

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES, SU COMPRESION EN
BASE A MODELOS Y ECUACIONES DE ESTADO. UN NUEVO ENFOQUE
PARA ALUMNOS EN CURSOS BASICOS DE FISICOQUIMICA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

QUIMICO

P R E S E N T A N

ASLAN BAZBAZ ATRI

JOAQUIN M. E. PIJOAN BENEDICTO

50

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB 70511
AGE 1976
FECHA 11/52
PROC 11/52
S 52



QUÍMICA

PRESIDENTE: MAGDALENA RIUS DE RIEPEN
VOCAL: PILAR RIUS DE BELAUSTEGUIGOITIA
SECRETARIO: ANTONIO REYES CHUMACERO
1er. SECRETARIO: NATALIA DE LA TORRE ACEVES
2o. SECRETARIO: ENRIQUE BAZUA

EL TEMA FUE DESARROLLADO EN LA FACULTAD DE QUIMICA,
CD. UNIVERSITARIA.

SUSTENTANTES:

Aslan Bazbaz Atri
ASLAN BAZBAZ ATRI

Joaquín Pijoán Benedicto
JOAQUIN M. E. PIJOAN BENEDICTO

ASESOR DEL TEMA:

Pilar Rius de Belausteguigoitia
PILAR RIUS DE BELAUSTEGUIGOITIA

A nuestros padres:

A mi madre que a pesar de no estar presente físicamente la llevo
en mi corazón y pensamiento.

A. B. A.

A nuestros familiares
y amigos:

Reconocimiento

A la maestra Pilar Rius de Belausteguigoitia como testimonio de nuestro agradecimiento por su guía y cooperación a lo largo de este trabajo.

A mi prima Flora por el gran apoyo y valiosa ayuda que siempre me ha brindado. J. P. B.

INDICE

	<u>Página</u>
<u>OBJETIVOS GENERALES</u>	1
<u>INTRODUCCION</u>	3
Preguntas.	5
<u>SECCION 1 : MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO</u>	6
I Presión atmosférica y barómetro	6
Preguntas.	7
II Ley de Boyle-Mariotte	8
Experimento de Boyle	8
Preguntas y Problemas.	14
III Ley de Gay Lussac-Charles	17
Preguntas y Problemas	22
IV Ley de Charles	24
Preguntas y Problemas	27
V Ecuación general del estado gaseoso.	28
Preguntas y Problemas	38
VI Principio de Avogadro	40
Preguntas	44
VII Ecuación del modelo ideal del estado gaseoso	45
Preguntas y Problemas.	48
VIII Ley de las presiones parciales de Dalton	53
Concepto físico de presión parcial.	55
Preguntas.	60
IX Volumenes parciales: Ley de Amagat	62
Preguntas y Problemas.	67

	<u>Página</u>
<u>SECCION 2 : TEORIA CINETICA DEL MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO</u>	71
I Introducción histórica.	71
II Hipótesis sobre la estructura del modelo ideal Preguntas.	73 80
III Consecuencias de la teoría cinética de los gases. Preguntas y Problemas.	82 87
IV Comentarios.	91
<u>SECCION 3 : OTROS MODELOS QUE TRATAN DE DESCRIBIR EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES</u>	92
Parte A :	
I Introducción.	92
II Forma general y derivación de una ecuación de estado.	92
Parte B : Comportamiento de los gases	94
Preguntas.	105
I Factor de compresibilidad.	106
Preguntas y Problemas	113
II Isotermas de un gas.	115
Preguntas	121
III Continuidad de las fases líquida y gaseosa.	123
IV Explicación molecular del fenómeno crítico.	123

	<u>Página</u>
Parte C : Ecuación de estado de Van der Waals.	124
I Antecedentes	124
II Obtención de la ecuación de Van der Waals.	124
III Estudio de la ecuación de Van der Waals	133
Preguntas.	141
IV Isotermas que describe la ecuación de Van der Waals.	143
Preguntas.	144
V La ecuación de Van der Waals y el estado crítico.	145
Preguntas y Problemas.	151
VI Comentarios.	154
Parte D : Teorema de los estados correspondientes.	154
Preguntas y Problemas.	165
Parte E :	
I Ecuación de estado de Dieterici y de Berthelot.	167
Preguntas y Problemas.	176
II Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman	178
Problemas.	180
III Ecuación de estado de Redlich-Kwong	181
Problemas	187
Parte F : Ecuaciones de estado para mezclas.	188
I Ecuación de estado de Van der Waals.	188
II Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman	190

	<u>Página</u>
III Ecuación de estado de Redlich-Kwong.	193
IV Factor de compresibilidad de la mezcla.	196
V Propiedades pseudocríticas	198
Problemas.	202
<u>SECCION 4 : APENDICE</u>	205
I Tópicos matemáticos.	205
II Tablas.	217
III Glosario	221
IV Respuestas a algunas preguntas y a los problemas.	223
V Referencias	236
VI Bibliografía recomendada para maestros y alumnos.	238

OBJETIVOS GENERALES

Los gases han intervenido en una u otra forma, en muchos de los adelantos fundamentales de la Química. Aunque en la actualidad sabemos mucho más respecto a las propiedades básicas de los gases, que respecto a los líquidos y sólidos, aún queda mucho por aprender.

Este trabajo lo hemos querido dirigir al estudiante en sus primeras etapas de formación académica porque consideramos que el estudio de los gases es de gran importancia para la comprensión de la estructura molecular de la materia.

El objetivo principal que se pretende alcanzar a lo largo de este trabajo es el de introducir al estudiante a la comprensión del método científico, es decir, a la estrecha relación que existe entre la experimentación y la postulación de modelos que puedan explicarla. Si las propiedades de los gases calculadas en base a consideraciones de modelos pueden ser compaginadas con las propiedades obtenidas experimentalmente, uno puede considerar que los modelos son correctos. Se debe tener en cuenta que los resultados experimentales son de primordial importancia ya que son la única realidad de que disponemos. Los modelos son arbitrarios, por lo que el principal criterio para que un modelo sea aceptable es que este concuerde con los datos experimentales; es precisamente esta metodología la que se pretende que el alumno entienda y maneje.

Hemos tratado de estructurar el contenido de este trabajo de tal manera que al finalizar el alumno su estudio sea capaz de:

- comprender las características y propiedades de los gases.
- postular modelos y ecuaciones que traten de explicar satisfactoriamente el comportamiento real de los gases.
- tener habilidad para manejar dichos modelos y ecuaciones al aplicarlos a problemas que se presentan en la práctica.

Para alcanzar estos objetivos se ha procurado en presentar una exposición clara y minuciosa de los tópicos que conforman este trabajo, y así mismo al final de cada uno de ellos se sugieren preguntas y problemas con el fin de que el estudiante pueda tener una idea de su aprovechamiento y del grado en que los objetivos propuestos se hayan cumplido.

Queremos hacer destacar que este trabajo sirvió como tronco común para la elaboración de dos tesis y es por ello que patentizamos nuestro agradecimiento a nuestros amigos y compañeros Jaime Briman Epelstein y Rolando Moutal Fua con los cuales desarrollamos el material base que se presenta en esta tesis.

INTRODUCCION

En el estudio que estamos emprendiendo, trataremos conjuntos más que moléculas individuales; dependiendo de las características de dichos conjuntos, estos pueden constituir tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Para nuestras consideraciones, las principales características de dichas fases son:

FASE	sólida	líquida	gaseosa
VOLUMEN	propio	propio	del recipiente que lo contiene
FORMA	propia	del recipiente que lo contiene	del recipiente que lo contiene
COMPRESIBILIDAD	poca	poca	mucha

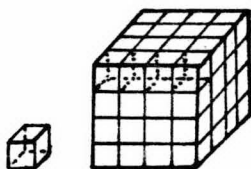
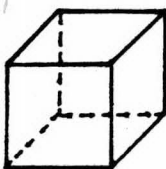
Los gases se pueden manejar en formas muy versátiles, lo que permite cuantificar con relativa facilidad lo que en ellos ocurre; experimentos sencillos pueden originar conclusiones trascendentales (ejemplo: experimento de Boyle-Mariotte). Cualquier experimento se desarrolla en un sistema, el cual es una porción del universo que se aísla con el fin de estudiar un fenómeno en particular. Entre los alrededores y el sistema existe un límite bien definido denominado frontera (por el momento consideraremos que no hay interacciones entre el sistema y los alrededores). Cuando los valores de las propiedades de un sistema no cambian con el tiempo, se dice que el sistema está en equilibrio; además los sistemas se pueden clasificar en:

Homogéneos: un sistema homogéneo es aquel **en el que** todas sus partes poseen las mismas propiedades físicas y químicas, es decir, una composición uniforme.

Heterogéneos: un sistema heterogéneo no tiene una composición uniforme, es decir, sus propiedades físicas y químicas varían de un lugar a otro.

Al trabajar con un sistema y obtener datos experimentales de las propiedades de este, forzosamente tendremos que sacar conclusiones, las cuales serán la base para establecer un modelo. Un modelo es cierta construcción o representación imaginaria que incorpora sólo aquellos rasgos que se piensa son importantes para determinar la conducta de un sistema físico real. Con frecuencia, estos rasgos son elegidos intuitivamente, y otras veces sobre la base de la conveniencia matemática. La validez de cualquier modelo puede determinarse sólo al comprobar las predicciones basadas en él con los hechos experimentales reales.

Una vez definido lo que es un sistema, es conveniente asociarle ecuaciones de estado, las cuales no son más que una relación matemática precisa entre los valores de ciertas propiedades involucradas en dicho sistema. Tales propiedades pueden ser intensivas o extensivas. Una propiedad extensiva es aquella que depende de la cantidad de materia, mientras que una intensiva es independiente de ella. Consideramos por ejemplo un sistema constituido por una masa gaseosa confinada en un cubo, la cual posee valores definidos de presión, volumen, temperatura y masa. Dividamos dicho cubo en pequeños elementos de gas y midamos en ellos las propiedades antes mencionadas; la presión y la temperatura medidas en cada elemento son las mismas que en el sistema inicial, mientras que el volumen y la masa de cada elemento son diferentes. Así pues, la presión y la temperatura son propiedades intensivas; la masa y el volumen son propiedades extensivas. Del cociente de dos propiedades extensivas resulta una intensiva; por ejemplo, la densidad es una propiedad intensiva, la cual se obtiene al dividir la masa de una sustancia por el volumen que ocupa.



PREGUNTAS:

1. - ¿Por qué los gases obedecen leyes más simples que los líquidos o sólidos?

2. - Se puede considerar a la atmósfera como:

A) un sistema homogéneo.

B) un sistema heterogéneo.

Argumente su respuesta.

3. - Aparte de las propiedades intensivas y extensivas antes mencionadas, de otros ejemplos de dichas propiedades.

SECCION 1: MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO.

I PRESION ATMOSFERICA Y BAROMETRO

Los antiguos investigadores sabían que los líquidos se elevaban en los tubos donde se había hecho el vacío. Galileo explicaba que la naturaleza tenía odio al vacío pues en sus experiencias alcanzó elevaciones en el vacío hasta unos 10.33 m; después de esas alturas las bombas no podían elevar más agua.

Torricelli se dió cuenta de que la altura máxima de la columna de líquido era esencialmente una medida de la presión atmosférica y construyó un aparato sencillo para hacer la medición cómodamente. Su aparato llamado barómetro se puede ver en la figura 1. Consiste en un tubo de vidrio cerrado e invertido

sobre un recipiente abierto con mercurio; siempre que el tubo sea suficientemente largo, al invertir el tubo fluye mercurio líquido al depósito y deja un vacío sobre el líquido. La altura de la columna del líquido que queda en el tubo es así, directamente proporcional a la presión atmosférica. Como la densidad del mercurio es alta, la altura de la columna es mucho menor que si el tubo se hubiera llenado con agua, y es, a la presión atmosférica normal de 760 mm si el mercurio está en cero grados centígrados.

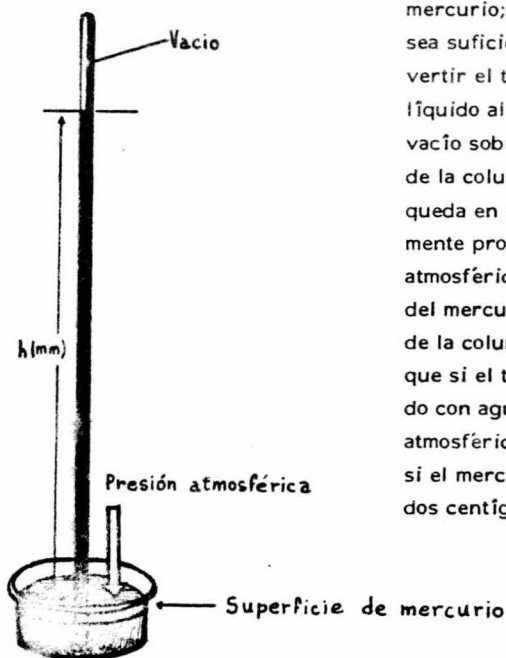


Figura 1

PREGUNTAS :

1. - Por qué piensa usted que las bombas no podían elevar agua a más de 10.33 m de altura.
2. - Si se hiciera el experimento de Torricelli, es decir, con mercurio a cero grados centígrados confinado en una columna de vidrio de una longitud de 400 mm. ¿Qué sucedería ? y ¿Cómo interpretaría sus observaciones?
3. - ¿Tiene alguna influencia el diámetro del barómetro en la altura de la columna de mercurio, que es indicadora de la presión atmosférica?
4. - ¿A qué cree que se deba la variación de la presión atmosférica con la altitud a que esta es determinada?
5. - ¿Cómo comprobaría de una manera sencilla la existencia de un vacío en el extremo cerrado del tubo utilizado por Torricelli en su experimento?

II LEY DE BOYLE-MARIOTTE

Robert Boyle fue uno de los primeros científicos que llevaron a cabo experimentos; además del descubrimiento de la ley que lleva su nombre, realizó muchas contribuciones al pensamiento científico. Una de las más importantes fue un libro titulado "El Químico Escéptico", donde rebatía muchas teorías erróneas que prevalecían en aquella época.

Fue en 1662 cuando postuló una relación simple entre el volumen y la presión; encontró, dentro de los límites de error de sus experimentos imperfectos, que a temperatura constante, el volumen de una masa definida de gas es inversamente proporcional a la presión.

Experimento de Boyle

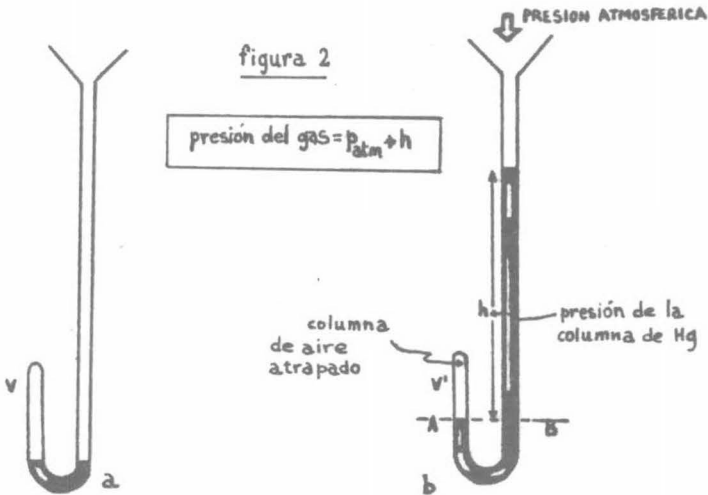
Boyle usó un tubo de vidrio doblado en forma de J y cerró el extremo del brazo más corto dejando el otro extremo abierto y ampliado en forma de embudo. Dejó caer una pequeña cantidad de mercurio en el tubo para confinar un volumen V de aire en la forma que se muestra en la figura 2a. Se notará que los niveles de mercurio en ambos brazos son iguales, por lo que la presión P del aire confinado será igual a la presión atmosférica. Cuando Boyle dejó caer más mercurio por el extremo abierto subió la superficie de ambas columnas de mercurio, pero no se conservó el mismo nivel en las dos, como hubiese sucedido de haber estado abiertos ambos extremos del tubo. En vez de ello, el nivel en el tubo abierto subió con mayor rapidez y quedó como se muestra en la figura 2b.

Boyle agregó mercurio por el extremo abierto hasta que el volumen de aire confinado se redujo a la mitad del volumen original, es decir, hasta que el volumen cambió de V a $V/2$.

Una vez hecho esto, midió la distancia h entre las dos superficies de mercurio y encontró que era de 760 mm aproximadamente. ¿Qué nos indica esto?. La presión ejercida sobre la superficie de mercurio en B en el brazo largo es de dos atmósferas; una atmósfera de presión se debe a los 760 mm de mercurio de

la columna, y la otra se debe a la presión del aire de la atmósfera sobre la superficie libre de mercurio en el lado abierto del tubo. Por lo tanto, la presión que ejerce el gas confinado sobre la superficie A (que está al mismo nivel que la superficie B) es también de dos atmósferas. Es decir, al reducir a la mitad el volumen del gas confinado, la presión del gas se duplicó de una a dos atmósferas.

Boyle agregó mercurio hasta que el volumen del gas se redujo a un tercio del volumen original y encontró de la misma forma que la presión había aumentado al triple. Aumentó la presión cuatro veces y el volumen disminuyó a un cuarto del volumen original. Continuando de esta forma llegó a obtener datos suficientes para, a partir de ellos y usando razonamiento inductivo, obtener una ley natural.



La ley conocida hoy en día como la ley de BoyleMariotte se puede enunciar de la siguiente manera: el volumen de una masa de gas a temperatura constante, varía en razón inversa a la presión. Esta relación inversa puede expresarse cuantitativamente:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

(1.1)

Se puede pasar de una proporcionalidad a una igualdad por medio de una constante, por lo que la expresión (1.1), se transforma:

$$V = \frac{K}{P} \quad T, m \text{ constantes (1.2)}$$

Siendo m la masa del gas que no varía en el experimento. Donde V, P, T y m son el volumen, presión, temperatura y masa del gas respectivamente y K es la constante de proporcionalidad. Alternativamente se puede escribir:

$$PV = K \quad T, m \text{ constantes (1.3)}$$

Este es el enunciado matemático de la ley de Boyle-Mariotte. La ecuación (1.3) es la ecuación de una hipérbola (+).

Repetiendo el experimento a una serie de temperaturas diferentes, se genera una familia de hipérbolas, siendo cada una de ellas característica de un valor particular de la temperatura. Como la temperatura es constante a lo largo de cada línea, estas curvas se llaman isothermas, cuya representación se muestra en la figura 3.

La ecuación (1.3) se puede escribir de una forma más práctica de la siguiente manera. Sea V_1 el volumen de una masa dada de gas a una temperatura dada T, cuando se le aplica una presión P_1 y V_2 , el volumen de esa misma masa gaseosa a la misma temperatura T, cuando la presión es P_2 . Puesto que el producto de presión y volumen debe ser igual a una constante a una temperatura definida, se ve que:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (1.4)$$

(+) ver apéndice

En la figura 4 se representa gráficamente la variación de la ecuación (1.4).

Figura 3: compresión de una muestra de aire a 25°C

Estado	Presión (mmHg)	Volumen (ml)	PV (mmHg ml)
I	400	100	4.0×10^4
II	670	60	4.0×10^4
III	800	50	4.0×10^4
IV	1000	40	4.0×10^4
V	1200	33	4.0×10^4
VI	1600	25	4.0×10^4

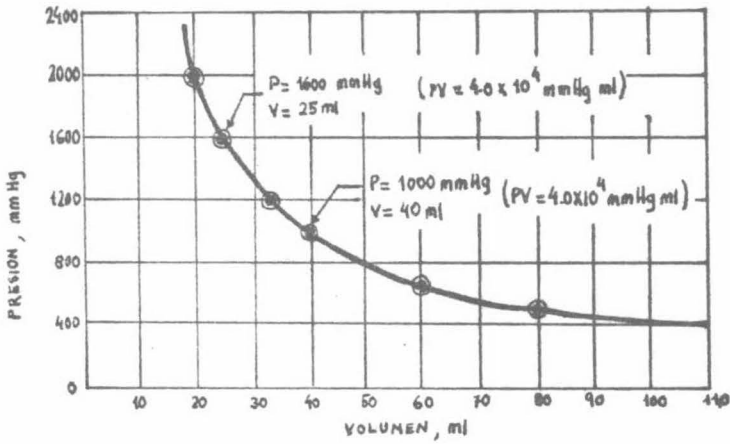
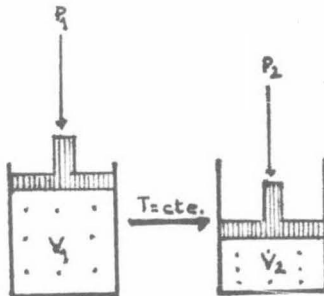


Figura 4:



$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Ejemplo 1. -

Una muestra de gas a 25°C ocupa un volumen de 2 l cuando la presión es de 650 mm de mercurio. Calcular el volumen que ocupa a la presión atmosférica si la temperatura permanece constante.

La presión atmosférica standard es de 1 atm = 760 mm Hg.

Datos:

$$\begin{aligned} P_1 &= 650 \text{ mm Hg} & P_2 &= 760 \text{ mm Hg} \\ V_1 &= 2 \text{ l} & T_2 &= 25^\circ\text{C} \\ T_1 &= 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Incógnita:

$$V_2$$

Resolución: resolviendo la ecuación (1.4) para V_2 y sustituyendo tenemos:

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \frac{P_1}{P_2} = 2 \text{ l} \frac{650 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} \\ V_2 &= 1.71 \text{ l} \end{aligned}$$

Ejemplo 2. -

La densidad del oxígeno a 25°C y 1 atm de presión es de 1.43 g/l. ¿A qué presión la densidad del oxígeno será el doble de la inicial, manteniendo la temperatura constante?.

Datos:

$$\begin{aligned} T_1 &= 25^\circ\text{C} \\ P_1 &= 1 \text{ atm} \\ \rho_1 &= 1.43 \text{ g/l} \end{aligned}$$

Incógnita:

$$\begin{aligned} P_2 \\ (\text{para que } \rho_2 = 2\rho_1) \end{aligned}$$

Resolución: ya que $\rho = \frac{m}{V}$ y la masa es constante, tendremos:

$$\rho_1 = \frac{m}{V_1} \quad \rho_2 = \frac{m}{V_2} \quad \Rightarrow \quad \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 \quad (1)$$

queremos que $P_2 = 2P_1$, sustituyendo en (1), obtenemos:

$$P_1 V_1 = 2 P_1 V_2$$

o sea $V_1 = 2V_2$

de la ley de Boyle-Mariotte tenemos: $P_1 V_1 = P_2 V_2$

ya que $V_1 = 2V_2$, resulta que:

$$2V_2 P_1 = P_2 V_2$$

$$2P_1 = P_2$$

por lo tanto: $P_2 = 2 \text{ atm}$

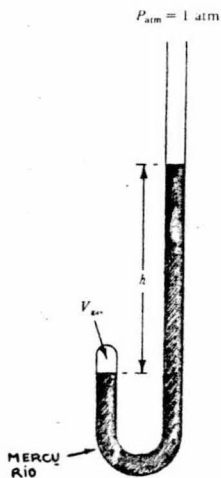
NOTA: Es importante destacar que el científico francés Mariotte, obtuvo los mismos resultados que Boyle en forma independiente, y es por ello que a esta ley se le denomina conjuntamente ley de Boyle-Mariotte.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- ¿Una jeringa podría ser un sistema para demostrar la ley de Boyle-Mariotte?
- 2.- ¿Cómo comprobaría experimentalmente los datos de la figura 3?
- 3.- Si se efectuara el experimento de Boyle con diferentes masas de aire, ¿Cree usted que los resultados se verían afectados?
- 4.- ¿Se podría comprobar la ley de Boyle-Mariotte para un líquido o para un sólido? Explique su respuesta.
- 5.- ¿Qué diferencia existe entre un barómetro y un manómetro?
- 6.- Basándose en su respuesta anterior, ¿Cómo clasificaría el aparato usado por Boyle?
- 7.- Considere el aparato en forma de "J" utilizado por Boyle, tal como se muestra en la figura. Cuando $h = 40$ mm. ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es aplicable al gas atrapado en el extremo cerrado del tubo (V_{gas})?

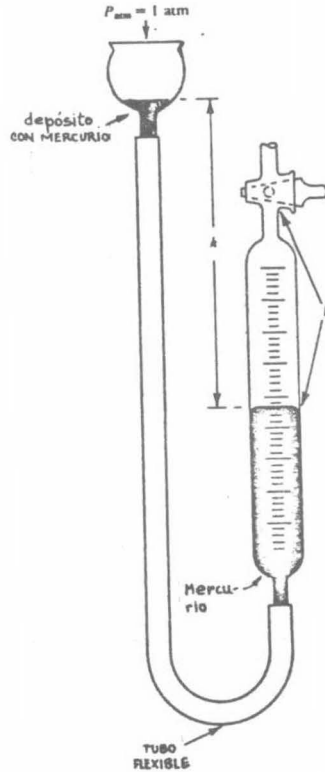
(la temperatura es constante).

- 1.- La presión del gas es 0 mm H_g
- 2.- La presión del gas es 40 mm H_g
- 3.- La presión del gas es 760 mm H_g
- 4.- La presión del gas es 720 mm H_g
- 5.- La presión del gas es 800 mm H_g.

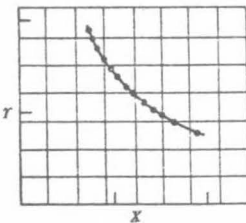


8. - Considere la bureta de gas de la figura; inicialmente h es igual a 380 mm. Si el recipiente conteniendo mercurio se ve disminuído hasta que h sea igual a 190 mm. ¿Cuál de las siguientes aseveraciones respecto al volumen del gas atrapado en la bureta es correcto? ¿Cómo conseguiría disminuir la altura de la columna tal como se señala en la pregunta anterior?

1. - Cuando el recipiente conteniendo mercurio se ve disminuído, el volumen es la mitad del inicial.
2. - El volumen permanece igual.
3. - El volumen es 20% mayor.
4. - El volumen es 50% mayor
5. - El volumen es del doble del inicial.



9. - La figura representa el comportamiento de un gas siempre y cuando la siguiente condición se cumpla:



1. $X = P, y = T, a n, V = \text{constantes}$
2. $X = P, y = V, a n, T = \text{constantes}$
3. $X = V, y = T, a n, P = \text{constantes}$
4. $X = n, y = P, a T, V = \text{constantes}$
5. ninguna de las anteriores.

1. - En su experimento original, Boyle midió la longitud l (directamente proporcional al volumen) de una columna de gas como una función de la presión h de mercurio. Con tal procedimiento se obtuvo la siguiente tabla de datos:

l (cm)	40	35	30	25	20
h (cm Hg)	0	11	25.3	45.5	75.6

la presión barométrica durante el experimento fué de 76 cm Hg y la temperatura 25°C. Formule los cálculos partiendo de estos datos que demuestren la validez de la ley de Boyle-Mariotte.

