

Trabajo Práctico: TERMÓMETRO DE GAS

OBJETIVOS

Determinación de la temperatura de un sistema mediante el uso de un termómetro de gas a volumen constante.

CONCEPTOS BASICOS

Consideremos un termómetro de gas que opera a volumen constante, $V = v_1$, $n_1 = v_2$, $n_2 = \text{cte}$, conteniendo n moles de un gas real. La ecuación de estado de dicho gas puede ser expresada como:

$$T = f(P, v) \quad (1)$$

En términos extensivos, la ecuación (1) puede ser escrita como:

$$T = g(P(n), V) \quad (2)$$

Para el caso particular del Trabajo Práctico, como el equipo opera a volumen extensivo constante, se puede expresar la dependencia de la temperatura a partir de la siguiente expresión:

$$T = g(P(n))\Big|_V \quad (3)$$

Siendo así $g(P(n))\Big|_V$ la función que vincula la temperatura con la variable termométrica $P(n)$.

Si el termómetro se coloca en contacto con un sistema de temperatura conocida T^0 , alcanzado el equilibrio térmico la variable termométrica **presión** define el valor $P_1^0(n_1)$, que corresponderá a un valor particular de la dependencia:

$$T^0 = g(P_1^0(n_1))\Big|_V \quad (4)$$

Se suele adoptar por convención como temperatura de referencia la del punto triple del agua, $T^0 = 273,16K$. Dado que se puede adoptar cualquier otra temperatura, en el Trabajo Práctico se empleará el equilibrio sólido líquido del agua, $T^0 = 273,15K$. Si se repite el procedimiento, pero ahora colocando en contacto el termómetro con una fuente de temperatura desconocida T , alcanzado el equilibrio térmico la variable termométrica **presión** medida será ahora $P_1(n_1)$, que corresponderá a otro valor particular de la dependencia dada en la ecuación (4):

$$T = g(P_1(n_1))\Big|_V \quad (5)$$

Con estas dos determinaciones se puede en principio evaluar la temperatura desconocida a partir del cociente entre las ecuaciones (4) y (5),

$$T = \frac{g(P_1(n_1))\Big|_V}{g(P_1^0(n_1))\Big|_V} T^0 \quad (6)$$

Sin embargo, la funcionalidad $T = g(P(n))|_V$ no es conocida para el gas real empleado en el Trabajo Práctico, excepto que el volumen molar $v = \frac{V}{n}$ resulte muy elevado, en cuyo caso se aproxima a la ecuación de los gases ideales, es decir $T = g(P(n))|_V \cong \frac{PV}{nR}$. Precisamente este hecho es el principio para resolver el problema de la funcionalidad $T = g(P(n))|_V$. Para ello, se plantea un proceso de medición como el ilustrado en la **Figura 1**:

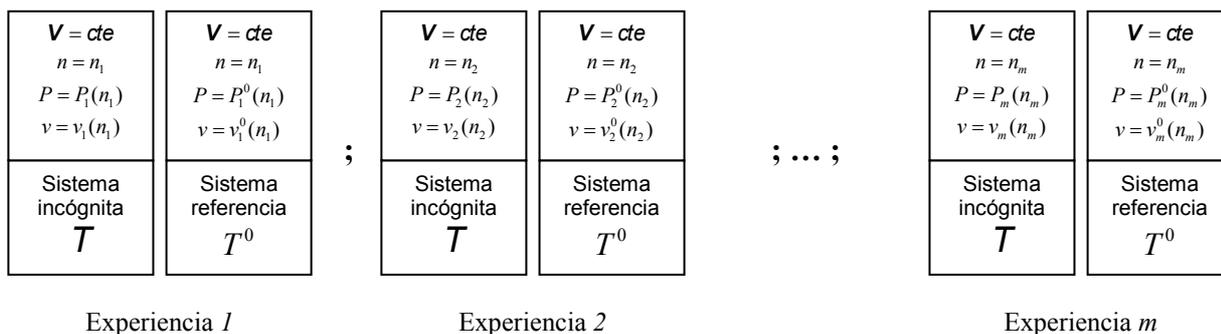


Figura 1: Metodología teórica utilizada para alcanzar por extrapolación a la condición de gas ideal.

