

VII ¿CÓMO SE PORTAN LOS GASES?

7 – 1. Introducción

En las secciones 2 - 5 y 2 – 6.k. del capítulo II hemos hecho referencias al comportamiento de los gases en transformaciones que se realizan a presión constante y a volumen constante. En el presente capítulo haremos un análisis un poco más detallado del comportamiento de los gases.

Los alquimistas usaban la palabra *espíritu* para designar a los cuerpos gaseosos. A fines del siglo XVI comenzó a llamárseles *aires*, así René Descartes¹ escribía: ... *Todo cuerpo invisible e impalpable se llama aire*". Fue Johann Baptiste van Helmont² quien propuso el término *gas*, derivado del griego *chaos* (caos) para caracterizar a los cuerpos en estado aeriforme, justificando el nombre ya que " ...*No pueden ser contenidos en vaso abierto, ni reducirse a cuerpos visibles, ni dominarse...*".

A pesar de su apariencia caótica el comportamiento de los gases es, en primera aproximación, bastante sencillo. A lo largo de este capítulo trataremos de encontrar relaciones entre las variables de estado de los sistemas gaseosos.

Si encerramos una cierta cantidad de gas en un recipiente, podemos medir su masa, el volumen que ocupa, la presión que ejerce sobre las paredes y su temperatura. La experiencia muestra que estas son las variables que definen el estado del sistema.

¹ **René Descartes** (1596 – 1650) Filósofo que utilizó la ciencia y las matemáticas para explicar y pronosticar acontecimientos en el mundo físico.

² **Johann Baptiste van Helmont** (1577 - 1644) Médico belga quien siguiendo, durante cinco años, el crecimiento de un sauce refutó la concepción aristotélica que el fuego y la tierra son elementos.

Antes de estudiar las relaciones empíricas que vinculan a las variables de estado de los sistemas gaseosos, conviene precisar algunos conceptos.

7 – 2. Presión. Unidades

La presión es una magnitud escalar cuyo valor se obtiene dividiendo la fuerza ejercida normalmente a una superficie por el área de dicha superficie. Si indicamos con F a esa fuerza y con s al área de la superficie, la presión p estará dada por

$$p = \frac{F}{s} \quad (7-1)$$

De la definición surge que el valor numérico de la presión coincide con el de la fuerza ejercida sobre una superficie de área unitaria.

En el Sistema Internacional de Unidades (S.I.) la unidad de presión es el pascal (Pa)

$$1 Pa = 1 N/m^2$$

En el sistema *c.g.s.* la unidad de presión es la baria

$$1 baria = 1 dina / cm^2$$

De las relaciones entre las unidades de fuerza y de longitud en ambos sistemas surge que

$$1 Pa = 1 N / m^2 = 10 dina / cm^2 = 10 baria$$

En el Sistema Técnico, la unidad de presión es $1 kgr/m^2$. Recordando que $1 kgr \cong 9.8 N$, se tiene

$$1 kgr / m^2 = 9.8 N / m^2 = 98 baria$$

Para los sistemas fluidos, el Principio general de la Hidrostática y la clásica experiencia de Evangelista Torricelli³, permiten utilizar otras unidades de presión. Entre ellas podemos mencionar la *atmósfera estándar* (*atm*) definida como la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de $76 cm$ a $0^\circ C$, 45° de latitud y a nivel del mar.

³ **Evangelista Torricelli** (1608 – 1647). Físico y matemático italiano. Inventor del barómetro, fue ayudante de Galileo a quien sucedió como Profesor de Filosofía y Matemática en la Academia de Florencia

La densidad del mercurio a 0 °C es $13,595 \text{ g/cm}^3$ y la aceleración debida a la fuerza de gravedad a 45 ° de latitud y a nivel del mar es $980,665 \text{ cm/s}^2$. Por lo tanto, de acuerdo con el principio general de la Hidrostática

$$1 \text{ atm} = 13,595 \times 980,665 \times 76 \text{ cm} \\ = 1,01325 \times 10^6 \text{ baria} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

En Meteorología se utiliza un múltiplo del pascal para medir la presión atmosférica: el hectopascal (*hPa*)

$$1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$$

por lo tanto

$$1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ hPa}$$

Cuando la presión atmosférica en un lugar geográfico dado es superior a $1013,25 \text{ hPa}$ la calificamos como *alta*; cuando es inferior a ese valor decimos que la presión atmosférica es *baja*.

En muchos textos aún se suele utilizar otra unidad de presión, especialmente cuando se refieren a presiones bajas. Esa unidad es el *torricelli* (torr), antiguamente llamado “milímetro de mercurio” (*mm* de Hg). Por definición

$$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 1,33322 \text{ hPa}$$

De la definición surge que 1 *torr* es la presión equivalente a la ejercida por una columna de mercurio de 1 *mm* de altura en las condiciones standard antes mencionadas.

Otra unidad de presión que se suele utilizar es el *bar*. Por definición

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Ejemplo 7.1.

En los países anglosajones se suele expresar la presión en unidades de libras/pulgada² (*lb/in*²). Sabiendo que $1 \text{ atm} = 14,6960 \text{ libras/pulgada}^2$ Calcular a cuántos *hPa* equivale 1 libra/pulgada²

Solución:

Sabiendo que $1 \text{ atm} \equiv 1013,25 \text{ hPa}$, resulta

$$1013,25 \frac{\text{hPa}}{\text{atm}} \times \frac{1 \text{ atm}}{14,6960 \text{ lb/in}^2} = 68,947 \frac{\text{hPa}}{\text{lb/in}^2}$$

Ejemplo 7.2.

En 1865 John Clerk Maxwell dedujo una expresión que da la presión de un gas ideal en función de su ubicación en un campo de fuerzas. En particular, para el campo gravitatorio terrestre esa ecuación es

$$p = p_0 \exp(-Mgh/RT)$$

En esta expresión *p* es la presión a una altura *h*, *p*₀ es la presión en condiciones estándar ($1013,25 \text{ hPa}$ a 45° de latitud y nivel del mar) *M* la masa molar, *g* la aceleración de la gravedad, *T* la temperatura absoluta y *R* es la constante universal de los gases ($8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Suponiendo que el aire tiene una masa molar promedio de $28,8 \text{ g/mol}$ calcular la presión atmosférica media en Cerro Cumbre (Provincia de Santa Cruz) que está situada a 2120 m de altura cuando la temperatura media es de 7 °C.

Solución

$$p = 101325 \exp\left(\frac{0,0288 \times 9,80665 \times 2120}{8,31451 \times 280,15}\right) = \\ = 78376,7 \text{ Pa} \equiv 587,7 \text{ torr}$$

7 -3. Ley de la compresibilidad (Boyle - Mariotte)

La relación entre la presión y el volumen de una cantidad dada de gas fue descubierta independientemente por Robert Boyle en 1662 y Edme Mariotte en 1776. Al proyectar bombas de vacío para evacuar aire de los recipientes, Boyle notó que la resistencia del aire a la compresión aumenta con la misma. Para medir lo que el llamaba “el rebote del aire” utilizó un dispositivo sencillo como el que ilustra la Figura 7 - 1.

Introduciendo mercurio por la rama abierta del tubo se logra confinar una cierta cantidad de aire. La presión ejercida por el aire es igual a la presión atmosférica más la presión ejercida por la columna de mercurio de altura h . Agregando más mercurio se incrementa la presión sobre el gas y puede registrarse la disminución de volumen. Dado que el volumen de gas confinado puede variar con la temperatura se requiere que la misma permanezca constante durante el experimento. En la Tabla 7 - 2 se dan algunos datos que correlacionan la presión y el volumen de 0,1g de aire a 25 °C.

El científico que encuentra resultados experimentales como los dados en la Tabla 7 - 2 intenta descubrir una relación matemática que vincule a las magni-

tudes medidas. Una forma de lograrlo es representar gráficamente los valores de una de ellas en función de los correspondientes a la otra. En la Figura 7 -3 se presenta gráficamente la presión en función del volumen utilizando los datos de la Tabla 7 - 2.

La curva parece, a primera vista, un arco de hipérbola. Sin embargo, debido a la forma de la curva y a la indeterminación resultante de los errores experimentales es bastante difícil establecer que, efectivamente, lo es. En general, es conveniente representar los valores de una magnitud en función de varias potencias de la otra hasta obtener una recta. Dicho de otra manera, se grafica $y = f(x)^n$ para varios valores de n hasta que la representación sea una recta.

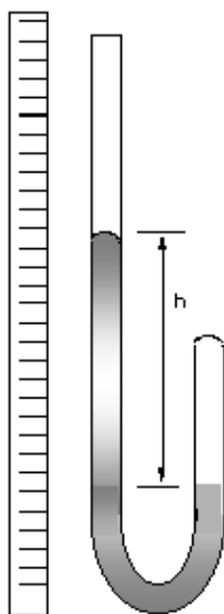


Figura 7 - 1. Tubo de Boyle

Presión (torr)	Volumen (cm ³)
400	160.0
500	128.1
600	106.0
700	91.2
800	80.1
900	71.3
1000	64.0
1100	58.3
1200	53.1
1300	49.5
1400	45.6
1500	42.6
1600	40.1

Figura 7 - 2. Valores de la presión y el volumen de 0,1 g de aire a 25 °C

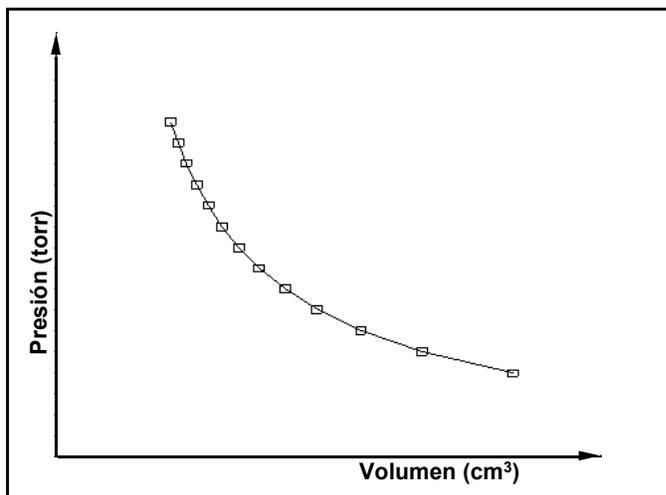


Figura 7 - 3 Representación gráfica de presiones en función de volumen

Para nuestro caso, al representar $p = f(V^{-1})$ se obtiene una recta que, por extrapolación, pasa por el origen de coordenadas (Figura 7 - 4). De donde

$$p = \text{cte. } V^{-1}$$

$$= \frac{\text{cte}}{V}$$

o, lo que es lo mismo

$$p \cdot V = \text{cte} \quad (7 - 2)$$

lo que indica que, en las condiciones experimentales, la presión y el volumen son inversamente proporcionales.

Si se realiza el experimento con la misma masa de aire, pero a otras temperaturas se obtienen otros conjuntos de valores que conducen a la misma conclusión. En los gráficos de las Figuras 7 - 5 y 7 - 6 se representan los valores de la presión en función de los correspondientes al volumen y a la inversa del volumen para 0,1g de aire, a distintas temperaturas. Como los puntos de cada curva corresponden a estados que tienen la misma temperatura, dichas curvas se llaman *isotermas*.

La constancia del producto de la presión y el volumen se cumple también si se utilizan otras masas de aire.

Si se extienden estos experimentos a otros gases, se obtienen idénticas conclusiones. Por lo tanto, podemos llegar a la siguiente generalización:

Para una dada masa de gas, que sufre transformaciones isotérmicas, el producto de la presión y el volumen es constante.

