



TEMA 6

ECUACIONES DE ESTADO DE GASES

1. INTRODUCCIÓN

2. ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS IDEAL

3. ECUACIONES DE ESTADO DE LOS GASES REALES

- *Ecuación de estado de Van der Waals*

- *Otras ecuaciones de estado:*

(Dieterici, Clausius, Berthelot, Beathie-Bridgman, tipo Virial)

4. ECUACIÓN DE ESTADO EN FORMA REDUCIDA



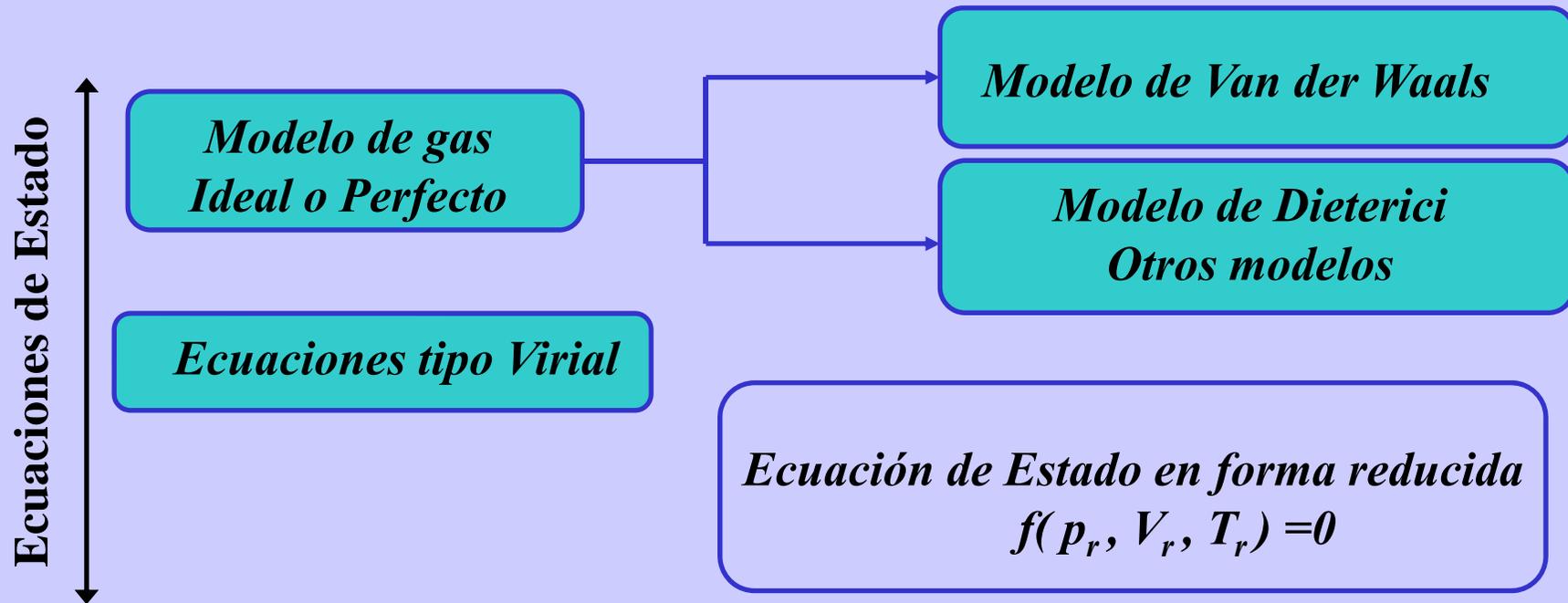
REFERENCIAS

** J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):*

Capítulo 6: Comportamiento de los gases reales



1. INTRODUCCIÓN





2. ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS IDEAL

- ⇒ *Amagat en Francia (1870)*
- ⇒ *Holborn y Otto en Alemania (Berlín)*
- ⇒ *Kamerlingh-Onnes y Keeson en Leiden (Holanda)*