2. - A temperatura constante, se comprimió una muestra de 250 ml. de neón, hasta un volumen de 0.083 ml., dicho volumen ejerció una presión de 3.14 cm Hg ¿Cuál era la presión original del neón?
3. - Se hace pasar argón contenido en un bulbo de 0.35 ml. a 1 atm de presión, a un bulbo vacío para luz, con volumen de 210 ml., a fin de establecer una presión baja de gas e inhibir la vaporización del filamento de tungsteno. Si la temperatura permanece constante, ¿cuál sería la presión que ejercería el argón en el bulbo para luz ?
4. - Una cantidad dada de aire se encuentra en un cilindro, la presión y el volumen son respectivamente 250 lb/in² y 1000 ft³. El aire se expande isotérmicamente hasta una presión de 100 lb/in² ¿Cuál será el volumen final de la cantidad de aire considerada?
5. - Un litro de oxígeno a la presión de 1 atm y 0°C pesa 1.429 g. Calcular el peso de 500 cm³ del mismo gas a temperatura constante pero a una presión de 857 mm Hg.

III LEY DE GAY LUSSAC-CHARLES

Alrededor de 1802 el científico francés J. L. Gay Lussac descubrió por razonamiento inductivo la ley relativa a las relaciones volumen, temperatura de dos gases. J. A. C. Charles obtuvo en 1787 resultados similares, aunque no fueron publicados en esa época. A continuación se describe brevemente su experimento.

En primer lugar determinaron con todo cuidado el volumen de un bulbo de vidrio. Después unieron al extremo del bulbo un manómetro, tal como se muestra en la figura 5; para encontrar la relación volumen, temperatura es necesario mantener la presión constante. Charles y Gay Lussac mantuvieron una presión constante de una atmósfera manteniendo las superficies de mercurio de ambos tubos al mismo nivel.

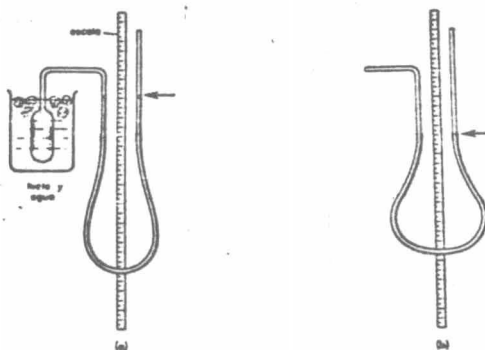


figura 5 : calentamiento de un gas a presión constante. la figura (b) muestra los niveles de mercurio cuando se sumerge en agua el bulbo de aire.

En primer lugar sumergieron el bulbo que contenía aire en una mezcla de hielo y agua a cero grados centígrados. Ajustaron el tubo derecho del manómetro hasta que se igualaron los niveles del mercurio como se muestra en la figura 5a y leyeron el volumen de aire en la escala. Sumergieron después el bulbo en agua a diversas temperaturas, haciendo los ajustes necesarios, como se muestra en la figura 5b, y leyeron en la escala el volumen de aire correspondiente a cada una de las temperaturas seleccionadas.

Consideremos, ahora la figura 6, la cual muestra una gráfica de presión en función de volumen. Si la presión permanece constante, y la temperatura se incrementa desde T_1 hasta T_2 , el volumen también se incrementará desde V_1 hasta V_2 donde V_1 y V_2 son las intersecciones con P_1 de las isotermas de P en función de V . Vemos que en este caso tenemos un proceso a presión constante al cual se le denomina proceso isobárico.

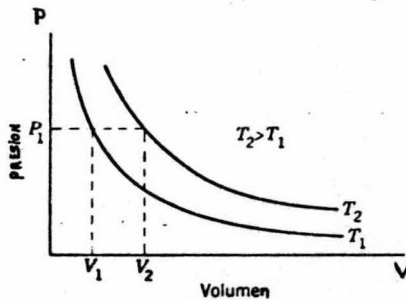


figura 6

Experimentalmente Charles y Gay Lussac encontraron que por cada grado que se incrementaba en la temperatura, el volumen de gas se incrementaba aproximadamente $1/273.15$ del volumen inicial a cero grados centígrados. A este dato experimental se le denominó coeficiente de dilatación a presión constante, α , el cual por definición se expresa como:

$$\alpha \equiv \frac{1}{t} \frac{V_t - V_0}{V_0} \quad (1.5)$$

donde V_0 y V_t son los volúmenes ocupados por la masa de gas a cero grados centígrados y a t grados centígrados respectivamente a la presión P .

Despejando V_t de la ecuación (1.5):

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t) \quad (1.6)$$

$$V_t = V_0 + V_0 \alpha t \quad (1.7)$$

La determinación de α puede llevarse a cabo experimentalmente en la siguiente forma. Los volúmenes V_t de masas dadas de gas a diferentes temperaturas t son medidos, y con estos datos experimentales se traza una gráfica de V_t en función de t como se muestra en la figura 7.

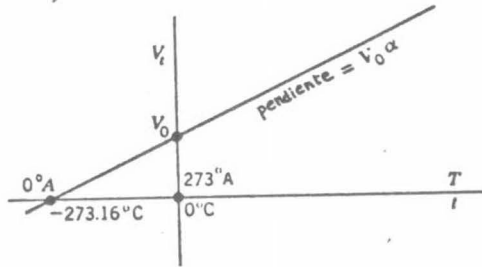


figura 7: gráfica que muestra la relación entre el volumen y la temperatura de un gas.

Como se puede observar la ecuación (1.7) es la ecuación de una línea recta cuya ordenada al origen es V_0 y pendiente $V_0 \alpha$; por lo tanto de la medición de la pendiente de la línea recta y la intersección V_0 se puede calcular α , cuyo valor experimental es de $1/273.15$. Sustituyendo este valor en la ecuación (1.6) se tiene:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \quad (1.8)$$

De la figura 7 y de la ecuación (1.8) se tiene que cuando $t = -273.15^\circ C$, $(1 + t/273.15) = 1 - 1 = 0$ y V_t resulta igual a cero. En la gráfica de la figura 7 este punto es la intersección de la línea recta sobre el eje de temperatura ($V_t = 0$). Esta temperatura se conoce como el cero absoluto, y a partir de este se define una nueva escala de temperatura, denominada como escala absoluta.

La escala de temperatura absoluta se obtiene de la siguiente manera. Rearreglando la ecuación (1.8) obtenemos:

$$V_t = \frac{V_0}{273.15} (273.15 + t) \quad (1.9)$$

La cantidad $(273.15 + t)$ se define como la temperatura absoluta T o escala Kelvin, es decir:

$$T(^{\circ}\text{K}) = 273.15 + t \quad (1.10)$$

Así vemos que cuando $t=0^{\circ}\text{C}$, $T=273.15^{\circ}\text{K}$. Designando esta temperatura como T_0 en la ecuación (1.9), tenemos:

$$V_t = \frac{V_0}{T_0} (273.15 + t) \quad (1.11)$$

$$V_T = \frac{V_0}{T_0} T \quad P, m \text{ constantes} \quad (1.12)$$

Donde V_T es el volumen del gas a la temperatura absoluta T .

La ecuación (1.12) representa matemáticamente la ley de Charles-Gay Lussac, que como se ha visto establece que el volumen de un gas, a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

$$\frac{V_T}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad (1.13)$$

Ejemplo 3.-

El volumen de una muestra de hidrógeno es de 1.63 l a -10°C . Encontrar el volumen que ocuparía dicha muestra a 150°C , suponiendo que la presión permanece constante.

Datos:

$$V_1 = 1.63 \text{ l}$$

$$T_1 = -10^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 150^{\circ}\text{C}$$

Incógnita:

$$V_2$$

Resolución:

$$T_1 = -10 + 273.15 = 263.15 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 150 + 273.15 = 423.15 \text{ }^\circ\text{K}$$

Aplicando la ecuación de Gay-Lussac-Charles $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
despejando V_2 de la ecuación anterior:

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

sustituyendo:

$$V_2 = \frac{(1.63 \text{ L})(423.15 \text{ }^\circ\text{K})}{263.15 \text{ }^\circ\text{K}}$$

$$V_2 = 2.6 \text{ L}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

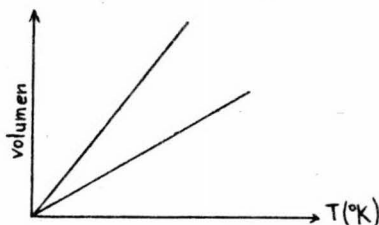
- 1.- ¿Por qué la conveniencia de usar una escala de temperatura absoluta?
- 2.- Aparentemente resultaría igual decir:

$$\text{que } T (^{\circ}\text{K}) = 273.15 + t$$

$$T (^{\circ}\text{K}) = 273.15 + t (^{\circ}\text{C})$$

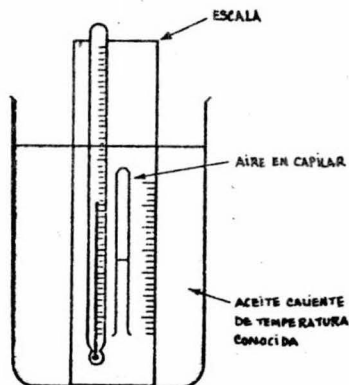
sin embargo esta última expresión es incorrecta. Explique la diferencia entre estas dos últimas expresiones. (ayúdese con la figura 7).

- 3.- Considere la siguiente figura una masa dada de gas a dos presiones (P_1 y P_2) siendo la presión dos mayor que la presión uno. Indique en la gráfica la presión que le corresponda a cada isobara y de el por qué de su respuesta.



- 4.- Considere el aparato en la figura. Si se eleva la temperatura del aceite de 68°C a 136°C , ¿Cuál de las siguientes afirmaciones respecto al volumen del aire atrapado en el tubo capilar es correcta? (considere que la presión permanece constante). Explique su respuesta.

- 1.- el volumen se reduce un 20%
- 2.- el volumen se incrementa un 14%.



3. - el volumen se incrementa un 20%.

4. - el volumen se incrementa un 50%.

5. - el volumen aumenta al doble.

-
-
1. - El gas natural en un depósito de almacenamiento a presión atmosférica, tiene un volumen de 15×10^8 litros a 25°C . Si la temperatura desciende a -25°C , permaneciendo la presión constante ¿Cuál será el volumen del gas a las condiciones finales?
2. - Un volumen de 250 ml. de metano a -42°C se calienta hasta que el aumento de volumen es de 125 ml. Calcular la temperatura final.
3. - A qué temperatura será necesario calentar una muestra de helio para que se duplique su volumen si la temperatura original era:
- a) 100°C
 - b) 100°K
4. - Se tiene un cilindro conteniendo aire a presión constante, si el volumen se incrementa de 150 ft^3 hasta 325 ft^3 siendo la temperatura inicial de 120°F ¿Cuál será la temperatura final?
5. - Una masa dada de nitrógeno a cero grados centígrados y 1000 mm Hg ocupa un volumen de 1 litro. La misma masa de gas a -100°C y a la misma presión ocupa un volumen de 0.6313 litros. Calcular el cero absoluto en grados centígrados.

IV LEY DE CHARLES

Charles modificó su aparato para poder calentar un gas a volumen constante; dedujo la relación presión, temperatura de un gas, cuyo enunciado es: la presión de un gas aumenta en $1/273.15$ de su presión original a cero grados centígrados por cada grado que aumenta la temperatura a volumen constante. Este dato experimental se denominó coeficiente de variación de presión a volumen constante β , por definición:

$$\beta \equiv \frac{1}{t} \frac{(P_t - P_0)}{P_0} \quad (1.14)$$

despejando P_t tenemos:

$$P_t = P_0 (1 + \beta t) \quad (1.15)$$

donde P_0 y P_t son las presiones a 0°C y $t^\circ\text{C}$ respectivamente a volumen constante.

En la figura 8 se muestra una gráfica de presión en función de temperatura absoluta para una masa gaseosa dada, a dos volúmenes V_1 y V_2 siendo $V_1 > V_2$; nótese que puesto que la presión varía inversamente con el volumen la curva obtenida de V_1 se encuentra debajo de la de V_2 .

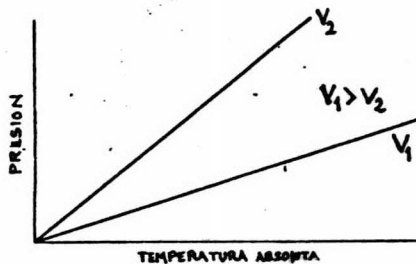


figura 8

A partir de la ecuación (1.15) tenemos:

$$P_t = P_0 (1 + \beta t)$$

$$\beta = \frac{1}{273.15}$$

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273.15}\right)$$

$$P_t = \frac{P_0}{273.15} (273.15 + t)$$

$$P_t = \frac{P_0}{T_0} (273.15 + t)$$

$$P_T = \frac{P_0}{T_0} T \quad m, V \text{ constantes}$$

$$\frac{P_T}{T} = \frac{P_0}{T_0} \quad (1.16)$$

La ecuación (1.16) es la representación matemática de la ley de Charles que establece: a volumen constante la presión de un gas varía en relación directa con las temperaturas absolutas.

En la ecuación (1.16) P_T es la presión a $T^\circ \text{K}$, P_0 y T_0 son respectivamente la presión y la temperatura en grados kelvín a las condiciones iniciales.

Ejemplo 4. -

La presión de un gas en un reactor cerrado es de 1520 mm Hg a 27°C . Encontrar el aumento de presión si el gas se calienta hasta 177°C .

Datos:

$$P_1 = 1520 \text{ mm Hg}$$

$$T_1 = 27 + 273.15 = 300.15^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 177 + 273.15 = 450.15^\circ\text{K}$$

Incógnita:

$$P_2$$

Resolución:

de la ley de Charles: $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

despejando P_2 ,

$$P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

$$P_2 = \frac{(1520 \text{ mm Hg})(400.15^\circ\text{K})}{300.15^\circ\text{K}} = 2280 \text{ mm Hg}$$

por lo que el aumento de presión será:

$$\begin{aligned} P_2 - P_1 &= 2280 \text{ mm Hg} - 1520 \text{ mm Hg} \\ &= 760 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

1. - Trace una gráfica de la presión en función de la temperatura absoluta (manteniendo el volumen constante). Si V_1 mayor que V_2 , basándose en dicha gráfica demuestre de una manera cualitativa las leyes de Boyle-Mariotte, Gay Lussac-Charles y Charles y explíquelas.
2. - En una gráfica de P en función de V para dos isotermas dadas ¿Se podría apreciar de una manera cualitativa la variación existente entre la presión y la temperatura? Si es posible represéntela.
3. - ¿Cómo se podría determinar experimentalmente el valor de β ?

1. - Se infla una llanta de automóvil a 35 lb/in^2 a una temperatura de 0°F . Calcular la máxima temperatura a la cual puede calentarse la llanta sin exceder la presión de 50 lb/in^2 .
2. - Un gas tiene un volumen de 10 litros a 600°C y 76 cm Hg. Calcular la temperatura a la cual la presión del gas es de 38 cm Hg si el volumen permanece constante.
3. - Un gas ejerce una presión de 1.5 atm a 68°F . A volumen constante encontrar la presión del gas si la temperatura aumenta a 212°F .
4. - Una muestra de hidrógeno en el punto de congelación (0°C) tiene una presión suficiente para soportar una columna de mercurio de 83.5 cm de longitud. En un recipiente de volumen constante, el mismo hidrógeno a otra temperatura soportó una columna de mercurio de 48.33 cm de longitud. ¿Cuál era la segunda temperatura?
5. - Un matraz de tres litros de volumen fue diseñado para soportar una presión máxima de 4 atm. Se desea saber si se puede llevar a cabo un experimento utilizando dicho matraz en el cual se caliente una masa dada de cloro a una presión inicial de una atmósfera y una temperatura final tres veces mayor que la inicial.

V ECUACION GENERAL DEL ESTADO GASEOSO

Hasta ahora hemos estudiado las relaciones existentes entre la presión, volumen y temperatura de un gas, manteniendo uno de estos tres parámetros constantes (la masa se ha considerado constante), y así hemos obtenido una serie de ecuaciones de estado. Sin embargo, en la realidad, existe una variación simultánea de estos tres parámetros, por lo que es útil y conveniente establecer una nueva ecuación de estado que nos relacione a la vez la presión, el volumen y la temperatura. Esta relación recibe el nombre de Ecuación General del Estado Gaseoso, a la cual se puede llegar de varias formas.

Una de ellas consiste en considerar una masa m constante de gas a las condiciones iniciales P_1 , V_1 , y T_1 a la cual queremos llevar a las condiciones finales P_2 , V_2 y T_2 .

Como se dijo anteriormente la temperatura, la presión y el volumen de un gas confinado en un recipiente pueden cambiar simultáneamente, pero en el proceso de deducción de la ley, es conveniente, un cambio de temperatura y un cambio de presión como fenómenos separados que causan efectos separados, uno después de otro. Esto se hace debido a que hasta ahora no hemos obtenido ninguna ecuación que nos relacione cambios simultáneos de presión, volumen y temperatura, y consiste solamente en un artificio.

Consideremos una masa gaseosa a las condiciones P_1 , V_1 y T_1 , la cual se desea llevar a las condiciones P_2 , V_2 y T_2 . Si suponemos que la presión permanece constante en P_1 , y que el volumen del gas cambia de V_1 a V^* , por la ley de Gay Lussac-Charles tendremos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V^*}{T_2} \quad (1.17)$$

Despejando V^* se obtiene:

$$V^* = \frac{V_1 T_2}{T_1} \quad (1.18)$$

En este momento, tenemos un gas en las siguientes condiciones:

Presión	P_1
Volumen	V^*
Temperatura	T_2

Vamos ahora a pasar este gas manteniendo la temperatura constante (según la ley de Boyle-Mariotte) de estas condiciones intermedias a las finales P_2 , V_2 y T_2 ; es decir, supongamos que la presión del gas se cambia ahora de P_1 a P_2 , cambiando el volumen del valor intermedio de V^* al valor final V_2 , permaneciendo la temperatura constante en T_2 . Por lo tanto, según la ley de Boyle-Mariotte

$$P_1 V^* = P_2 V_2 \quad (1.19)$$

Despejando de esta ecuación V^* :

$$V^* = \frac{P_2 V_2}{P_1} \quad (1.20)$$

igualando (1.18) con (1.20)

$$\frac{V_1 T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1} \quad (1.21)$$

o sea

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

la cual es la ecuación general del estado gaseoso.

En la figura 9 se ilustra lo dicho anteriormente.

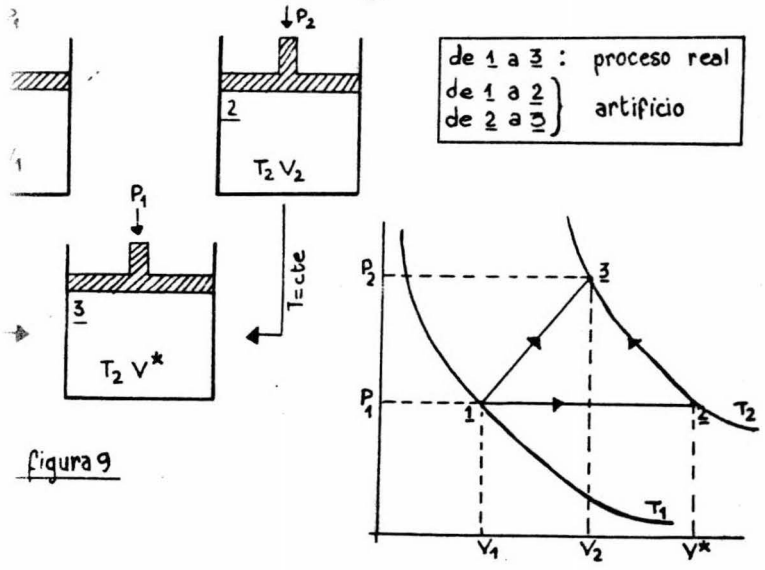


figura 9

hacemos una relación idéntica para la misma masa en condiciones P_3, V_3 por lo tanto:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}$$

general,

$$\frac{PV}{T} = \text{constante} \tag{1.22}$$

significa que si medimos la presión, el volumen y la temperatura de un cualquier condición, la relación PV/T permanece constante.

manera de llegar a esta ecuación, consiste en seguir un tratamiento matemático como el siguiente:

por la Ley de Boyle-Mariotte,

$$PV = k \quad (T, \text{constante}) \quad (1.22a)$$

por la Ley de Charles-Gay Lussac,

$$\frac{V}{T} = k' \quad (P, \text{constante}) \quad (1.23)$$

despejando V de las ecuaciones anteriores, obtenemos,

$$V = \frac{k}{P} \quad (1.24)$$

$$V = k' T \quad (1.25)$$

Como podemos observar, el volumen de un gas es función de la presión y de la temperatura (recordemos que siempre hemos considerado la masa constante); expresado matemáticamente:

$$V = f(P, T)$$

derivando parcialmente

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.26)$$

derivando la ecuación (1.24) con respecto a la presión, manteniendo la temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{k}{P} \right)}{\partial P} \right)_T = k \left(\frac{\partial P^{-1}}{\partial P} \right)_T = -k P^{-2} = -\frac{k}{P^2}$$

derivando la ecuación (1.25) con respecto a la temperatura, manteniendo la presión constante:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial k' T}{\partial T}\right]_P = k' \left[\frac{\partial T}{\partial T}\right]_P = k'$$

substituyendo estos valores en la ecuación (1.26):

$$dv = -\frac{k}{\rho^2} dP + k' dT$$

substituyendo las ecuaciones (1.22) y (1.23) en esta última,

$$dv = -\frac{Pv}{\rho^2} dP + \frac{v}{T} dT$$

o sea,

$$dv = -v \frac{dP}{P} + v \frac{dT}{T}$$

factorizando:

$$dv = v \left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

o sea,

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

integrando ambos miembros:

$$\int \frac{dV}{V} = \int \frac{dT}{T} - \int \frac{dP}{P}$$

estas integrales son indefinidas, por lo que a cada una de ellas le corresponde una constante; agruparemos las tres constantes en una sola,

$$\ln V = \ln T - \ln P + C'$$

$$\ln V + \ln P - \ln T = C'$$

$$\ln \left(\frac{PV}{T} \right) = C'$$

$$\frac{PV}{T} = C$$

que es la expresión hallada anteriormente.

Ejemplo 5. -

El volumen de un gas es de 150 l a una presión de 76 cm Hg, y a una temperatura de 20°C, y aumenta a 200 l, cuando se eleva la presión a 100 cm de mercurio. Calcular la temperatura final.

Datos: $V_1 = 150 \text{ L}$
 $P_1 = 76 \text{ cm Hg}$
 $T_1 = 20 + 273.15 = 293.15^\circ \text{K}$

$V_2 = 200 \text{ L}$
 $P_2 = 100 \text{ cm Hg}$

Incógnita: T_2

De la ecuación general del estado gaseoso:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

de donde:

$$T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1}$$

substituyendo valores:

$$T_2 = \frac{(100 \text{ cm Hg})(200 \text{ l})(293.15^\circ \text{K})}{(76 \text{ cm Hg})(150 \text{ l})}$$

$$T_2 = 241.15^\circ \text{C}$$

En la figura A se muestra gráficamente el proceso llevado a cabo.

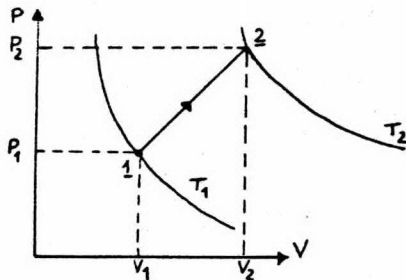


figura A

Con el fin de hacer notar la utilidad de la ecuación general del estado gaseoso, a continuación resolveremos este mismo problema prescindiendo de ella, usando únicamente las ecuaciones de Boyle-Mariotte, Gay Lussac-Charles, y Charles. Además, se ilustrarán gráficamente los procesos.

Proceso 1

Partiendo de nuestro gas a las condiciones iniciales P_1 , V_1 y T_1 , seguimos la isoterma T_1 hasta llegar a la presión final P_2 , a la cual le corresponde un volumen intermedio V^* . Esta trayectoria corresponde a la ley de Boyle-Mariotte, puesto que se mantiene la temperatura constante (ver figura B, trayectoria 1-2). De este punto nos dirigimos a presión constante hasta intersectar con la vertical que corresponde al volumen final V_2 . Esta última trayectoria corresponde a la ley de Gay Lussac-Charles debido a que se efectúa a presión constante.

Gráficamente, la isoterma que pasa por la intersección antes mencionada, es la temperatura final.

$$P_1 = 76 \text{ cm Hg} = 760 \text{ mm Hg} \quad P_2 = 100 \text{ cm Hg} = 1000 \text{ mm Hg}$$

$$V_1 = 150 \text{ L} \quad V_2 = 200 \text{ L}$$

$$T_1 = 20 + 273.15 = 293.15^\circ\text{K} \quad T_2 =$$

primera trayectoria. - por la ley de Boyle-Mariotte: $P_1 V_1 = P_2 V^*$

$$V^* = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{(760 \text{ mm Hg})(150 \text{ L})}{1000 \text{ mm Hg}} = 114 \text{ L}$$

segunda trayectoria. - por la Ley de Gay Lussac - Charles: $\frac{V^*}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

$$T_2 = \frac{V_2 T_1}{V^*} = \frac{(200 \text{ L})(293.15^\circ\text{K})}{114 \text{ L}} = 514.3^\circ\text{K}$$

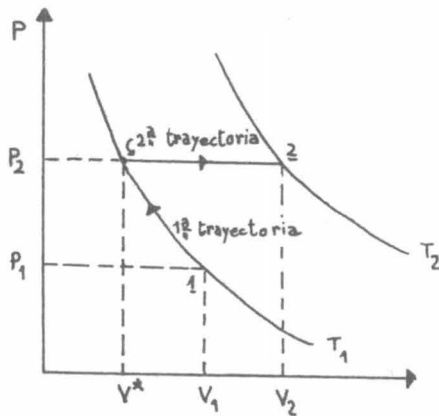


figura B

Proceso 2

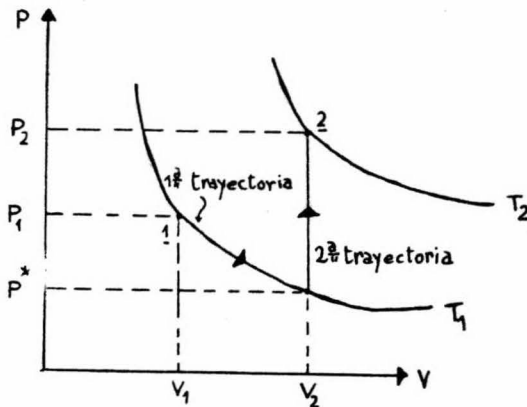
Partiendo de nuestro gas en las condiciones P_1 , V_1 y T_1 , seguimos la isoterma T_1 , hasta llegar al volumen final V_2 , al cual le corresponde una presión intermedia P^* . Esta trayectoria corresponde a la ley de Boyle-Mariotte, puesto que se mantiene la temperatura constante (ver figura C). De este punto nos dirigimos a volumen constante, hasta intersectar con la horizontal que le corresponde a la presión final P_2 . Esta última trayectoria corresponde a la ley de Charles, debido a que se efectúa a volumen constante. Gráficamente, la isoterma que pasa por la intersección antes mencionada es la temperatura final.

primera trayectoria.- por la ley de Boyle-Mariotte : $P_1 V_1 = P^* V_2$

$$P^* = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{(760 \text{ mmHg})(150 \text{ l})}{200 \text{ l}} = 570 \text{ mmHg}$$

segunda trayectoria.- por la ley de Charles: $\frac{P^*}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

$$T_2 = \frac{P_2 T_1}{P^*} = \frac{(1000 \text{ mmHg})(293.15)}{570 \text{ mmHg}} = 514.3 \text{ }^\circ\text{K}$$

Figura C

Ejemplo 6

A una presión de 752 mm Hg, una masa de 0.324 g de un gas ocupan 280 ml a 23°C. ¿A qué temperatura ocupará exactamente un litro a una atmósfera de presión, un gramo del mismo gas?