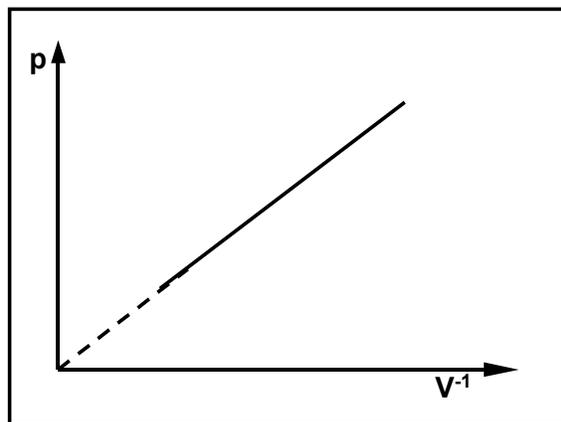


Figura 7 - 4. Representación gráfica de $p = f(V^{-1})$

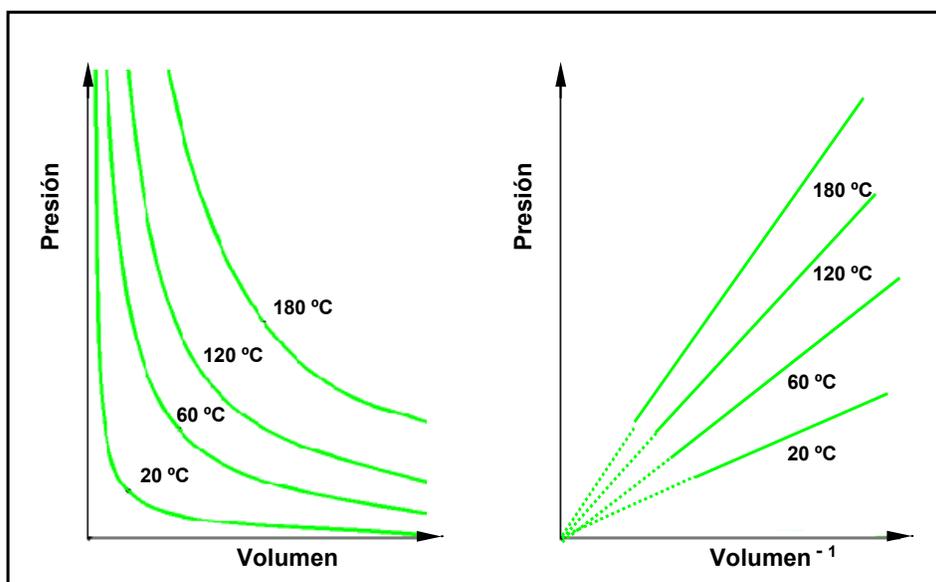


Figura 7 - 5

Figura 7 - 6

Si indicamos con p la presión de la masa m de gas y con V su volumen, la relación matemática que expresa el enunciado anterior es:

$$p \cdot V = k_{m,t} \quad (7-3)$$

La constante $k_{m,t}$ depende de la masa, de la temperatura y de la naturaleza del gas. Esta ley se conoce como *ley de la compresibilidad* o *ley de Boyle - Mariotte*.

La mayoría de los gases cumple con la ley de Boyle - Mariotte en un cierto intervalo de presión y temperatura. Para un mismo gas las desviaciones son tanto más pronunciadas cuanto mayor es la presión y menor es la temperatura.

Se llama gas ideal aquel que, en toda transformación isotérmica, su volumen es siempre inversamente proporcional a la presión que soporta. Es decir, aquel que cumple con la ley de la compresibilidad a cualquier temperatura y presión.

Todo gas condensa a una temperatura que depende de la presión y además puede licuarse por compresión isotérmica por debajo de una temperatura llamada *crítica*. Estas posibilidades hacen de por sí, que los gases ideales no existan⁴. Un gas real cumple con la ley

de Boyle - Mariotte a temperaturas superiores a la de su transición gas - líquido y cuando la presión que soporta es lo suficientemente baja. A menudo se dice que

Un gas real se comporta como ideal a bajas presiones y altas temperaturas.

Ejemplo 7.3.

Se tiene una masa de He encerrada en un recipiente cilíndrico rígido cuya tapa es un émbolo móvil que permite variar el volumen a voluntad. El recipiente se encuentra en un sistema termostatzado que sirve para mantener constante la temperatura en su interior. El gas se encuentra inicialmente a $740^\circ F$ ejerciendo una presión de 10 hPa . Calcular cuantas libras fuerza por pulgada cuadrada ejercerá el gas cuando se lo comprima a la cuarta parte de su volumen inicial. (Datos: $1 \text{ lbf} = 4,44822 \text{ N}$; $1 \text{ in} = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ m}$; p.eb. del helio - $268,9^\circ C$)

Solución:

La temperatura a la cual se encuentra la masa gaseosa considerada está a una temperatura altísima respecto del punto de ebullición. Además, 10 hPa es menos de una centésima de la presión normal ($1013,25$

⁴ Más adelante daremos algunas causas más.

hPa). Esto nos permite afirmar que en las condiciones en que se encuentra, el gas se comporta como ideal. La otra información que nos suministra el enunciado es que el recipiente se encuentra en un sistema termostático que sirve para mantener constante la temperatura en su interior. Por lo tanto la compresión que sufre el gas se puede considerar isotérmica. Para transformaciones isotérmicas de una masa gaseosa ideal es aplicable la ley de Boyle - Mariotte

$$p_i V_i = p_f V_f$$

y, de acuerdo con el enunciado $V_f = V_i/4$

Por lo tanto

$$p_i V_i = p_f V_i/4 = p_f/4$$

y

$$p_f = 4 p_i$$

$$= 4 \times 10 \text{ hPa} = 40 \text{ hPa}$$

Notemos que 40 hPa, es una presión lo suficientemente baja como para considerar que el gas se ha comportado idealmente. Reemplazando las unidades

$$\begin{aligned} p_f &= 40 \times 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \\ &= 40 \times 10^2 \frac{1 \text{ lb}}{4,44822} \times \frac{(2,54 \times 10^{-2})^2}{\text{in}^2} = 0,0058 \frac{\text{lb}}{\text{in}^2} \end{aligned}$$

7 - 4. Ley de Charles y Gay-Lussac

Si se calienta isobáricamente una masa gaseosa, se registran los volúmenes y temperaturas y se representa gráficamente $V = f(t)$ se obtienen curvas como la esquematizada en la Figura 2 -3. Esta muestra que la relación entre el volumen y la temperatura de un gas en transformaciones isobáricas es, aproximadamente, lineal. Para presiones lo suficientemente bajas, los gases cumplen con la expresión

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (2 - 9)$$

donde α es el *coeficiente de dilatación térmica*.

Las determinaciones experimentales muestran que para todos los gases

$$\lim_{p \rightarrow 0} \alpha = \frac{1}{273,15^\circ \text{C}} \quad (7 - 4)$$

Cuando la presión tiende a cero, todos los gases cumplen con la ley de Boyle -Mariotte, es decir, se comportan idealmente. Esto ha permitido definir la temperatura en la escala del gas ideal, cuyo valor, para un estado dado, se obtiene sumando 273,15 grados a la temperatura Celsius respectiva.

Expresando la relación (2 - 9) en función de la temperatura absoluta, es fácilmente demostrable que

Para una transformación isobárica de una masa gaseosa ideal los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

Este es el enunciado más conciso de la ley de Charles y Gay Lussac para transformaciones isobáricas de un gas ideal.

En términos matemáticos podemos escribir

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (7 - 5)$$

Esto significa que cuando un gas ideal sufre una transformación isobárica su volumen tiende a cero cuando la temperatura tiende a 0 K. Esto último implica que 0 K (273,15 °C) es la temperatura más baja concebible, ya que para temperaturas menores los gases ideales (en el caso de existir) tendrían volúmenes negativos.

En realidad la afirmación anterior no se puede comprobar experimentalmente ya que todos los gases condensan antes de alcanzar el 0 K. En ningún experimento se ha podido lograr que un sistema estable alcance esa temperatura sino sólo aproximarse a ella (la temperatura más baja que se ha alcanzado es del orden de 10^{-10} K). No obstante ello, la Termodinámica suministra un método apropiado para *deducir* que 0 K es la temperatura más baja posible para un sistema estable.

7 - 5. Relación entre la presión y la temperatura en transformaciones isocoras

La experiencia nos enseña que al calentar una masa gaseosa a volumen constante, su presión crece. La dependencia entre la presión y la temperatura de una masa gaseosa en transformaciones isocoras se obtiene experimentalmente de manera similar a la comentada en el párrafo anterior para transformaciones isobáricas.

Si se realizan mediciones de las presiones y temperaturas correspondientes y los resultados se vuelcan en un gráfico $p = f(t)$, se obtienen curvas como las que se muestran en la Figura 7 - 7. Se encuentra así que, en

primera aproximación, para transformaciones isocoras la presión es una función lineal de la temperatura

$$p = a + bt \quad (7 - 6)$$

donde $a = p_0$ es la presión que ejerce esa masa gaseosa a 0°C y b es la pendiente de la recta. Es decir,

$$b = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

La ecuación (7 - 6) puede entonces escribirse

$$p = p_0 + \frac{\Delta p}{\Delta t} t \quad (7 - 7)$$

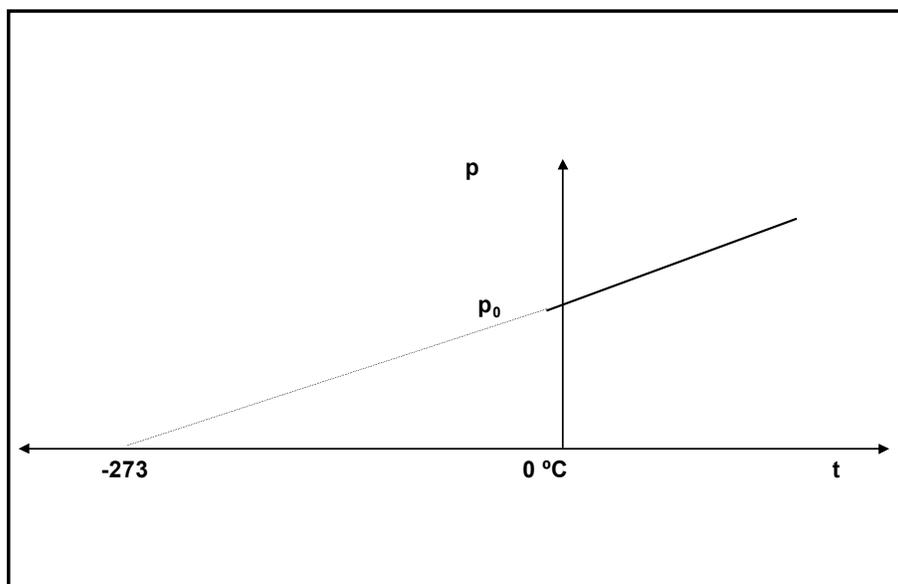


Figura 7 - 7 Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1 g de hidrógeno ($V = 1000 \text{ cm}^3$)

Como puede apreciarse en la Figura 7 - 8, si los volúmenes son distintos, las pendientes también lo son aunque todas las rectas tienden por extrapolación a la misma abscisa al origen (aproximadamente -273°C)

Para independizarnos del volumen basta dividir la pendiente por p_0

$$\frac{\frac{\Delta p}{\Delta t}}{p_0} = \frac{1}{p_0} \frac{\Delta p}{\Delta t} \cong \text{constante} = \beta \quad (7 - 8)$$

β recibe el nombre de *coeficiente de tensión a volumen constante* (en rigor es un valor medio) y mide la variación de presión por unidad de presión a 0°C y por

unidad de intervalo de temperaturas. En la Tabla 7 - 9 los respectivos valores medios entre 0 y 100 °C se dan algunos valores experimentales de β a 0 °C y