El termómetro con n_1 moles de gas se pone en contacto con el sistema de temperatura conocida T^0 alcanzándose en la condición de equilibrio térmico una presión $P_1^0(n_1)$. Posteriormente se contacta con el sistema de referencia a la temperatura desconocida T donde, alcanzado nuevamente el equilibrio térmico, la presión medida será ahora $P_1(n_1)$. Repitiendo m veces este proceso, con reducción del número de moles del fluido termométrico en medición, $n_1 > n_2 > \dots > n_m$, las presiones se reducirán, $P_1^0(n_1) > P_2^0(n_2) > \dots > P_m^0(n_m)$, $P_1(n_1) > P_2(n_2) > \dots > P_m(n_m)$, los volúmenes molares crecerán, $v_1^0(n_1) < v_2^0(n_2) < \dots < v_m^0(n_m)$, $v_1(n_1) < v_2(n_2) < \dots < v_m(n_m)$, y el gas real tenderá al comportamiento ideal, de modo que a partir de la ecuación de los gases ideales y la ecuación (4) podemos concluir que $g(P(n))|_V$ presentara el siguiente comportamiento límite:

$$T = g(P(n))|_V = \lim_{n \rightarrow 0} g(P(n))|_V = \frac{V}{R} \lim_{n \rightarrow 0} \frac{P(n)}{n} \quad (7)$$

De esta manera, aplicando el límite de la ecuación (7) al cociente de funciones dado por la ecuación (6):

$$T = \frac{g(P_1(n_1))|_V}{g(P_1^0(n_1))|_V} T^0 = T^0 \lim_{n \rightarrow 0} \frac{g(P_1(n_1))|_V}{g(P_1^0(n_1))|_V} = T^0 \lim_{n \rightarrow 0} \frac{P_1(n_1)}{P_1^0(n_1)} \quad (8)$$

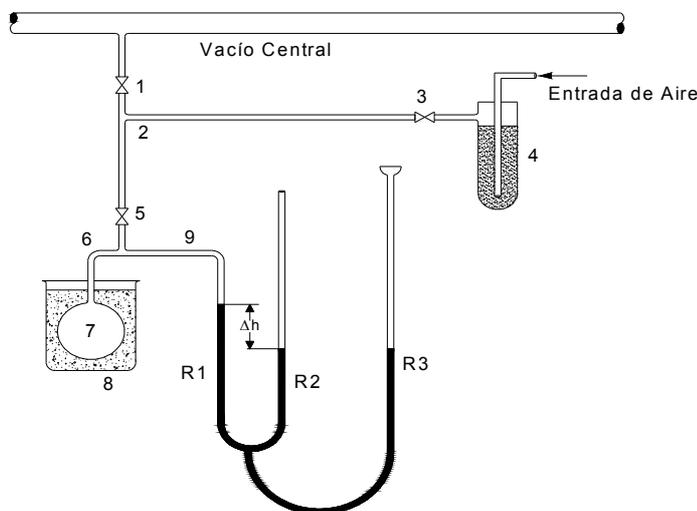
se podrá evaluar la temperatura incógnita.

TECNICA EXPERIMENTAL

(a) Descripción del equipo

El equipo que se utilizará se ilustra en la **Figura 2**. La variable termométrica presión será operada en el rango de $100 \text{ mmHg} < P < 760 \text{ mmHg}$. El gas que se utiliza como fluido termométrico está contenido en el bulbo

de vidrio (7), en contacto con el sistema en estudio (8), y la presión que éste ejerce puede medirse mediante un manómetro de mercurio (9).



1. Llave de conexión vacío central-equipo.
2. "T" de comunicación vacío central-equipo-entrada de aire seco.
3. Llave de conexión.
4. Secador de aire.
5. Llave de conexión.
6. "T" de conexión exteriores-depósito de gas-manómetro.
7. Depósito de gas.
8. Baño.
9. Manómetro de tres ramas: R1 y R2 de medición, R3 de nivelación.

