^(*)

1. Introducción

El cociente de calores específicos a presión constante (C_p) y a volumen constante (C_v), de diferentes gases, $\gamma = C_p/C_v$, ⁽¹⁾ fue medido ya a comienzos del siglo XIX por medio de un procedimiento extremadamente simple ⁽²⁾. A juzgar por las publicaciones de los últimos años, este método histórico continúa siendo útil en los cursos iniciales y avanzados de física y fisicoquímica ⁽³⁻⁵⁾. La teoría, las suposiciones básicas e innovaciones en aparatos han sido discutidas en detalle en publicaciones recientes. Aunque el método de Clément y Desormes parece arcaico en comparación con la instrumentación electrónica moderna, la exactitud de los resultados que produce es satisfactoria y los estudiantes pueden observar directamente algunos de los procesos y cambios de estado que se mencionan a menudo en clases teóricas abstractas y calcular los cambios de temperatura y volumen y otras cantidades físicas relevantes aplicando el primer principio de la termodinámica.

En buena aproximación el aire se comporta como un gas ideal, diatómico. Como obedece a la ley de los gases ideales, las fuerzas entre moléculas son insignificantes. La energía *vibracional* es constante en un rango extenso de temperaturas y la energía cinética del gas es sólo función de la temperatura. De acuerdo al principio de equipartición de la energía, las moléculas diatómicas tienen dos grados de libertad *rotacionales* y tres grados de libertad *traslacionales*. La suma de las energías cinéticas rotacional y traslacional de un mol es 2.5 RT (esto es, 0.5 RT por cada grado de libertad). Como $C_v = (dE/dT)_v$, la capacidad calorífica teórica es 2.5 R. Además, $C_p = C_v + R = 3.5 R$, lo que coincide satisfactoriamente con los valores de la literatura para las componentes del aire y con los resultados obtenidos con este método. El cociente entre ellos puede calcularse: $\gamma = C_p/C_v = 3.5 RT / 2.5 RT = 1.40$, un resultado teórico simple que invita a ser obtenido experimentalmente. Al cociente γ se lo llama algunas veces “índice adiabático”.

El experimento consiste en retirar el tapón de un recipiente levemente presurizado por encima de la presión atmosférica y luego rápidamente volver a colocarlo en su lugar. La apertura del recipiente produce una expansión adiabática, acompañada de una caída en la temperatura del gas. El posterior cierre del recipiente produce un calentamiento isocórico (a volumen constante) del gas encerrado hasta su temperatura original (temperatura ambiente). Si se mide la presión del gas antes de la apertura y nuevamente después que se ha reestablecido el equilibrio térmico, se puede determinar el cociente de calores específicos, como se mostrará a continuación.

En este experimento se aplicarán algunos conceptos básicos de la física: a) la ecuación de estado de un gas ideal: $PV=nRT$, b) la ecuación de una transformación adiabática $PV^\gamma = cte$ y c) la ecuación fundamental de la estática de fluidos: $p=p_0+\rho gh$

2. Método de Clément y Desormes ⁽⁶⁾.

El dispositivo experimental consta de un recipiente cuyo volumen es V_1 que contiene aire, está conectado a un manómetro necesario para medir pequeñas diferencias de presión y está

cerrado por una llave que comunica con la atmósfera (Figura 1). El procedimiento consta de tres pasos:

1. Accionando un inflador (bomba de una bicicleta) se añade aire al recipiente y se aumenta su presión, a volumen constante, de modo que el estado inicial del aire contenido en el recipiente es el siguiente:
 - Temperatura ambiente T_1
 - Presión p_1 algo superior a la presión atmosférica p_0 .
 - n_1 moles de aire contenido en el volumen V_1 del recipiente.