Datos: $P_1 = 752 \text{ mm Hg}$

$$P_2 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

$$V_1 = 280 \text{ ml}$$

$$V_2 = 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$$

$$T_1 = 23 + 273.15 = 296.15^\circ\text{K}$$

$$m = 0.324 \text{ g}$$

Incógnita:

$$T_2$$

Ya que todos los procesos que hemos visto hasta ahora son a masa constante, y las condiciones finales se refieren a un gramo, debemos primero calcular el volumen que ocuparía un gramo en las condiciones iniciales.

$$\frac{0.324 \text{ g}}{280 \text{ ml}} = \frac{1 \text{ g}}{x} \quad x = \frac{(1 \text{ g})(280 \text{ ml})}{0.324 \text{ g}} = 864.2 \text{ ml}$$

Teniendo así, la masa constante en todo el proceso, podemos aplicar directamente la ecuación general del estado gaseoso.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1}$$

$$T_2 = \frac{(760 \text{ mm Hg})(1000 \text{ ml})(296.15^\circ\text{K})}{(752 \text{ mm Hg})(864.2 \text{ ml})}$$

$$T_2 = 346.33^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 73.18^\circ\text{C}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- De la gráfica de la figura 9 ¿Qué otros procesos se podrían efectuar para pasar de las condiciones iniciales a las condiciones finales? Haga el desarrollo matemático.
- 2.- ¿Sería factible deducir la ecuación general del estado gaseoso derivando el volumen con respecto sólo a la presión o a la temperatura? Comente su respuesta.
- 3.- En la obtención de la ecuación general del estado gaseoso, se tiene como pasos finales los siguientes:

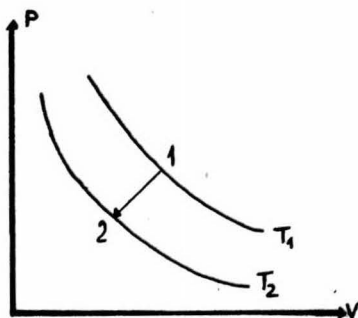
$$\int n V + \int n P - \int n T = C'$$

$$\frac{PV}{T} = C$$

¿Es válido hacer estas consideraciones? Argumente su respuesta.

- 4.- La ley de Gay Lussac-Charles descubierta experimentalmente en 1802 establece que a presión constante, el volumen de una masa dada de gas se incrementa en $1/273.15$ de su volumen a 0°C por cada grado que se incrementa en la temperatura. Compruebe el valor de $1/273.15$ a partir de la ecuación general del estado gaseoso.
- 5.- Se quiere llevar un gas de las condiciones iniciales (1) a las finales (2) tal como se muestra en la siguiente figura:

Si no se desea utilizar la ecuación general del estado gaseoso ¿Qué procesos serían factibles de realizarse para llevar a cabo este cambio? En cada caso haga el planteamiento matemático y justifíquelo.



-
-
1. - Si $40,000 \text{ cm}^3$ de nitrógeno a 27°C y 0.9 atm , se enfrían a 4°C y una atmósfera ¿Cuál será el volumen final? Compruebe el resultado utilizando según sea conveniente las leyes estudiadas en las secciones anteriores.
 2. - Si el volumen de un gramo mol de oxígeno a una atmósfera y 0°C es 22395 ml . ¿Cuál será el volumen a 0.5 atm y 0°C ?
 3. - Una muestra de 10 litros de vapor de agua a 100°C y a una atmósfera, se enfría a 30°C y se dilata hasta que la presión es de 25 mm Hg . Si no hay condensación de agua, encuentre el volumen final del vapor.
 4. - Un gas tiene un volumen de 500 ml . a 27°C y 60 cm. Hg ;
 - a) encontrar el volumen si se eleva la temperatura a 127°C .
 - b) encontrar el aumento en la presión si el gas está en un frasco cerrado bajo las condiciones iniciales de temperatura y presión y si se aumenta la temperatura a 127°C .
 5. - Se recogen sobre agua exactamente 500 ml . de nitrógeno a 25°C y 755 mm Hg . El gas está saturado con vapor de agua. Calcular el volumen del nitrógeno seco en condiciones normales (Presión del vapor de agua a 25°C : 23.8 mm Hg .)

VI PRINCIPIO DE AVOGADRO

En 1811 el científico italiano Amadeo Avogadro enunció el siguiente principio: "volumenes iguales de diferentes gases, en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas".

Este importante principio que se ha confirmado experimentalmente de diferentes maneras se conoce como el principio de Avogadro.

Condiciones normales de temperatura y presión. -

Con el fin de tener siempre una misma base de cálculo, se han escogido arbitrariamente ciertas condiciones de presión y de temperatura, es decir:

<u>Temperatura</u>	<u>Presión</u>
0°C	1 atm
273.15°K	760 mm Hg
32°F	29.92 in Hg
491.69°R	14.70 psi

conocidas como condiciones normales o T. P. N.

Volumen molar. -

El volumen ocupado por una g mol de cualquier gas en condiciones T. P. N. es igual a 22.414 litros.

Concepto de g mol. -

Un g mol de una sustancia es una cantidad en gramos igual al peso molecular de esa sustancia. Si queremos calcular el número de g mol que hay en una masa dada de una sustancia se divide la masa entre el peso molecular de esa sustancia, o sea:

$$n = \frac{m}{M_0} \quad (1.27)$$

Se han planeado muchos experimentos de laboratorio que permiten medir numéricamente el número de moléculas que hay en un g mol de sustancia. Este número, conocido como el número de Avocado, es igual a :

$$L = 6.02217 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

Así podemos escribir la muy importante relación,

$$1 \text{ g mol} = 6.02217 \times 10^{23} \text{ moléculas.}$$

Como se puede ver en el siguiente esquema, tenemos un g mol de cada uno de los siguientes gases, helio (monoatómico), cloro (diatómico), dióxido de carbono (triatómico) y metano (penta-atómico), por lo tanto cada uno de ellos poseerá el mismo número de moléculas, o sea 6.02217×10^{23} moléculas; a la vez, al estar bajo condiciones normales cada uno de ellos ocupará 22.414 litros.

He $1 \text{ g mol} = 4 \text{ g}$ $P = 1 \text{ atm}$ $T = 273.15^\circ\text{K}$ $V = 22.414 \text{ L}$	Cl_2 $1 \text{ g mol} = 71 \text{ g}$ $P = 1 \text{ atm}$ $T = 273.15^\circ\text{K}$ $V = 22.414 \text{ L}$	CO_2 $1 \text{ g mol} = 44 \text{ g}$ $P = 1 \text{ atm}$ $T = 273.15^\circ\text{K}$ $V = 22.414 \text{ L}$	CH_4 $1 \text{ g mol} = 16 \text{ g}$ $P = 1 \text{ atm}$ $T = 273.15^\circ\text{K}$ $V = 22.414 \text{ L}$
---	--	--	--

Ejemplo 7. -

¿Cuántas moléculas hay en dos gramos de agua ?

$$6.02217 \times 10^{23} \text{ moléculas/gmol} \quad \underline{\quad} \quad 18.01534 \text{ g/gmol}$$

$$x \quad \underline{\quad} \quad 2 \text{ g}$$

$$x = \frac{(6.02217 \times 10^{23} \text{ molec/gmol}) (2 \text{ g})}{18.01534 \text{ g/gmol}}$$

$$x = 6.686 \times 10^{22} \text{ moléculas de agua}$$

Ejemplo 8.-

Encontrar la densidad del oxígeno a 20°C y 720 mm Hg.

Datos:

$$P_1 = 760 \text{ mm Hg}$$

$$P_2 = 720 \text{ mm Hg}$$

$$V_1 = 22.414 \text{ L}$$

$$T_2 = 293.15^\circ\text{K}$$

$$T_1 = 273.15^\circ\text{K}$$

debido a que 1 g mol de cualquier gas en condiciones normales ocupa un volumen de 22.414 L.

Incógnita: densidad del gas a las condiciones dadas.

Resolución:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

∴

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2}$$

$$V_2 = \frac{(760 \text{ mm Hg})(22.414 \text{ L})(293.15 \text{ K})}{(273.15^\circ\text{K})(720 \text{ mm Hg})} = 25.392 \text{ L}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{32 \text{ g}}{25.392 \text{ L}} = 1.2602 \text{ g/L}$$

Ejemplo 9.-

Suponiendo la aplicabilidad de la ecuación general del estado gaseoso, calcular la máxima temperatura a la cual 4540 g de nitrógeno, confinados en un reactor de 849.62 l, pueden calentarse para que la presión no exceda a 10.21 atm.

Datos:

$$m = 4540 \text{ g}$$

$$P_2 = 10.21 \text{ atm}$$

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = 849.62 \text{ L}$$

Incógnitas: V_1 y T_2

Resolución: $n = \frac{m}{M_0} = \frac{4540 \text{ g}}{28.0134 \text{ g/gmol}} = 162.065 \text{ gmol}$

$$V_1 = 162.065 \text{ gmol} \left(\frac{22.414 \text{ L}}{1 \text{ gmol}} \right) = 3632.53 \text{ L}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad ; \quad T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1}$$

$$T_2 = \frac{(10.21 \text{ atm})(849.62 \text{ L})(273.15 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(3632.53 \text{ L})}$$

$$T_2 = 652.29 \text{ K}$$

$$T_2 = 379.14 \text{ }^\circ\text{C}$$

PREGUNTAS

1. - No obstante que en este trabajo siempre hemos manejado y manejaremos el sistema métrico decimal, aún es frecuente el uso de unidades en otros sistemas. ¿Cómo definiría la libra mol?
2. - A las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura ¿un gramo mol de cierto gas y una libra mol del mismo gas tendrán el mismo número de moléculas? Argumente su respuesta.
3. - ¿Cómo se representarían las unidades molares mencionadas en la pregunta anterior?
4. - Se tiene un frasco de un litro conteniendo un gramo mol de hidrógeno y otro frasco de igual volumen conteniendo un gramo mol de cloro. Si se mezclan ambos volúmenes en otro frasco de un litro y todo el experimento se lleva a cabo a las mismas condiciones de presión y temperatura, suponiendo que en esas condiciones la reacción es completa ¿El número de moléculas en la mezcla gaseosa será el mismo que el correspondiente al de cada uno de los frascos antes de la reacción?

VII ECUACION DEL MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO

El valor de la constante de la ecuación (1.22) depende de la masa y de la naturaleza del gas, pero la introducción de la ley de Avogadro permite una notable simplificación.

De acuerdo con esta ley a temperatura y presión determinadas igual número de moléculas de gases diferentes ocuparán el mismo volumen. En otras palabras, siempre que se considere igual número de moléculas, que los valores de P y T no varíen, el valor de V será el mismo para gases diferentes; es obvio que la constante de la ecuación antes mencionada será independiente de la naturaleza del gas. Además sabemos que 1 g mol de cualquier sustancia contiene el mismo número de moléculas; por lo tanto, siempre que se considere un g mol de gas, la relación PV/T será igual a R, que se llama constante universal del estado gaseoso, y que tiene el mismo valor para todos los gases. La ecuación general del estado gaseoso para cualquier gas será entonces:

$$\frac{P\bar{V}}{T} = R \quad (1.28)$$

Para encontrar el valor R sabemos que en condiciones normales:

$$P = \text{-----} \quad 1 \text{ atm}$$

$$T = 273.15^\circ\text{K} \quad \dots \quad \text{un g mol ocupa un volumen de } 22.414 \text{ l.}$$

Substituyendo en (1.28):

$$\frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ l/gmol})}{273.15^\circ\text{K}} = 0.082057 \frac{\text{l atm}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}$$

la ecuación (1.28) se puede presentar también de la siguiente manera:

$$P\bar{V} = RT$$

donde \bar{V} , es el volumen ocupado por un g mol, es decir, el volumen molar.

A la misma presión y temperatura, el volumen de n g mol será n veces mayor que el volumen de un g mol, por lo tanto:

$$PV = nRT \quad (1.29)$$

Esta última ecuación se llama ECUACION DEL MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO.

Una representación equivalente se obtendría al substituir el valor de n en la ecuación (1.27) :

$$PV = \frac{m}{M_0} RT \quad (1.30)$$

La ecuación (1.30) es de gran utilidad, ya que permite calcular, entre otras cosas, pesos moleculares de gases o de sustancias volátiles, así como densidades de gases.

Ejemplo 10. -

¿Cuántos g mol de oxígeno hay en 10 l de gas, a una presión de 75 cm Hg y a una temperatura de 27°C ?

Datos:

$$V = 10 \text{ l}$$

$$P = 75 \text{ cm Hg}$$

$$T = 27 + 273.15 = 300.15^\circ \text{K}$$

$$R = 0.082057 \text{ l-atm/gmol}^\circ \text{K}$$

Incógnita:

n

Resolución:

$$P = 75 \text{ cm Hg} \left(\frac{1 \text{ atm}}{76 \text{ cm Hg}} \right) = 0.98684 \text{ atm}$$

$$PV = nRT \quad \therefore \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.98684 \text{ atm})(10 \text{ l})}{(0.082057 \text{ l-atm/gmol}^\circ \text{K})(300.15^\circ \text{K})} = 0.40067 \text{ gmol}$$

Ejemplo 11. -

La densidad de un determinado gas a 30°C y 1.2 atm de presión es de 0.027 g/cm³. ¿Cuál es su peso molecular ?

Datos:

$$\rho = 0.027 \text{ g/cm}^3 = 27 \text{ g/l}$$

$$T = 30 + 273.15 = 300.15^\circ \text{K}$$

$$P = 1.2 \text{ atm}$$

Incógnita: M_o

Resolución de la ecuación (1.30): $M_o = \frac{m}{PV} RT$, $M_o = \left(\frac{m}{V}\right)\left(\frac{RT}{P}\right)$

ya que $\rho = \frac{m}{V}$, sustituyendo $M_o = \rho\left(\frac{RT}{P}\right)$ por lo que:

$$M_o = 27 \frac{g}{L} \left[\frac{(0.082057 \text{ L-atm/gmol}^\circ\text{K})(303.15^\circ\text{K})}{1.3 \text{ atm}} \right] = 516.65 \frac{g}{\text{gmol}}$$

Ejemplo 12. -

Calcular la densidad en g/l de O_2 a una temperatura de 25°C y una presión de 770 mm Hg.

Datos:

$$T = 25 + 273.15 = 298.15^\circ\text{K}$$

$$M_o = 31.998 \text{ g/gmol}$$

$$P = 770 \text{ mm Hg}$$

Incógnita:

ρ

Resolución:

$$P = (770 \text{ mm Hg}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} \right) = 1.01316 \text{ atm}$$

de la ecuación (1.30): $\frac{PM_o}{RT} = \frac{m}{V}$

y puesto que: $\rho = \frac{m}{V}$

$$\rho = \frac{PM_o}{RT} = \frac{(1.01316 \text{ atm})(31.998 \text{ g/gmol})}{(0.082057 \text{ L-atm/gmol}^\circ\text{K})(298.15^\circ\text{K})}$$

$$\rho = 1.325 \text{ g/L}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

1. - ¿Por qué a R se le denomina constante universal del estado gaseoso?
2. - Aparte de la utilidad ya mencionada en esta sección acerca de la aplicabilidad de la ecuación: $\frac{PV}{T} = R$ (cuando $n = 1 \text{ mol}$)

¿Cuál cree que sea la ventaja que represente esta ecuación respecto a la ecuación $\frac{PV}{T} = C$?

3. - Se tienen tres matraces en el laboratorio a temperatura y presión ambiente conteniendo uno etilamina, otro éter y el último disulfuro de carbono, y se desea calcular el volumen que ocupa cada uno de ellos. ¿Para qué caso se podría utilizar la ecuación del modelo ideal del estado gaseoso? (Considere: $t = 25^\circ\text{C}$ y $P = 760 \text{ mm Hg}$).
4. - El producto PV posee las unidades de uno de los siguientes incisos. (nota: $P = \text{fuerza } \text{área}^{-1}$)

1. fuerza área^{-1}
2. fuerza
3. presión
4. energía
5. presión por área.

5. - Suponga que se tiene una masa de gas a presión constante. De la ecuación del modelo ideal se tiene:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{y a las condiciones descritas } V = K T$$

Si la temperatura tiende a 0°K ¿Qué sucedería con el volumen? ¿sería factible obtener este resultado físicamente?. Basándose en sus respuestas ¿Qué se podría concluir acerca del modelo ideal del estado gaseoso?

Nota: ayúdense con la ley de la conservación de la materia.

6. - Basándose en su respuesta a la pregunta cuatro ¿Qué cree usted que represente la constante universal del estado gaseoso?
7. - Dos bulbos contienen los gases A y B respectivamente. La densidad del gas A es el doble de la densidad del gas B, y el peso molecular de A es la mitad del correspondiente al del gas B, los dos gases están a la misma temperatura. Calcular la relación de la presión del gas A a la presión del gas B.

1. - Calcule la presión ejercida por 35 Kg de amoníaco en un tanque de 1 m^3 , a la temperatura de 446°K . Suponga que el gas está descrito por el modelo ideal del estado gaseoso.
2. - La masa de 2 litros de un cierto gas a 1 atm de presión y 273°C es de 1.34 g. Considerando el modelo ideal del estado gaseoso, calcule:
- el volumen del gas a 2 atm y 35°C
 - si la temperatura se aumenta a 400°C ¿Cuál será la presión si el volumen permanece constante?
 - ¿cuántas moléculas están presentes en 10 ml. de este gas, cuando la presión es de 0.1 atm y la temperatura de 50°C ?
 - ¿cuál será el peso molecular de este gas?
- * 3. - Las densidades del metano a 0°C fueron medidas a varias presiones con los siguientes resultados:

Presión (atm)	Densidad (g/l)
0.25	0.17893
0.50	0.35808
0.75	0.53775
1.00	0.71707

Encontrar el peso molecular exacto del metano.

* 4.- Una gráfica de P en función de \bar{V} proporciona los siguientes datos:

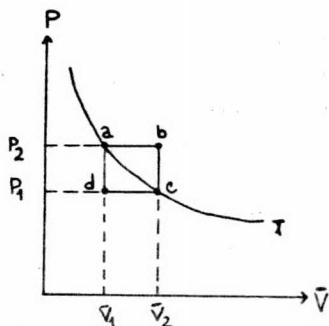
$$P_1 = 0.68045 \text{ atm.}$$

$$P_2 = 13.609 \text{ atm}$$

$$V_1 = 31.2128 \text{ l/gmol}$$

Hallar:

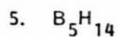
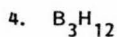
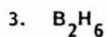
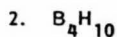
- la temperatura (la isoterma)
- las temperaturas en los puntos b y d.
- el volumen molar \bar{V}_2
- el volumen en el punto a, si el sistema consiste de 1814.4 gmol de hidrógeno.
- si el gas fuera oxígeno, calcular la masa si el volumen es de 4247.4387 litros.



* 5.- En la gráfica del problema anterior se muestran cinco procesos; ab, bc, cd, da y ac para un gas que puede ser descrito por el modelo ideal del estado gaseoso. Muestre los mismos procesos:

- en una gráfica de P en función de T .
- en una gráfica de T en función de \bar{V} .

* 6.- Un gramo de un compuesto gaseoso que consiste de boro e hidrógeno ocupa 0.82 litros a 1 atm y 3°C . El compuesto es:



7.- Para que un gas (descrito por el modelo ideal) se encuentre a una presión de una atmósfera y una concentración de 1 gmol/l requiere de:

1. estar a condiciones normales.

2. ocupar un volumen de 22.4 l.

3. $T = 12^\circ\text{K}$.

4. No se pueden satisfacer dichas condiciones.

8.- Un mililitro de un gas a una temperatura de -80°C y una presión de 10^{-3} mm Hg ¿Cuántas moléculas tendrá?

9.- ¿Qué presión ejercerán 5×10^{13} moléculas de un gas que ocupa un volumen de 1 ml a 0°C ?

10.- La densidad de un gas en condiciones normales es 1.62 g/l ¿Cuál será la densidad a 302°K y 740 mm Hg?

11.- La mejor bomba de vacío puede producir una presión de 1×10^{-9} mm Hg. a 20°C ¿Cuántas moléculas de un gas están presentes en 1 ml. a dicha presión?

12. - Calcule la densidad del hidrógeno a 75°C y a una atmósfera de presión.
¿Cuál es la densidad del tetracloruro de carbono bajo las mismas condiciones? Compare el número de moléculas contenido en un litro de cada uno de estos gases en las condiciones dadas.

VIII LEY DE LAS PRESIONES PARCIALES DE DALTON

Hasta ahora hemos considerado las propiedades físicas de sistemas gaseosos en los cuales sólo hay un componente presente. En el caso de trabajar con una mezcla gaseosa, es válido usar la ecuación del modelo ideal, pero es preciso tener en cuenta la presencia de diferentes gases; es decir:

$$PV = n_t RT \quad (1.31)$$

en donde n_t es el número de g mol totales.

Debido a que es más fácil relacionar las propiedades de sistemas complejos, con las de sistemas más sencillos, describiremos el estado de una mezcla de gases en función de los estados de los gases puros que lo componen. Consideraremos una mezcla de tres gases cuyo número de g mol respectivo es n_1 , n_2 , n_3 ocupando el volumen V a una temperatura T . Ya que $n_t = n_1 + n_2 + n_3$, la presión ejercida por esta mezcla está dada por:

$$P = n_t \frac{RT}{V} \quad (1.32)$$

Por definición la presión parcial de un gas en una mezcla, es la presión que el gas ejercería si este se encontrara sólo ocupando todo el volumen a la misma temperatura. Por lo tanto las presiones parciales P_1 , P_2 , P_3 , están dadas por:

$$\begin{aligned} P_1 &= n_1 \frac{RT}{V} \\ P_2 &= n_2 \frac{RT}{V} \\ P_3 &= n_3 \frac{RT}{V} \end{aligned} \quad (1.33)$$

sumando estas ecuaciones obtenemos:

$$P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} \quad (1.34)$$

comparando la ecuación (1.32) con esta última tenemos:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad (1.35)$$

Generalizando para n componentes:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (1.36)$$

Esta expresión es la ley de Dalton, cuyo enunciado establece que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los gases que la constituyen.

Dividiendo cada una de las ecuaciones (1.33) por la ecuación (1.32), tenemos que:

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1 \frac{RT}{V}}{n_t \frac{RT}{V}}$$

$$\frac{P_2}{P} = \frac{n_2 \frac{RT}{V}}{n_t \frac{RT}{V}}$$

$$\frac{P_3}{P} = \frac{n_3 \frac{RT}{V}}{n_t \frac{RT}{V}}$$

por lo tanto,

$$P_1 = P \frac{n_1}{n_t}$$

$$P_2 = P \frac{n_2}{n_t} \quad (1.37)$$

$$P_3 = P \frac{n_3}{n_t}$$

Las fracciones n_1/n_t , n_2/n_t , n_3/n_t se denominan fracciones molares de los gases respectivos. La fracción molar de un gas que forma parte de una mezcla se define como el número de g mol de ese componente dividido por el número total de g mol de la mezcla; la fracción molar en gases se representa por medio de una y , por lo que la ecuación (1.37) resultará:

$$\begin{aligned} P_1 &= P y_1 \\ P_2 &= P y_2 \\ P_3 &= P y_3 \end{aligned} \quad (1.38)$$

Esto significa que la presión parcial de un gas en una mezcla gaseosa es igual al producto de la presión total por la fracción mol de gas. Es importante hacer notar que la suma de las fracciones mol de los componentes de una mezcla debe ser igual a la unidad:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Concepto físico de presión parcial

Consideremos el ejemplo de la figura 10. En la figura 10a se observa un recipiente dividido en dos compartimientos de igual volumen V , el compartimiento superior contiene hidrógeno a la presión de una atmósfera, mientras que el compartimiento inferior está evacuado al vacío. Una de las ramas del manómetro y el recipiente están conectadas a través de una delgada hoja de paladio, la cual tiene la propiedad de ser permeable sólo al hidrógeno. Hay que hacer notar que tanto la presión externa de 1 atm como la temperatura se mantendrán constantes a lo largo del experimento.

Inicialmente las dos ramas del manómetro están a la misma altura, hecho que nos indica que el hidrógeno está a una presión igual a una atmósfera. Si quitamos la separación entre los dos compartimientos, el hidrógeno ocupará un nuevo volumen igual a $2V$, reduciéndose por consiguiente la presión de 1 atm a $1/2$ atm, efecto que se registra por la diferencia de niveles en las ramas del manómetro que se muestra en la figura 10b.

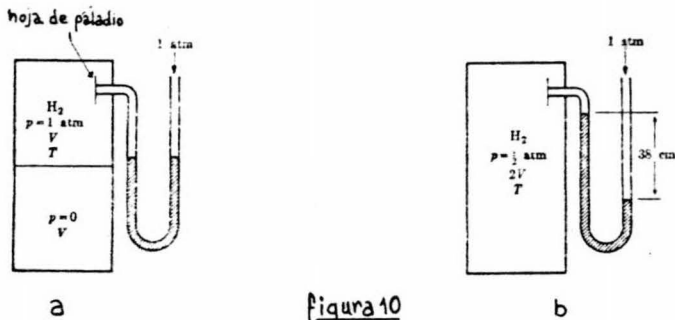


figura 10

Podemos concluir que puesto que el volumen disponible para el hidrógeno es ahora del doble, la presión que este ejerce se ha reducido a la mitad.