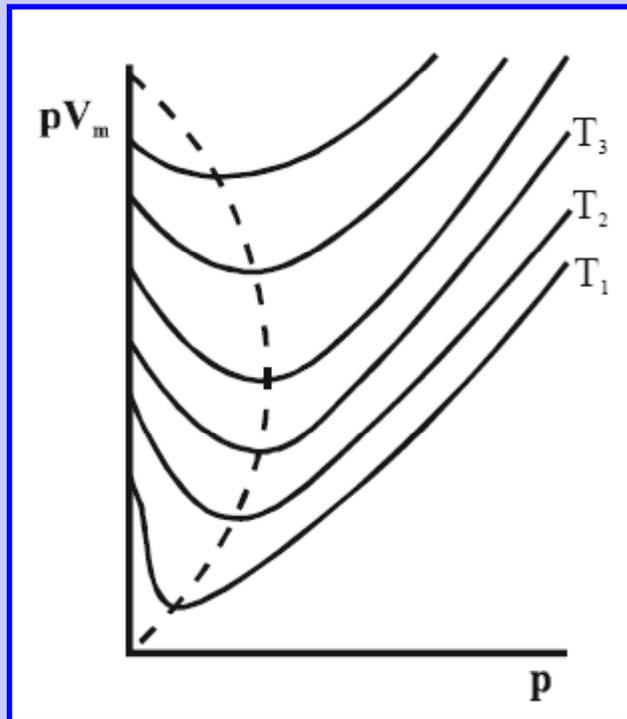


Diagrama de Amagat

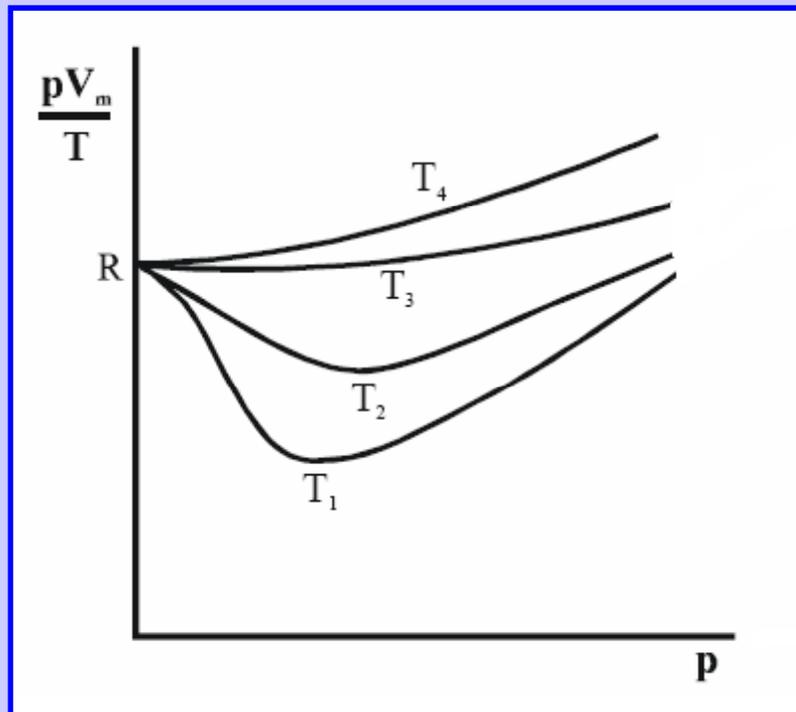
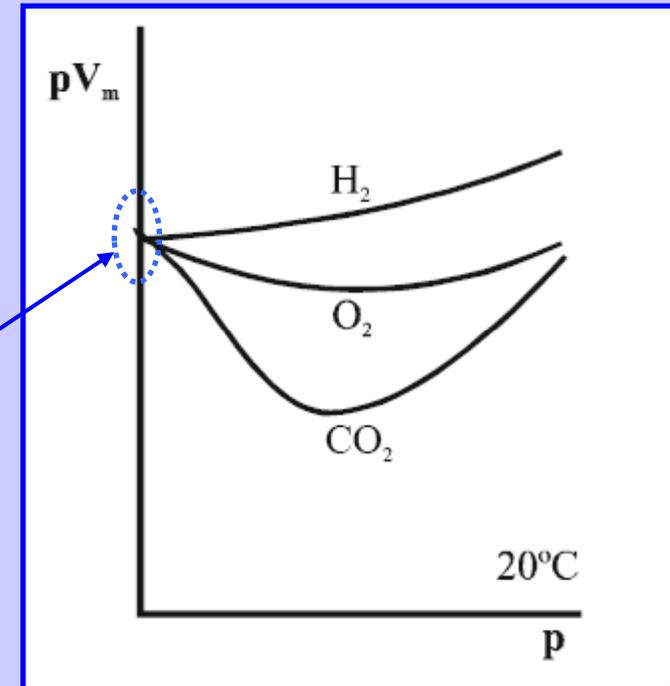
$$pV_m = A(T) \left[1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \right]$$