Figura 2. Descripción del equipo experimental

(b) Técnica Operatoria

Como fluido termométrico se usará aire seco. Para tal fin se hace vacío en el equipo abriendo las llaves 1 y 5, permaneciendo la llave 3 cerrada, de tal forma que se evacue todo el aire húmedo que pudiera haber en el sistema; luego de la evacuación se cierra la llave 1 y se abre la 3, para permitir el ingreso del aire seco. Esta operación se repite tres o cuatro veces, para asegurar que el aire dentro del sistema sea lo más seco posible. Debido a que la operación de llenado y vaciado del equipo requiere un tiempo considerable, esta técnica operatoria se realiza antes del inicio del Trabajo Práctico, quedando el equipo al final de la misma con una presión baja.

Posteriormente las experiencias se inician midiendo la presión del gas cuando el bulbo (7) se sumerge en un baño de temperatura conocida (8), en este caso equilibrio sólido-líquido del agua, y luego en un baño de temperatura desconocida dada por una mezcla frigorífica, formada por agua sólida y cloruro de sodio. Con la llave 5, cerrada, se introduce el depósito de gas en el baño hielo-agua y se deberá manipular R3 de tal manera que el mercurio permanezca en la rama R1 siempre al mismo nivel, asegurando la constancia del volumen. Cuando el sistema llega al equilibrio (luego de un tiempo de entre 5 y 10 minutos) se mide la diferencia de altura entre R1 y R2, pudiéndose calcular la presión según:

$$P_1^0(n_1) = P_{atm} - \Delta h_1^0(n_1) \quad (9)$$

Posteriormente se cambia el baño (se pone en contacto el bulbo con la solución de temperatura desconocida) y se realiza la experiencia de la misma forma, obteniéndose $P_1(n_1)$ según:

$$P_1(n_1) = P_{atm} - \Delta h_1(n_1) \quad (10)$$

A continuación se permite el ingreso de una pequeña cantidad de aire seco: se abre la llave 3 para que ingrese aire seco, se cierra la misma para limitar la cantidad y evitar posteriores inconvenientes; con cuidado se abre la llave 5 hasta que la presión aumente en el orden de 80 mmHg (esto se logra cuando la rama 1 baja su altura 40 mm), luego se nivela la rama 1 a la altura inicial mediante la manipulación de la rama 3 y se espera hasta que el equipo llega al equilibrio. Alcanzado este, se procede del mismo modo que en el punto anterior: se mide la presión en el equilibrio con la mezcla frigorífica primero y con la temperatura de referencia luego,

obteniéndose un nuevo par de valores $P_2(n_2)$ y $P_2^0(n_2)$. La técnica operatoria se repite para realizar varios pares de experiencias y obtener m pares de valores $P_i^0(n_i)$ y $P_i(n_i)$ hasta alcanzar la mayor presión que se puede medir con el manómetro.

Habiendo obtenido m pares de valores $P_i^0(n_i)$ y $P_i(n_i)$ se podrá calcular el parámetro $T_i^*(n_i)$:

$$T_i^*(n_i) = \frac{P_i(n_i)}{P_i^0(n_i)} T^0 \quad (11)$$

Cabe aclarar que los valores obtenidos para este parámetro no corresponden a una temperatura real, dado que dicho cálculo supone que el gas real se comporta como gas ideal. $T_i^*(n_i)$ se la considera como una **temperatura aparente** que, luego de calculado sus valores y graficándolos en función de la presión, por extrapolación al origen es posible determinar la temperatura tal como estipula la ecuación (8).