Variemos un poco el experimento, es decir, llenemos el compartimiento inferior con N_2 a una presión de 1 atm , como se observa en la figura 11a. Al principio del experimento los niveles de mercurio permanecen a la misma altura. Al quitar la división, los gases se mezclan en todo el recipiente y el **manómetro se desnivela**, como se muestra en la figura 11b, en la misma forma que en el primer experimento. Hay que hacer notar que puesto que el nitrógeno no puede pasar a través de la hoja de paladio, no se registra su presión en el manómetro.

primer experimento :

$$P_{\text{inicial}} = n_{H_2} \left(\frac{RT}{V} \right) = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{final}} = n_{H_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} \text{ atm}$$

La interpretación de cada experimento es sencilla. En el primero de ellos el manómetro registra la presión total antes y después de haber quitado la separación.

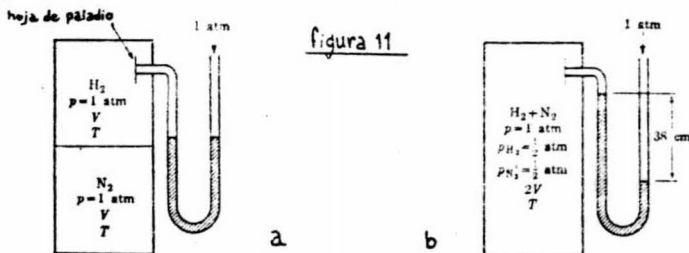


figura 11

En el segundo experimento, el manómetro registra la presión total antes de quitar la división, y la presión parcial del hidrógeno en la mezcla después de haber quitado la división:

Segundo experimento:

$$P_{\text{inicial}} = n_{\text{H}_2} \left(\frac{RT}{V} \right) = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2 \text{ final}} = n_{\text{H}_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2 \text{ final}} = n_{\text{N}_2} \left(\frac{RT}{2V} \right) = \frac{1}{2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{pinal}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} \text{ atm} + \frac{1}{2} \text{ atm}$$

$$P_{\text{pinal}} = 1 \text{ atm}$$

Nótese que la presión total del recipiente no ha cambiado antes y después de haber quitado la división.

Ejemplo 13. -

Una muestra de aire contiene esencialmente nitrógeno, oxígeno y argón.

Se analizó dicha muestra a una temperatura de -22 grados centígrados y a

una presión de 742 milímetros de mercurio y se encontró que contenía

78 g mol % de N_2 , 21 g mol % de O_2 y 1g mol % de Ar. Encuentre las presio-

nes parciales de cada uno de estos gases.

		<u>gmol %</u>
<u>Datos:</u>	$T = -22^\circ\text{C}$	N_2 — 78
	$P = 742 \text{ mm Hg}$	O_2 — 21
		Ar — 1

Incógnitas: P_{H_2} , P_{O_2} y P_{Ar}

Resolución: $P_{\text{N}_2} = (742 \text{ mm Hg})(0.78) = 578.76 \text{ mm Hg}$

$$P_{\text{O}_2} = (742 \text{ mm Hg})(0.21) = 155.82 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{Ar}} = (742 \text{ mm Hg})(0.01) = \underline{7.42 \text{ mm Hg}}$$

$$P_i = P \cdot Y_i$$

por la ley de Dalton: $P = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{Ar}} = 742.00 \text{ mm Hg}$

Ejemplo 14. -

Una mezcla constituida por 0.150 g de hidrógeno, 0.700 g de nitrógeno y 0.340 g de amoníaco tiene una presión total de una atmósfera a una temperatura de 27 grados centígrados. Calcular:

- la fracción mol de cada gas,
- la presión parcial de cada gas,
- el volumen total.

Datos:

$$m_{H_2} = 0.150 \text{ g}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$m_{N_2} = 0.700 \text{ g}$$

$$T = 27 + 273.15 = 300.15 \text{ K}$$

$$m_{NH_3} = 0.340 \text{ g}$$

Incógnitas:

$$Y_{H_2}, Y_{N_2}, Y_{NH_3}, V$$

$$P_{H_2}, P_{N_2}, P_{NH_3}$$

Resolución:

$$a) \quad n = \frac{m}{M_0}$$

$$n_{H_2} = \frac{0.150 \text{ g}}{2.1594 \text{ g/gmol}} = 0.07441 \text{ gmol}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.700 \text{ g}}{28.0134 \text{ g/gmol}} = 0.02498 \text{ gmol}$$

$$n_{Ar} = \frac{0.340 \text{ g}}{17.0306 \text{ g/gmol}} = 0.01996 \text{ gmol}$$

$$n_t = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{Ar} = 0.07441 + 0.02498 + 0.01996$$

$$n_t = 0.11936 \text{ gmol}$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$Y_{H_2} = \frac{0.07441 \text{ g mol}}{0.11936 \text{ g mol}} = 0.62341$$

$$Y_{N_2} = \frac{0.02498 \text{ g mol}}{0.11936 \text{ g mol}} = 0.20928$$

$$Y_{NH_3} = \frac{0.01996 \text{ g mol}}{0.11936 \text{ g mol}} = 0.16723$$

$$Y_{H_2} + Y_{N_2} + Y_{NH_3} = 1.0000$$

b)

$$P_{H_2} = P Y_{H_2} = (1 \text{ atm})(0.62341) = 0.62341 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = P Y_{N_2} = (1 \text{ atm})(0.20928) = 0.20928 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = P Y_{NH_3} = (1 \text{ atm})(0.16723) = 0.16723 \text{ atm}$$

por la ley de Dalton $P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3} = P$

c)

de la ecuación (1.32) $P = n_t \frac{RT}{V}$ despejando V:

$$V = n_t \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{(0.11936 \text{ g mol})(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K})(300.15^\circ\text{K})}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 2.93976 \text{ L}$$

PREGUNTAS

1. - Si se tiene una mezcla gaseosa confinada en un cilindro. Si el volumen se disminuye por medio de un pistón, la presión de cada gas:
- a) aumenta b) disminuye c) permanece constante, ¿Por qué?
2. - En un frasco de volumen fijo que contiene los gases A y B a una presión P. Si un gas C se introduce de tal manera que la presión permanezca constante, entonces,
- i) la presión parcial de B:
- a) aumenta b) queda igual c) disminuye
- ii) la fracción mol de A:
- a) aumenta b) queda igual c) disminuye
- iii) la temperatura:
- a) aumenta b) queda igual c) disminuye

En cada caso justifique su respuesta.

3. - Para el caso anterior (pregunta 2) ¿Qué sucedería si se quita el gas A? Justifique sus respuestas.
4. - ¿Qué nos representa físicamente la fracción mol?
5. - ¿Qué unidades tiene la fracción mol?
6. - ¿Por qué la suma de las fracciones molares debe de ser igual a la unidad?

7. - En el experimento representado en la figura 10 del texto ¿Qué ley se cumple?
8. - En el experimento representado por la figura 11b del texto. Si no se tuviera la hoja de paladio ¿Qué se observaría en el manómetro y consecuentemente qué presión registraría? ¿A qué cree que se debe esto?

IX VOLUMENES PARCIALES: LEY DE AMAGAT

El volumen parcial de un gas en una mezcla se define como el volumen que el gas ocuparía si este se encontrara sólo a las mismas condiciones de presión y temperatura. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} V_1 &= n_1 \frac{RT}{P} \\ V_2 &= n_2 \frac{RT}{P} \\ V_3 &= n_3 \frac{RT}{P} \end{aligned} \quad (1.39)$$

Sumando las ecuaciones anteriores tenemos:

$$V_1 + V_2 + V_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{P} = n_t \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (1.40)$$

de la ecuación (1.31) podemos observar que:

$$V = n_t \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (1.41)$$

comparando esta última ecuación con la ecuación (1.40):

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

generalizando para n componentes,

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n, \quad V = \sum_{i=1}^n V_i \quad (1.42)$$

Esta expresión es la ley de Amagat cuyo enunciado establece que el volumen total de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes parciales de los gases que la constituyen.

Dividiendo cada una de las ecuaciones (1.39) por la ecuación (1.41), obtenemos,

$$\frac{V_1}{V} = \frac{n_1 \frac{RT}{P}}{n_t \frac{RT}{P}}$$

$$\frac{V_2}{V} = \frac{n_2 \frac{RT}{P}}{n_t \frac{RT}{P}}$$

$$\frac{V_3}{V} = \frac{n_3 \frac{RT}{P}}{n_t \frac{RT}{P}}$$

por lo tanto:

$$V_1 = V \frac{n_1}{n_t}$$

$$V_2 = V \frac{n_2}{n_t}$$

$$V_3 = V \frac{n_3}{n_t}$$

de la definición de fracción mol:

$$V_1 = V y_1$$

$$V_2 = V y_2$$

$$V_3 = V y_3$$
(1.43)

Al hablar de mezclas es necesario considerar un nuevo concepto que es el peso molecular promedio, el cual se designa por \bar{M}_0 y es igual a:

$$\bar{M}_0 = \sum_{i=1}^n M_{0_i} y_i$$
(1.44)

La ecuación (1.44) indica que para obtener el peso molecular promedio de una mezcla gaseosa tendremos que efectuar la suma de los pesos moleculares de cada componente multiplicado por su respectiva fracción mol.

Ejemplo 15. -

El gas natural tiene la siguiente composición en volumen:

CH ₄	94.1 %
C ₂ H ₆	3.0 %
N ₂	2.9 %

el gas va a ser extraído de un pozo a una temperatura de 27 grados centígrados y una presión de 3.4 atmósferas.

Calcular:

- la densidad de la mezcla en g/l a esas condiciones,
- el volumen parcial de cada gas en la mezcla.

Antes de hacer el desarrollo del problema se demostrará que PARA GASES
% MOL ES IGUAL A % VOLUMEN

$$\% V_i = \frac{V_i}{V_t} \times 100$$

$$\% n_i = \frac{n_i}{n_t} \times 100 \quad (a)$$

$$PV_t = n_t RT$$

$$n_t = \frac{PV_t}{RT}$$

Y de igual forma para el componente i,

$$n_i = \frac{PV_i}{RT}$$

Substituyendo ambas en (a): $\% n_i = \frac{\frac{PV_i}{RT}}{\frac{PV_t}{RT}} \times 100 = \frac{V_i}{V_t} \times 100 = \% V_i$

para gases $\% n_i = \% V_i$

Resolución:

$$a) \left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ \eta = \frac{m}{M_0} \end{array} \right\} PV = \frac{m}{M_0} RT, \quad \frac{m}{V} = \frac{PM_0}{RT}$$

$$\text{como } \frac{m}{V} = \rho, \quad \rho = \frac{PM_0}{RT}$$

Como trabajaremos con una mezcla de gases tenemos que obtener el peso molecular promedio \bar{M}_0 :

$$\bar{M}_0 = \sum_{i=1}^n M_i Y_i$$

Desconocemos Y_i , pero

$$Y_i = \frac{n_i}{n_t}, \quad n_{CH_4} + n_{C_2H_6} + n_{N_2} = n_t$$

como hemos visto en gases % volumen = % mol

$$\begin{array}{ll} n_{CH_4} = 0.941 \text{ g mol} & Y_{CH_4} = \frac{0.941 \text{ g mol}}{1 \text{ g mol}} = 0.941 \\ n_{C_2H_6} = 0.030 \text{ g mol} & Y_{C_2H_6} = \frac{0.030 \text{ g mol}}{1 \text{ g mol}} = 0.030 \\ n_{N_2} = 0.029 \text{ g mol} & Y_{N_2} = \frac{0.029 \text{ g mol}}{1 \text{ g mol}} = 0.029 \\ \hline n_t = 1.000 \text{ g mol} & \end{array}$$

$$\bar{M}_0 = M_{0CH_4} Y_{CH_4} + M_{0C_2H_6} Y_{C_2H_6} + M_{0N_2} Y_{N_2}$$

$$\bar{M}_0 = \left(16.04303 \frac{\text{g}}{\text{g mol}}\right)(0.941) + \left(30.07012 \frac{\text{g}}{\text{g mol}}\right)(0.030) + \left(28.0134 \frac{\text{g}}{\text{g mol}}\right)(0.029)$$

$$\bar{M}_0 = 16.81098 \frac{\text{g}}{\text{g mol}}$$

$$\rho = \frac{P\bar{M}_0}{RT}$$

$$\rho = \frac{(3.40 \text{ atm}) (16.81098 \text{ g/gmol})}{(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K}) (300.15^\circ\text{K})}$$

$$\rho = 2.32154 \text{ g/L}$$

b) A partir de la ecuación del modelo ideal

$$V = n_t \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{(1 \text{ gmol}) (0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K}) (300.15^\circ\text{K})}{3.40 \text{ atm}} = 7.24394 \text{ L}$$

$$V_i = V y_i$$

$$V_{\text{CH}_4} = (7.24394 \text{ L}) (0.941) = 6.81655 \text{ L}$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6} = (7.24394 \text{ L}) (0.030) = 0.21732 \text{ L}$$

$$V_{\text{N}_2} = (7.24394 \text{ L}) (0.029) = 0.21007 \text{ L}$$

$$V = 7.24394 \text{ L}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

1. - Se tiene una mezcla de tres gases A, B y C, sus porcentajes en g/mol son respectivamente: 0.825, 0.125 y 0.05. ¿Cuál sería su composición en volumen?
¿Por qué?
2. - Se tiene una mezcla gaseosa confinada en un recipiente, si la presión del sistema aumenta, entonces el volumen parcial de cada gas:
- a) aumenta b) disminuye c) permanece constante,
- justifique su respuesta.

3. - Para obtener el peso molecular promedio de una mezcla sabemos que:

$$\bar{M}_o = \sum_{i=1}^n M_{o_i} y_i \quad \text{además} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

- ¿Sería factible obtener el \bar{M}_o sumando los pesos moleculares de cada componente y multiplicarlos por la unidad?
4. - ¿Tiene algún significado físico la ley de los volúmenes parciales de Amagat?
¿Por qué? (bácese en las características de la fase gaseosa).
5. - ¿Es aplicable el principio de Avogadro para mezclas gaseosas? ¿Por qué?

1. - Dos frascos A y B contienen oxígeno y nitrógeno respectivamente, y están conectados por una llave de paso. La temperatura es de 25°C en ambos frascos,

Frasco	componente	volumen (ml)	presión (atm)
A	oxígeno	500	1
B	nitrógeno	1500	0.5

Calcule: 1ª presión total y la presión de cada gas, después de abrir la llave. Considere que la temperatura no cambia.

- 2.- Sometiendo una salmuera a electrólisis, se obtiene en el cátodo una mezcla gaseosa con la siguiente composición en peso: Cl_2 —67%; Br_2 —28%; O_2 —5%; utilizando el modelo ideal, calcular:

- la composición en volumen de cada componente.
- la densidad de la mezcla en g/l a 25°C y 740 mm Hg.

- 3.- Una mezcla gaseosa contiene 0.274 g/mol de HCl, 0.337 g/mol N_2 y 0.089 g/mol de O_2 . Suponiendo la aplicabilidad del modelo ideal, calcular:

- el volumen ocupado por esta mezcla a 30°C y 2.72 atm.
- su densidad en gramos por litro.

- 4.- Un gramo de nitrógeno y un gramo de oxígeno ocupan un volumen de dos litros a 27°C . Calcular:

- la presión parcial de cada gas.
- la presión total del sistema.
- la composición de la mezcla en g/mol.
- el volumen parcial de cada gas.

- * 5.- Calcule el volumen de una mezcla de 0.5 g/mol de N_2 y 1.5 g/mol de H_2 , a 600 atm y 450°C , suponiendo que los gases no reaccionan. Repita el cálculo anterior, considerando que se utiliza un catalizador y que en el equilibrio el rendimiento de amoníaco es de 56.3%, según la reacción:



Para ambos casos suponga que los gases son descritos por el modelo ideal del estado gaseoso.

* 6. - Una mezcla de nitrógeno y vapor de agua se introduce en un frasco que contiene un sólido secante, en este momento, la presión es de 760 mm Hg. Después de algunas horas, la presión alcanza un valor constante de 710 mm Hg.

- calcular la composición en fracción mol de la mezcla original.
- el experimento se efectúa a 20°C y el peso del sólido se incrementa en 0.35 g. ¿Cuál es el volumen del frasco si el volumen del sólido es despreciable?

* 7. - El pentacloruro de fósforo se disocia en tricloruro de fósforo y cloro, según la reacción:



Cuando se calienta el pentacloruro de fósforo a 200°C y a una presión de 1.22 atm, se disocia en un 42%.

- ¿Cuál es la fracción mol de los productos finales ?
- ¿Cuál es la presión parcial de los productos de la reacción?

8. - Un gas de chimenea tiene la siguiente composición en volumen:

CO_2 — 9.5%; CO — 0.2%; O_2 — 9.6%; N_2 — 80.7%. Aplicando el modelo ideal, calcular:

- su composición en peso.
- el volumen ocupado por 453.6 g del gas a 26.666°C y 0.98593 atm.
- la densidad de la mezcla en g/l a las mismas condiciones del inciso anterior.

9. - Una cierta mezcla de helio y argón pesa 5 g y ocupa un volumen de 10 litros a 25°C y 1 atm. ¿Cuál es la composición de la mezcla en porcentaje en peso?
10. - Una torre de destilación trabaja bajo las siguientes condiciones: $P = 5 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}\text{C}$. La torre tiene en su interior una mezcla gaseosa formada por: 50 g de metano, 20 g de etano y 5 g de oxígeno. Considerando que esta mezcla está descrita por el modelo ideal, calcule:
- el volumen total de la mezcla gaseosa.
 - los volúmenes parciales de cada uno de los componentes de la mezcla.
 - la presión parcial de cada componente.
- * 11. - Un bulbo de vidrio vacío pesa 27.9214 gramos; llenado de aire a 1 atm y 25°C , pesa 28.0529 g. Al llenarlo con una mezcla de etano y metano, pesa 28.14 g. Calcular el porcentaje en g/mol de metano en la mezcla gaseosa.

SECCION 2: TEORIA CINETICA DEL MODELO IDEAL
DEL ESTADO GASEOSO.

I INTRODUCCION HISTORICA.

Fue Daniel Bernoulli (1700 - 1782), quien por primera vez dió una explicación teórica de las leyes de los gases descubiertas anteriormente y quien relacionó directamente la temperatura y el movimiento molecular. Calculó la presión de un gas a partir de los choques de las moléculas contra las paredes de un recipiente y dedujo que las velocidades de las moléculas aumentan cuando se eleva la temperatura. Joule aclaró y amplió considerablemente el trabajo de Bernoulli, relacionando de una manera cuantitativa la energía cinética molecular de un gas con su temperatura. A. Kroning (1822 - 1879) y Rudolph Clausius (1822-1888) refinaron y extendieron esas ideas y llegaron substancialmente a la misma forma que actualmente tiene la llamada teoría cinética de los gases. Clerk Maxwell (1831-1879) en Inglaterra, Ludwig Boltzman (1844-1906) en Austria y J. Willard Gibbs (1839-1903) en Norteamérica, completaron la teoría.

En la teoría cinética de los gases la mecánica newtoniana se extiende a la escala atómica, originando una teoría microscópica que predice correctamente muchas cantidades observadas macroscópicamente. Por supuesto, al aplicar las ideas de Newton, no podríamos esperar obtener resultados útiles tratando de especificar la posición y velocidad de cada partícula de un gas. En lugar de ello, usamos un método estadístico y deducimos valores medios de diversas cantidades, ya que son los valores medios y no los valores individuales de las propiedades de las partículas del gas lo que observamos y medimos experimentalmente.

La continuidad de la materia a nuestra escala, llamada macroscópica, enmascara su discontinuidad a escala molecular. Numerosos hechos han conducido a admitir que está constituida por partículas extremadamente pequeñas cuyos movimientos y acciones mutuas dependen esencialmente de la temperatura y de la presión.

Las teorías estructurales son aquellas que tratan de explicar las propiedades macroscópicas de la materia en sus diferentes estados a partir de hipótesis relativas a su estructura. La teoría cinética de los gases es la mejor desarrollada; esto se debe a la simplicidad de las leyes que rigen al estado gaseoso; en este estado las partículas son las moléculas, su distancia media es grande con respecto a sus dimensiones y las fuerzas que se ejercen entre ellas son despreciables.

II HIPOTESIS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL MODELO IDEAL

1) Tamaños moleculares:

Las moléculas que constituyen un cuerpo puro en el estado gaseoso son todas idénticas, de la misma masa m , fracción $1/L$ de la masa molecular M_0 , siendo L el número de Avogadro,

$$m = \frac{1}{L} M_0$$

Por ejemplo la masa de la molécula de hidrógeno, la más ligera de todas es:

$$m = \frac{M_0}{L} = \frac{2.01544 \text{ g/gmol}}{6.02217 \times 10^{23} \text{ molec/gmol}} = 3.34753 \times 10^{-24} \text{ g/molec}$$

El volumen de las moléculas es muy pequeño con respecto al que ocupa el gas. El angstrom y el angstrom cúbico,

$$1 \text{ \AA}^3 = 10^{-30} \text{ m}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$$

son unidades de longitud y volumen más prácticas para expresar las dimensiones y los volúmenes moleculares.

Un volumen gaseoso, aunque pequeño a nuestra escala, contiene un número enorme de moléculas cuyo volumen propio no obstante es muy pequeño respecto al del vacío intermolecular. El volumen de la molécula de hidrógeno es del orden de 1 angstrom cúbico; el volumen molar normal 22414 cc = $2.2414 \times 10^{28} \text{ \AA}^3$ contiene 6.02217×10^{23} moléculas cuyo volumen propio es por consiguiente:

$$\left(\frac{1 \text{ \AA}^3}{\text{molécula}} \right) \left(\frac{6.02217 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{\text{gmol}} \right) = 6.02217 \times 10^{23} \frac{\text{\AA}^3}{\text{gmol}}$$

y por lo tanto ocupan una fracción igual a:

$$\frac{0.02217 \times 10^{23} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{2.2414 \times 10^{24} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 2.68679 \times 10^{-5} = 2.68679 \times 10^{-7} \% \text{ del volumen total ocupado por las moléculas.}$$

En el dominio de las bajas presiones, en donde un gas se comporta sensiblemente conforme al modelo ideal del estado gaseoso, las moléculas se pueden considerar como puntuales.

2) Agitación molecular:

Un gas ocupa todo el volumen que le es ofrecido y ejerce una presión sobre las paredes del recipiente que lo contiene. Para explicar estos hechos, nos imaginaremos que en un gas las moléculas se encuentran en movimiento, y que sus movimientos se ven modificados únicamente por sus colisiones y por sus choques sobre las paredes del recipiente; dicho de otra manera, suponemos despreciables las fuerzas de Van der Waals a las cuales se hace referencia en la siguiente sección. Estas se manifiestan únicamente a distancias muy pequeñas con respecto a la distancia media de las moléculas en el dominio de las bajas presiones.

Las propiedades y magnitudes características: P , T , ρ ... de un gas en equilibrio son constantes y uniformes, es decir, las mismas en todos los puntos. Esto nos lleva a admitir que las colisiones entre las moléculas y sus choques sobre las paredes del recipiente se llevan a cabo sin variación de energía cinética total, es decir, de una manera elástica, de tal suerte que la trayectoria de una molécula es una línea quebrada formada por segmentos; cada segmento representa un movimiento uniforme cuya velocidad en magnitud y sentido sólo se ve modificada a causa de una colisión o choque elástico.

3) Caos molecular:

Es imposible describir en detalle la agitación molecular, es decir, determinar completamente las trayectorias y los movimientos de las moléculas y definir en cada instante sus posiciones y velocidades. El estudio de este

problema puede no obstante, llevarse a cabo con ayuda del cálculo de probabilidades proveyendo resultados estadísticos válidos a escala macroscópica, gracias al concepto de "caos molecular".

Una vez definido nuestro modelo microscópico trataremos ahora de relacionarlo con propiedades macroscópicas.

Consideremos un cubo de lado a (como se muestra en la figura 12) que contiene una molécula de masa m y velocidad \vec{v} .

Sean \vec{v}_x , \vec{v}_y y \vec{v}_z los componentes de la velocidad en los ejes x , y , z respectivamente. Por el teorema de Pitágoras en tres dimensiones (ver apéndice) tendremos:

$$(\vec{v})^2 = (\vec{v}_x)^2 + (\vec{v}_y)^2 + (\vec{v}_z)^2 \quad (2.1)$$

Por otro lado, analicemos lo que sucede en el plano A (ver figura 12). La molécula de masa m chocará contra dicho plano con una velocidad \vec{v}_x . Su cantidad de movimiento o momentum lineal* será por definición (ver apéndice):

$$\vec{p} = m\vec{v}_x \quad (2.2)$$

Después del choque, rebotará con una velocidad de igual magnitud, pero de sentido opuesto, que será por consiguiente,

$$-m\vec{v}_x$$

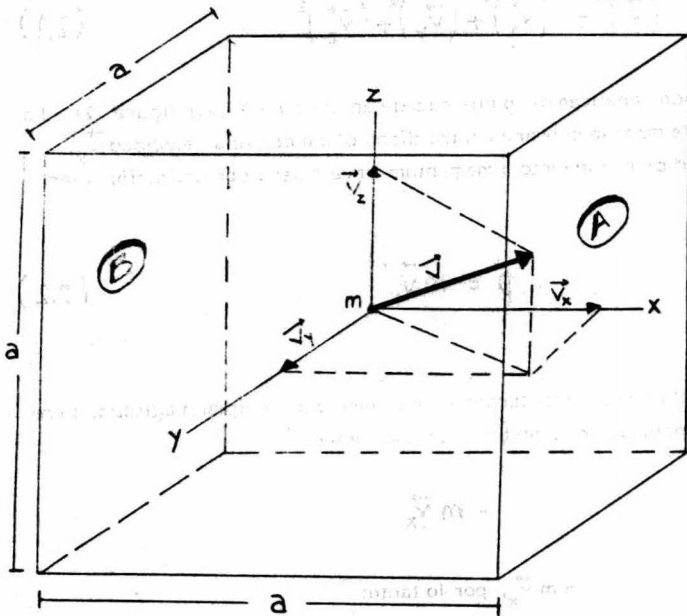
y su momentum será $-m\vec{v}_x$, por lo tanto:

* en lo sucesivo escribiremos la palabra momentum en lugar de momentum lineal.

cambio de momentum m/partícula/choque = (momentum)_{despues del choque} - (momentum)_{antes del choque}

$$\begin{aligned}
 &= -m \vec{v}_x - m \vec{v}_x \\
 &= -2m \vec{v}_x \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

Figura 12



Antes de que la molécula pueda volver a chocar contra el plano A deberá recorrer una distancia a , chocar contra la pared B, y volver a recorrer a . La distancia total recorrida será $2a$. Sabemos que:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} \\ \text{frecuencia de choque} = \frac{1}{\text{tiempo}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{frecuencia de choque} = \frac{\text{Velocidad}}{\text{distancia}} \\ = \frac{\vec{v}_x}{2a} \\ = \text{número de veces que hay choque contra} \\ \text{el plano A cada segundo.} \end{array}$$

Por lo tanto, puesto que hay $\vec{v}_x/2a$ choques por segundo contra la pared A la molécula sufrirá $\vec{v}_x/2a$ cambios de momentum por segundo, y tendremos:

$$\left(\begin{array}{l} \text{cambio de momentum/seg/molécula} \\ \text{contra la pared A} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{cambio de momentum/molec/choque} \\ \text{contra la pared A} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{número de} \\ \text{choques/seg} \end{array} \right)$$

$$= (-2m\vec{v}_x) \left(\frac{\vec{v}_x}{2a} \right) = -\frac{m(\vec{v}_x)^2}{a} \quad (2.4)$$

Efectuando un análisis dimensional al miembro derecho de la ecuación (2.4):

$$\begin{array}{l} [m] = M \\ [\vec{v}] = LT^{-1} \\ [a] = L \end{array} \quad \therefore \quad \left[\frac{m(\vec{v}_x)^2}{a} \right] = ML^2T^{-2}L^{-1} = MLT^{-2} \quad \begin{array}{l} \text{que son las} \\ \text{dimensiones} \\ \text{de la fuerza} \end{array}$$

Por consiguiente la ecuación (2.4) nos expresa la fuerza que actúa sobre la molécula.