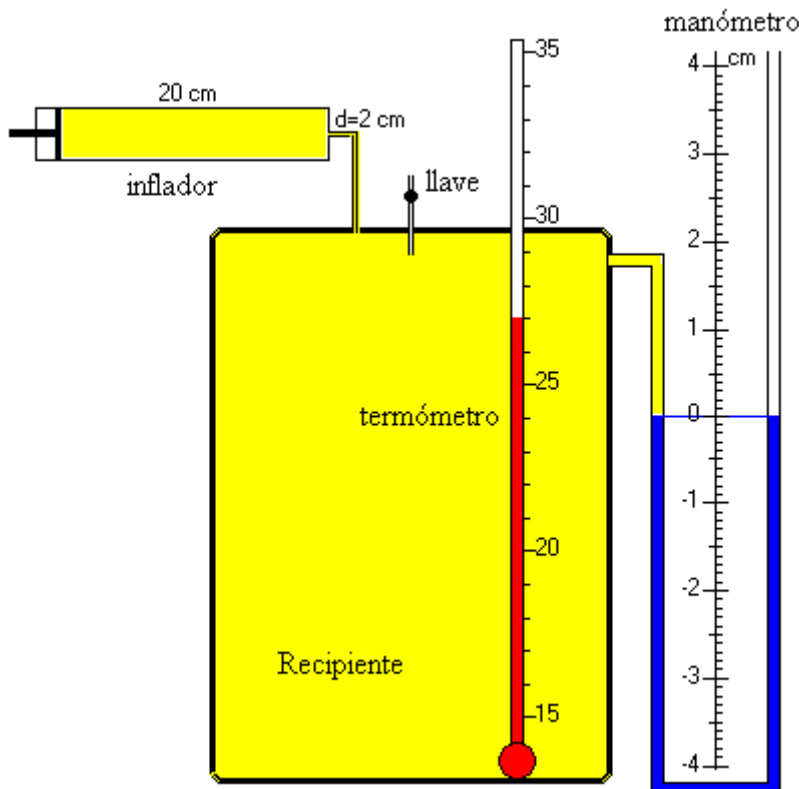


Figura 1: Esquema de un experimento modelo: bomba o inflador, llave de salida (tapón, en el texto), manómetro. El termómetro está ausente en el experimento real.

2. Se abre la llave que comunica el recipiente con la atmósfera, el aire experimenta una transformación adiabática, disminuyendo rápidamente su presión, hasta alcanzar la presión atmosférica p_0 .
 - Temperatura T_2
 - Presión p_0
 - n_2 moles de aire en el volumen fijo V_1 del recipiente. O bien, n_1 moles en el volumen mayor (expansión) $V_2 = V_1 \cdot n_1 / n_2$.

Como se ilustra en la Figura 2, n_1 moles de un gas se expanden desde un volumen V_1 hasta ocupar un volumen V_2 , el número de moles n_2 que permanece en el volumen V_1 después de la expansión será $n_2 = n_1 \cdot V_1 / V_2$

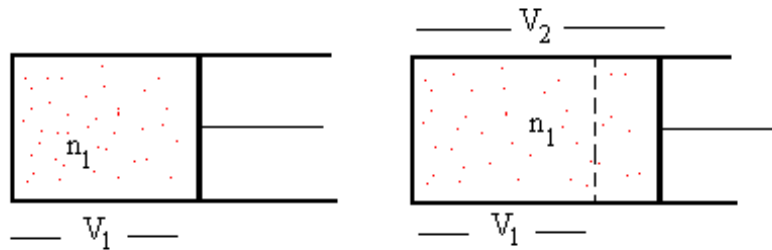
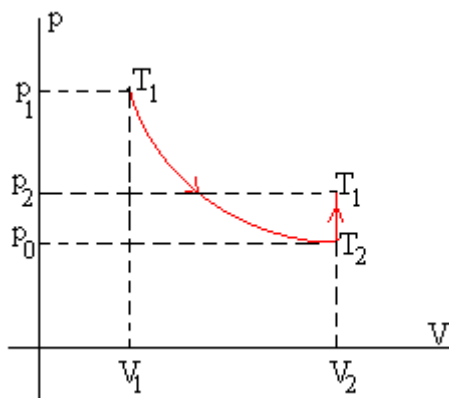


Figura 2. Expansión de n_1 moles de gas desde un volumen V_1 a otro mayor V_2 .