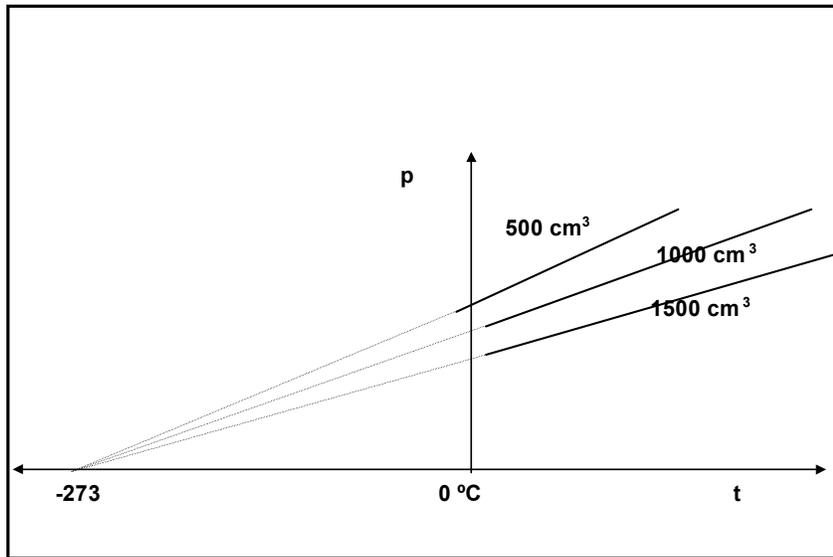


Figura 7 - 8. Representación gráfica de $p = f(t)$ para 0,1 g de hidrógeno para distintos volúmenes

SUSTANCIA	β_0 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$\beta_{0,100}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acetileno	0,003741	0,003726
Amoniaco	0,00380	0,00370
Monóxido de carbono	0,003672	0,003673
Dióxido de carbono	0,003724	0,003712
Cloro	0,003830	0,00380
Cianógeno	0,003870	0,003831
Etano	0,00378	0,00375
Hidrógeno	0,003663	0,003664
Metano	0,00368	0,003678
Oxígeno	0,003673	0,003672
Sulfuro de Hidrógeno	0,00378	0,00376
Dióxido de azufre	0,00397	0,00384

Figura 7 - 9 Valores de β_0 y de $\beta_{0,100}$ para algunas sustancias a 1 atm.

Si se comparan los valores de la tabla de la Figura 7 - 9 entre sí y con los dados en la Tabla 2 - 4 se encuentra que el coeficiente de tensión varía ligeramente con la temperatura y con la naturaleza del gas y que, salvo para el hidrógeno, sus valores son ligeramente menores que los correspondientes al coeficiente de dilatación. Sin embargo, como las variaciones son pequeñas, puede suponerse en primera aproximación que β es constante e independiente de la naturaleza del gas.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (7 - 7) por p_0 encontramos que

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \beta t$$

o

$$p = p_0(1 + \beta t) \quad (7 - 9)$$

La ecuación (7 - 9) nos da la función que vincula la presión de una masa gaseosa con la temperatura Celsius en transformaciones isocoras.

Las determinaciones experimentales muestran que para todos los gases

$$\lim_{p \rightarrow 0} \beta = \frac{1}{273,15^\circ C} \quad (7 - 10)$$

Cuando la presión tiende a cero, todos los gases cumplen con la ley de Boyle -Mariotte, es decir, se comportan idealmente. Esto permite afirmar que *para un gas ideal*

$$\beta = 0,003660 \text{ } ^\circ C^{-1}$$

Notemos que si bien el valor numérico de β es el mismo que el de α las propiedades que representan son *propiedades diferentes*.

Expresando la relación (7 - 8) en función de la temperatura absoluta, es fácilmente demostrable que

Para una transformación isométrica de una masa gaseosa ideal los volúmenes son directamente proporcionales a las temperaturas absolutas.

Este es el enunciado más conciso de la ley de Charles y Gay Lussac para transformaciones isométricas de un gas ideal.

Utilizando temperaturas absolutas la ecuación (7 - 9) adopta también una forma sencilla

$$\frac{p}{T} = k_{m,v} \quad (7 - 11)$$

lo que significa que para toda transformación isocora la presión de un gas ideal disminuye al disminuir la temperatura absoluta y se anularía en el 0 K. El 0 K representaría entonces, la temperatura a la cual una masa gaseosa ideal no ejerce presión. Los gases reales dejan de cumplir la ley (7 - 11) mucho antes de alcanzar el cero absoluto. Además, licuan y solidifican por enfriamiento y la ecuación (7 - 11) no es aplicable a líquidos ni a sólidos.

7 - 6. Ecuación de estado del gas ideal

Las leyes experimentales que hemos encontrado en los párrafos anteriores pueden reunirse en una expresión que resume el comportamiento físico similar de todos los gases.

Consideremos una cierta masa de gas ideal que se halla en un cierto estado cualquiera que podemos llamar E_1 , para el cual las variables tienen los valores p_1 , V_1 y T_1 , tal como se indica en la Figura 7 - 10

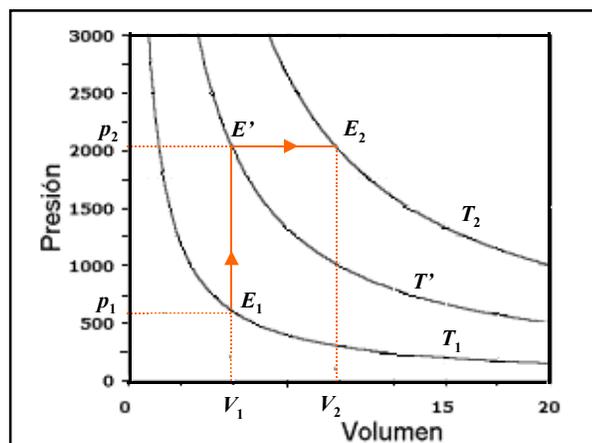


Figura 7 - 10. Diagrama $p - V$ para la evolución de una masa gaseosa ideal

Supongamos que queremos llevarla a otro estado cualquiera E_2 para el cual las variables de estado sean p_2 , V_2 y T_2 . Esa modificación la podemos efectuar de distintas maneras. De todas las transformaciones posibles, conviene elegir aquellas para las cuales conocemos las leyes que rigen su comportamiento.

Supongamos que comprimimos isocóricamente esa masa gaseosa hasta alcanzar un cierto estado E' para el cual las variables son p_2 , V_1 y T' . De acuerdo con la ecuación (7 - 11):

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T'} \quad (7 - 12)$$

Si expandimos isobáricamente el gas del estado E' al estado E_2 , tendremos

$$\frac{V_1}{T'} = \frac{V_2}{T_2} \quad (7 - 13)$$

Despejando T' de la (7 - 12), reemplazando su valor en la (7 - 13) y reordenando, tendremos

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (7 - 14)$$

Notemos que en la expresión (7 - 14) no hay ninguna referencia al estado intermedio E' sino que sólo figuran los valores de las variables en los estados inicial y final E_1 y E_2 . A la misma conclusión se llega si se eligen otras transformaciones equivalentes⁵.

En nuestra consideración, los estados E_1 y E_2 son dos estados cualesquiera de una masa gaseosa ideal. Por ello la conclusión encontrada y expresada mediante la ecuación (7 - 14) puede generalizarse afirmando:

Para cualquier estado de una masa gaseosa ideal el producto de la presión por el volumen dividido por la temperatura absoluta tiene el mismo valor, es decir, es constante.

⁵ Toda propiedad de un sistema cuya variación depende de la modificación sufrida y no de la transformación se llama *función de estado*. De la ecuación (7 - 14) se desprende que las variables de estado p , V y T son funciones de estado ya que las variaciones entre dos estados del sistema no dependen del camino seguido para lograrlas.

La ecuación de estado de esta masa gaseosa ideal será

$$\frac{p \cdot V}{T} = k_m \quad (7 - 15)$$

La ecuación de estado (7 - 15) engloba a las leyes de Boyle - Mariotte y de Charles y Gay-Lussac. En efecto, si la masa gaseosa ideal sufre una transformación isotérmica

$$k_m \cdot T = \text{constante} = k_{m,T}$$

y la ecuación (7 - 15) se convierte en

$$p \cdot V = k_{m,T} \quad (7 - 3)$$

Si la masa gaseosa ideal sufre una transformación isobárica

$$k_m / p = \text{constante} = k_{m,p}$$

y la ecuación (7 - 15) se convierte en

$$\frac{V}{T} = k_{m,p} \quad (7 - 5)$$

Para transformaciones isocoras:

$$k_m / V = \text{constante} = k_{m,V}$$

y la ecuación (7 - 15) se convierte en

$$\frac{p}{T} = k_{m,V} \quad (7 - 11)$$

La ecuación de estado (7 - 15) es aplicable a cualquier sistema gaseoso que se comporte como ideal, sea una sustancia o una solución. Todos los gases ideales tienen en iguales condiciones el mismo comportamiento físico.

Dado que el volumen de una masa gaseosa depende de la presión y de la temperatura, su especificación solo tendrá sentido si se indica a qué presión y temperatura se lo ha determinado.

Se ha convenido en llamar *condiciones normales de presión y temperatura (CNPT)* a la presión $p_0 = 1$

$atm = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$ y a la temperatura $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 273,15 \text{ K}$).

En nuestra exposición le agregaremos el subíndice 0 a los símbolos de cada magnitud (V_0, p_0 , etc.) cuando las condiciones a las que se las refiere son las normales.

$$\frac{pV}{T} = nR$$

o

$$pV = nRT \quad (7 - 19)$$

7 - 7. La ecuación general de estado del gas ideal

La unidad química de cantidad de partículas es el *mol*, definido como la cantidad de unidades (átomos, moléculas, iones, fotones; etc.) que coincide numéricamente con los átomos presentes en 12,00000 g del isótopo 12 del carbono. El volumen V_0^M que ocupa un mol de gas ideal en condiciones normales de presión y temperatura es

$$V_0^M = 22,4140 \frac{\text{litro}}{\text{mol}} \quad (7 - 16)$$

A partir de este dato se puede calcular el valor de la constante de la ecuación (7 - 15) la que se conoce como *constante universal de los gases* y se designa con la letra R en homenaje a Henri Victor Regnault.

$$\begin{aligned} \frac{p_0 V_0^M}{T_0} &= \frac{1 \text{ atm} \times 22,4140 \frac{\text{litro}}{\text{mol}}}{273,15 \text{ K}} = R \\ &= 0,08206 \frac{\text{atm litro}}{\text{mol K}} \end{aligned} \quad (7 - 17)$$

Incorporando a la (7 - 15) el valor de la constante dada por la (17 - 17) se tiene que para cualquier estado de un mol de gas ideal

$$\frac{pV^M}{T} = R \quad (7 - 18)$$

Si en lugar de tener un mol se tuviesen n moles, su volumen V será n veces el volumen molar. Entonces puede escribirse

Ejemplo 7.

Se calentaron 200,2 g de CaCO_3 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su descomposición completa. La operación se llevó a cabo en un recipiente cerrado por un pistón que descansaba inicialmente sobre la muestra y que fue contenido por la atmósfera durante toda la prueba. Calcular el volumen de CO_2 generado por la descomposición de esa masa considerando que, en esas condiciones, se comporta como ideal y sabiendo que la presión atmosférica es la normal.