Por la tercera ley de Newton, sabemos que a toda acción (fuerza) corresponde una reacción de igual magnitud pero sentido opuesto, por lo que la fuerza ejercida por la molécula sobre el plano A, será de:

$$\frac{m(\vec{v}_x)^2}{a}$$

La presión (ver apéndice) es la fuerza ejercida en la unidad de área, por consiguiente:

$$P = \frac{F}{A}, \quad \text{siendo } A \text{ el área total del cubo, es decir } 6a^2$$

substituyendo:

$$P = \frac{2mn'(\vec{v})^2}{6a^3} = \frac{2mn'(\vec{v})^2}{6a^3} = \frac{mn'(\vec{v})^2}{3a^3}$$

como $a^3 = V_{\text{cubo}}$

$$P = \frac{mn'(\vec{v})^2}{3V} \quad (2.8)$$

por lo tanto,

$$PV = \frac{1}{3} mn'(\vec{v})^2 \quad (2.9)$$

Esta misma fuerza será aplicada sobre la pared B por la molécula, por lo que la fuerza total en la dirección x será:

$$\frac{2 m (\vec{v}_x)^2}{a}$$

para n' moléculas tendremos:

$$\frac{2 m n' (\vec{v}_x)^2}{a} \quad (2.5)$$

Si hiciéramos lo mismo en las direcciones y, z, obtendríamos respectivamente:

$$\frac{2 m n' (\vec{v}_y)^2}{a} \quad (2.6)$$

$$\frac{2 m n' (\vec{v}_z)^2}{a} \quad (2.7)$$

Para hallar la fuerza total en las direcciones x, y, z sumamos las ecuaciones (2.5), (2.6) y (2.7), es decir:

$$F = \frac{2 m n' (\vec{v}_x)^2}{a} + \frac{2 m n' (\vec{v}_y)^2}{a} + \frac{2 m n' (\vec{v}_z)^2}{a}$$

$$F = \frac{2 m n'}{a} \left[(\vec{v}_x)^2 + (\vec{v}_y)^2 + (\vec{v}_z)^2 \right]$$

Por la ecuación (2.1) tendremos,

$$F = \frac{2 m n' (\vec{v})^2}{a}$$



QUIMICA

PREGUNTAS

1. - Al hablar respecto a la agitación molecular se postuló que la presión, la temperatura y la densidad son las mismas en todos los puntos del sistema en equilibrio. Justifique la validez de dicha aseveración.
2. - Como primera aproximación a escala macroscópica ¿Cómo comprobaría que las colisiones entre las moléculas y los choques de estas con las paredes del recipiente son elásticos?
3. - Si se aumenta o disminuye el número de moléculas en un sistema isotérmicamente ¿Qué efecto registraría usted macroscópicamente?
4. - Es un hecho observable que la presión que ejerce un gas sobre las paredes de un recipiente en cualquier punto de la superficie limitante y en cualquier instante de tiempo es la misma. ¿A qué cree que se deba esto?
5. - En el análisis que se lleva a cabo en el texto para la obtención de la ecuación 2.3, se establece que el momentum lineal de la partícula después del choque es igual al momentum lineal de la partícula antes del choque pero de signo contrario. ¿Por qué es válido hacer esta consideración?
6. - El cambio de momentum lineal cuando una molécula (de masa m) de un gas, viajando en la dirección x con velocidad \vec{v}_x , choca contra la pared del recipiente y rebota elásticamente es:

1. $m \vec{v}_x$

2. $-2 m \vec{v}_x$

3. $-m \vec{v}_x$

4. $m^2 \vec{v}_x$

5. cero

7. - Una molécula en un cubo de longitud l tiene una velocidad \vec{v}_x en la dirección x . El número de colisiones contra una pared (YZ) por segundo para esta molécula estará dado por cuál de las siguientes expresiones:

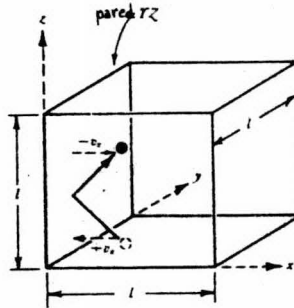
1. \vec{v}_x/l

2. $\vec{v}_x/2l$

3. $\frac{1}{2}l$

4. $\frac{lm\vec{v}^2}{3l}$

5. $\frac{3}{2}RT$



III CONSECUENCIAS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

1) Ley de Boyle-Mariotte:

Uno de los postulados fundamentales de la teoría cinética menciona que la temperatura absoluta de un gas es directamente proporcional a la energía cinética promedio de las moléculas que lo componen. La **energía cinética se define** como (ver apéndice):

$$E_k = \frac{1}{2} m (\vec{v})^2$$

la energía cinética promedio:

$$\bar{E}_k = \frac{\sum_{i=1}^n E_{k_i}}{n'}$$

donde n' es el número de moléculas.

$$\bar{E}_k = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_i)^2}{n'} = \frac{1}{2} \frac{[m_1 (\vec{v}_1)^2 + m_2 (\vec{v}_2)^2 + \dots + m_n (\vec{v}_n)^2]}{n'}$$

como $m_1 = m_2 = \dots = m_n = m$

y $(\vec{v}_1)^2 = (\vec{v}_2)^2 = \dots = (\vec{v}_n)^2 = (\vec{v})^2$

$$\bar{E}_k = \frac{\frac{1}{2} n' m (\vec{v})^2}{n'} \quad , \quad \bar{E}_k = \frac{1}{2} m (\vec{v})^2 \quad (2.10)$$

Puesto que \bar{E}_k es directamente proporcional a la temperatura:

$$\frac{1}{2} m (\vec{v})^2 = K T \quad (2.11)$$

donde K es una constante de proporcionalidad.

Multipliquemos ambos miembros de la ecuación (2.11) por n' ,

$$\frac{1}{2} mn' (\vec{v})^2 = n' K T \quad (2.12)$$

puesto que n' y K son constantes, su producto será una nueva constante K' :

$$\frac{1}{2} mn' (\vec{v})^2 = K' T \quad (2.13)$$

Si multiplicamos y dividimos la ecuación (2.9) por dos:

$$PV = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} mn' (\vec{v})^2$$

o sea:

$$\frac{1}{2} mn' (\vec{v})^2 = \frac{3}{2} PV \quad (2.14)$$

igualando los dos segundos miembros de las ecuaciones (2.13) y (2.14):

$$\frac{3}{2} PV = K' T$$

por lo tanto

$$PV = \frac{2}{3} K' T \quad (2.15)$$

En la ecuación (2.15) vemos que si la temperatura permanece constante, el producto PV permanece también constante, lo cual coincide con la ley de Boyle-Mariotte.

2) Ley de Gay Lussac-Charles:

Partiendo de la ecuación (2.15), si despejamos V, obtenemos:

$$V = \frac{2}{3} \frac{K'T}{P}$$

Si K' y P son constantes, su cociente será constante,

$$V = \underbrace{\left(\frac{2K'}{3P}\right)}_{K_1} T$$

Por lo tanto:

$$\frac{V}{T} = K_1 \quad (2.16)$$

Lo cual coincide con la ley de Gay Lussac-Charles.

3) Ley de Charles:

A partir de la ecuación (2.15) despejando la temperatura tenemos:

$$T = \frac{3}{2} \frac{PV}{K'} \quad \text{donde } V \text{ y } K' \text{ son constantes}$$

Agrupando términos:

$$T = \left(\frac{3V}{2K'}\right) P \quad \therefore \frac{T}{P} = K'_2$$

o lo que es igual

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{K'_2}$$

Debido a que el inverso de una constante da por resultado una nueva constante:

$$\frac{P}{T} = K_2 \quad (2.17)$$

Siendo esta la expresión matemática de la ley de Charles.

4) Principio de Avogadro:

Consideremos dos masas gaseosas de diferentes gases de igual volumen a las mismas condiciones de presión y de temperatura. Como los volúmenes y las presiones son iguales tendremos:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Por la ecuación (2.9) tenemos entonces,

$$\frac{1}{3} n_1' m_1 (\vec{v}_1)^2 = \frac{1}{3} n_2' m_2 (\vec{v}_2)^2 \quad (2.18)$$

Como la temperatura es constante la energía cinética promedio por molécula debe ser la misma, es decir:

$$\frac{1}{2} m_1 (\vec{v}_1)^2 = \frac{1}{2} m_2 (\vec{v}_2)^2 \quad (2.19)$$

Dividiendo (2.19) por (2.20) tenemos:

$$n_1' = n_2'$$

que es el principio de Avogadro.

5) Ley de difusión de Graham:

Consideremos dos masas gaseosas diferentes, cada una de ellas de 1 g mol de igual volumen a las mismas condiciones de presión y de temperatura; siguiendo un razonamiento similar al anterior, volvemos a obtener la ecuación (2.18),

$$\frac{1}{3} n_1' m_1 (\vec{v}_1)^2 = \frac{1}{3} n_2' m_2 (\vec{v}_2)^2$$

rearrreglando esta ecuación obtendremos:

$$\frac{(\vec{v}_1)^2}{(\vec{v}_2)^2} = \frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'} \quad , \quad \frac{\vec{v}_1}{\vec{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2 n_2'}{m_1 n_1'}} \quad (2.20)$$

ya que n_1 es igual a 1 g mol y n_2 es igual a 1 g mol, tendremos que $n_1 = n_2 = L$, substituyendo en la ecuación (2.20):

$$\frac{\vec{v}_1}{\vec{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2 L}{m_1 L}} = \sqrt{\frac{M_{02}}{M_{01}}} \quad (2.21)$$

La ecuación (2.21) es la expresión matemática de la ley de Graham la cual se enuncia de la siguiente manera: la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular. Como consecuencia directa de esta ley resulta que si mantenemos la presión y la temperatura constantes el volumen molar será el mismo; por lo tanto:

$$\frac{\vec{v}_1}{\vec{v}_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

De la ley de difusión de Graham se deduce que un gas liviano se difundirá con más velocidad que uno pesado. Este hecho fue utilizado en los primeros intentos para separar los isótopos de Neón (F.W. Aston, 1913), y los métodos de difusión han sido empleados con frecuencia en estos últimos años en la separación de isótopos. El mayor éxito se ha obtenido en la separación de los isótopos del hidrógeno debido al valor relativamente elevado de la razón de las densidades.

La razón de la densidad del hidrógeno a la del deuterio es aproximadamente de 1 a 2 y por lo tanto las velocidades de difusión se hallan en razón de $\sqrt{2}$ a 1.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- ¿Cuál cree usted que sea la razón por la que a escala macroscópica se trabaje siempre con energía cinética promedio?
- 2.- La siguiente expresión relaciona el producto PV para n' moléculas:

$$PV = \frac{1}{3} m n' \bar{v}^2$$

Si consideramos un gramo mol de cualquier gas ¿Cómo expresaríamos el producto PV?

- 3.- ¿Cuál sería la expresión para la energía cinética promedio de un gramo mol de cualquier gas?
- 4.- ¿Cómo llegaría a la siguiente expresión?

$$\bar{E}_{k(1 \text{ gmol})} = \frac{3}{2} P\bar{V}$$

Nota: bájese en las dos preguntas anteriores.

- 5.- Con ayuda de la ecuación del modelo ideal del estado gaseoso, ¿Cómo obtendría la siguiente expresión?

$$\bar{E}_{k(1 \text{ gmol})} = \frac{3}{2} RT$$

- 6.- ¿Qué interpretación física le daría usted a la ecuación obtenida en la pregunta anterior?

7. - A la misma temperatura y presión ¿Cuál de los siguientes gases tendrá la mayor energía cinética promedio por gramo mol ? ¿Por qué?

(pesos atómicos: H=1; C=12; O=16; S=32; F=19)

1. H_2
2. O_2
3. CH_4
4. SF_6
5. Todos la misma.

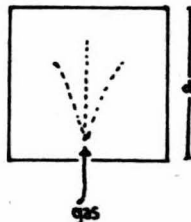
8. - ¿Por qué podemos considerar que el producto $P\bar{V}$ es proporcional a la energía cinética promedio?

9. - Deduzca la ecuación:

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

10. - Suponga el siguiente experimento: si primero dejamos difundir un gas A y repetimos el experimento con un gas B. Exprese la Ley de difusión de Graham en función de pesos moleculares y tiempos empleados en el proceso de difusión.

Nota: suponga que dos gases a las mismas condiciones, recorren la misma distancia.



1. - ¿Cuál es la energía cinética total en ergios de dos gramos mol de un gas a 27°C ? ¿ en calorías ?
2. - ¿Cuál es la energía cinética promedio de una molécula de metano en condiciones normales? ¿Cuál es la energía cinética promedio a 100°C ?
3. - Un gas cuyo peso molecular es 28 se difunde a través de un pequeño orificio en 75 segundos. ¿Cuál es el peso molecular de otro gas que toma 120 segundos en difundirse bajo las mismas condiciones experimentales?
4. - ¿Cuál es la energía cinética total de 1000 cm^3 de un gas monoatómico a una atmósfera?
- * 5. - Se encontró que el tiempo necesario para la efusión de un volumen definido de oxígeno a través de un orificio era de 135 segundos. En las mismas condiciones exactamente, otro gas necesitó 236 segundos. ¿Cuál es el peso molecular del gas?
6. - a) Calcular la energía cinética en calorías de un gramo mol de un gas a las temperaturas de 300 y 500°K .
b) Calcular la energía cinética promedio de una molécula a 300°K en calorías y en ergios.
7. - Calcular la energía cinética total promedio en:
a) ergios
b) calorías,
de un gas que se encuentra ocupando un volumen de 250 ml . a 27°C y 755 mm Hg .

- *8. - Calcular la presión ejercida por 10^{23} moléculas de un gas, cada una de masa 10^{-22} g, contenidas en un recipiente de un litro. La velocidad de las partículas es de 10^5 cm/seg. ¿Cuál es la energía cinética total promedio de estas moléculas? ¿Cuál debe ser la temperatura?
9. - El argón es diez veces más denso que el helio a la misma temperatura y presión. ¿Cuál gas se difunde más rápido? ¿Cuánto más rápido?
10. - Una molécula de oxígeno está confinada en un recipiente cúbico cuyo volumen es de un metro cúbico. La molécula continuamente está chocando contra dos de las paredes del recipiente con una velocidad de 5×10^4 cm/seg. ¿Cuántos choques por segundo efectuará la molécula sobre una de las paredes?

IV COMENTARIOS

Las leyes tratadas en estas dos secciones son aplicables a cualquier gas sometido a bajas presiones y a altas temperaturas. La aplicabilidad del modelo ideal del estado gaseoso depende de la validez de los siguientes postulados:

- 1) Las moléculas de un gas son semejantes en forma y tamaño.
- 2) El efecto de las interacciones entre las moléculas se puede considerar despreciable.
- 3) Las colisiones entre las moléculas son completamente elásticas.
- 4) Las moléculas sufren colisiones unas con otras muy frecuentemente.
- 5) Las moléculas gaseosas son tan pequeñas y están tan separadas que su volumen total es despreciable con respecto al espacio ocupado por el gas.

Estos son los principales postulados sobre los que descansa la teoría cinética para el modelo ideal del estado gaseoso.

SECCION 3: OTROS MODELOS QUE TRATAN DE DESCRIBIR
EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES.

PARTE A

I INTRODUCCION

Como primera aproximación al comportamiento de los gases, en las secciones anteriores se trató de dar una visión acerca de las leyes y de las ecuaciones de estado que conforman el modelo ideal del estado gaseoso.

Es necesario hacer énfasis en el hecho de que aquello a lo que se suele llamar un gas ideal NO ES MAS QUE LA REFERENCIA A UN MODELO QUE TRATA DE EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO REAL DE LOS GASES. En conclusión podemos decir que SE DEBE DE HABLAR DEL MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO YA QUE LOS LLAMADOS GASES IDEALES NO EXISTEN.

Como se ha dicho anteriormente, a medida que se aumenta la presión o disminuye la temperatura de un gas, aparecen manifiestas diferencias entre lo que predice el modelo ideal y lo que sucede en la realidad. En esta sección se expondrán ecuaciones de estado cada una de las cuales representará un modelo cada vez más refinado aplicable a un determinado intervalo de presiones y de temperaturas.

II FORMA GENERAL Y DERIVACION DE UNA
ECUACION DE ESTADO.

En general, una ecuación de estado es una expresión de la forma:

$$\phi (P, V, T, m) = 0$$

Se suele trabajar con masas molares y por lo tanto, la forma usual es:

$$\phi (P, \bar{V}, T) = 0$$

Para consideraciones prácticas, una ecuación de estado es más útil si expresa el volumen explícitamente, como:

$$\bar{V} = \bar{V}(P, T)$$

debido a que la presión y la temperatura son las variables independientes más fácilmente determinables.

Se han derivado muchas ecuaciones de estado sobre la base de ciertas consideraciones cinéticas; este tratamiento por lo general conduce a ecuaciones en las cuales la presión está expresada en forma explícita. No obstante existen ecuaciones deducidas en forma puramente empírica. Por ejemplo ecuaciones del tipo:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{A}{\bar{V}^2} + \frac{B}{\bar{V}^3} + \frac{C}{\bar{V}^4} + \dots$$

o bien,

$$P\bar{V} = a + bP + cP^2 + dP^3 + \dots$$

donde A, B, a, b, etc... son funciones de la temperatura también representadas en forma puramente empírica por una ecuación tal como:

$$A = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \dots$$

Desde un punto de vista de aplicación práctica todas las ecuaciones de estado se deben considerar como esencialmente empíricas. Aún cuando la teoría cinética haya sido el punto de partida para la derivación de una ecuación de estado, sus constantes se deben determinar a partir de datos experimentales en ciertos intervalos de presión y de temperatura fuera de los cuales, en general, no puede esperarse que la ecuación prediga acertadamente el comportamiento de un gas.

Las ecuaciones derivadas en base a la teoría cinética tienen la ventaja de involucrar menos constantes que aquellas derivadas empíricamente. Algunas ecuaciones de estado tienen un fundamento termodinámico más que cinético. Cualquier ecuación de estado tiene que satisfacer un lineamiento general ¹, así como ciertas condiciones a la frontera.

NOTA ACLARATORIA: con el fin de comparar una ecuación de estado con la realidad, es necesario substituir en ella dos valores cualesquiera de la terna P V T, para encontrar el tercero y compararlo con el correspondiente dato experimental.

PARTE B COMPORTAMIENTO DE LOS GASES.

Ya que la validez de un modelo reside en su confrontación con la realidad, analicemos qué tan acertadas son las predicciones del modelo ideal del estado gaseoso respecto a datos experimentales, para lo cual consideraremos una masa gaseosa dada a temperatura constante. En la ecuación $PV = nRT$, ya que n , R y T permanecen constantes, el producto PV permanecerá también constante para cualquier valor de presión, es decir:

$$PV = f(p), \text{ siendo } f(P) = \text{constante.}$$

Una gráfica de PV (ordenadas) en función de P (abscisas) dará una recta paralela al eje de las abscisas como se muestra en la figura 13:

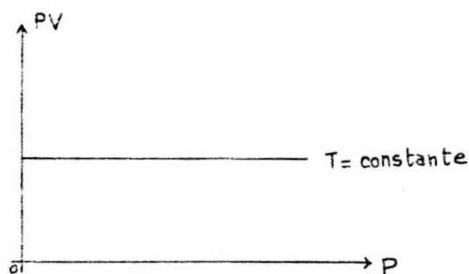


Figura 13

¹ Barnett F. Dodge,
Chemical Engineering Thermodynamics,
Chapter V: Pressure-volume-temperature Relationships of Fluids,
pag. 169-171,
Mc.Graw-Hill Book Company, Inc.
New York and London (1944).

Así por ejemplo, si $n = 1$ gmol y $T = 273.15^\circ\text{K}$, aplicando la ecuación del modelo ideal del estado gaseoso, tendremos:

$$PV = nRT$$

$$PV = 1 \text{ g mol } (0.082057 \text{ l atm/gmol } ^\circ\text{K}) (273.15^\circ\text{K})$$

$$PV = 22.414 \text{ l atm}$$

Este producto es independiente de la presión; la representación gráfica de este resultado se muestra en la figura 14:

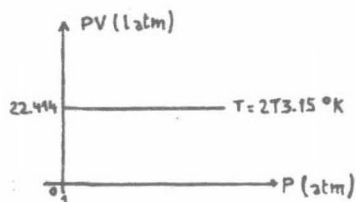


Figura 14

Experimentalmente, se obtuvieron datos para masas dadas (1 g mol) de nitrógeno, aire, oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono y helio a una temperatura de cero grados centígrados, los cuales se muestran en la tabla I.

La representación gráfica de la tabla anterior se muestra en la figura 15; esta figura también incluye, con fines de comparación, la recta predicha por el modelo ideal del estado gaseoso, a la cual se hizo mención anteriormente. En esta figura se observa el comportamiento de los gases antes mencionados, notándose claramente la desviación del modelo ideal del estado gaseoso con respecto a la realidad. Con el fin de poder distinguir claramente esta desviación, representaremos en la figura 16, de una manera más pronunciada, las curvas correspondientes a la figura 15. En la figura 16, se puede observar que el producto $P\bar{V}$ no permanece constante, a diferencia de lo que sucedería si dichos gases se comportaran según el modelo ideal a lo largo del intervalo de presiones considerado. Es evidente de la observación de la figura anterior, que el MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO NO PUEDE DESCRIBIR CORRECTAMENTE EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES, SOBRE TODO A PRESIONES ALTAS.

Estas curvas, y en general todas aquellas que representan a $P\bar{V}$ en función de P , son de dos tipos:

- 1) Aquellas que empiezan en el valor de $\overline{P\overline{V}}$ predicho por $\overline{P\overline{V}} = RT$, aumentando este valor al aumentar la presión. Este es el caso del helio y del hidrógeno a cero grados centígrados.
- 2) Aquellas que empiezan en el mismo valor de $\overline{P\overline{V}}$, el cual decrece con los primeros valores de presión, alcanza un mínimo y aumenta posteriormente con los siguientes valores de presión. Este es el caso del dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno y aire a la misma temperatura. Hay que hacer notar que el valor de este mínimo depende del gas en cuestión y de la temperatura a la cual se hayan obtenido los datos experimentales.

Una vez hecho el estudio de la variación del producto $\overline{P\overline{V}}$ en función de P para diferentes gases a una misma temperatura, resultaría interesante estudiar esta variación para un mismo gas a diferentes temperaturas. Como una primera aproximación, veamos lo que predice el modelo ideal del estado gaseoso a este respecto. Este modelo, cuya ecuación representativa es $\overline{P\overline{V}} = RT$ nos indica que a temperatura constante, el producto $\overline{P\overline{V}}$ permanece constante (ley de Boyle-Mariotte), de tal manera que al variar la temperatura, el producto $\overline{P\overline{V}}$ variará. En base a esto, se obtuvo la tabla II; la figura 17 representa gráficamente los valores de la tabla II.

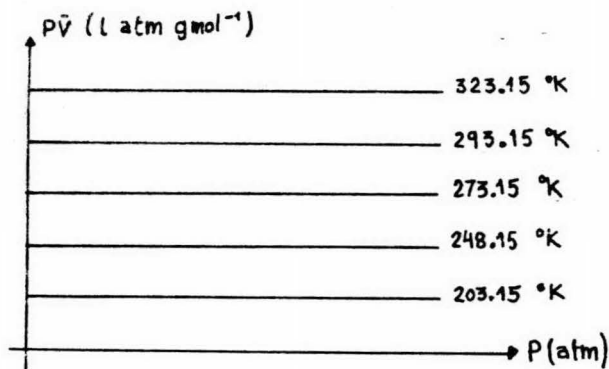


Figura 17: representación gráfica de la tabla II.