** Misma temperatura y diferentes gases*

Punto límite: - *Depende de la temperatura*
- *Independiente del tipo de gas*

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) = A = f(T)$$



$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{T} = R = 8.314510 \frac{J}{K \cdot mol}$$

Constante Universal de los Gases (R)



$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{T} = \frac{A}{T} = R \Rightarrow A = RT$$

⇒ Todos los gases se comportan de manera similar en la zona de bajas presiones

$$pV_m = RT \Rightarrow PV = nRT$$

Ecuación de Clapeyron

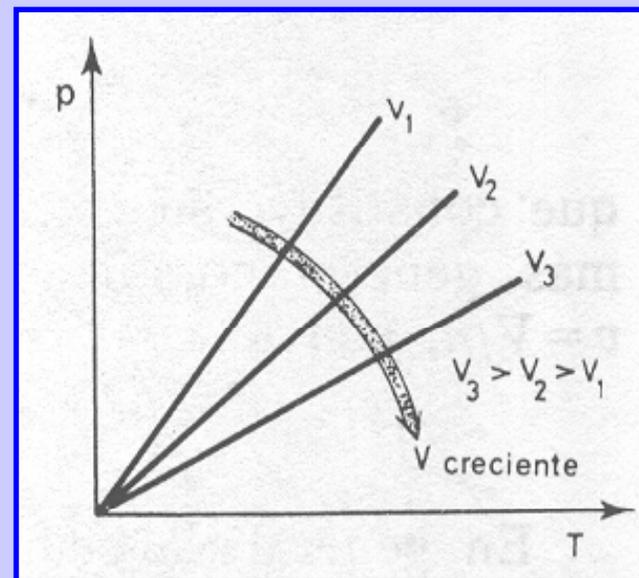
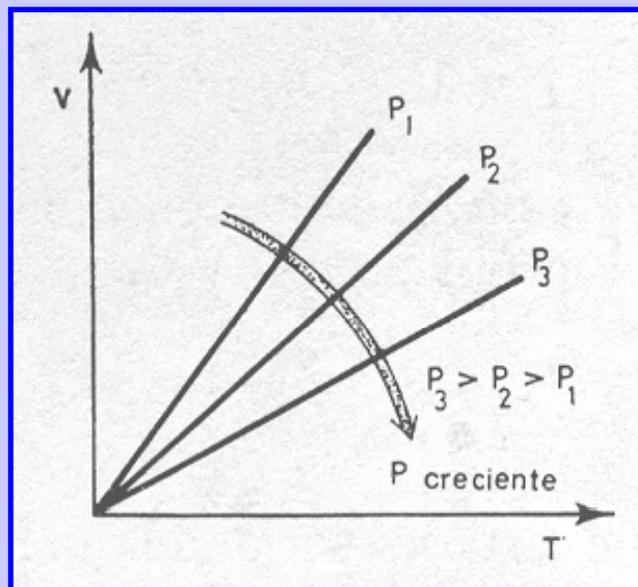
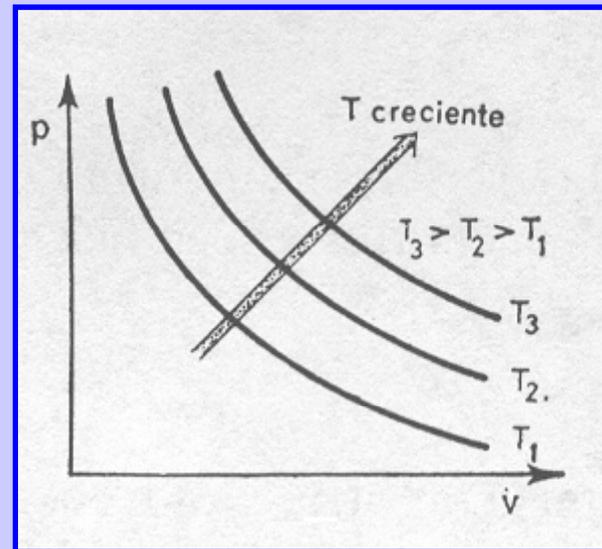
→ Modelo de gas ideal o “gas perfecto”: Cumple la ecuación de Clapeyron en todo el rango de temperaturas y presiones.