Solución

La descomposición del carbonato de calcio ocurre según



La masa fórmula gramo del CaCO_3 es $100,1 \text{ g/mol}$ y la de CO_2 es $44,0 \text{ g/mol}$. Por lo tanto, a partir de 200,0 g se obtienen 88,0 g de CO_2 por descomposición completa. Si el CO_2 se comporta como ideal a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm . El volumen final del gas será

$$\begin{aligned} V &= \frac{m}{M} \frac{RT}{p} = \\ &= \frac{88,0}{44,0} \frac{0,08205 \times 973,15}{1} = 159,71 \text{ L} \end{aligned}$$

Ejemplo 7.4.

Se tienen 4,998 g de Ar ($A = 39,948$; p. eb. - $185,87 \text{ }^\circ\text{C}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente metálico provisto de un émbolo que permite variar a voluntad su volumen. En las condiciones iniciales el volumen que ocupa el gas es de 10 L . Suministrando calor y regulando el volumen del recipiente a 12 L se lo lleva a un segundo estado en el que la temperatura es de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Se le sigue suministrando calor, esta vez a volumen cons-

tante, hasta que, en un tercer estado, la temperatura alcanza los 150 °C. Finalmente se lo comprime isotérmicamente hasta llevar su volumen a 10 L. Calcular la presión final del sistema.

Solución

De las condiciones que enuncia el problema se deduce que en todas estas transformaciones, la masa de Ar se comporta idealmente. A primera vista parecería que hay que calcular la variación de la presión en cada una de las etapas. Sin embargo, debe recordarse que la presión (al igual que el volumen y la temperatura) es una función de estado del sistema. Por lo tanto, su variación, cabo de todo el proceso, es independiente de cómo se ha efectuado. Observamos que tanto en el estado inicial como en el final el volumen que ocupa el gas es el mismo. De aquí que podemos imaginar una transformación equivalente que lleva el sistema del estado inicial al final en forma isométrica. Dado que el gas se comporta idealmente, es aplicable la ley de Charles - Gay Lussac

$$\frac{P_{inicial}}{T_{inicial}} = \frac{P_{final}}{T_{final}}$$

La presión inicial se obtiene de la ecuación de estado

$$P_{inicial} = \frac{mRT}{MV} = \frac{4,998 \times 0,0825 \times 298,16}{39,948 \times 10} = 0,3058 \text{ atm}$$

y la presión final

$$P_{final} = \frac{P_{inicial} \times T_{final}}{T_{inicial}} = \frac{0,3058 \times 423,16}{298,16} = 0,4340 \text{ atm}$$

ellos se comporta como si los demás no existiesen. En rigor esto es estrictamente válido si todos los gases de la mezcla se comportan como ideales.

En una mezcla de gases ideales que no interactúan químicamente, cada gas contribuye de manera definida a la presión total de la mezcla. Sobre esta base se define una coordenada de cada gas llamada *presión parcial*.

La presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa es la presión que ejercería dicho gas si él solo ocupase todo el volumen de la mezcla a la temperatura de la misma.

El mismo Dalton postuló que debido a la falta de interacción las presiones parciales serían aditivas. En efecto, si se tiene una mezcla de n_A moles del gas A , n_B moles del gas B , ... , n_L moles del gas L ocupando un volumen V a la temperatura T y ejerciendo una presión total p y si la mezcla se comporta idealmente, de la definición de presión parcial dada anteriormente se tiene

$$p_A V = n_A RT$$

$$p_B V = n_B RT \quad (7 - 20)$$

...

$$p_L V = n_L RT$$

donde p_A, p_B, \dots, p_L son las respectivas presiones parciales. Si la mezcla se comporta idealmente puede escribirse

$$pV = nRT \quad (7 - 19)$$

Con lo que resulta evidente que siendo $n_A + n_B + \dots + n_L = n$ es

$$p_A + p_B + \dots + p_L = p \quad (7 - 21)$$

Esto es

cocés, aficionado a la meteorología descubrió el comportamiento independiente de los gases del aire, a partir del cual postuló una teoría atómica que permitió un desarrollo enorme de la Química durante el siglo XIX. De esa teoría se deduce la ley de las proporciones múltiples que lleva su nombre.

7 - 8. Mezcla de gases ideales

En 1804, John Dalton⁶ postuló que en una mezcla de gases que no reaccionan químicamente cada uno de

⁶ John Dalton (1766 – 1844). Maestro de escuela es-

La suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa ideal es igual a la presión total de la mezcla

Enunciado que se conoce como *Ley de Dalton de las presiones parciales*.

Otra manera de enunciar esta ley utiliza el concepto de *fracción molar*.

La fracción molar de un constituyente en una solución (sólida o fluida) es la relación entre el número de moles de ese constituyente y el número total de moles

Si llamamos n_i al número de moles del componente i y n al número total de moles, la fracción molar será

$$\chi_i = \frac{n_i}{n} \quad (7 - 22)$$

Si dividimos cualquiera de las ecuaciones (7 - 20) por la (7 - 19) tendremos

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = \chi_i$$

que se suele expresar

$$p_i = \chi_i p \quad (7 - 23)$$

La presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa ideal es igual al producto de la presión total por su fracción molar

7 - 9. Ecuaciones de estado de gases reales

Los gases reales se comportan como ideales a presiones muy bajas y a temperaturas altas. A lo largo de los años se han planteado casi un centenar de ecuaciones de estado que tratan de representar el comportamiento de los gases reales más allá de las condiciones de idealidad. Algunas son experimentales mientras que otras son teóricas. En los cursos de Química y de Física, se dan algunas de estas ecuaciones que tratan de representar el comportamiento de los gases reales. Entre las teóricas, la más conocida es la propuesta en 1873 por

Johann Diderik van der Waals⁷. Retomando una idea que expuso Daniel Bernoulli en 1734, van der Waals consideró que cuando las distancias medias entre las moléculas son relativamente pequeñas deberían tomarse en consideración las fuerzas atractivas entre las mismas, responsables — bajo ciertas condiciones— de la licuación de los gases por compresión. Suponiendo que esas interacciones son gravitatorias, introdujo un factor de corrección a la presión medida externamente. En su concepción, la presión efectiva, p^* , debida a la interacción molecular sería una expresión del tipo

$$p^* = p + \frac{a}{V^M^2}$$

La otra consideración que tomó en cuenta van der Waals fue el volumen propio de las moléculas, que cobra importancia cuando el volumen en el que está encerrado el gas es relativamente pequeño. De esta manera el volumen efectivo dentro del cual se pueden desplazar las moléculas vendría dado por la expresión

$$V^{M*} = V^M - b$$

Por lo tanto, introduciendo estas correcciones en la ecuación general de estado para un mol de gas, esta ecuación toma la forma

$$\left(p + \frac{a}{V^M^2} \right) (V^M - b) = RT \quad (7 - 24)$$

donde a y b son dos constantes características de cada gas. El factor de corrección a la presión (a/V^M^2) recibe el nombre de *presión interna* y suele interpretarse como el factor que debe introducirse debido a que las moléculas de gas interactúan entre sí. El coeficiente b recibe el nombre de *covolumen* y se interpreta como la corrección debido a que las moléculas de gas tienen volumen propio.

La ecuación de van der Waals es de tercer grado en V^M y por lo tanto habrá tres valores del volumen molar para cada presión a una temperatura dada. Esos valores podrán ser reales y distintos o un valor real y dos imaginarios. Para una determinada temperatura, habrá un cierto valor de la presión para el cual las tres raíces son reales e iguales. Esa temperatura se llama

⁷ **Johann Diderik van der Waals** (1837 – 1923). Físico holandés. Profesor de Física Teórica de la Universidad de Ámsterdam. Premio Nobel de Física en 1910.

temperatura crítica (T_c). El estado correspondiente a las tres raíces reales e idénticas se llama *punto crítico* y las variables presión y volumen molar se llaman *presión crítica* (p_c) y *volumen molar crítico* (V_c^M). En el diagrama $p - V$ se corresponden con el punto de inflexión de la respectiva isoterma crítica. (Figura 7 - 11)

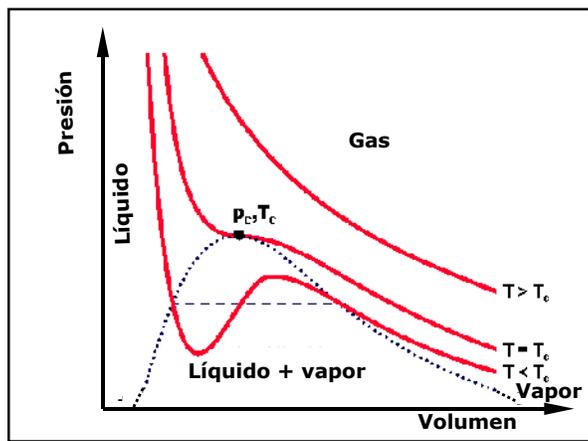


Figura 7 - 11. Isothermas de van der Waals

Por encima del punto crítico la ecuación representa bastante bien el comportamiento de un gas real. En cambio, en la zona de coexistencia de fases líquido-vapor (encerrada por la curva punteada del gráfico de la Figura 7 - 11) las isothermas, que deberían ser perfectamente horizontales, tienen una curvatura que no representa la realidad. Esta curvatura es típica de todas las ecuaciones cúbicas, pero resulta más leve en otras. Por lo tanto la ecuación de Van der Waals no representa fielmente el comportamiento del estado líquido.

En el punto crítico la primera y la segunda derivada de la presión respecto del volumen molar son nulas y a partir de allí se puede demostrar que en ese punto

$$V_c^M = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7 - 25)$$

A partir de la segunda y tercera ecuación de la (7 - 25) encontramos que

$$\frac{RT_c}{8} = p_c b$$

de donde

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} \quad \text{y} \quad a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad (7 - 26)$$

No conviene expresar a o b en función del volumen molar crítico debido a que las mediciones más precisas de V_c^M tienen un error igual o mayor al 1%, muy superior a los errores de las otras constantes críticas

Si la presión el volumen molar y la temperatura de un gas se expresan en función de los respectivos valores críticos, es decir si se escribe

$$p = \pi p_c, \quad V^M = \phi V_c^M, \quad T = \theta T_c \quad (7 - 27)$$

y se introducen en la ecuación de van der Waals, resulta que para un mol de gas

$$\left(\pi p_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^M} \right) (\phi V_c^M - b) = R \theta T_c \quad (7 - 28)$$

Reemplazando las magnitudes críticas por los valores de la (7 - 25) se tiene

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta \quad (7 - 29)$$

que se conoce como *ecuación de estado reducida*. Su principal ventaja radica en que al no incluir los coeficientes a y b , se vuelve completamente general ya que no contiene ninguna referencia a ninguna sustancia específica. Esto significa que

Cantidades equimoleculares de gases diferentes que cumplan con la ecuación de van der Waals y que estén a la misma presión reducida y temperatura reducida ocupan el mismo volumen reducido.

Se dice entonces que ambos gases se encuentran en *estados correspondientes* y la ecuación (7 - 29) recibe el nombre de *ecuación de los estados correspondientes*.