DATOS EXPERIMENTALES PARA DIFERENTES GASES

CO ₂			AIRE			OXIGENO			NITROGENO			HIDROGENO			HELIO		
P	$\bar{V} \times 10$	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$
1	22.264	22.264	1	22.4	22.4	1	22.394	22.394	1	22.405	22.405	1	22.427	22.427	1	22.4138	22.4138
50	0.4675	2.33772	110	0.21795	21.7952	50	0.42858	21.42882	50	0.4412	22.0599	50	0.4624	23.11999	100	0.233	23.3
75	0.4542	3.40637	150	0.14694	22.0416	75	0.28031	21.02349	100	0.22203	22.20335	100	0.2386	23.86009	200	0.1235	24.7
100	0.4497	4.49733	200	0.011312	22.624	100	0.20748	20.74804	200	0.11639	23.27879	200	0.12712	25.42325	300	0.086	25.8
125	0.4435	5.54374	250	0.09399	23.4976	200	0.10234	20.46812	300	0.08484	25.45208	300	0.09004	27.01332	400	0.0675	27.0
150	0.4379	6.56788	300	0.08195	24.584	300	0.07465	22.394	400	0.07041	28.16308	400	0.07163	28.65042	500	0.056	28.0
175	0.4332	7.58089	350	0.07386	25.8496	400	0.05887	23.54729	500	0.06229	31.44295	500	0.06055	30.27645	600	0.0483	29.0
200	0.4286	8.57164	400	0.06801	27.2048	500	0.05177	25.88546	600	0.05698	34.19003	600	0.05317	31.90465	700	0.0436	30.55
225	0.4260	9.58465	450	0.06354	28.5936	600	0.04736	28.41799	700	0.05321	37.24831	800	0.04391	35.1319	800	0.0395	31.6
250	0.4221	10.55314	500	0.06003	30.016	700	0.04432	31.02689	800	0.05045	40.36435	1000	0.03835	38.3524			
275	0.4186	11.51049	550	0.05718	31.4496	800	0.04207	33.65818	900	0.04822	43.394						
300	0.4152	12.45671	600	0.05488	32.928	900	0.04031	36.27828	1000	0.04638	46.37835						
350	0.4100	14.34915	650	0.05295	34.4176	1000	0.03886	38.86479									
400	0.4052	16.20819	700	0.05126	35.8848												
450	0.4003	18.01158	750	0.04985	37.3856												
500	0.3965	19.82609	800	0.04857	38.8528												
550	0.3927	21.59608	850	0.04741	40.2976												
600	0.3894	23.36607	900	0.04639	41.7536												
650	0.3862	25.10266	950	0.04543	43.1872												
700	0.3834	26.83925	1000	0.04462	44.6208												
750	0.3804	28.53132															
800	0.3779	30.23451															
850	0.3756	31.92658															
900	0.3733	33.59638															
950	0.3710	35.24391															
1000	0.3687	36.86418															

97

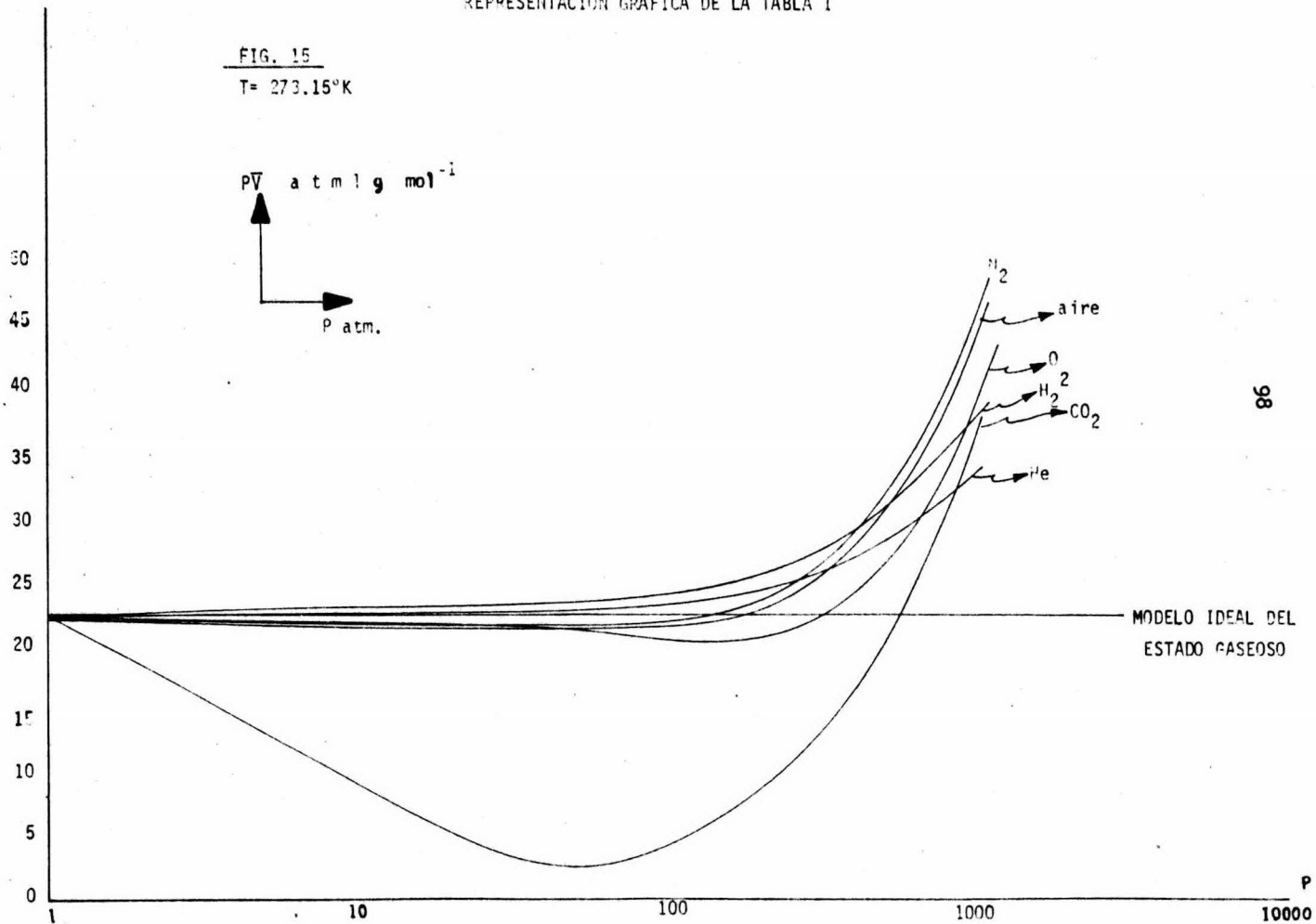
TABLA I (T = 0°C)

P _____ atm.
 \bar{V} _____ l gmol⁻¹
 $P\bar{V}$ _____ atm. l gmol⁻¹

REPRESENTACION GRAFICA DE LA TABLA I

FIG. 15

T = 273.15°K



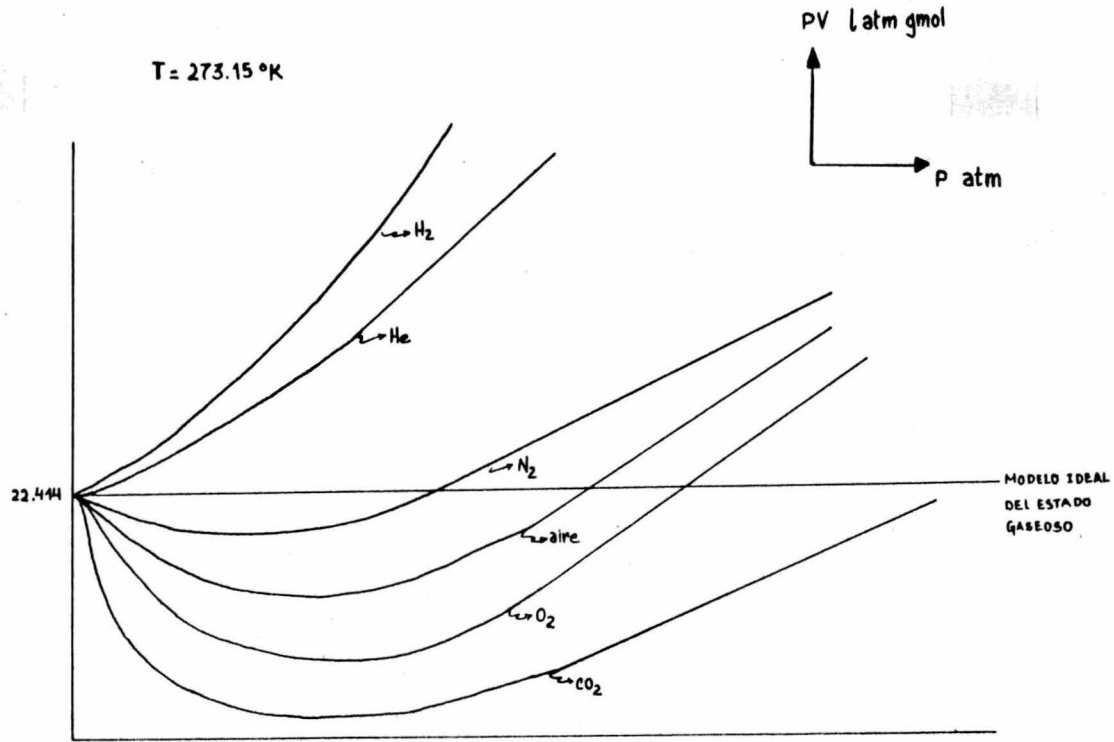


figura 16: curvas esquematizadas de la figura 15.

DATOS PARA NITROGENO A DIFERENTES TEMPERATURAS, SEGUN EL MODELO
IDEAL DEL ESTADO GASEOSO.

TABLA II

P _____ atm.
 \bar{V} _____ l g mol^{-1}
 $P\bar{V}$ _____ atm. l g mol^{-1}

T = 323 °K			T = 293 °K			T = 273 °K			T = 248 °K			T = 203 °K		
P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$
1	26.50336	26.50336	1	24.04175	24.04175	1	22.4138	22.4138	1	20.34433	20.34433	1	16.65691	16.65691
100	0.26503	26.50336	100	0.24041	24.04175	100	0.22414	22.4138	100	0.20349	20.34433	100	0.16657	16.65691
200	0.13252	26.50336	200	0.12021	24.04175	200	0.11207	22.4138	200	0.10175	20.34433	200	0.08328	16.65691
300	0.08834	26.50336	300	0.08014	24.04175	300	0.07471	22.4138	300	0.06783	20.34433	300	0.05552	16.65691
400	0.06626	26.50336	400	0.06010	24.04175	400	0.05603	22.4138	400	0.05087	20.34433	400	0.04164	16.65691
500	0.05301	26.50336	500	0.04808	24.04175	500	0.04483	22.4138	500	0.04070	20.34433	500	0.03334	16.65691
600	0.04417	26.50336	600	0.04007	24.04175	600	0.03736	22.4138	600	0.03392	20.34433	600	0.02770	16.65691
700	0.03786	26.50336	700	0.03435	24.04175	700	0.03202	22.4138	700	0.02907	20.34433	700	0.0238	16.65691
800	0.03313	26.50336	800	0.03005	24.04175	800	0.02802	22.4138	800	0.02544	20.34433	800	0.02082	16.65691
900	0.02445	26.50336	900	0.02671	24.04175	900	0.02490	22.4138	900	0.02261	20.34433	900	0.01851	16.65691
1000	0.02651	26.50336	1000	0.02404	24.0475	1000	0.02241	22.4138	1000	0.02034	20.34433	1000	0.01666	16.65691

DATOS EXPERIMENTALES PARA NITROGENO A DIFERENTES TEMPERATURAS

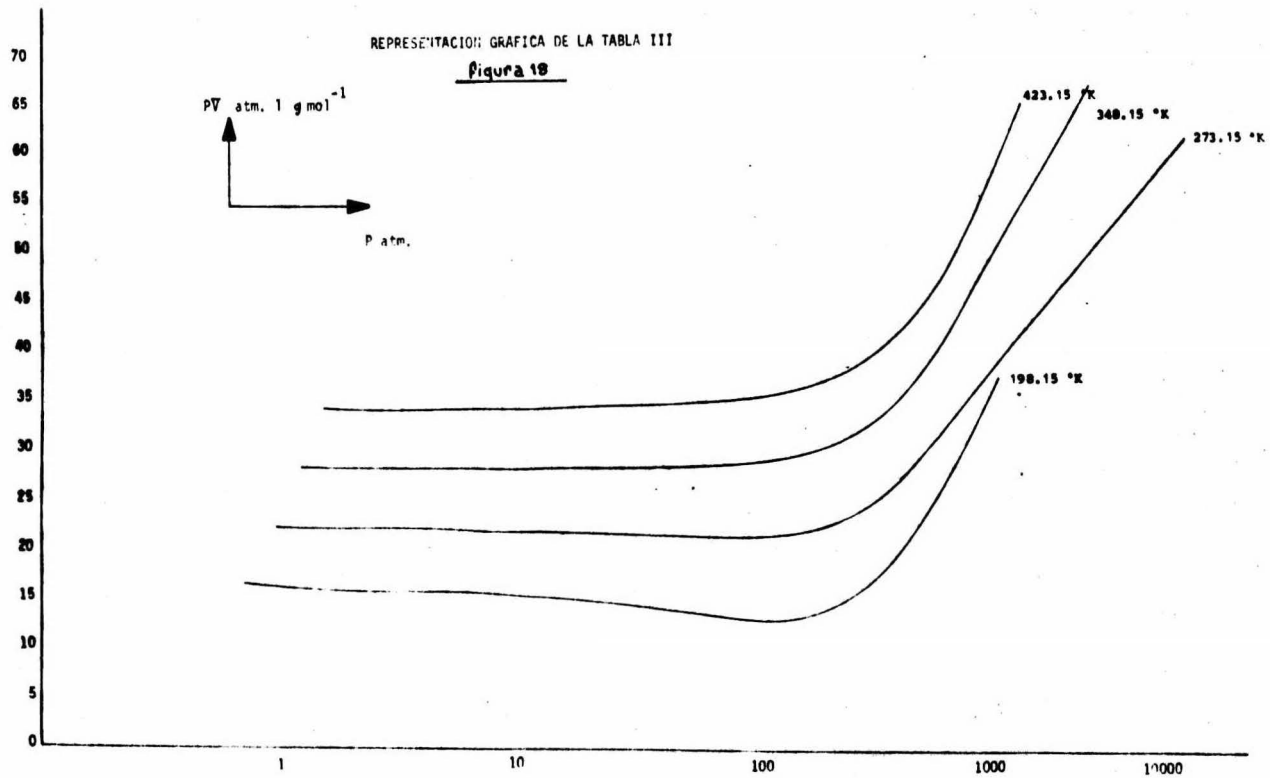
TABLA III

P atm.

\bar{V} l gmol⁻¹

$P\bar{V}$ atm. l gmol⁻¹

T = 198.15 °K			T = 273.15 °K			T = 348.15 °K			T = 423.15 °K		
P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$	P	\bar{V}	$P\bar{V}$
0.724	22.389	16.20965	1	22.389	22.389	1.275	22.389	28.55269	1.551	22.389	34.71638
3.595	4.4778	16.09724	4.991	4.4778	22.3496	6.381	4.4778	28.57329	7.769	4.4778	34.79116
13.98	1.1195	15.65061	19.849	1.1195	22.22096	25.602	1.1195	28.66144	31.342	1.1195	35.08737
51.52	0.27987	14.4189	78.648	0.27987	22.01122	104.98	0.27987	29.38075	131.07	0.27987	36.68256
97.599	0.13975	13.65896	161.54	0.13995	22.60752	224.35	0.13995	31.39778	286.37	0.13995	40.07748
146.64	0.09328	13.67975	262.51	0.09328	24.48403	375.54	0.09328	35.03738	486.35	0.09328	45.37062
331.68	0.05597	18.56546	622.16	0.05597	34.82478	898.4	0.05597	50.28704	1164.9	0.05597	65.20411
949.93	0.03998	37.9782	1569.6	0.03998	62.75261	2138.5	0.03998	66.4988	---0---	0.03998	---0---



En la tabla III se presentan datos experimentales para el nitrógeno a diferentes temperaturas. Comparando la figura 18 (de la tabla III) con la figura 17, lo primero que observamos es que las isothermas no son rectas paralelas, y que además existe un cambio en la forma de estas; también podemos anticipar que al trabajar con diferentes gases, se obtendrán diferentes formas de isothermas.

De esta breve exposición acerca del comportamiento de los gases, podemos inferir con certeza que el MODELO IDEAL DEL ESTADO GASEOSO NO PUEDE PREDECIR CORRECTAMENTE EL COMPORTAMIENTO DE UN GAS A ALTAS PRESIONES Y BAJAS TEMPERATURAS, ya que:

- 1) A medida que la presión aumenta, el volumen de una masa gaseosa disminuye, tendiendo a ser menos despreciable el volumen propio de las moléculas.
- 2) Al disminuir la temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas tiende a ser menor, por lo tanto esta se aproximará cada vez más a la de las moléculas de un líquido.

Debido a que el modelo ideal del estado gaseoso no toma en cuenta estos factores, al trabajar con gases a presiones y temperaturas en las que estos son claramente manifiestos, aquél no describirá el comportamiento de los gases.

Así como hemos analizado la desviación de la ley de Boyle-Mariotte respecto al comportamiento de los gases, similarmente podríamos obtener la desviación de las leyes de Gay Lussac-Charles y Charles, manteniendo la presión y el volumen constantes respectivamente.

Si el principio de Avogadro, que forma parte del modelo ideal, fuese válido para todos los casos, el volumen debería de ser independiente de la naturaleza del gas, pero los resultados que se dan en la tabla IV, muestran que no sucede así.

TABLA IV
VOLUMENES MOLARES DE GASES EN cm^3 A 0°C Y 1 atm DE PRESION

Hidrógeno	22 427	Argón	22 390
Helio	22 396	Cloro	22 063
Metano	22 377	Dióxido de carbono	22 264
Nitrógeno	22 405	Etano	22 172
Oxígeno	22 394	Etileno	22 246
Amoníaco	22 084	Acetileno	22 085

Como podemos apreciar, los valores anteriores no difieren mucho del valor obtenido por medio del modelo ideal, que es 22,414 l/g mol, pudiendo utilizarse este en la mayor parte de los casos con sólo un pequeño porcentaje de error.

PREGUNTAS:

- 1.- En una gráfica de \overline{PV} en función de P para un gas a diferentes temperaturas ¿Deberían presentar todas las isothermas un mismo punto de partida? Argumente su respuesta.
- 2.- ¿Cómo piensa usted que se obtuvo la tabla II?
- 3.- En base a la siguiente tabla muestre en una gráfica ($\frac{V}{T}$ en función de T) la desviación de la ley de Gay Lussac-Charles con respecto al comportamiento experimental del dióxido de carbono.

Nota: Debido a los datos proporcionados, en la gráfica se observa la desviación debido a la temperatura más no a la presión ya que se requerirían datos más bajos con tal propósito.

	Temperaturas (°K)						
	273. 15	283. 15	293. 15	303. 15	313. 15	323. 15	333. 15
P (atm)	V	V	V	V	V	V	V
50	0. 04675	0. 05098	0. 30279	0. 3450	0. 3780	0. 40900	0. 43800
100	0. 04497	0. 04742	0. 05087	0. 05677	0. 6879	0. 1093	0. 14716
150	0. 04378	0. 04586	0. 04838	0. 05135	0. 05595	0. 06219	0. 07198
200	0. 04285	0. 04464	0. 04664	0. 04898	0. 05204	0. 05566	0. 06039

Temperatura		
343. 15	353. 15	363. 15
V	V	V
0. 46700	0. 48800	0. 51300
0. 17299	0. 19425	0. 21228
0. 08534	0. 10100	0. 11599
0. 06629	0. 07347	0. 08143

I FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

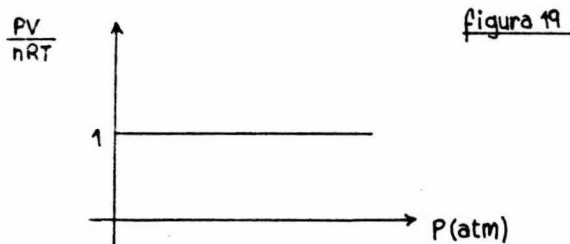
Según el modelo ideal del estado gaseoso, $PV = nRT$. En consecuencia se obtiene:

$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

o sea,

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1$$

Esta igualdad nos dice que para un gas que pudiera ser completamente descrito por el modelo ideal en cualquier condición de presión, volumen y temperatura, la relación, PV/nRT siempre sería igual a la unidad. La representación gráfica de PV/nRT en función de la presión (figura 19), volumen o temperatura, sería una recta paralela al eje de las abscisas.



Al calcular el valor de la expresión PV/nRT a partir de datos experimentales, se aprecia que bajo ciertas condiciones, difiere de la unidad, tal como se muestra en la tabla V y en la figura 20.

Debido a que el cociente $P\bar{V}/RT$ puede diferir de la unidad, definamos una variable, Z , que nos permita representar el valor de dicho cociente para cualquier condición a la que se trabaje; así obtenemos:

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = Z \quad (3.1)$$

$$P\bar{V} = ZRT$$

$$PV = ZnRT \quad (3.2)$$

DATOS EXPERIMENTALES DE Z PARA VARIOS GASES

a T = 0°C

CO ₂			O ₂			N ₂			H ₂		
P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z
1	22.264	0.99335	1	22.394	0.99915	1	22.405	0.99964	1	22.427	1.00063
50	0.04675	0.1043	50	0.42858	0.95609	50	0.4412	0.98425	50	0.4624	1.03164
75	0.04542	0.15198	75	0.28031	0.93801	100	0.22203	0.99065	100	0.2386	1.06457
100	0.04497	0.20066	100	0.20748	0.92572	200	0.11639	1.03863	200	0.12712	1.13431
125	0.04435	0.24735	200	0.10234	0.91323	300	0.08484	1.1356	300	0.09004	1.20525
150	0.04379	0.29304	300	0.07465	0.99815	400	0.07041	1.25655	400	0.07136	1.2783
175	0.04332	0.33824	400	0.05887	1.05061	500	0.06229	1.38951	500	0.06055	1.35084
200	0.04286	0.38244	500	0.05177	1.15502	600	0.05698	1.52546	600	0.05317	1.42349
225	0.0426	0.42764	600	0.04736	1.26793	700	0.05321	1.66191	800	0.04391	1.56548
250	0.04221	0.47035	700	0.04432	1.38433	800	0.05046	1.80096	1000	0.03835	1.7117
275	0.04186	0.51356	800	0.04207	1.50173	900	0.04822	1.93611			
300	0.04152	0.55578	900	0.04031	1.61863	1000	0.04638	2.06926			
350	0.041	0.64022	1000	0.03886	1.73403						
400	0.04052	0.72316									
450	0.04003	0.80362									
500	0.03965	0.88458									
550	0.03927	0.96355									
600	0.03894	1.04252									
650	0.03862	1.12001									
700	0.03834	1.19749									
750	0.03804	1.27298									
800	0.03779	1.34897									
850	0.03756	1.42447									
900	0.03733	1.49897									
950	0.0371	1.57248									
1000	0.03687	1.64499									

TABLA V

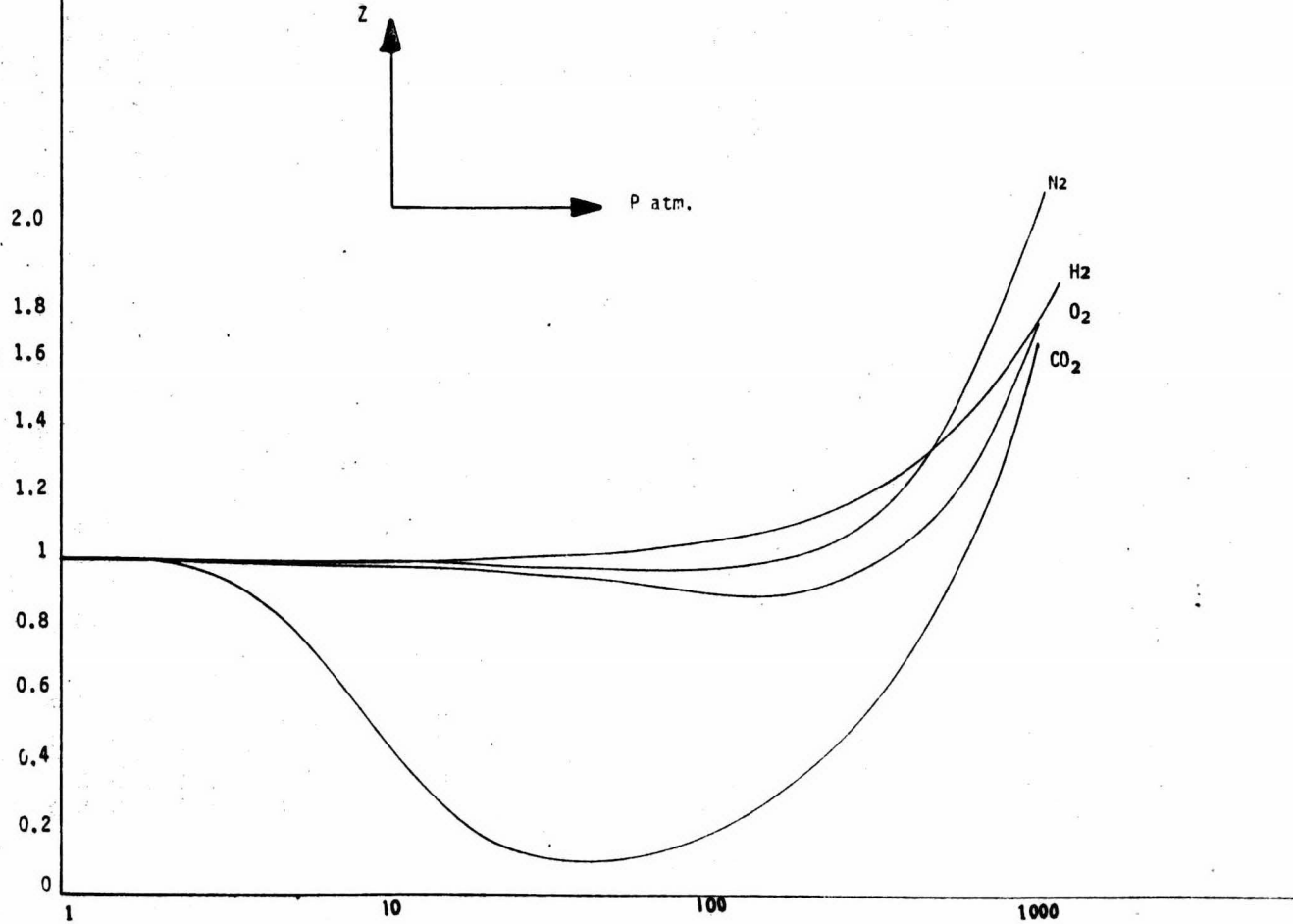
P _____ atm.

\bar{V} _____ l mol⁻¹

Z _____ adimensional

REPRESENTACION GRAFICA DE LA TABLA V

Figura 20



La importancia de esta consideración estriba en el hecho de que se obtiene una nueva expresión que afina la ecuación representativa del modelo ideal del estado gaseoso. A esta nueva variable se le denomina FACTOR DE COMPRESIBILIDAD, y su diferencia con respecto a la unidad nos sirve para cuantificar la desviación del modelo ideal con respecto al comportamiento de los gases.

Podemos concluir a partir del estudio de la tabla VI y de la figura 21 (las que se muestran a continuación) que el factor de compresibilidad es función de la presión y de la temperatura. Así mismo, en la figura 20 podemos apreciar que Z también depende de la naturaleza del gas.

Consideremos un gas que se encuentra a una presión y a una temperatura dadas ocupando un cierto volumen. Si calculamos el volumen predicho por el modelo ideal del estado gaseoso a la misma presión y temperatura, obtenemos la siguiente expresión para el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{V_m}{V_{id}}$$

Siendo V_m el volumen medido experimentalmente, V_{id} el que predice el modelo ideal.

De la misma manera, podemos obtener una ecuación análoga en términos de presión, es decir,

$$Z = \frac{P_m}{P_{id}}$$

Como se mencionó con anterioridad, el modelo ideal no toma en cuenta el volumen ocupado por las moléculas ni sus interacciones; debido a esto, no se ajusta al comportamiento de los gases bajo ciertas condiciones y esto se refleja en las curvas de la figura 21, en las que podemos observar valores de Z mayores o menores que la unidad. Para valores de Z mayores que la unidad, parece ser que el volumen ocupado por las moléculas es el factor determinante, mientras que para aquellos menores que la unidad lo son las fuerzas de atracción molecular, y es precisamente Z quien toma en cuenta todo ese tipo de factores que hacen a la ecuación $PV = ZRT$ una ecuación exacta en la medida en que las mediciones de la presión, el volumen y la temperatura sean determinadas con toda exactitud.