** Presiones bajas y temperaturas altas:*



Robert Boyle
(1627-1691)





Punto de vista microscópico: Teoría cinética elemental

- ***Se supone que no existe interacciones a distancia entre las moléculas***
- ***distribución homogénea en todo el espacio que ocupa el gas***
- ***Esferas duras: choques elásticos***

La presión:
$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

La temperatura:
$$T \propto \bar{E}_c \quad (\text{Principio de equipartición de la energía})$$

$$\frac{f}{2} KT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

- ***Gas monoatómico: $f = 3$*** ***$K = \text{Cste. de Boltzmann} = R/Na$***
- ***Gas diatómico: $f = 5$***
- ***Gas triatómico: $f = 7$***



Coeficientes térmicos:

- *Coeficiente de dilatación térmica:* $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

- *Coeficiente piezotérmico:* $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

- *Coeficiente de compresibilidad isotérmico:* $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$



* **Determine el trabajo realizado en la expansión isoterma de un mol de gas ideal a la temperatura de 300 K cuando:**

a)- El gas se expande en una etapa, desde 10 a 1 bar, contra una presión exterior constante de 1 bar.

b)- La expansión se realiza en dos etapas. En la primera el gas se expande desde 10 a 5 bar, contra una presión exterior constante de 5 bar. En la segunda el gas se expande desde 5 a 1 bar, contra una presión exterior constante de 1 bar.

c)- La expansión se realiza en tres etapas:

1- desde 10 a 5 bar a presión exterior constante de 5 bar.

2- desde 5 a 2 bar a presión exterior constante de 2 bar.

3- desde 2 a 1 bar a presión exterior constante de 1 bar.

d)- La expansión se realiza en 9 etapas, desde 10 a 1 bar, reduciendo progresivamente la presión exterior en incrementos de 1 bar.

e)- La expansión se realiza en un número infinito de etapas, haciendo que la presión externa sea un infinitésimo inferior de la presión interna en cada etapa sucesiva.