3. Se cierra la llave y se espera cierto tiempo a que el aire del recipiente vuelva a adquirir la temperatura ambiente (calentamiento a volumen constante, o calentamiento isocórico). El estado final será

- Temperatura T_1
- Presión p_2
- n_2 moles de aire en el volumen V_1 del recipiente, o n_1 moles en el volumen V_2 .

El cuadro siguiente ilustra, en un diagrama P-V, la transformación adiabática $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_0, V_2, T_2)$, seguido de la transformación isocórica $(p_0, V_2, T_2) \rightarrow (p_2, V_2, T_1)$:



El proceso 1-2 es adiabático, por tanto,

$$p_1 V_1^\gamma = p_0 V_2^\gamma$$

Como el estado inicial 1 y el estado final 3 tienen la misma temperatura, se cumple

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

(Notar que el dibujo no está en escala y entonces las áreas $p_1 V_1$ y $p_2 V_2$ no son iguales. JLA).

Eliminando las cantidades desconocidas V_1 y V_2 de este sistema de dos ecuaciones, se tiene:

$$\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^\gamma = \frac{p_1}{p_0}$$

Despejando el índice adiabático γ

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_0}{\ln p_1 - \ln p_2}$$

Las presiones p_1 y p_2 pueden escribirse como suma de la presión atmosférica más la presión que marca el manómetro. Si ρ es la densidad del líquido manométrico, de la ecuación fundamental de la estática de fluidos se tiene:

$$p_1 = p_0 + \rho gh_1$$

$$p_2 = p_0 + \rho gh_2$$

$$\gamma = \frac{\ln p_0 \left(1 + \frac{\rho gh_1}{p_0} \right) - \ln p_0}{\ln p_0 \left(1 + \frac{\rho gh_1}{p_0} \right) - \ln p_0 \left(1 + \frac{\rho gh_2}{p_0} \right)}$$

Como las presiones manométricas ρgh son muy pequeñas comparadas con la presión atmosférica p_0 (ver más adelante) se puede justificar la siguiente aproximación: $\ln(1+x) \approx x$. Se llega finalmente, a una expresión muy simplificada.

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

3. Aspectos modernos del experimento.

Entre las modificaciones propuestas al diseño del experimento, las publicadas en 1985 por Moore⁽³⁾ merecen especial atención. En lugar de remover el tapón del recipiente, se usó una válvula metálica de 1 pulgada de diámetro, tipo exclusiva (clásica llave de paso de gas natural), que podía ser abierta y cerrada rápidamente. Pero la modificación principal fue el reemplazo del manómetro con un *transductor de presión*. Este dispositivo – que debe ser calibrado con presiones conocidas - es extremadamente sensible y el voltaje de salida puede ser digitalizado para registrarlo con una computadora. La Figura 3 muestra los elementos incorporados.

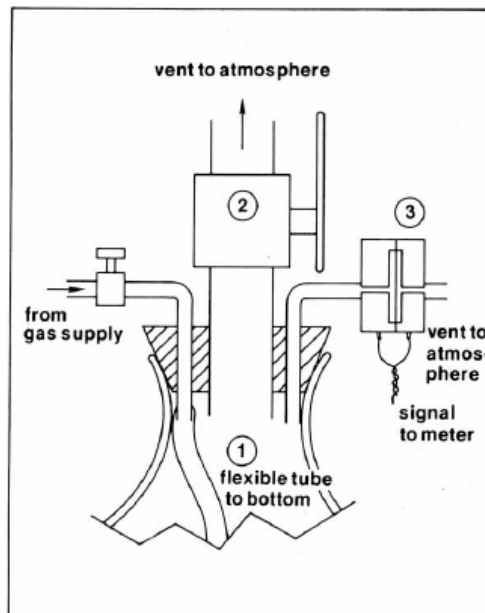


Figura 3. Dispositivo experimental: 1-Recipiente de plástico de 50 litros; 2- válvula de bronce (exclusa); 3- transductor diferencial de presión.