En la Tabla de la Figura 7 - 12 se dan los valores de las constantes críticas de algunas sustancias recopiladas de International Critical Tables (1977) y de *The Properties of Gases and Liquids*. Reid R.C., Prausnitz, J.M. Poling, B. E. McGraw-Hill (1987)

Gas	T_c (K)	V_c (cm ³ /mol)	p_c (atm)	z_c	ω	Gas	T_c (K)	V_c (cm ³ /mol)	p_c (atm)	z_c	ω
He	5,2	60,0	2,26	0,301	-0,387	NH ₃	405,6	72,5	111,3	0,242	0,250
Ne	44,4	41,7	27,2	0,311	0,000	NO	180,0	58,0	64,0	0,250	0,607
Ar	150,8	74,9	48,1	0,291	-0,004	NO ₂	431,4	170,0	100,0	0,480	0,860
Kr	209,4	91,2	54,3	0,288	-0,002	H ₂ S	373,4	127,0	89,0	0,284	0,100
Xe	289,7	118,0	57,6	0,286	0,002	SO ₂	430,3	125,0	77,6	0,268	0,251
H ₂	33,2	68,0	12,8	0,305	-0,220	SO ₃	491,0	130,0	81,0	0,260	0,410
D ₂	38,4	60,3	16,4	0,314	-0,138	CH ₄	190,6	99,0	45,4	0,288	0,008
N ₂	126,0	89,5	33,5	0,290	0,040	C ₂ H ₆	305,4	148,0	48,2	0,285	0,098
O ₂	154,6	73,4	49,7	0,288	0,021	C ₃ H ₈	369,8	203,0	41,9	0,281	0,152
O ₃	261,0	88,9	55,0	0,288	0,215	n-C ₄ H ₁₀	425,2	255,0	37,5	0,274	0,193
F ₂	144,3	66,2	51,5	0,288	0,048	C ₂ H ₂	308,3	113,0	60,6	0,271	0,184
Cl ₂	417,1	124,0	76,1	0,275	0,073	C ₂ H ₄	282,4	129,0	49,7	0,276	0,085
Br ₂	584,0	127,0	102,0	0,270	0,132	C ₆ H ₆	561,6	259,0	48,3	0,271	0,212
I ₂	819,0	155,0	115,0	0,265	0,299	C ₆ H ₅ CH ₃	591,7	316,0	40,6	0,264	0,257
HF	461,0	69,0	64,0	0,220	0,372	CH ₃ OH	512,6	118,0	79,9	0,224	0,559
HCl	324,1	89,0	81,5	0,249	0,120	CH ₃ CH ₂ OH	516,2	167,0	63,0	0,248	0,635
HBr	363,2	100,0	84,4	0,283	0,063	CH ₃ CH ₂ O	461,0	154,0	55,0	0,220	0,303
HI	424,0	131,0	82,0	0,309	0,050	CH ₃ COCH ₃	508,01	209,0	46,4	0,232	0,309
H ₂ O	647,3	57,0	217,7	0,229	0,344	H ₃ CCl	416,3	139,0	65,9	0,268	0,156
D ₂ O	644,0	55,6	213,18	0,225	0,000	H ₂ CCl ₂	510,0	193,0	60,0	0,277	0,193
CO	133,6	90,0	35,5	0,295	0,049	HCCL ₃	536,4	229,0	54,0	0,293	0,216
CO ₂	304,2	94,0	72,8	0,274	0,225	HCCL ₄	556,4	276,0	45,0	0,272	0,194

Figura 7 - 12. Constantes críticas de algunas sustancias

Si se comparan las isotermas que surgen de representar las presiones en función de los volúmenes deducidas de la ecuación de van der Waals con las obtenidas experimentalmente por T. Andrews⁸ en 1869, se encuentra una semejanza notable. En el gráfico de la Figura 7 - 13 se representan los valores reales para el isopentano. En la zona encerrada por la línea de trazo grueso coexisten en equilibrio las fases líquida y vapor. Los valores de la ecuación de van de Waals dan una curva sinuosa en esta zona (la línea sinuosa punteada). Esto correspondería con una transición continua de la fase gaseosa a la fase líquida, los valores reales son líneas rectas paralelas al eje de abscisas debido a que la transición es abrupta y discontinua. La línea punteada DWCZB no se corresponde con el comportamiento usual. Obsérvese que en C la pendiente de la curva es positiva (esto es anormal ya que un aumento de presión se correspondería con un aumento de volumen).

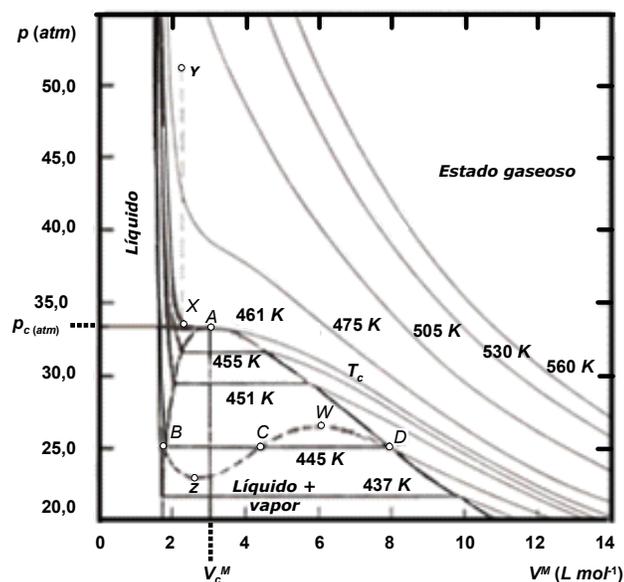


Figura 7 - 13. Isotermas para el isopentano.

La ecuación de Van der Waals se adapta bastante bien para gases en condiciones algo más alejadas de las normales que la ecuación del gas ideal. Su zona de validez es la de presiones alejadas de la crítica y funciona mejor para temperaturas tales que:

$$1 \leq \theta \leq 1,25$$

⁸ **Thomas Andrews** (1813 – 1885) Médico irlandés. Fue Profesor de Química en Belfast. Sus experimentos con el CO₂ lo condujeron a establecer el concepto de temperatura crítica al encontrar que por encima de los 31,1 °C era imposible licuarlo por compresión.

La ecuación de Van der Waals no se debe usar en el estado líquido. Tampoco es válida para sustancias gaseosas cuyas moléculas sean polares o estén asociadas.

7 - 10. – Factor acéntrico

En el modelo clásico de los gases ideales, estos se comportan como esferas rígidas que al no interactuar hacen que sus choques sean perfectamente elásticos. En realidad, la mayoría de los gases tienen moléculas cuya simetría no es esférica, muchas de ellas son polares, lo que provoca que se atraigan cuando la distancia que las separa es relativamente pequeña. En 1955 Pitzer⁹ propuso la utilización de un factor, llamado *factor acéntrico* que tome en cuenta tanto la falta de esa simetría en las moléculas de los gases reales como su carácter más o menos polar. El factor acéntrico es una medida del grado de desviación de la condición de fluido normal o simple. Se considera como fluidos normales a los compuestos por moléculas esféricas pequeñas sin momento dipolar, que cumplen mejor la ley de gas ideal. Se observó que los fluidos simples, tales como A, He, Kr, Xe, CH₄, etc. tienen a $\theta = 0,7$ una presión de vapor reducida que es casi exactamente 0,1. Se define entonces el factor acéntrico como:

$$\omega = -1 - \log_{10}(\pi)_{\theta=0,7} \quad (7 - 30)$$

donde $\pi = \frac{p}{p_c}$

El factor acéntrico vale cero para fluidos normales, y se aleja de cero a medida que aumenta la no idealidad del fluido en cuestión. Moléculas de simetría lineal o alto peso molecular o alto momento dipolar tienen valores muy alejados de cero, mientras que moléculas de simetría esférica apolares livianas tienen factor acéntrico cerca de cero.

7 - 11. Factor de compresibilidad

Para un gas ideal

$$\frac{pV^M}{RT} = 1$$

a cualquier presión y temperatura. Pero para los gases reales el cociente suele ser mayor o menor que la unidad. Esto se puede representar

$$\frac{pV^M}{RT} = z \quad (7 - 31)$$

z recibe el nombre de *factor de compresibilidad* y dado que, para cada gas, su valor depende de la presión y la temperatura, se requerirían innumerables diagramas en los que se representen los factores de compresibilidad en función de la presión a distintas temperaturas. Sin embargo, la ley de los estados correspondientes (7 - 29) permite desarrollar un diagrama de compresibilidad generalizado que, exceptuando a los gases fácilmente licuables, tiene buena concordancia con los datos experimentales.

Escribiendo la ecuación (7 - 31) en función de las magnitudes críticas se tiene el factor de compresibilidad crítico (z_c)

$$z_c = \frac{p_c V_c^M}{RT_c} \frac{\pi\phi}{\theta} \quad (7 - 32)$$

Reemplazando en la ecuación (7 - 32) los valores dados en la (7 - 25), se encuentra que

$$\frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (7 - 33)$$

En la Tabla de la Figura 7 - 12 se dan los valores del factor de compresibilidad crítico para algunas sustancias. Como puede observarse estos valores distan bastante del valor $3/8=0,375$ que resulta de la ecuación de van der Waals, lo que ratifica que la esta ecuación no debe aplicarse en las proximidades del punto crítico. Es por ello que se han propuesto una gran variedad de ecuaciones de estado que intentaron mejorar a la de van der Waals. Todas las ecuaciones propuestas que son cúbicas en V^M se clasifican como una familia que incluye las ecuaciones de Van der Waals, Clausius, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Dieterici, Gouq-Jen-Su, Bertelot y Peng-Robinson.

⁹ Pitzer, K. S., et al., J.A.C.S., 77: 3433 (1955).

7 - 12. Curvas de compresibilidad generalizadas

Se comprueba experimentalmente que la dependencia del factor de compresibilidad con la presión reducida a una temperatura reducida dada es aproximadamente la misma para la gran mayoría de los gases. Exceptuando al hidrógeno, el helio y el neón, cuando estos gases se encuentran por debajo de los 50 K, la desviación promedio de la ley de los estados correspondientes es menor al 5%. En el gráfico de la Figura 7 - 14 se representan los factores de compresibilidad de varios gases en función de la presión reducida a distintas temperaturas reducidas.

En los gráficos de las Figuras 7 - 14 y 7 - 15 se observan los tipos de curvas que resultan de representar el factor de compresibilidad en función de las presiones reducidas, bajas, medias y altas a distintas temperaturas. Estas curvas se llaman *curvas de compresibilidad generalizadas* y son de utilidad para estimar, con bastante buena aproximación, volúmenes molares de la mayoría de los gases en condiciones alejadas de la idealidad si se conocen las respectivas presiones y temperaturas.