Comentarios sobre el uso del equipo:

- ✓ La llave 1 solo se utiliza para evacuar el equipo en el inicio del TP, o cuando surge algún inconveniente durante el mismo, de lo contrario permanecerá siempre cerrada, ya que el cambio de presiones se obtiene por ingreso de aire y no por evacuación.
- ✓ Como se estableció previamente, el baño de temperatura conocida debería estar dado por el punto triple del agua (273.16 K), sin embargo debido a las dificultades experimentales para lograr el mismo en el laboratorio, se recurre al equilibrio sólido-líquido del agua a presión atmosférica (273.15 K).
- ✓ La secuencia de determinación de los pares de valores $P_i^0(n_i)$ y $P_i(n_i)$ se realizará en la secuencia inversa a la mostrada en la **Figura 1** (comenzando desde la menor presión y luego haciendo ingresar aire seco para las sucesivas mediciones) por resultar más conveniente desde el punto de vista experimental.
- ✓ Luego de realizada la determinación experimental de la presión con la mezcla a temperatura incógnita y antes de colocar el sistema de temperatura conocida, se debe enjuagar con agua el balón para evitar contaminación de NaCl al sistema correspondiente al equilibrio sólido-líquido del agua.

(c) Tabla de resultados

Presión Atmosférica del día: _____

Exp	Medición	H (altura rama alta manómetro)	h (altura rama baja manómetro)	$\Delta h = H - h$	$P = P_{atm} - \Delta h$	$T_i^* = \frac{P_i}{P_i^0} T^0$
1	Referencia					
	Incógnita					
2	Referencia					
	Incógnita					
3	Referencia					
	Incógnita					
4	Referencia					
	Incógnita					
5	Referencia					
	Incógnita					
6	Referencia					
	Incógnita					

CUESTIONARIOS:

Preguntas a resolver antes del Trabajo Práctico:

1. Buscar en bibliografía el rango de temperatura que puede estar la mezcla solución líquida-agua sólida-cloruro de sodio (mezcla frigorífica empleada en este Trabajo Práctico).
2. Buscar qué usos se le da a la mezcla frigorífica comúnmente en la vida cotidiana.

Preguntas prácticas:

1. Si tuviera un termómetro de gas a volumen constante (como el empleado en el trabajo práctico) conteniendo un gas ideal, ¿cómo llevaría a cabo la experiencia para determinar la temperatura incógnita?
2. De la siguiente lista, referida al instrumento de medición del Trabajo Práctico, marque con una cruz en las casillas correspondientes, indicando para cada una de las variables independientes cómo realiza experimentalmente su modificación:

	Es variable?	Es constante?	Si es variable	
			Es dependiente?	Es independiente?
Número de moles gaseosos				
Volumen extensivo				
Volumen intensivo				
Temperatura conocida				
Temperatura incógnita				
Presión medida de temperatura conocida				
Presión medida de temperatura incógnita				
Temperatura ambiente				
Presión ambiente				

3. Para los siguientes casos de la vida cotidiana, marque los casilleros correspondientes (Suponer evoluciones isotérmicas):

	¿Está en equilibrio?		Sistema	
	SI	NO	Abierto	Cerrado
Un vaso conteniendo agua				
Un vaso conteniendo alcohol				
Una botella de gaseosa sin abrir				
Una remera secándose al sol				
Una olla a presión en el fuego				

4. ¿Por qué el equipo opera en un rango de presión $P > 100 \text{ mmHg}$?

Preguntas teóricas:

1. Enumere las posibles causas de error involucradas en el Trabajo Práctico y cómo podría eliminarlos o reducirlos.
2. Defina la escala empírica de temperatura y explique el origen de la cantidad $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Demuestre que un gas real cuyo comportamiento se describe mediante la ecuación de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

verifica la siguiente conducta límite,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} Pv = RT$$

4. Demostrar para cualquier fluido termométrico que satisfaga la ecuación de Redlich-Kwong,

$$\left(P + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \right) (v - b) = RT$$

se cumple la conducta límite dada en (4).

BIBLIOGRAFÍA

CHIALVO, A. - *Apunte: Temperatura Absoluta (Termómetro de gas)*

Ana Tarditi
Francisco J. Passamonti
José L. Fernández
Abel C. Chialvo

Mayo / 2023