La importancia de este arreglo reside en que permitió registrar la evolución temporal de la presión manométrica durante la apertura y cierre de la válvula (expansión adiabática) y el posterior restablecimiento de la temperatura ambiente del gas (calentamiento isocórico), como se muestra en la Figura 4⁽³⁾.

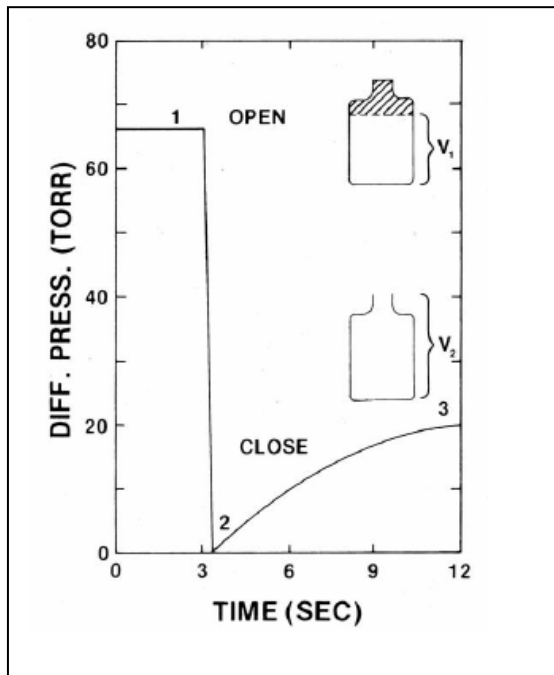


Figura 4. Presión manométrica como función del tiempo, registrada con el transductor de presión.

Todo el proceso de transformación transcurre en menos de 15 segundos, y el gas alcanza la presión atmosférica (o presión manométrica nula) al abrirse la válvula en sólo una fracción de segundo

Si la válvula se mantiene abierta mucho tiempo, la forma aguda “V” de la curva cambia a una forma “U” más suave y achatada y los resultados son pobres.

Experimentalmente, Moore⁽³⁾ encontró que un transitorio de la presión que ocurra en un tiempo menor que 0.5 segundos para la expansión (transición 1 → 2 en la Figura) dará buenos resultados.

El Experimento Hoy: Diseño, Resultados y Discusión

Hemos usado un recipiente de vidrio de más de 20 litros (damajuana) con un tapón de goma, atravesado por un tubo. A éste le hemos incorporado una llave exclusiva de media pulgada para producir la expansión adiabática y dos llaves de menor sección: una para el ingreso del aire y otra conectada a un manómetro de vidrio de dos ramas. El líquido manométrico es DiButilFtalato (DBP, por las siglas en inglés: Dibutyl Phthalate)⁽⁷⁾, y el manómetro permite medir presiones diferenciales de alrededor 0.5 mm DBP (≈ 0.04 mm Hg). El aire fue bombeado hasta alrededor de 20 cm DBP (presión diferencial p_1) y equilibrado a temperatura ambiente. Este valor se mantuvo constante en una serie de experimentos para verificar la reproducibilidad de los resultados.

Los valores de presión y temperatura ambiente fueron: $P_a = 765$ torr, $T_a = 295$ K. Valores típicos obtenidos en estas condiciones son (se eligen los valores máximos de h_2):

$$\begin{aligned} h_1 &= 177.5 \text{ mm DBP} = 13.70 \text{ torr} \\ h_2 &= 49.0 \text{ mm DBP} = 3.78 \text{ torr} \\ \gamma &= 1.38 \end{aligned}$$

Es interesante usar estos datos obtenidos en el experimento para extraer información adicional sobre la termodinámica del aire. Comenzamos redefiniendo los tres estados del gas (P_i, V_i, T_i), $i = 1, 2, 3$. Expresando la presión en torr (mm Hg) y considerando volúmenes molares, resulta⁽⁸⁾:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_a + h_1; & P_2 &= P_a; & P_3 &= P_a + h_2 \\ V_1 &= RT_a/P_1; & V_2 &= V_3; & V_3 &= RT_a/P_3 \\ T_1 &= T_a; & T_2 &= T_a P_2/P_3; & T_3 &= T_a \end{aligned}$$