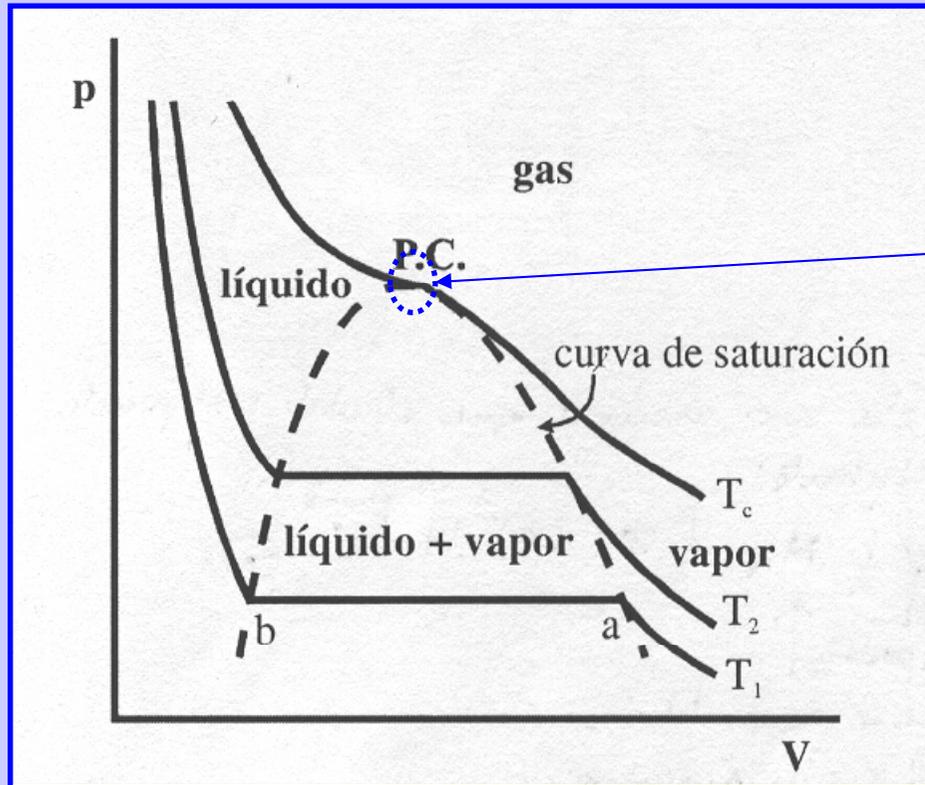
Compárense entre sí los resultados obtenidos en cada uno de los apartados anteriores.



3. ECUACIONES DE ESTADO DE LOS GASES REALES

Experimentos de Andrews (1869)

CO₂ (Thomas Andrews 1869)

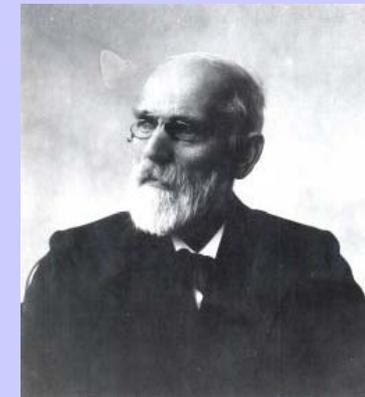


Punto de inflexión en la isoterma crítica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

$\Rightarrow P_c, T_c, V_c$



Modelo de gas ideal:

- Se puede aplicar en la zona de gas (altas p y T: $P \cdot V = Cste$)
- No se puede aplicar en las otras zonas.

→ Modelo más realista *Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923)*
Premio Nobel 1910 (Tesis 1873)



Modificación de la ecuación de Clapeyron

1- Volumen

- *Moléculas esferas*
- *Volumen accesible a las moléculas:*

Volumen del recipiente (V_m) - Volumen propio de las moléculas (covolumen: b)

| Corrección | Gas Ideal | Gas de Van der Waals |
|------------|-----------|--------------------------------------|
| Volumen | V_m | $(V_m - b)$ |
| Presión | p | $\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right)$ |

2- Presión

- *Presión medida $< P$ verdadera (P_j) por efecto de las interacciones que se suponen atractivas*
- *Corrección proporcional al número de moléculas por unidad de volumen (N/V)*
- *La corrección será mayor cuantas más moléculas chocan contra la pared (N/V)*
 $\rightarrow (N/V)^2 \Rightarrow (a/V_m^2)$
- *a : Parámetro característico de cada gas*



Ecuación de estado de Van der Waals

Para 1 mol

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

Para n moles

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = nRT$$

Aire:

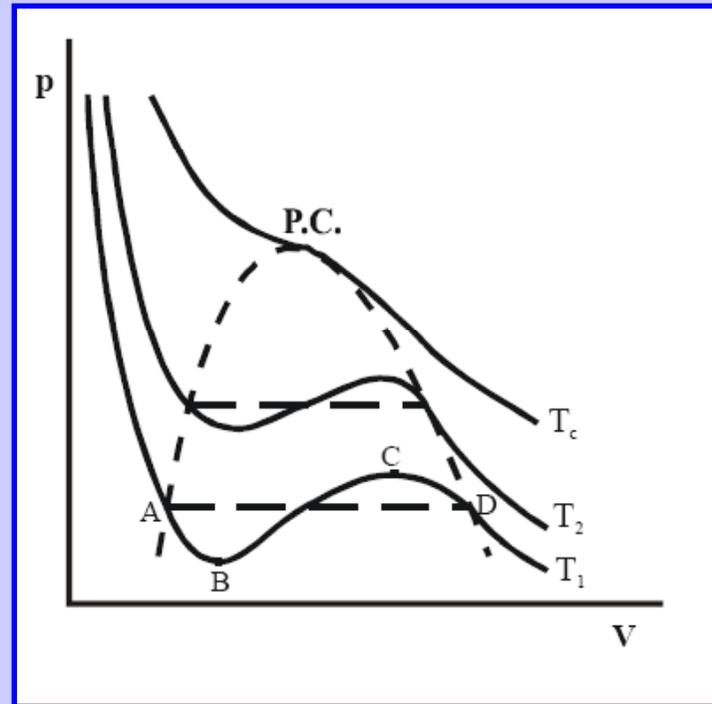
- 1 bar* • $a/V^2 = 0.28 \text{ kPa}$
- $b = 36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

- 100 bar* • $a/V^2 = 8714 \text{ kPa}$
- $b = 36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$



Parámetros de Van der Waals para algunos gases

| Gas | a (Pa m ⁶ /mol ²) | b (10 ⁻³ m ³ /mol) |
|--|--|--|
| Aire | 0.135 | 0.036 |
| Acetileno (C ₂ H ₂) | 0.445 | 0.051 |
| Amoniacó (NH ₃) | 0.423 | 0.037 |
| Anhídrido carbónico (CO ₂) | 0.364 | 0.043 |
| Anhídrido sulfuroso (SO ₂) | 0.680 | 0.056 |
| Argón | 0.137 | 0.032 |
| Cloro (Cl ₂) | 0.659 | 0.056 |
| Helio (He) | 0.0034 | 0.024 |
| Hidrógeno (H ₂) | 0.024 | 0.027 |
| Metano (CH ₄) | 0.228 | 0.043 |
| Monóxido de carbono (CO) | 0.151 | 0.040 |
| Nitrógeno (N ₂) | 0.141 | 0.039 |
| Oxígeno (O ₂) | 0.138 | 0.032 |
| Vapor de agua | 0.553 | 0.030 |



\Rightarrow Información obtenida de la ecuación de Van der Waals:

1º- Coeficientes térmicos:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{p(V-b)}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R(V-b) V^2}{RTV^3 - 2ab(V-b)^2}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

2º- Coordenadas del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

\Rightarrow

$$V_c = 3b \quad ; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$



Coordenadas críticas de algunos gases

| Gas | T_c (K) | p_c (10^5 Pa) | V_c (10^{-6} m ³ /mol) | z_c |
|--|--------------|-----------------------|---|-------|
| Aire | 132.4 | 37.7 | 92.4 | 0.29 |
| Acetileno (C ₂ H ₂) | 30.9 | 62.4 | 113 | 0.27 |
| Anhídrido carbónico (CO ₂) | 304.2 | 73.9 | 94 | 0.28 |
| Anhídrido sulfuroso (SO ₂) | 430.7 | 78.8 | 122 | 0.27 |
| Argón | 150.7 | 48.6 | 75 | 0.29 |
| Helio (He) | 5.19 | 2.29 | 58 | 0.31 |
| Hidrógeno (H ₂) | 33.2 | 13.0 | 65 | 0.30 |
| Metano (CH ₄) | 190.7 | 46.4 | 99 | 0.29 |
| Monóxido de carbono (CO) | 132.9 | 35.0 | 93 | 0.29 |
| Nitrógeno (N ₂) | 126.2 | 33.9 | 90 | 0.29 |
| Oxígeno (O ₂) | 154.8 | 50.8 | 74 | 0.29 |
| Vapor de agua | 647.3 | 221.0 | 56 | 0.30 |