DATOS EXPERIMENTALES DE Z PARA NITROGENO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T = 198.15 °K			T = 273.15 °K			T = 348.15 °K			T = 423.15 °K		
P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z	P	\bar{V}	Z
0.724	22.389	0.99697	1	22.389	0.99893	1.275	22.389	0.9995	1.551	22.389	0.99987
3.595	4.4778	0.99005	4.991	4.4778	0.99717	6.381	4.4778	1.00022	7.769	4.4778	1.00202
13.98	1.1195	0.96258	19.849	1.1195	0.99143	25.602	1.1195	1.00331	31.342	1.1195	1.01055
51.52	0.2798	0.88683	78.648	0.2799	0.98207	104.98	0.2799	1.02849	131.07	0.2799	1.05649
97.599	0.1399	0.84009	161.54	0.1399	1.00868	224.35	0.1399	1.09909	286.37	0.1399	1.15427
146.64	0.0933	0.84137	262.51	0.0933	1.09263	375.54	0.0933	1.22636	486.35	0.0933	1.30672
331.68	0.0559	1.14186	622.16	0.0559	1.55378	898.4	0.0559	1.76632	1164.9	0.0559	1.87794
949.93	0.0399	2.33583	1569.6	0.0399	2.79983	2138.5	0.0399	2.9938	2684.4	0.0399	3.09699
											5.68999

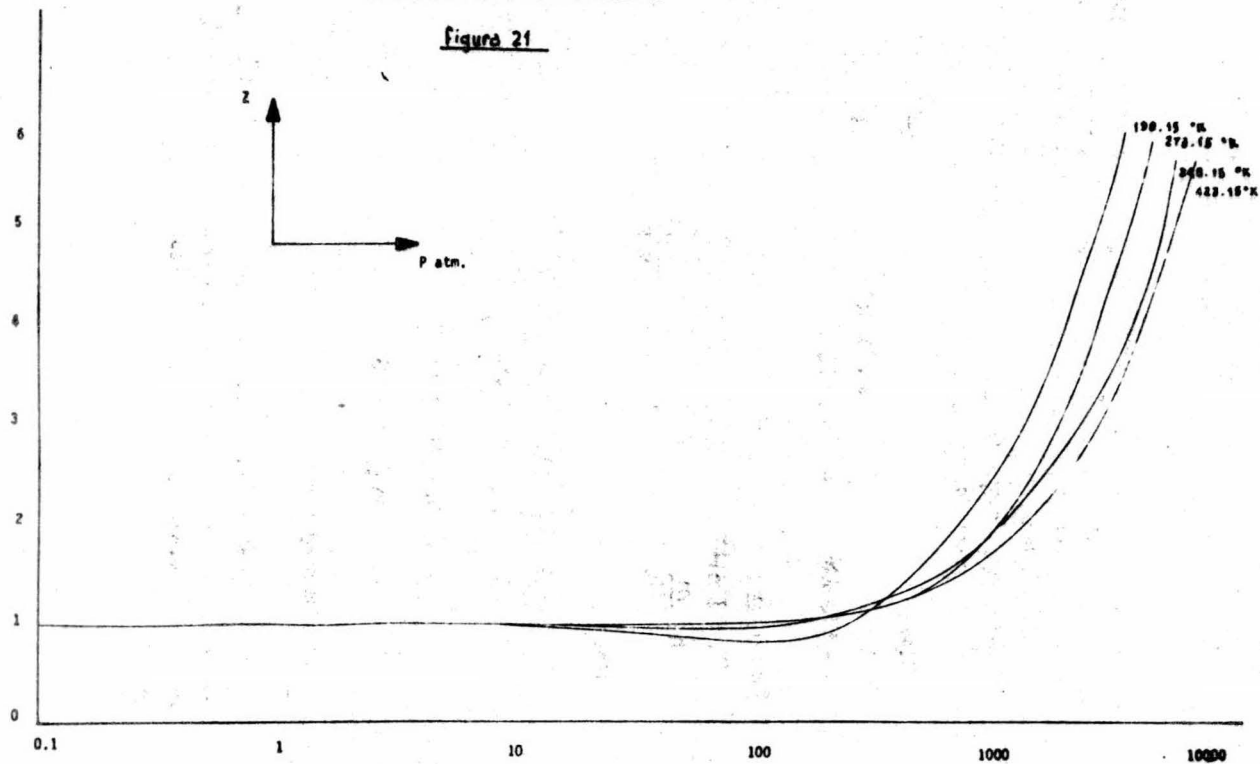
110

TABLA VI

P _____ atm.
V _____ l gmol⁻¹
Z _____ adimensional

REPRESENTACION GRAFICA DE LA TABLA VI

Figura 21



Ejemplo 1.-

Un tanque de 20 l de capacidad contiene oxígeno a una presión de 100 atm y a una temperatura de 0°C. Sabiendo que el factor de compresibilidad del oxígeno a esas condiciones es de 0.92572, calcular la cantidad de oxígeno confinada en este tanque. Si se resuelve este problema aplicando el modelo ideal del estado gaseoso ¿Qué resultado se obtiene? ¿Difiere mucho del anterior? Comente los resultados.

Datos:

$$V = 20\text{ l}$$

$$P = 100\text{ atm}$$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273.15^\circ\text{K}$$

$$Z = 0.92572$$

Incógnita:

$$m$$

Resolución:

$$PV = Z n RT$$

$$n = \frac{m}{M_0}$$

}

$$PV = Z \frac{m}{M_0} RT$$

$$m = \frac{PV M_0}{Z RT}$$

substituyendo,

$$m = \frac{(100\text{ atm})(20\text{ l})(31.998\text{ g/gmol})}{(0.92572)(0.082057\text{ l atm/gmol}^\circ\text{K})(273.15^\circ\text{K})}$$

$$m = 3084.64\text{ g}$$

$$m \approx 3.085\text{ Kg}$$

Respuestas a las preguntas:

Aplicando el modelo ideal, se obtiene $m = 2.85551\text{ Kg.}$, valor que no difiere mucho del anterior. Esto se debe a que el valor del factor de compresibilidad a las condiciones del problema ($Z = 0.92572$) no difiere mucho de la unidad.

- 2.- A cero grados centígrados y bajo una presión de 100 atm el factor de compresibilidad del oxígeno es 0.927. Calcular el peso de oxígeno necesario para llenar un cilindro de gas de 100 litros de capacidad bajo las condiciones dadas.
- * 3.- El factor de compresibilidad para el metano está dado por:
 $Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$; si la presión está dada en atmósferas y los valores de las constantes son:

T (°K)	B	C	D
200	-5.74×10^{-3}	6.86×10^{-6}	18×10^{-9}
1000	0.189×10^{-6}	0.275×10^{-6}	0.144×10^{-9}

Hacer una gráfica de Z en función de la presión para estas dos temperaturas en un intervalo de presión de cero a mil atmósferas.

- 4.- Tres kilos de un gas se encuentran ocupando un volumen de 14.987 litros a una presión de 217641.2 mm Hg y una temperatura de 150°C. Si su factor de compresibilidad es de 1.15427 ¿De qué gas se tratará?
- * 5.- Calcular la concentración en g/ml del dióxido de carbono a una temperatura de 0°C y una presión de 50 atm con un factor de compresibilidad correspondiente de 0.1043. Si para un experimento dado se deseara aumentar la concentración de dicho gas a un valor de 0.9689 g/ml manteniendo la temperatura constante ¿Qué haría usted?

Nota: considere que el factor de compresibilidad para el CO₂ a las últimas condiciones es de 0.15198.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

1. - Al trazar una gráfica de PV/nRT en función del volumen o de la temperatura para un gas dado ¿Qué tipo de gráfica se obtendría? ¿Por qué? Nota: considere que el gas puede ser descrito por el modelo ideal del estado gaseoso.

2. - Deducir la siguiente expresión:
$$Z = \frac{V}{V_{id}}$$

3. - Un factor de compresibilidad grande indica que el gas es ¿poco ó muy compresible? ¿Por qué?

4. - Análogamente a la pregunta anterior analice lo que representaría un factor de compresibilidad menor que la unidad.

5. - ¿Por qué varía el punto de licuefacción de una sustancia con la presión?

6. - Las temperaturas de licuefacción del hidrógeno, nitrógeno y oxígeno (dadas en °C) son respectivamente: -252.7, -195.8 y -183 a la presión de 1 atm ¿existe alguna relación entre el factor de compresibilidad a esta presión y la temperatura de licuefacción? ¿A qué cree que se deba? Nota: básiese en la tabla V del texto.

*1. - La densidad del hidrógeno líquido es aproximadamente 0.07 g/ml. Suponiendo que el hidrógeno puede ser descrito por el modelo ideal a elevadas presiones, calcule la presión requerida para comprimir hidrógeno a dicha densidad a 25°C. Refiriéndose a datos experimentales (gráficas del texto) ¿Sería de esperar que la presión realmente requerida para efectuar tal compresión fuera más alta o más baja que el valor por el modelo ideal?

II ISOTERMAS DE UN GAS

Cuando se calienta un líquido en contacto con su vapor en un recipiente cerrado, de tal manera que siempre exista un exceso de líquido presente, al aumentar la temperatura, aumenta la presión de vapor (ver apéndice), continuando este proceso hasta alcanzar presiones extremadamente altas.

James Watt, en 1783, encontró por medio de cálculos basados en sus experimentos con agua, que a presiones y temperaturas suficientemente altas, el cambio de fase se lleva a cabo sin permanecer constante la temperatura. Notó también que el agua se convierte en un fluido elástico.

Posteriormente Cagniard de la Tour calentó alcohol, éter y otros líquidos en tubos de vidrio sellados y encontró que para cada sustancia existe una presión definida a la cual el menisco de separación entre ambas fases desaparece. Sus palabras fueron las siguientes:

"El líquido, después de ocupar alrededor del doble de su volumen original, desapareció completamente, y se convirtió en un vapor tan transparente que el tubo parecía estar vacío, pero al dejarlo enfriar por un momento, se formó una neblina muy tenue, después de la cual el líquido reapareció en su estado inicial".

Cagniard de la Tour utilizó un bulbo conteniendo líquido y vapor y midió las temperaturas y presiones a las cuales el menisco desaparecía; esto fué a 200°C para el éter, 259°C para el alcohol, 275°C para el disulfuro de carbono y 362°C para el agua. Se le debe considerar como el descubridor del estado crítico.

Las observaciones de Cagniard de la Tour, llevaron a Faraday a la conclusión de que a las temperaturas determinadas por aquél o:

"un poco mayores, no es de esperarse que algún incremento de presión, excepto posiblemente uno muy grande, convierta un gas a líquido".

un gas podrá alcanzar estados muy comprimidos sin convertirse en líquido.

Investigaciones posteriores hicieron llegar a la conclusión de que para una sustancia determinada existe una temperatura llamada crítica por encima de la cual no puede encontrarse esta en fase líquida.

Thomas Andrews, basándose en las observaciones de Thilorier, fué el primero en desarrollar un estudio completo del fenómeno crítico, que es de importancia fundamental para la descripción de las propiedades de líquidos y gases. Andrews midió el volumen V ocupado por el dióxido de carbono a diferentes presiones, trazando gráficas de presión en función del volumen a las temperaturas de 13.1, 21.5, 31.1, 32.5, 33.5 y 48.1°C (figura 22). Para cada temperatura existe un volumen que corresponde a una presión y todos los valores correspondientes de presión y volumen se encuentran en una línea llamada isoterma que une los puntos para los cuales la temperatura es la misma. Las isotermas correspondientes a las temperaturas menores (como por ejemplo la de 13.1°C) constan de tres regiones bien definidas:

- 1) La parte casi vertical de la izquierda corresponde a pequeños valores de volumen y representa el comportamiento de la sustancia cuando esta se encuentra en fase líquida. El volumen decrece a medida que se aumenta la presión; no obstante, puesto que un líquido sólo es ligeramente compresible, es necesario un gran aumento de presión para producir una pequeña disminución en el volumen, por lo que esta parte de la isoterma es casi una línea vertical.
- 2) Al llegar a una presión definida (punto A), se empieza a formar vapor y tan pronto como este y el líquido coexisten, la presión permanece constante convirtiéndose mayor cantidad de líquido a vapor a medida que el volumen aumenta. Esta parte de la isoterma es por lo tanto una línea horizontal cuya presión correspondiente es la presión de vapor (ver apéndice) del líquido a la temperatura de la isoterma. La parte casi vertical (región de líquido) y la horizontal de la isoterma deberían encontrarse formando un ángulo; sin embargo, en lugar de este, Andrews reportó una ligera curvatura debida a una pequeña cantidad de aire en el dióxido de carbono que utilizó. Al seguir aumentando el volumen, una mayor cantidad de líquido se convierte en vapor, hasta que la última gota de líquido desaparece (punto B), siendo el dióxido de carbono completamente gaseoso.

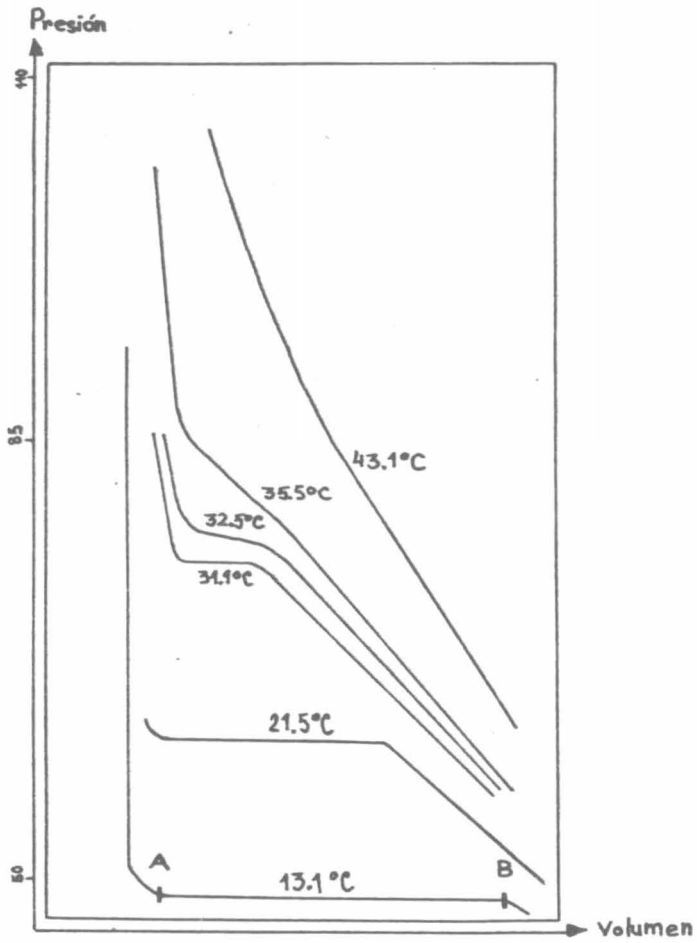


Figura 22: curvas de Andrews para el dióxido de carbono.

- 3) Una disminución de presión originará un aumento de volumen, aproximadamente de acuerdo a la ley Boyle-Mariotte, por lo que esta tercera región de la isoterma de la derecha que representa la substancia en estado gaseoso se asemeja a una hipérbola rectangular.

Si se parte de dióxido de carbono gaseoso, al aumentar la presión los mismos cambios ocurren en sentido inverso. En un principio la presión aumenta y el volumen disminuye hasta llegar al punto B donde empieza la licuefacción y la isoterma se vuelve horizontal; mientras el líquido y el gas están ambos presentes, esta permanece horizontal, pero cuando la última burbuja de gas se ha licuado (punto A) y el dióxido de carbono se encuentra en fase líquida, la isoterma repentinamente se dirige hacia arriba, convirtiéndose en una línea casi vertical.

A temperaturas mayores:

- 1) Las isothermas, hasta antes de llegar a la temperatura crítica tienen la misma forma general.
- 2) La región de líquido en las isothermas se desplaza cada vez más hacia la derecha, debido a que a cada presión el volumen de líquido es ligeramente mayor al aumentar la temperatura.
- 3) La parte horizontal de las isothermas se desplaza hacia arriba ya que la presión de vapor aumenta con la temperatura.
- 4) La parte horizontal va siendo progresivamente menor.

A una cierta temperatura, los extremos de la parte horizontal de la isoterma se acercan tanto que llegan a encontrarse en un punto, en el cual ambas fases son idénticas (esto ocurre en la isoterma de 32.5°C). Dicho punto corresponde a un punto de inflexión denominado por Andrews como punto crítico, siendo la temperatura de 32.5°C la temperatura crítica para este caso. En el punto crítico la transición de fase (líquido-vapor o viceversa) se lleva a cabo sin observar en ningún momento un menisco que nos indique la coexistencia de ambas, es decir, no se aprecia una frontera (discontinuidad) entre dichas fases tal como sucede en la parte horizontal de las isothermas por abajo de la correspondiente tempera-

tura crítica. La proximidad del punto crítico todavía tiene influencia sobre la isoterma de 35.5°C, por lo que esta presenta todavía un cambio de curvatura; sin embargo, en la isoterma de 48.1°C esta influencia ha desaparecido y la curva se asemeja a una hipérbola equilátera. Como señaló Andrews: existe para cada substancia una temperatura a la cual y por arriba de la cual ningún aumento de presión es suficiente para licuarla; esta es la temperatura crítica.

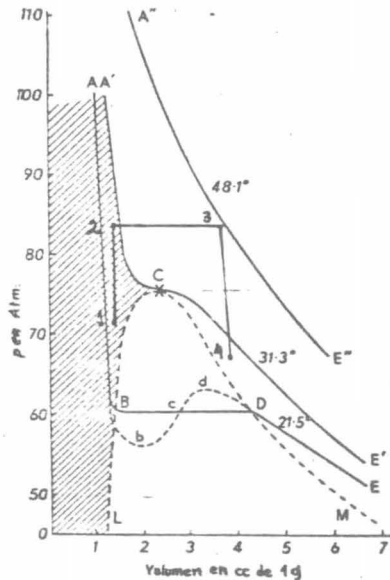
Correspondiente al punto crítico, existe una presión crítica, que es la presión por arriba de la cual no pueden coexistir líquido y vapor, pudiendo existir estas fases independientemente.

El volumen de un gramo de substancia a la presión crítica y la temperatura crítica se define como volumen crítico, y a su recíproco como densidad crítica. La temperatura crítica divide la fase gaseosa en dos zonas:

- 1) Zona de vapor: se encuentra por debajo de la temperatura crítica; un aumento de presión causa una licuefacción parcial de la substancia.
- 2) Zona de gas: se encuentra arriba de la temperatura crítica; ningún aumento de presión puede causar licuefacción.

Si se unen los extremos de las partes horizontales de las isothermas, se obtiene una curva en forma de campana (representada en forma punteada en la figura 23) con un máximo en el punto crítico.

Figura 23: curvas de Andrews para el dióxido de carbono, donde se muestran las regiones de existencia de fases.



Dentro de esta campana, cada punto representa una mezcla de líquido y vapor; las demás regiones se especifican en la figura.

En la figura 24 se muestran los resultados obtenidos por Young para el isopentano.

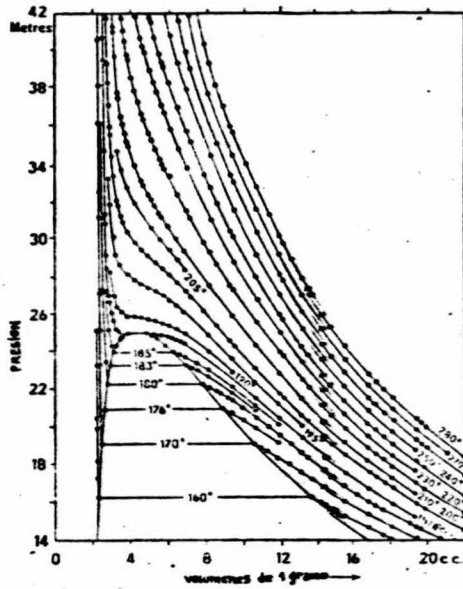
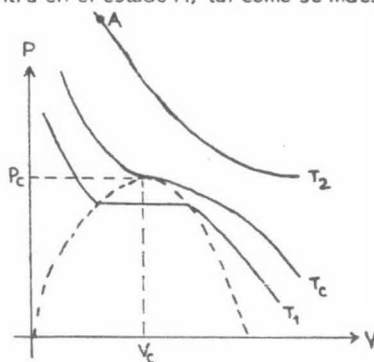


figura 24 : Curvas de Young para isopentano.

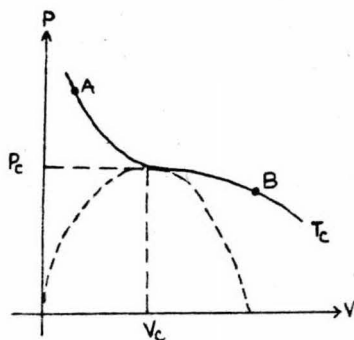
PREGUNTAS:

- 1.- En el texto se señaló que al calentar un líquido en contacto con su vapor en un recipiente cerrado al aumentar la temperatura, aumenta la presión de vapor pudiéndose alcanzar presiones bastante altas. ¿A qué cree que se deba esto?
- 2.- En la figura 22 el proceso representado por los puntos A-B se lleva a cabo a presión y temperatura constantes ¿es de esperarse que el volumen aumente? ¿sí, no? ¿por qué?
- 3.- ¿Por qué la presión de vapor es constante en el proceso A-B de la figura 22?
- 4.- En la figura 22 se puede apreciar que a medida que las isothermas se acercan a la isoterma crítica la parte horizontal cada vez es menor. ¿Cómo explica este hecho? Nota: enfoque su respuesta desde el punto de vista molecular.
- 5.- ¿Cuál es la característica principal que presenta la isoterma de 48.1°C (de la figura 22) que nos corrobora que a cualquier condición de presión y volumen el CO_2 no se puede licuar a esa temperatura?
- 6.- Supongase que un gas se encuentra en el estado A, tal como se muestra en la figura, ¿Qué procesos serían factibles para licuar a dicho gas?

$$T_2 > T_c > T_1$$



- 7.- La presión que ejerce un gas es función de la intensidad y de la frecuencia con que sus moléculas chocan contra las paredes del recipiente que las contiene. La intensidad del choque depende del momentum que posea una molécula, y este a su vez de su energía cinética. ¿Al disminuir la energía cinética promedio de las moléculas, necesariamente disminuye la presión? ¿sería factible un proceso en el cual disminuyera la energía cinética promedio de las moléculas sin variar la presión?
- 8.- Indique qué fases presentaría una sustancia en los puntos A y B de la siguiente figura.



III CONTINUIDAD DE LAS FASES LIQUIDA Y GASEOSA.

Es posible convertir líquido en gas o gas en líquido (donde gas puede incluir vapor) sin atravesar la campana ni apreciar una visible separación entre ambas fases, es decir, la existencia de un menisco. A esta conversión se le conoce como una transición continua de fase, para la cual, consideremos un punto cualquiera localizado en la región sobreada de la figura 23 (punto 1). Si se elevan la temperatura y la presión, de tal forma que la substancia permanezca en dicha región, hasta que la presión sea mayor que la presión crítica (punto 2); a partir de aquí, si aumentamos el volumen y la temperatura a presión constante, pasamos a la región de gas cruzando la isoterma crítica (punto 3). En este punto se disminuye la presión y la temperatura manteniendo el volumen constante, hasta cruzar otra vez la temperatura crítica, en donde se obtiene vapor (punto 4). El proceso inverso (punto cuatro a punto uno) también es factible. Como Andrews dijo:

"Las fases gaseosa y líquida son sólo formas distantes de la misma condición de la materia, y pueden pasar de una forma a la otra, por una serie de cambios tan suaves que la transformación nunca presentará interrupción alguna o discontinuidad... el gas y el líquido son sólo estados distantes de una larga serie de cambios físicos continuos".

IV EXPLICACION MOLECULAR DEL FENOMENO CRITICO

La explicación molecular del fenómeno crítico es cualitativamente clara. Por encima de la temperatura crítica, la energía cinética promedio de las moléculas es tan grande en comparación con las fuerzas de cohesión, que las moléculas rara vez o nunca permanecen unidas unas a las otras, por lo que dichas fuerzas se ven contrarrestadas fuertemente. Lo anteriormente dicho concuerda con el hecho de que:

- 1) La tensión superficial desaparece en el punto crítico.
- 2) Con el aumento de temperatura el calor latente de evaporación (ver apéndice) de un líquido, el cual representa el trabajo efectuado en separar las moléculas bajo la influencia de fuerzas de cohesión, va disminuyendo progresivamente y probablemente, desaparece en la temperatura crítica.

PARTE CECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS.I ANTECEDENTES

Al proponer el modelo ideal del estado gaseoso se postuló que las moléculas de un gas eran muy pequeñas comparadas con el volumen ocupado por aquel, y además que las interacciones entre las moléculas eran despreciables.

El efecto del volumen ocupado por las moléculas al incrementar la presión fué reconocido por Bernoulli en 1738, en su deducción de la ley de Boyle a partir de la teoría cinética.

Clausius en 1857 señaló correctamente las dos causas de la desviación de la ley de Boyle, pero no las representó en una ecuación; esto fué hecho por Hirsh en 1863, aunque sin resultados satisfactorios.

En 1871, Recknagel trató del por qué de la atracción molecular considerando que cada colisión molecular origina una retardación del movimiento rectilíneo.

Estos primeros intentos para corregir la ecuación del modelo ideal dieron resultados de importancia. A partir de las mismas consideraciones, J. D. Van der Waals, en 1873, en lo que fué llamado por Clausius "un trabajo muy interesante", dedujo la ecuación que lleva su nombre. A continuación se describen a grandes rasgos las consideraciones que lo llevaron a establecer su ecuación.

II OBTENCION DE LA ECUACION DE VAN DER WALLS.

De acuerdo con la ecuación del modelo ideal del estado gaseoso, $PV = nRT$, despejando V obtenemos:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Analizando esta ecuación, observamos que al disminuir la temperatura manteniendo la presión constante, el volumen disminuye; si la temperatura tiende a 0°K , el volumen tiende a cero. Como consecuencia, la masa también tendería a cero. Es obvio que por más baja que sea la temperatura, no tiene por qué desaparecer la materia (debido al principio de conservación de la materia). De hecho, al enfriar un gas, este se licúa y posteriormente se solidifica, siendo el volumen del líquido aproximadamente igual al del sólido. Por otro lado, tanto los líquidos como los sólidos son prácticamente incompresibles; esto nos hace pensar que en general el volumen que ocupa una sustancia en alguna de estas dos fases puede considerarse como sensiblemente igual al volumen de todas las moléculas que lo integran. La ecuación $PV = nRT$ no incluye en la variable V el volumen que las moléculas en sí ocupan y por ello predice que un gas se podría colapsar hasta un volumen igual a cero, es decir, sería susceptible de compresión total.