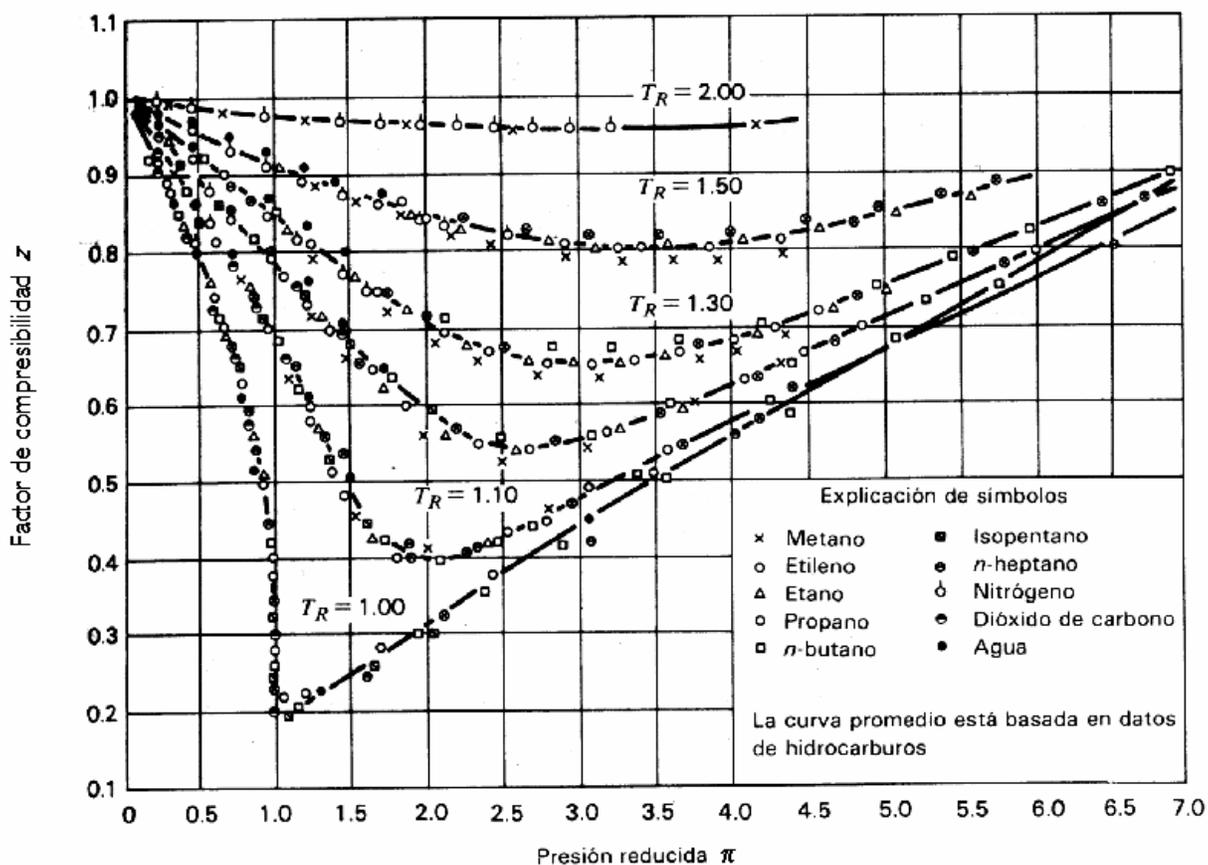


Figura 7 - 14 Curvas de compresibilidad para un grupo de diez gases a presiones reducidas bajas y moderadas. Tomado de Gour-Jen Su. *Modified Law of Corresponding States. Ind. Eng. Chem (Int. Ed)* 38:803 (1946)

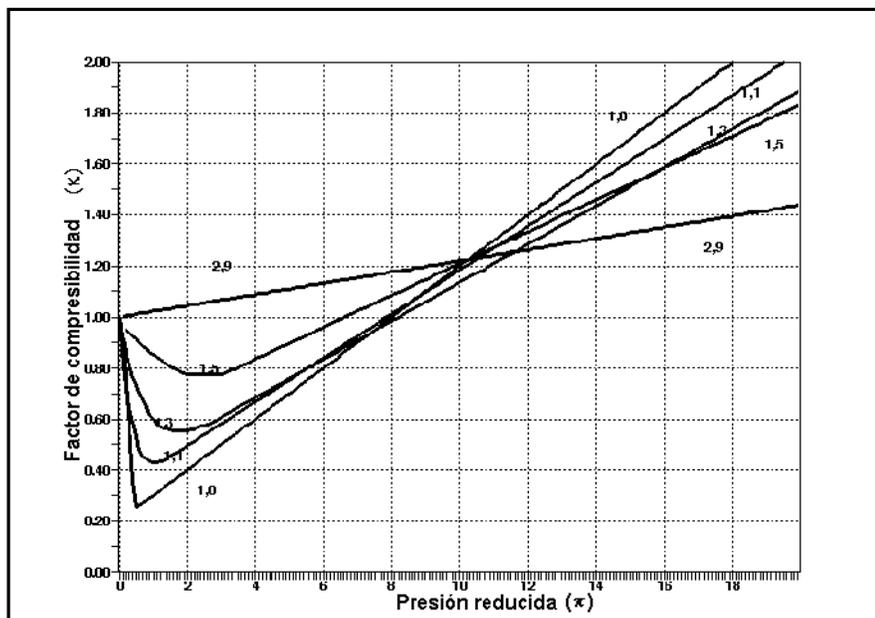


Figura 7 – 15. Curvas de compresibilidad generalizadas

Ejemplo 7.2.

Se tiene un mol de nitrógeno a 185 atm y -109 °C y se desea calcular su volumen en esas condiciones sabiendo que la presión crítica es 33,5 atm y la temperatura crítica es 126 K.

Solución:

La presión reducida es

$$\pi = \frac{185}{33,5} = 5,52$$

y la temperatura reducida es

$$\theta = \frac{164}{126} = 1,30$$

Del gráfico de la Figura 7 - 14 se encuentra que el factor de compresibilidad es de aproximadamente 0,79. Por lo tanto, el volumen que resulta de este valor de z es

$$V^M = z \frac{RT}{p}$$

$$= 0,79 \times \frac{0,0820 \times 164}{185} = 0,0574 \frac{\text{litro}}{\text{mol}}$$

(El valor experimental es 0,0571 litro mol⁻¹)

7 - 13. Ecuaciones cúbicas en V^M

Entre las primeras ecuaciones cúbicas en V^M se encuentra la de Berthelot¹⁰. Esta ecuación fue un intento para superar las limitaciones de la ecuación de van der Waals de la cual deriva, tomando en cuenta la influencia de la temperatura en el segundo término. Básicamente es casi igual a la ecuación de Van der Waals, con la diferencia del término de atracción, que incluye T en el denominador. La ecuación así modificada es:

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{TV^M} \quad (7 - 34)$$

Los coeficientes a y b se pueden evaluar de manera similar a la que hemos visto para la ecuación de van der Waals obteniéndose las siguientes expresiones:

¹⁰ P.A. Daniel Berthelot (1865- 1927). Físico francés, Profesor de la Sorbona. Se destacó en el estudio de las propiedades termodinámicas de los gases.

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (7-35)$$

Haciendo un análisis similar al que hicieramos en la ecuación de Van der Waals con referencia al coeficiente de compresibilidad crítico encontramos:

$$V_c^M = 3b$$

$$\text{y como } b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

Resulta

$$Z_c = \frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

El hecho de que el valor de z_c para la ecuación de Berthelot sea el mismo calculado para la ecuación de Van der Waals permite inducir que su exactitud no es muy diferente. En efecto, la validez y precisión de esta ecuación son similares a los de la ecuación de Van der Waals. En condiciones moderadas la ecuación de Berthelot representa bastante bien las propiedades P - V - T de gases poco polares y no asociados.

La ecuación de Redlich - Kwong¹¹ es otra modificación de las ecuaciones de Van der Waals y de Berthelot y fue publicada en 1949. En su trabajo, Otto Redlich y Joseph N. S. Kwong propusieron modificar el término de atracción. Este término también incluye a la temperatura, pero en vez de estar elevada a la potencia 1 como en la ecuación de Berthelot, esta aparece como raíz cuadrada. Además en el término de atracción se suma el covolumen. La forma que resulta es la siguiente:

$$\left(p + \frac{a}{(V^M + b)V^M T^{1/2}} \right) (V^M - b) = RT \quad (7-36)$$

Como vemos, se trata de una ecuación cúbica en V . El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio

¹¹ Redlich, O. Kwong, J.N.S. *The Thermodynamics of solutions V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous solutions. Chem. Rev.* 44 233 - 244 (1949)

de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de la ecuación de Van der Waals:

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} \quad (7-37)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

En la ecuación de Redlich-Kwong es costumbre usar una forma abreviada como sigue. Despejando p de la ecuación (5-35), multiplicando por $V^M/(R.T)$ y reordenando se obtiene:

$$\frac{pV^M}{RT} = z = \frac{V^M}{V^M - b} - \frac{a}{(V^M + b)RT^{3/2}}$$

que podemos escribir como

$$z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V^M}} - \frac{a}{bRT^{3/2}} \frac{b}{V^M} \frac{1}{\left(1 + \frac{b}{V^M}\right)}$$

haciendo

$$\frac{b}{V^M} = h \quad \text{y} \quad \frac{a}{bRT^{3/2}} = \frac{A^2}{B} \quad \text{donde}$$

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} \quad \text{y} \quad B = \frac{b}{RT}$$

$$z = \frac{1}{1 - h} - \frac{A^2}{B} \left(\frac{h}{1 + h} \right) \quad (7-38)$$

Introduciendo el valor de b de la (7-37) en la definición de B se obtiene:

$$B = \frac{0,08664 T_c}{T p_c} = \frac{0,08664}{\theta p_c} = \frac{0,08664 \pi}{\theta p}$$

De igual modo, reemplazando a y b en A^2/B se obtiene:

$$\frac{A^2}{B} = \frac{0,42748 T_c^{3/2}}{0,08664 T_c^{3/2}} = \frac{4,934}{\theta^{3/2}}$$

De este modo, la expresión abreviada se puede escribir:

$$z = \frac{1}{1-h} - \frac{4,934}{\theta^{3/2}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (7-39)$$

La ecuación de Redlich-Kwong describe mejor las propiedades de los gases reales que la de Van der Waals pero su exactitud deja algo que desear, ya que el valor de coeficiente de compresibilidad crítico que suministra es:

$$z_c = \frac{p_c V_c^M}{RT_c} = \frac{1}{3} = 0,333 \quad (7-40)$$

Como la mayor parte de los valores experimentales de z_c están comprendidos entre 0,21 y 0,30, este valor resulta algo excesivo aunque no totalmente disparatado. Concluimos que la ecuación Redlich-Kwong representa sólo aproximadamente el comportamiento de gases reales en el estado crítico. En realidad, su comportamiento es excelente para gases no polares en las zonas subcrítica, crítica e hipercrítica. La ecuación de Redlich-Kwong es válida para todos los gases en condiciones alejadas de las normales. Es también válida para un rango de presiones muy amplio. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos, aunque los volúmenes calculados de líquido saturado no son demasiado exactos. Es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas. En cambio, no da resultados satisfactorios para sustancias con alto momento dipolar o cuyas moléculas estén asociadas. Desde el punto de vista histórico, se puede decir que esta ecuación es uno de los últimos intentos de desarrollar una ecuación cúbica basada en solo dos de los parámetros p , V^M y T . Todos los intentos subsiguientes estuvieron basados en el enfoque de tres parámetros, con ω como tercer parámetro, siguiendo recomendaciones de Pitzer y colaboradores.

En 1972 Soave¹² introduce una modificación en la ecuación (7-34) al reemplazar a en el término de atracción por una función dependiente de T y ω . Por lo tanto, si bien la *ecuación de Soave-Redlich-Kwong*

¹² Soave, G. *Direct Calculation of Pure-component vapour pressures through cubic equations of State. Fluid Phase Equilibria* Amsterdam. **31** (2) 203 – 207 (1986)

tiene estructura similar a la ecuación de Redlich-Kwong, en esta ecuación está implícito un tercer parámetro para el cálculo de a .

$$\left(p + \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M} \right) (V^M - b) = RT \quad (7-41)$$

El cálculo de los coeficientes se puede hacer por medio de las siguientes relaciones, basadas en el mismo razonamiento que se empleara en el caso de la ecuación de Van der Waals:

$$a(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(\theta) \quad (7-42)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

α_θ es una función de la temperatura reducida (θ) dada por

$$\alpha_\theta = \left[1 + m(1 - \sqrt{\theta}) \right]^2 \quad (7-43)$$

y m es función del factor acéntrico ω

$$m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (7-44)$$

El valor de z_c que suministra la ecuación de Soave-Redlich-Kwong es igual al que proporciona la ecuación de Redlich-Kwong: 0,333. No obstante, para la mayoría de los gases, es aplicable en un intervalo más amplio de presiones, exceptuando la crítica. También se ha aplicado al estado líquido aunque la estimación de las densidades de los líquidos suelen dar errores bastante importantes.

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong es moderadamente eficaz en la estimación de propiedades de mezclas pero sus predicciones se alejan de los valores experimentales para sustancias polares o cuyas moléculas gaseosas están asociadas.