Usando hojas de cálculo con capacidad gráfica (Excel, Origin, etc) los puntos pueden graficarse sobre un diagrama PV. Aún más, los valores de ΔV y ΔT en la expansión adiabática pueden calcularse con mucha precisión (*resistir a la tentación de redondear prematuramente!*) y los resultados son insensibles a los valores absolutos de temperatura y presión ambiente:

$$\Delta T = T_1 - T_2 = T_a(1 - P_2/P_3) = T_a h_2/(P_a + h_2)$$
$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_1(P_1/P_3 - 1) = V_1(h_1 - h_2)/(P_a + h_2)$$

Usando los valores típicos obtenidos resulta: $\Delta T = -1.45 \text{ K}$, $\Delta V = 315 \text{ ml}$

El trabajo realizado por el gas (-W) se puede calcular a partir del primer principio de la termodinámica puesto que $Q = 0$, y resulta $P_a \cdot \Delta V$. Como el gas ideal vuelve a la temperatura ambiente al final de la segunda transformación, el cambio total de energía interna es nulo, $\Delta E = Q + W = 0$ y entonces, en el proceso isocórico el calor absorbido por el gas es: $Q = P_a \cdot \Delta V$ y el calor específico a volumen constante, $C_v = Q / \Delta T$.

Reemplazando los valores precedentes, resulta: $Q = 31.8 \text{ J}$, $C_v = 21.9 \text{ J/K.mol}$, de modo que C_v supera al valor exacto en 5%.

La integración de PdV sobre el camino adiabático (1 \rightarrow 2) con índice $\gamma = 1.40$ muestra que el trabajo reversible ⁽⁹⁾ ($W_{\text{rev. adiab}} = 30.1 \text{ J}$) difiere de $P_a \cdot \Delta V$ en sólo 1.7 J. ($\approx 5\%$). Este resultado permite motivar una discusión sobre las condiciones en que el proceso irreversible de expansión pueda aproximarse por un proceso reversible adiabático ⁽⁴⁾.

Referencias.

(*) Manuscrito preparado por J.L. Alessandrini. Para uso interno de la cátedra.

1. R.A.Serway, *Física, Tomo 1*, Mc Graw Hill, 1997. *Cap. 21 Teoría cinética de los gases pp. 587-598*
2. *Journal de Physique* (novembre et decembre 1819). “*Zéro absolu de la temperature et capacité des gaz pour la chaleur (Note de Thénard)*”
3. W. M. Moore, *J. Chem. Educ.* (1985), **61(12)**, 1119-1120. “*The Adiabatic Expansion of Gases and the Determination of Heat Capacity Ratios*”
4. Buep, A.H., Czekalski, M., Barón, M. *J. Chem. Educ.* (1988), **65 (5)**, 416-417. “*Theoretical Discussion of the So-Called ‘Clement-Desormes’ Experiment*”.
5. Moloney, M.J., McGarvey, A.P. *Phys. Teach.* (2007), **45**, 452-453; Krause, D.F., Keeley, W.J., *Phys. Teach.* (2004), **42**, 481-483.
6. El contenido de esta sección está tomado de la página web: <http://www.sc.edu/es/sbweb/fisica/estadistica/otros/adiabatico1/adiabatico1.htm>, que incluye además una excelente simulación numérica del experimento, que recomendamos
7. La densidad del DBP es 1.045 Kg/ L mientras que la del mercurio es 13.54 Kg/ L. Estos datos permiten convertir la presión manométrica leída sobre una escala milimétrica de “mm DBP” a “mm Hg” (torr). El factor de conversión es 0.07718.
8. En esta sección indicamos las variables de los tres estados termodinámicos con el subíndice correspondiente. A pesar de ello, seguimos llamando h_2 a la altura de la columna cuando la presión es P_3 .
9. $W_{\text{rev. adiab}} = (P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2) / (\gamma - 1) = R (T_1 - T_2) / (\gamma - 1)$. Ver: R.A. Serway ⁽¹⁾, *Cap. 21, p.612, problema 54*.