** Práctica: Laboratorio de Termodinámica*

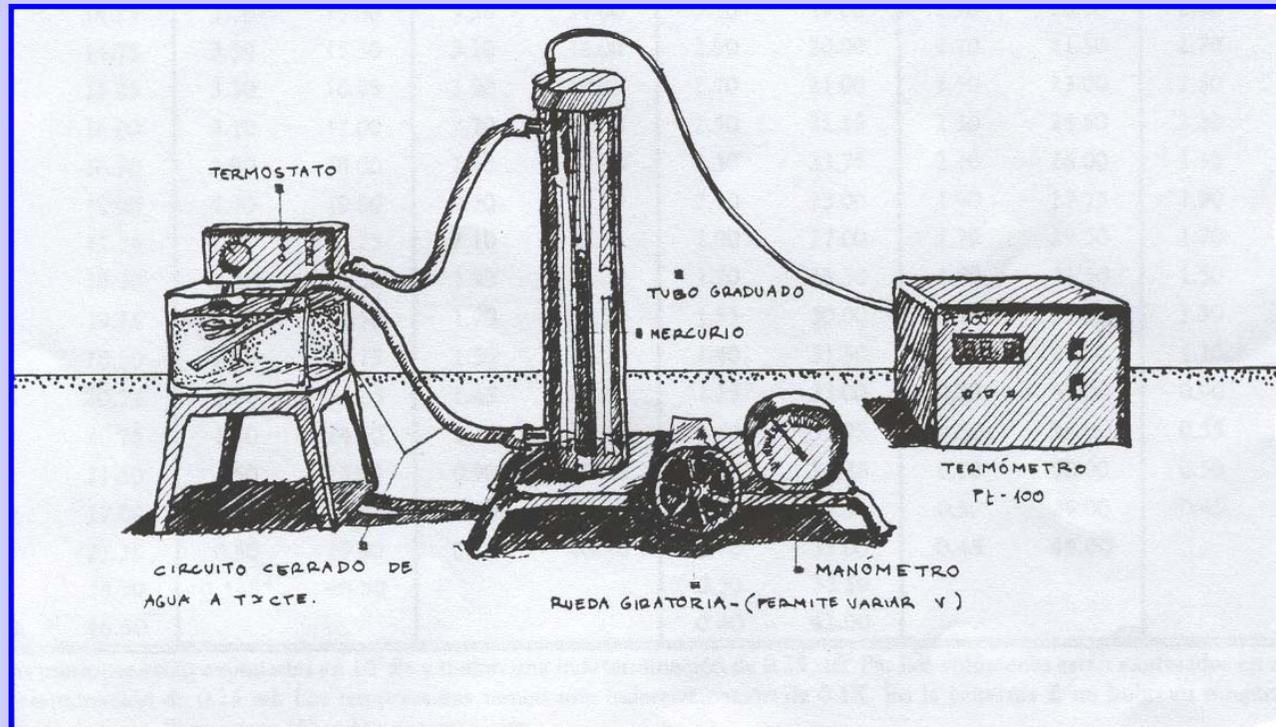
Isotermas de un gas real

SF6

⇒ *Obtención de los valores*
{p, V} de las isotermas.

⇒ ¿ *a ; b ; n ?*

⇒ ¿ *p_c ; V_c ; T_c ?*





Otras ecuaciones de estado

- **Ecuación de estado de Dieterici:**

$$p = p_i \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad \leftrightarrow \quad A = a/V_m$$

$\leftrightarrow p$: Presión medida ; p_i : presión en el interior del gas

$$p(V - nb) = nRT \exp\left(-\frac{an}{RTV}\right)$$

$$p(V_m - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$$

- **Ecuación de Clausius:**

$$\left(p + \frac{a'}{T(V_m + c)^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- **Ecuación de Berthelot:**

$$\left(p + \frac{a'}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- **Ecuación de Beathie-Bridgman:**

$$pV_m^2 = RT \left(V_m + B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \right) \left(1 - \frac{c}{V_m T^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m} \right)$$



* Ecuación de Kamerling-Onnes

(Ecuaciones de estado tipo virial):