Es la primera ecuación cúbica que emplea el enfoque de tres parámetros basado en T_c , P_c y ω .

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong fue modificada por diversos investigadores —Peneloux, Rauzy y

Freze¹³ (1982), Chou y Prausnitz¹⁴ (1989), Ji y Lempe¹⁵ (1997), entre otros — Las diferencias entre las distintas modificaciones estriban en el la forma que adquiere la función α_0 según que la temperatura reducida sea mayor o menor que la unidad.

La ecuación de *Peng-Robinson*,¹⁶ propuesta en 1977, constituye un intento de mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, especialmente en la exactitud de los cálculos de equilibrio líquido-vapor. El enfoque de Peng y Robinson consiste en escribir el término atractivo de la ecuación de Van der Waals de la siguiente manera:

$$\left(p + \frac{a(T)}{V^M - 2bV^M - b^2} \right) (V^M - b) = RT \quad (7 - 45)$$

donde $a(T)$ es una función de la temperatura crítica θ y del factor acéntrico ω :

$$a(T) = a(T_c) \times a(\theta, \omega) \quad (7 - 46)$$

La función $a(\theta, \omega)$ es similar a la de Soave – Redlich – Kwong

$$a(\theta, \omega) = \left[1 + \kappa(1 - \sqrt{\theta}) \right]^2 \quad (7 - 47)$$

con

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (7 - 48)$$

Los valores de $a(T_c)$ y b en función de las magnitudes críticas son:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad y \quad (7 - 49)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

El valor de z_c que suministra la ecuación de Peng-Robinson es $z_c = 0,30738$

Considerando que el rango de valores habituales es de 0,21 a 0,30, este valor no está muy alejado de la realidad. El éxito principal de Peng y Robinson es haber diseñado una ecuación cúbica capaz de describir con precisión el estado líquido. En fase gaseosa su comportamiento es muy similar al de otras ecuaciones cúbicas, con una exactitud algo mayor debido a la influencia del tercer parámetro.

La ecuación de Peng-Robinson es aplicable para todos los gases en condiciones alejadas de la idealidad y para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito también a líquidos, y es eficaz en la predicción de propiedades de mezclas, pero las mismas difieren de los resultados experimentales cuando se trata de sustancias polares o de gases cuyas moléculas están asociadas.

La ecuación de Peng-Robinson ha sido modificada por muchos investigadores — Peneloux, Rauzy y Freze (1982), Mathias¹⁷(1983), Stryjek y Vera¹⁸ (1986), Melhem, Saini y Goodwin¹⁹ (1989), Chou y Prausnitz (1989), Thorwart y Daubert (1993) a fin de adecuarla más a los casos de moléculas polares a presiones próximas a la crítica o para obtener valores de z_c más próximos a los reales.

La ecuación de *Beattie - Bridgeman*^{20 21} es otra corrección a la de van der Waals que representa con una mejor precisión el comportamiento de los gases reales, pero tiene el inconveniente de presentar 5 parámetros modificables. Estos parámetros son el resultado de observaciones reales lo que le confiere a la ecuación un carácter teórico sólo parcial

¹³ Peneloux A., Rauzy, E., Freze, R. *A Consistent Correction for Redlich – Kwong – Soave volumes. Fluid Phase Equilibria* 8 7 (1982)

¹⁴ Chou, G. F., Prausnitz, J. M. *A Phenomenological Correction to an Equations of State for the Critical Region. AIChEJ* 35 (9) 1487 (1989)

¹⁵ Ji, W.R., Lempe, D.A. *Density Improvement of the SRK equation of state Fluid Phase Equilibria* 130 49 (1997)

¹⁶ Peng, D. Y., Robinson, D. B. *A new Two-constant Equation of State Industrial and Engineer Chemistry Fundamentals* 15 (I) 59 (1976)

¹⁷ Mathias, P. M. *A versatile Phase Equilibrium Equation of State Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22 385 (1976)

¹⁸ Stryjek, R, Vera, J. H. *PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapour – Liquid Equilibria Calculations. Can. J. Chem. Eng.* 64 820 (1986b)

¹⁹ Melhem, G.A., Saini, R, Goodwin, B.M. *A Modified Peng-Robinson Equation of State Fluid Phase Equilibria* 47 189 (1989)

²⁰ Beattie, J.A. – Bridgeman, O.C. *J. Am. Chem. Soc.* 49 1665 (1927); 50, 3133, 3131 (1928).

²¹ Beattie, J.A. – Bridgeman, O.C. *Proc. Am. Ac. Arts. Sci.* 63 229 (1928)

carácter teórico sólo parcial

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^M} (V^M + B) - \frac{A}{V^M} \quad (7-50)$$

donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V^M}\right); B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V^M}\right); \varepsilon = \frac{c}{V^M T^3} \quad (7-51)$$

A_0 , B_0 , a , b y c son constantes arbitrarias características para cada gas en un intervalo dado, lo que permite una aproximación tal que las diferencias entre los valores calculados y los experimentales, excepto en el punto crítico, son menores que el 0.5%. Sin embargo, los cálculos de volúmenes son tan engorrosos que desalientan su uso.

Ejemplo 7.6.

Las ecuaciones cúbicas de estado son expresiones en las que la presión es una función del volumen molar al cubo. Su forma general es:

$$p = \frac{RT(V^M + aV^M + b)}{V^M + cV^M + dV^M + e}$$

Esta ecuación puede ser transformada en:

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{\mathfrak{A}(V^M - \eta)}{(V^M - b)(V^M + \delta V^M + \varepsilon)}$$

Complete la siguiente tabla:

Ecuación de estado	\mathfrak{A}	b	η	δ	ε
van der Waals					
Redlich-Kwong					
Soave-Redlich-Kwong					
Peng-Robinson					

Solución:

Ecuación de van der Waals

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^M}$$

Comparando con la ecuación cúbica general $\mathfrak{A} = a$, $\eta = b$ y $\delta = \varepsilon = 0$

La ecuación de Redlich-Kwong es:

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{T^{1/2} V^M (V^M - b)}$$

Comparando con la ecuación cúbica general encontramos $\mathfrak{A} = a/T^{1/2}$, $\eta = b$, $\delta = b$ y $\varepsilon = 0$

La ecuación de Soave

$$\left(p + \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M} \right) (V^M - b) = RT$$

puede escribirse

$$p = \frac{RT}{(V^M - b)} - \frac{a(T)}{(V^M + b)V^M}$$

En este caso,

$$\mathfrak{A} = a(T) \quad \eta = b, \delta = b \text{ y } \varepsilon = 0$$

A partir de las ecuaciones (7 - 42), (7 - 43) y (7 - 44)

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{p_c} \left[1 + (1 - \sqrt{\theta}) (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \right]^2$$

La ecuación de Peng-Robinson

$$\left(p + \frac{a(T)}{V^M - 2bV^M - b^2} \right) (V^M - b) = RT$$

puede escribirse

$$p = \frac{RT}{(V^M - b)} - \frac{a(T)}{V^M - 2bV^M - b^2}$$

De aquí encontramos que

$$\mathfrak{G} = a(T) \quad \eta = b, \quad \delta = 2b \quad \text{y} \quad \varepsilon = -b^2$$

De las ecuaciones (7 - 46), (7 - 47) y (7 - 48)

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (1 - \sqrt{\theta}) (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \right]^2$$

(7 - 52)

La ecuación de *Benedict-Webb-Rubin*^{22 23} (1940) es una de las últimas que surgieron de la idea de que cuanto mayor cantidad de constantes tuviese el modelo mayor capacidad tendría de representar el comportamiento de gases y líquidos. Esta ecuación tiene ocho constantes; el volumen aparece elevado a la sexta potencia y la temperatura al cubo. Incluye además función exponencial, de modo que tiene un grado de complejidad considerable. A cambio de esto, proporciona una exactitud bastante satisfactoria en la mayoría de los casos, en particular para hidrocarburos.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin específica tiene la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V^M} \left[2 \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{V^M} + \frac{bRT - a}{V^M} + \frac{a\alpha}{V^M} + \frac{c(1 + \gamma/V^M)}{V^M T^2} \right] e^{-\gamma/V^M}$$

Los coeficientes específicos se han tabulado para una gran cantidad de sustancias.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin, si bien fue desarrollada inicialmente para hidrocarburos, es válida para todos los gases en condiciones alejadas de la ambiente. Es válida para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido aplicada con éxito a gases y líquidos puros y se usa en la predicción de propiedades de mezclas de gases y líquidos.

El éxito obtenido con esta ecuación ha generado una gran cantidad de modificaciones, tales como la generalización de Lee-Kesler. Esta forma es válida para $\theta > 0.83$.

La ecuación de Lee-Kesler²⁴ es aplicable a todos los gases en condiciones alejadas de la ambiente. Puede utilizarse para todas las presiones excepto la crítica. Ha sido empleada con éxito tanto a gases puros como a mezclas. Es eficaz en la predicción de propiedades de líquidos. Es una ecuación generalizada, de compleja estructura que se basa sobre la relación entre dos fluidos de referencia. Uno de ellos es un fluido "nor-

²² Benedict, M, Webb, G.B., Rubin, L.C. *An Empirical Equation for Thermodynamics Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures I. J. Chem Physics* 8 334 (1940)

²³ Benedict, M, Webb, G.B., Rubin, L.C. *An Empirical Equation for Thermodynamics Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures II. J. Chem Physics* 10 747 (1942)

²⁴ Lee, B.I. Kesler, M. G. *A Generalized Thermodynamic Correlation based on Tree-parameter Corresponding States. American Institute of Chemical Engineering Journal* 21 510 - 527 (1975)

mal”, en el sentido que para ese fluido el factor acéntrico ω es 0. El otro fluido es el n-octano. El factor acéntrico del n-octano es 0,3978.

Estos fluidos fueron elegidos, simplemente, como base de la correlación, pero se pueden tomar otros dos fluidos cualesquiera. Toda la correlación se basa en la siguiente hipótesis: se supone que el factor de compresibilidad es una función lineal de ω , el factor acéntrico. Es decir, se supone que existe una relación del tipo $z = z(\omega)$ de forma lineal:

$$z = z(\omega_1) + [z(\omega_2) - z(\omega_1)] \left(\frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \right) \quad (7-53)$$

Sobre la base de esta ecuación y, teniendo en cuenta que $\omega_1 = 0$ y $\omega_2 = 0,3978$, se pueden calcular los coeficientes de compresibilidad a partir de la siguiente ecuación.

$$z = z(\omega_1) + [z(R) - z(0)] \left(\frac{\omega}{\omega(R)} \right) \quad (7-54)$$

donde: $\omega(R) = 0,3978$.

Cada coeficiente z se puede obtener de la ecuación:

$$z = 1 + \frac{B}{\phi} + \frac{C}{\phi^2} + \frac{D}{\phi^5} + \frac{c_4}{\theta\phi^2} (\beta + \gamma/\phi^2) e^{-\gamma/\phi^2} \quad (7-55)$$

B , C y D son funciones de la temperatura reducida dadas por

$$B = b_1 - \frac{b_2}{\theta} - \frac{b_3}{\theta^2} - \frac{b_4}{\theta^3}$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{\theta} + \frac{c_3}{\theta^3} \quad (7-56)$$

$$D = d_1 - \frac{d_2}{\theta}$$

Los valores de las constantes se pueden obtener de la siguiente tabla

Constante	Fluido simple	Fluido de referencia
b_1	0,1181193	0,20226579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0,0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \times 10^4$	0,155488	0,48736
$d_2 \times 10^4$	0,623689	0,074033
β	0,655392	1,226
γ	0,060167	0,03754

Para poder aplicar estas ecuaciones se recurre a lo siguiente:

A partir de los valores críticos se calculan los valores de π y θ

Se resuelve la ecuación (7 - 56) por algún método numérico. Para ello se usan primero los valores de las constantes del fluido simple. Una vez obtenido $\phi(0)$ se calcula $z(0) = \pi \phi / R \theta$. Se vuelve a resolver numéricamente la (7 - 56) para obtener $\phi(R)$; se calcula $z(R) = \pi \phi \phi(R) / R \theta$. Entonces se puede calcular z mediante la ecuación (7 - 54).

Las *ecuaciones viriales* son desarrollos en serie de potencias. Se puede describir z como un desarrollo en serie de potencias de V^M o lo que es lo mismo, de la densidad.

La primera de ellas fue propuesta a principios del siglo pasado por Heike Kammerling Onnes²⁵. Su expresión es

$$\frac{pV^M}{RT} = z = 1 + \frac{B}{V^M} + \frac{C}{V^{M^2}} + \frac{D}{V^{M^3}} + \dots \quad (7-57)$$

donde los coeficientes B , C , D , ... , se denominan se-

²⁵ **Heike Kammerling Onnes** (1853 – 1926) Físico holandés. Fundó el Instituto Criogénico de Leyden. Fue el primero en licuar el helio en 1908, abriendo el camino para estudiar el comportamiento de los materiales en las proximidades del cero absoluto alcanzando temperaturas de 0,8 K. En 1911 descubrió el fenómeno de superconductividad a bajas temperaturas. Premio Nobel de Física en 1912.

gundo, tercer, cuarto, ... , coeficientes viriales y son funciones de la temperatura. Estos coeficientes se obtienen sobre la base de mediciones experimentales de presión, volumen molar y temperaturas de gases reales. Utilizando un número suficiente de coeficientes puede lograrse que los valores calculados a partir de la (7 - 57) concuerden tanto como se desee con los resultados experimentales.

La ecuación del virial (7 - 57) también se puede expresar en función de las presiones como

$$z = 1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots \quad (7-58)$$

Se puede demostrar que

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (7-59)$$

Por lo general la forma (7 - 57) se considera superior a la (7 - 58) debido a que la ecuación truncada de tres términos representa mejor los datos experimentales.

La ecuación del virial surgió como una ecuación puramente empírica, pero con posterioridad la Termodinámica Estadística desarrolló métodos teóricos para calcular los coeficientes viriales sobre la base de las interacciones moleculares.

Ejemplo N° 7.7.

Aplicando la ecuación del virial, calcular el valor de la derivada del coeficiente de compresibilidad de un gas respecto a la inversa del volumen molar a temperatura constante cuando la presión tiende a cero. Comparar con el que resulta del comportamiento ideal

Solución:

Siendo

$$z = 1 + \frac{B}{V^M} + \frac{C}{V^{M^2}} + \frac{D}{V^{M^3}} + \dots$$

resulta

$$\frac{\partial z}{\partial \left(1/V^M\right)_T} = B - \frac{2C}{V^M} - \frac{3D}{V^{M^2}} - \dots$$

Cuando $p \rightarrow 0$ $V^M \rightarrow \infty$ En consecuencia

$$\frac{\partial z}{\partial \left(1/V^M\right)_{T,p \rightarrow 0}} = B$$

En cambio, para un gas ideal, $z = 1 = cte$ y

$$\frac{\partial z}{\partial \left(1/V^M\right)_{T,p \rightarrow 0}} = 0$$

Como B no es necesariamente igual a cero, la comparación nos muestra que algunas funciones derivadas del factor de compresibilidad, calculadas a partir de la ecuación del virial no coinciden con las correspondientes a la ecuación del gas ideal.

7 - 15. La temperatura de Boyle

Si derivamos el coeficiente de compresibilidad de un gas ideal con respecto de la temperatura, el valor será cero, ya que el coeficiente de compresibilidad del gas ideal es constante e igual a 1. Si, en cambio, efectuamos la misma operación empleando la ecuación del virial en función de las presiones encontramos que, cuando la presión tiende a cero

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = B' + 2pC' + \dots$$

y

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_{T,p \rightarrow 0} = B'$$

Como B' no es necesariamente cero, la pendiente de la curva representativa de z en función de p no es necesariamente cero cuando $p \rightarrow 0$. Dado que los coeficientes viriales dependen de la temperatura, debe haber una temperatura para la cual no sólo $z = 1$ cuando $p \rightarrow 0$ sino que la pendiente de la curva repre-

sentativa de z en función de p también es cero. Esa temperatura se llama *temperatura de Boyle*, T_B . A la temperatura de Boyle las propiedades del gas real a $p \rightarrow 0$ coinciden con la del gas ideal en las mismas condiciones. A partir de la ecuación anterior concluimos que a la temperatura de Boyle $B' = 0$

A la temperatura de Boyle la ecuación del virial puede escribirse $pV^M \approx RT_B$ y es válida para un rango de presiones más amplio que a otras temperaturas debido a que de los términos que siguen a 1 en la ecuación del virial el primero, B/V^M , es cero y en los siguientes el volumen molar es tan grande que los mismos son despreciables. En la tabla de la Figura 7 - se dan las temperaturas de Boyle de algunos gases

Gas	T_B (K)	Gas	T_B (K)
He	23,8	CH ₄	506
H ₂	116,4	CO ₂	600
N ₂	332	C ₂ H ₄	624
Ar	410	NH ₃	995

Referencias Bibliográficas

Zemansky, M. W. - Dittman R.H. *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y. 1996

Tabor, D. *Gases, Liquids and Solids*. Cambridge University Press. Cambridge . 1979

Walton, A. J. *Three phases of matter*. Oxford University Press. New York. 1983

Daubert, T.E., Danner, R.P., Sibel, H.M., Stebbins, C.C., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor&Francis, Washington, D.C., 1997.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 1987.

Reid, R. C, Praustniz, J. M., Sherwood, T. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1977

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

- 7 - 1. ¿Cuáles son las variables que definen el estado de un sistema gaseoso?
- 7 - 2. ¿La presión es una magnitud escalar o vectorial? ¿Cómo se obtiene su valor?
- 7 - 3. ¿Cuál es la unidad de presión en el Sistema Internacional?
- 7 - 4. ¿Cómo se define la atmósfera standard?
- 7 - 5. ¿A que se llama recipiente adiabático?
- 7 - 6. ¿A que se llama termostato?
- 7 - 7. ¿Cuándo se dice que dos cuerpos tienen estados térmicos equivalentes?
- 7 - 8. ¿A qué se llama intervalo térmico?
- 7 - 9. ¿Es la temperatura una magnitud? Justifique su respuesta.
- 7 - 10. Enuncie la ley de Boyle - Mariotte
- 7 - 11. ¿En qué condiciones un gas real se comporta como ideal?
- 7 - 12. ¿Qué mide el coeficiente de dilatación térmica?
- 7 - 13. ¿Sería factible enfriar un gas ideal a temperaturas inferiores a 0 K ? Justifique su respuesta.
- 7 - 14. ¿Qué relación existe entre el volumen de una masa gaseosa ideal y la temperatura absoluta en transformaciones isobáricas?
- 7 - 15. ¿Qué relación existe entre las variables de estado de una masa gaseosa ideal? ¿Cuál es su ecuación de estado?
- 7 - 16. Exprese la ecuación de van der Waals para n moles.

La probabilidad de que una operación realizada con una calculadora de bolsillo esté mal es directamente proporcional al tamaño de la calculadora, al número de teclas y a la distancia a la que se encuentre su dueño.

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

- 7 - 1. Se aplica una fuerza de 150 N en forma perpendicular a una superficie de $7,5\text{ m}^2$. Calcular la presión que se ejerce sobre esa superficie.
- 7 - 2. Según un informe meteorológico, la presión atmosférica anual media de Mar del Plata es $1015,24\text{ hPa}$. Sobre esta base ¿La presión atmosférica en Mar del Plata es en promedio alta o baja?
- 7 - 3. Un globo que contiene $0,4\text{ g}$ de helio a 300 K y 1 atm se expande por acción del calor hasta que su volumen aumenta un 10% cuando la temperatura alcanza los 77 °C . Calcular que presión ejerce el helio en este estado suponiendo comportamiento ideal.
- 7 - 4. La presión que ejerce el aire en la cámara de un neumático de automóvil se suele expresar en libras/pulgada². A cuántas atm equivalen $28\text{ libras/pulgada}^2$.
- 7 - 5. Se tiene una masa gaseosa a 200 hPa y 150 °C y se la comprime isotérmicamente. ¿Qué presión deberá ejercerse para que el volumen se reduzca a $1/3$ del original?
- 7 - 6. El coeficiente de dilatación térmica del etano entre 0 y 100 °C es $0,00377$. Calcule qué volumen ocupará una masa de etano a 100 °C y 1 atm sabiendo que a 0 °C y 1 atm ocupa un volumen de 100 cm^3 .
- 7 - 7. En un recipiente metálico de 10 litros de capacidad se tienen $4,6\text{ g}$ de dióxido de nitrógeno a 200 °C ejerciendo una presión de 393 hPa . ¿Que presión ejercerá esa masa si se calienta el recipiente hasta que su temperatura interior alcance los 300 °C ? Suponer despreciable la dilatación del recipiente debida a la variación de la temperatura. El coeficiente de tensión a volumen constante del dióxido de nitrógeno entre 200 °C y 300 °C es $0,003665\text{ °C}^{-1}$.
- 7 - 8. La presión que ejerce el dióxido de carbono a 25 °C en un cierto extintor automático es de 2 atm . El dispositivo tiene una membrana que se cuando la temperatura alcanza los 55 °C se rompe por efecto de la presión del gas dejando escapar el mismo. Suponiendo que el dióxido de carbono se comporta como ideal y despreciando la dilatación del recipiente por efecto de

la variación de temperatura, calcule la presión máxima que puede soportar dicha membrana.

7 - 9. Luego de utilizado, un aerosol de hojalata de 440 cm^3 que contenía un producto cosmético sigue conteniendo aún aire y productos gaseosos residuales. La presión que ejerce el contenido residual es aproximadamente la ambiental. Sea esta de 1 atm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabiendo que la “costura” que suelda el envase resiste como máximo una presión de 20.000 kgf/m^2 , calcular a que temperatura el aerosol estalla por la presión ejercida por los gases residuales. Suponer comportamiento ideal y despreciable la dilatación del recipiente.

7 - 10. En condiciones normales de presión y temperatura $3,20 \text{ g}$ de oxígeno ocupan un volumen de $2,2416$ litros. Suponiendo comportamiento ideal ¿Qué volumen ocupará esa masa a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 300 hPa ? ¿Cuál será la densidad del oxígeno en esas condiciones?

7 - 11. Calcular la presión que ejerce un mol de dióxido de carbono a 0°C cuando ocupa un volumen 2 litros. ($a = 3,592 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$; $b = 0,04267 \text{ L. mol}^{-1}$)

7 - 12. La temperatura y la presión críticas del argón son $-122,44 \text{ }^\circ\text{C}$ y $48,00 \text{ atm}$. (1) Calcular las constantes a y b de van der Waals (2) calcular la densidad crítica.

7 - 13. Las constantes críticas del diclorodifluorometano son $111,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $39,6 \text{ atm}$. La densidad crítica es $0,555 \text{ g/ml}$. suponiendo que este gas cumple con la ecuación de van der Waals estimar qué presión ejercen $3,0$ moles cuando ocupan un volumen de $10,0$ litros a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

7 - 14. Calcular los valores de a , b y R en función de las constantes críticas para un gas que cumpla con la ecuación de Berthelot y deducir la ecuación de estado reducida.