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

$$\leftrightarrow A = RT$$

B, C, \dots son funciones de T

→ En función del volumen específico molar:

$$pV_m = A + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \dots$$

$$\leftrightarrow A = RT$$

B', C', \dots son funciones de T

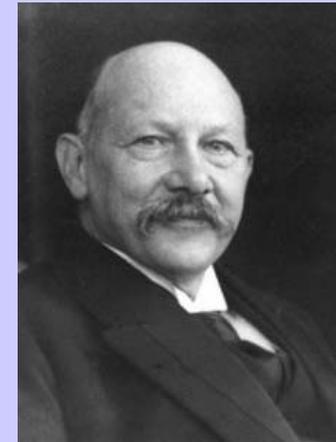
$$pV_m = A(T) [1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots]$$

→ Geométricamente:

$$B = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_T$$

↔ Pendiente en el origen de las isoterms en el diagrama de Amagat

$B = 0 \leftrightarrow T$: Temperatura de Boyle



Heike Kamerlingh Onnes
(1853-1926)

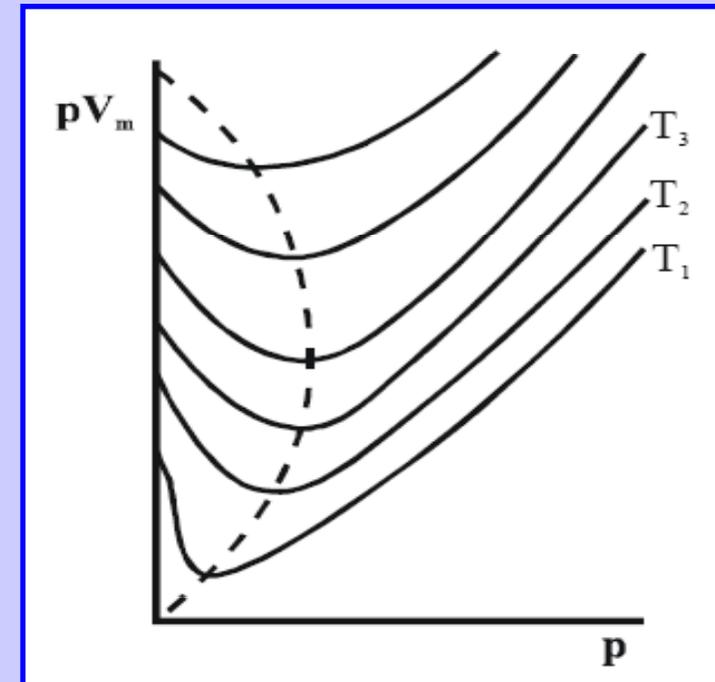


Diagrama de Amagat



** La energía interna molar de un gas monoatómico que obedece a la ecuación de Van der Waals viene dada por:*

$$u = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{v}$$

donde v es el volumen molar a la temperatura T y a es una constante.

Inicialmente un mol de este gas se encuentra a la temperatura T_1 y ocupando un volumen V_1 . Se permite al gas expandirse adiabáticamente hacia un espacio adicional vacío.

¿Cuál es el cambio de energía interna?

¿Cómo varía la temperatura?

Ecuación de estado de Van der Waals

Para 1 mol

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

Para n moles

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = nRT$$



4. ECUACIÓN DE ESTADO EN FORMA REDUCIDA: **Ley de los estados correspondientes**

Punto crítico para cada gas (p_c, V_c, T_c).

$$\Rightarrow f(p, V, T, p_c, V_c, T_c) = 0$$

Variables reducidas:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$\Rightarrow \text{Ecuación de estado en forma reducida: } f(p_r, V_r, T_r) = 0$$

“ Para que una ecuación de estado pueda escribirse en forma reducida, debe tener tantas constantes como variables de estado ”

E.j. Ecuación de Van der Waals:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right) \left(V_{m,r} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

\Rightarrow El estudio de esta única ecuación nos proporcionará el comportamiento de todo el conjunto de sistemas gaseosos.



Ley de los estados correspondientes:

Si colocamos el mismo número de moles de dos gases diferentes, gobernados por la misma ecuación de estado, a la misma presión reducida y a la misma temperatura reducida, esos gases poseen el mismo volumen reducido