Sea V_m el volumen que ocupan n moles de un gas dado en ciertas condiciones de temperatura y presión, y b el volumen propio de las moléculas de un mol de ese mismo gas; las moléculas de n moles del gas ocuparán un volumen igual a nb . Si restamos nb de V_m , obtenemos un volumen igual al espacio libre que existe entre las moléculas, el cual sí es susceptible de compresión total, tal como lo considera el modelo ideal del estado gaseoso.

$$V = V_m - nb$$

y puesto que $PV = nRT$, obtenemos:

$$P(V_m - nb) = nRT$$

despejando V_m ,

$$V_m = \frac{nRT}{P} + nb \quad (3.3)$$

o,

$$\bar{V}_m = \frac{RT}{P} + b \quad (3.4)$$

Esta última ecuación predice que cuando la presión tiende a infinito, el cociente RT/P tiende a cero y por lo tanto \bar{V}_m tiende a b , es decir:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \bar{V}_m = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{RT}{P} + \lim_{P \rightarrow \infty} b = 0 + b \quad (\text{ver apéndice})$$

Este resultado es de esperarse, ya que si se aplica a un gas una presión extremadamente alta este ocupará un volumen aproximadamente igual al que ocupan en sí sus moléculas. Podemos anticipar que b tiene un valor característico y diferente para cada gas.

Sería interesante ver qué tan bien la ecuación (3.3) predice las curvas de la figura 25 que representan gráficamente los valores de la tabla VII para el hidrógeno y para el dióxido de carbono. Sabemos que:

$$Z = \frac{P \bar{V}_m}{RT}$$

En donde P , \bar{V}_m y T son los valores medidos experimentalmente. Al multiplicar la ecuación (3.4) por P/RT , obtenemos:

$$\frac{P \bar{V}_m}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT}$$

o sea,

$$Z = \frac{b}{RT} P + 1 \quad (3.5)$$

Esta ecuación expresa Z como una función lineal de la presión, es decir, es la ecuación de una recta en la forma:

$$y = mx + b$$

TABLA VII

Factores de compresibilidad para el hidrógeno y el dióxido de carbono, calculados a partir de la ecuación (3.5).

$$z = \frac{b}{RT} P + 1$$

donde

$$T = 273.15 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$R = 0.082057 \frac{\text{l atm.}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}$$

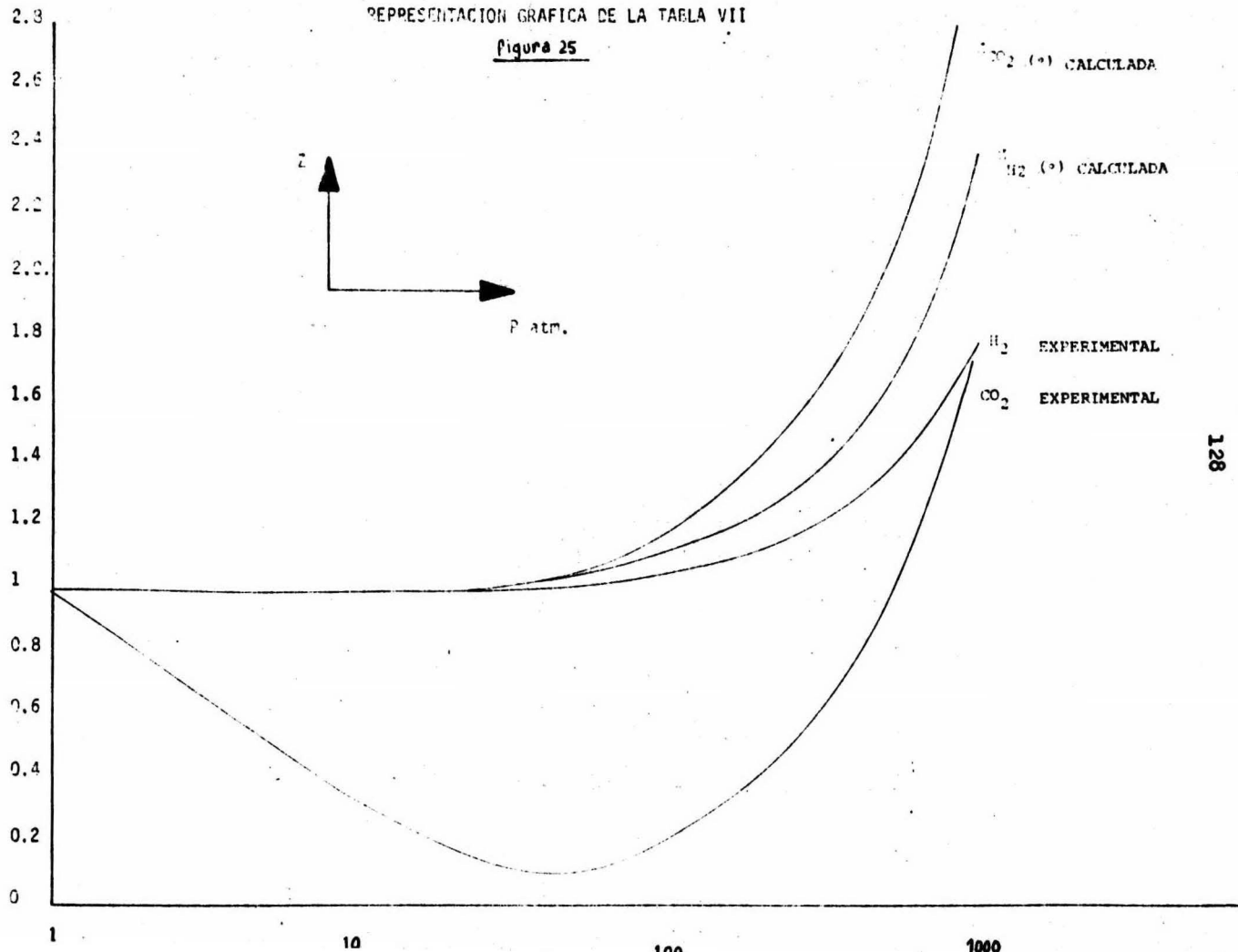
CO ₂	
P	Z
1	1.001906193
50	1.095309643
75	1.142964465
100	1.190619287
125	1.238274108
150	1.28592893
175	1.333583751
200	1.381238573
225	1.428893395
250	1.476548216
275	1.524203038
300	1.57185786
350	1.667167503
400	1.762477146
450	1.857786789
500	1.953096433
550	2.048406016
600	2.143715119
650	2.239025362
700	2.334335006
750	2.429644649
800	2.524954292
850	2.620263935
900	2.715573579
950	2.810883222
1000	2.906192865

	H ₂	CO ₂
b	0.0266	0.0427

H ₂	
P	Z
1	1.001187464
50	1.05937322
100	1.118746441
200	1.237492382
300	1.356239322
400	1.474985163
500	1.59732204
600	1.712478645
700	1.831225086
800	1.949971526
900	2.068717967
1000	2.187464408

REPRESENTACION GRAFICA DE LA TABLA VII

Figura 25



predice siempre valores de Z mayores de la unidad (ya que b , R y T son positivas). En la figura 25 se trazaron las gráficas para el hidrógeno y el dióxido de carbono según la ecuación (3.5), pero puesto que en esta figura la presión está representada en escala logarítmica las gráficas no son rectas.

Para el caso del hidrógeno, la ecuación (3.5) predice resultados cercanos a la realidad en el dominio de las bajas presiones, mientras que para el dióxido de carbono, que además tiene valores de Z menores que la unidad, las desviaciones son muy grandes a cualquier presión; así, la suposición de que las moléculas de un gas tienen un tamaño finito es suficiente para explicar los valores de Z mayores de la unidad. De la figura 25, podemos concluir que este efecto es uno de los dominantes en casos como el hidrógeno. En contraposición, podemos intuir la existencia de otro u otros efectos que nos pueden explicar valores de Z menores que la unidad, como para el dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno (figura 20) a presiones bajas.

Tratemos de analizar desde un punto de vista molecular lo que sucede en la fase gaseosa, en ella, las moléculas tienen una energía cinética promedio muy grande, y la manifiestan en forma de presión al chocar contra las paredes del recipiente. A medida que la energía cinética promedio de las moléculas va disminuyendo, manteniendo el volumen constante, las fuerzas de atracción entre ellas tienen cada vez mayor importancia, por lo que, la presión ejercida por el gas se ve en cierta manera reducida, debido a que la frecuencia de choque de las moléculas contra las paredes del recipiente es menor; la reducción de la presión debe ser proporcional a las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas.

Consideremos dos elementos de volumen de gas, v_1 y v_2 , como se muestra en la figura 26. Supongamos que cada elemento de volumen contiene una molécula y que la fuerza de atracción entre ambas es f .

Al añadir una molécula a v_2 manteniendo una sola molécula en v_1 , la fuerza de atracción entre ambos elementos deberá ser igual a $2f$; al aumentar una segunda molécula a v_2 , la fuerza se incrementará a $3f$, y así sucesivamente. Resulta pues, que la fuerza de atracción entre los dos elementos

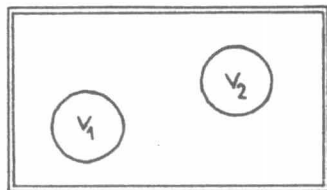


Figura
26

de volumen es proporcional a c_2 (es decir la concentración de moléculas en v_2).

Si en cualquier momento del razonamiento anterior, mantenemos constante el número de moléculas en v_2 y únicamente las añadimos a v_1 , entonces, la fuerza de atracción se duplicará, triplicará, etc., por lo que esta será proporcional a c_1 (la concentración de moléculas en v_1). Por consiguiente, la fuerza de atracción entre los dos elementos puede considerarse como:

$$\text{fuerza} \propto c_1 c_2$$

ya que la concentración de un gas es uniforme, $c_1 = c_2 = c$, por lo que:

$$f \propto c^2$$

pero como $c = n/V_m = 1/\bar{V}_m$, consecuentemente

$$f \propto \frac{1}{\bar{V}_m^2}$$

podemos pasar de la proporcionalidad a la igualdad por medio de una constante o sea:

$$f = \frac{K}{\bar{V}_m^2} \quad (3.6)$$

en donde K es una constante de proporcionalidad; puesto que la presión es directamente proporcional a la fuerza:

$$P \propto f$$

$$P \propto \frac{K}{\bar{V}_m^2}$$

de nuevo introduciendo una constante, tenemos:

$$P = K' \frac{K}{\bar{V}_m^2}$$

El producto de las constantes $K K'$, será una nueva constante (que incluye el cambio de unidades) la cual denominaremos como a , por lo tanto:

$$P = \frac{a}{\bar{V}_m^2}$$

de esta manera, hemos logrado relacionar el término a/\bar{V}_m^2 con la presión.

Por otra parte, despejando la presión de la ecuación (3.4), obtenemos:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_m - b} \quad (3.7)$$

debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas, la presión será menor en una cantidad igual a a/\bar{V}_m^2 , la cual deberá ser restada del miembro derecho de la ecuación (3.7):

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_m - b} - \frac{a}{\bar{V}_m^2} \quad (3.8)$$

Esta ecuación fue propuesta por Van der Waals, por lo que a este tipo de fuerzas que él consideró, se denomina como fuerzas de Van der Waals.

A continuación se muestran en la tabla VIII los valores de las constantes a y b de Van der Waals para algunas sustancias.

TABLA VIII

GAS	Fórmula	Masa Molecular	a (1 ² atm g/mol) ⁻²	b (1 g/mol ⁻¹)
Acetileno	C ₂ H ₂	26.03824	4.4	0.051
Acido Bromhídrico	HBr	80.91697	4.45	0.0443
Acido Clorhídrico	HCl	36.46097	3.8	0.041
Agua	H ₂ O	18.01534	5.46	0.0305
Amoniaco	NH ₃	17.03061	4.17	0.0371
Argón	Ar	39.948	1.35	0.0322
Cloro	Cl ₂	70.906	6.49	0.0562
Cloroformo	CHCl ₃	119.37812	15.17	0.1022
Cloruro de Metilo	CH ₃ Cl	50.48806	7.470	0.0648
Dióxido de Azufre	SO ₂	64.0628	6.71	0.0564
Dióxido de Carbono	CO ₂	44.00995	3.59	0.0427
Disulfuro de Carbono	CS ₂	76.13915	11.62	0.0769
Etano	C ₂ H ₆	30.07012	5.49	0.0638
Etileno	C ₂ H ₄	28.05418	4.47	0.0571
Helio	He	4.0026	0.0341	0.0237
Hidrógeno	H ₂	2.01594	0.244	0.0266
Mercurio	Hg	200.59	8.09	0.017
Metano	CH ₄	16.04303	2.25	0.0428
Monóxido de Carbono	CO	28.01055	1.49	0.0399
Neón	Ne	20.183	0.211	0.0171
Nitrógeno	N ₂	28.0134	1.39	0.0391
Oxígeno	O ₂	31.9988	1.36	0.0318
Oxido de Nitrógeno	NO	30.0061	1.34	0.0279
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.82315	20.39	0.1383

La ecuación (3.8) puede escribirse de varias formas, entre las cuales tenemos:

$$\text{para un g mol} \quad \left(P + \frac{a}{\bar{V}_m^2} \right) \left(\bar{V}_m - b \right) = RT \quad (3.9)$$

$$\text{para n g mol} \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V_m^2} \right) \left(V_m - nb \right) = nRT \quad (3.10)$$

donde $V_m = n \bar{V}_m$, siendo V_m el volumen medido experimentalmente.

III ESTUDIO DE LA ECUACION DE VAN DER WALLS

Como se puede observar en la ecuación (3.5), esta únicamente nos explica aquellas curvas (figura 25) cuyo valor de Z es mayor que la unidad, es decir pendientes positivas a bajas presiones. A continuación se obtendrá una relación matemática basada en la ecuación de Van der Waals, que nos explique además los valores de Z menores que la unidad, o sea pendientes negativas en el mismo intervalo de presiones.

Sabemos que la derivada de una función en un punto con respecto a la variable independiente, nos expresa la pendiente de dicha función en ese punto. Por lo tanto, si obtenemos dZ/dP a T constante, o sea $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$ (ver apéndice), tendremos

una expresión de la pendiente de las curvas de Z en función de la presión en un punto dado. Si hallamos el límite de dicha expresión, cuando la presión tiende a cero, habremos obtenido las pendientes de nuestras curvas.

Partiendo de la ecuación (3.8):

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_m - b} - \frac{a}{\bar{V}_m^2}$$

y puesto que $Z = P \bar{V}_m / RT$, multiplicando la ecuación (3.8) por \bar{V}_m y dividiendo por RT , obtenemos:

$$Z = \frac{P \bar{V}_m}{RT} = \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_m - b} - \frac{a}{RT \bar{V}_m} \quad (3.11)$$

la ecuación (3.11) nos expresa Z en función de \bar{V}_m , pero para hallar dZ/dP , necesitamos Z en función de P , lo cual implica despejar \bar{V}_m de la ecuación (3.8) y substituir su valor en la ecuación (3.11).

Si tratamos de expresar \bar{V}_m en función de P (despejar \bar{V}_m), nos daremos cuenta que hay que resolver una ecuación cúbica en \bar{V}_m , cuyas raíces son demasiado complejas para ser prácticas. Para lograr nuestro propósito hacemos:

$$\frac{dZ}{dP} = \frac{dZ}{d\bar{V}_m} \cdot \frac{d\bar{V}_m}{dP} \quad \text{por la regla de la cadena} \\ \text{(ver apéndice)}$$

$dZ/d\bar{V}_m$ se puede evaluar a partir de la ecuación (3.11) y $d\bar{V}_m/dP$ de la ecuación (3.8); de la ecuación (3.11):

$$Z = \bar{V}_m (\bar{v}_m - b)^{-1} - \frac{a}{RT} \bar{V}_m^{-1}$$

derivamos con respecto a \bar{V}_m ,

$$\frac{dZ}{d\bar{V}_m} = (\bar{v}_m - b)^{-1} - (\bar{v}_m - b)^{-2} \bar{V}_m + \frac{a}{RT} \bar{V}_m^{-2} \\ \frac{dZ}{d\bar{V}_m} = \frac{1}{\bar{V}_m - b} \left(1 - \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_m - b} \right) + \frac{a}{RT \bar{V}_m^2} \quad (3.12)$$

de la ecuación (3.8).

$$P = RT(\bar{V}_m - b)^{-1} - a\bar{V}_m^{-2}$$

$$P - RT(\bar{V}_m - b)^{-1} + a\bar{V}_m^{-2} = 0$$

vemos que se trata de una función implícita

$$\frac{dP}{dP} + RT(\bar{v}_m - b)^{-2} \frac{d\bar{v}_m}{dP} - 2a\bar{v}_m^{-3} \frac{d\bar{v}_m}{dP} = 0$$

$$\frac{d\bar{v}_m}{dP} \left(\frac{RT}{(\bar{v}_m - b)^2} - \frac{2a}{\bar{v}_m^3} \right) = -1$$

$$\frac{d\bar{v}_m}{dP} = \frac{1}{\frac{2a}{\bar{v}_m^3} - \frac{RT}{(\bar{v}_m - b)^2}} \quad (3.13)$$

multiplicando las ecuaciones (3.12) y (3.13)

$$\frac{dZ}{dP} = \frac{dZ}{d\bar{v}_m} \cdot \frac{d\bar{v}_m}{dP} = \frac{\frac{1}{\bar{v}_m - b} \left(1 - \frac{\bar{v}_m}{\bar{v}_m - b} \right) + \frac{a}{RT\bar{v}_m^2}}{\frac{2a}{\bar{v}_m^3} - \frac{RT}{(\bar{v}_m - b)^2}}$$

$$\frac{-\frac{b}{(\bar{v}_m - b)^2} + \frac{a}{RT\bar{v}_m^2}}{\frac{2a}{\bar{v}_m^3} - \frac{RT}{(\bar{v}_m - b)^2}} = \frac{-bRT\bar{v}_m^2 + a(\bar{v}_m - b)^2}{(\bar{v}_m - b)^2 RT\bar{v}_m^2}$$

$$\frac{2a}{\bar{v}_m^3} - \frac{RT}{(\bar{v}_m - b)^2} = \frac{2a(\bar{v}_m - b)^2 - RT\bar{v}_m^3}{\bar{v}_m^3 (\bar{v}_m - b)^2}$$

$$\frac{dZ}{dP} = \frac{a\bar{v}_m^3 - 2ab\bar{v}_m^2 - ab^2\bar{v}_m - bRT\bar{v}_m^3}{2aRT\bar{v}_m^2 - 4abRT\bar{v}_m + 2ab^2RT - R^2T^2\bar{v}_m^3}$$

Esta última expresión nos da la pendiente en cualquier punto. Cuando la presión tiende a cero, el volumen tiende a infinito, por consiguiente tenemos que hallar el límite de dZ/dP cuando el volumen tiende a infinito, es decir:

$$\begin{aligned} \lim_{P \rightarrow 0} \frac{dZ}{dP} &= \lim_{\bar{V}_m \rightarrow \infty} \frac{dZ}{dP} = \lim_{\bar{V}_m \rightarrow \infty} \frac{a\bar{V}_m - 2ab\bar{V}_m^2 - ab^2\bar{V}_m - bRT\bar{V}_m^3}{2aRT\bar{V}_m^2 - 4abRT\bar{V}_m + 2ab^2RT - R^2T^2\bar{V}_m^3} \\ &= \lim_{\bar{V}_m \rightarrow \infty} \frac{\bar{V}_m^3 \left(a - \frac{2ab}{\bar{V}_m} + \frac{ab^2}{\bar{V}_m^2} - bRT \right)}{\bar{V}_m^3 \left(\frac{2aRT}{\bar{V}_m} - \frac{4abRT}{\bar{V}_m^2} + \frac{2ab^2RT}{\bar{V}_m^3} - R^2T^2 \right)} \\ &= \frac{a - bRT}{-R^2T^2} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad \text{por lo tanto} \\ &\quad \frac{dZ}{dP} \text{ a } T \text{ constante} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \text{ o sea} \\ &\quad \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \quad (3.14) \end{aligned}$$

Según esta ecuación, el signo de la pendiente inicial depende de los valores relativos de b y de a/RT , es decir, se pueden presentar dos casos:

- 1) Si b es mayor que a/RT , por ser pequeñas las fuerzas de atracción entre las moléculas, la pendiente inicial será positiva lo cual indica que el efecto dominante es el volumen de las moléculas como es el caso del hidrógeno a cero grados centígrados (figura 20).

- 2) Si b es menor que a/RT , por ser considerables las atracciones entre las moléculas la pendiente inicial será negativa, lo cual indica que el efecto dominante son las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas como es el caso del dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno a cero grados centígrados (figura 20).

En la figura 21 se muestra una gráfica del factor de compresibilidad en función de la presión para el nitrógeno a diferentes temperaturas (cada una de ellas genera una isoterma); veamos si la ecuación (3.14) puede explicar satisfactoriamente los valores trazados en la gráfica:

En efecto, vemos que para temperaturas bajas el término a/RT es grande prediciendo así una pendiente negativa, mientras que a temperaturas altas el término a/RT es pequeño y se obtiene de la ecuación (3.14) una pendiente positiva lo cual concuerda con la gráfica anterior.

Ejemplo 2. -

Se tienen 10 Kg. de nitrógeno confinados en un recipiente ocupando un volumen de 33.158 l a una temperatura de -75°C . Calcular la presión correspondiente por la ecuación de Van der Waals, la predicha por el modelo ideal y comparar ambos valores con el experimental. Comente los resultados obtenidos.

Datos:

$$m = 10 \text{ Kg} = 10000 \text{ g}$$

$$V = 33.158 \text{ l}$$

$$T = -75 + 273.15 = 198.15^{\circ}\text{K}$$

Incógnitas

$$P$$

$$n_{\text{N}_2}$$

Resolución:

de tabla VII

	a	b
N_2	$(\text{l}^2 \text{ atm g mol}^{-2})$	(l g mol^{-1})
	1.39	0.0391

$$M_0 = 28.0134 \frac{\text{g}}{\text{g mol}}$$

$$n = \frac{10000 \text{ g}}{28.0134 \text{ g/g mol}} = 355.44 \text{ g mol}$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{33.158 \text{ L}}{355.44 \text{ g mol}} = 0.093288 \frac{\text{L}}{\text{g mol}}$$

Por Van del Waals:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$P = \frac{0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{g mol} \cdot \text{K}} (198.15^\circ\text{K})}{0.093288 \frac{\text{L}}{\text{g mol}} (0.0391 \frac{\text{L}}{\text{g mol}})} - \frac{1.39 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{g mol}^2}}{(0.093288 \frac{\text{L}}{\text{g mol}})^2}$$

$$\underline{P = 140.31 \text{ atm}}$$

Por el modelo ideal:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{g mol} \cdot \text{K}} (198.15^\circ\text{K})}{0.093288 \frac{\text{L}}{\text{g mol}}}$$

$$\underline{P = 174.279 \text{ atm}}$$

Experimental:

de la tabla III

$$\underline{P = 146.64 \text{ atm}}$$

Comentarios:

- 1) Para las condiciones del problema la ecuación de Van der Waals predice resultados más cercanos a los datos experimentales.
- 2) Si se desprecia b $P_{\text{Van der Waals}} < P_{\text{experimental}}$
 Si se desprecia a $P_{\text{Van der Waals}} > P_{\text{experimental}}$

Por lo que a y b a estas condiciones tienen influencia en el comportamiento del gas.

Ejemplo 3. -

Usando la ecuación de Van der Waals, calcular la presión ejercida por 150 g de nitrógeno contenidos en un tanque con un volumen de 23.979 l y a una temperatura de 75°C. Compararlo con el valor obtenido utilizando la ecuación del modelo ideal del estado gaseoso y con los datos experimentales de la tabla VI. ¿Qué conclusiones se esperarían a partir de los resultados obtenidos?

Datos:

$$V = 23.979 \text{ l}$$

$$T = 75 + 273.15 = 348.15^\circ \text{K}$$

$$m = 150 \text{ g}$$

Incógnitas:

$$P$$

$$n_{\text{N}_2}$$

Resolución:

de la tabla
VII

	a	b	M_0
	$(\text{l}^2 \text{ atm gmol}^{-2})$	(l gmol^{-1})	g/gmol
	1.39	0.0391	28.0134

$$n = \frac{150 \text{ g}}{28.0134 \text{ gmol}} = 5.355 \text{ gmol}$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{23.979 \text{ L}}{5.355 \text{ g/mol}} = 4.4778 \frac{\text{L}}{\text{g/mol}}$$

Por Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$P = \frac{0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{g mol} \cdot \text{K}} (348.15 \text{ K})}{4.478 \frac{\text{L}}{\text{g mol}} - 0.0391 \frac{\text{L}}{\text{g mol}}} - \frac{1.39 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{g mol}^2}}{\left(4.478 \frac{\text{L}}{\text{g mol}}\right)^2}$$

$$\underline{P = 6.3663 \text{ atm}}$$

Por el modelo ideal:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}}$$

$$P = \frac{0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{g mol} \cdot \text{K}} (348.15 \text{ K})}{4.478 \frac{\text{L}}{\text{g mol}}}, \quad \underline{P = 6.3794 \text{ atm}}$$

Experimental:

$$\text{de la tabla III} \quad \underline{P = 6.3811 \text{ atm}}$$

Conclusiones:

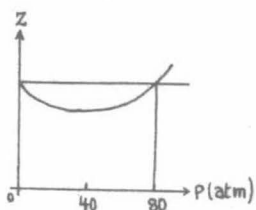
- 1) El modelo ideal se ajusta más al dato experimental a estas condiciones, ya que $T > T_c$ y la presión es baja.
- 2) Las fuerzas de atracción predichas por Van der Waals (término a) son mayores que las reales a esas condiciones y por lo tanto la presión a partir de la ecuación de Van der Waals es menor que la experimental.

PREGUNTAS :

1. - Bajo qué condiciones de presión y temperatura las constantes a y b de Van der Waals se contrarrestan.
2. - ¿Cuál es la utilidad de expresar la ecuación 3.14 en la forma:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$$

3. - La ecuación de estado de Van der Waals puede ser expresada en la forma de la ecuación 3.11. Aplicada al hidrógeno a 80°K se obtiene una curva tal como se muestra en la figura,



$$Z = \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_m - b} - \frac{a}{RT\bar{V}_m} \quad (3.11)$$

¿Cuál de las siguientes aseveraciones es correcta? ¿por qué?

- a) a 40 atm los dos términos $\bar{V}_m / \bar{V}_m - b$ y $a/RT\bar{V}_m$ son iguales.
- b) a cero atm la temperatura es cero grados kelvin.
- c) a 80 atm los dos términos $\bar{V}_m / \bar{V}_m - b$ y $a/RT\bar{V}_m$ son iguales.
- d) a 80 atm el gas se ha condensado.
- e) a presión mayor de 80 atm, el término $\bar{V}_m / \bar{V}_m - b$ es mayor que $a/RT\bar{V}_m$.

4. - En base de la ecuación 3.11 y la figura de la pregunta anterior explique por qué a $P = 0 \text{ atm}$, $Z = 1$.
5. - Basándose en la figura 25 (curvas experimentales) para una presión de 50 atm y una temperatura de 0°C ¿Cuál de los dos gases es más fácilmente licuable? Explique su respuesta con la ayuda de la ecuación 3.14, en términos de las fuerzas de atracción entre las moléculas.

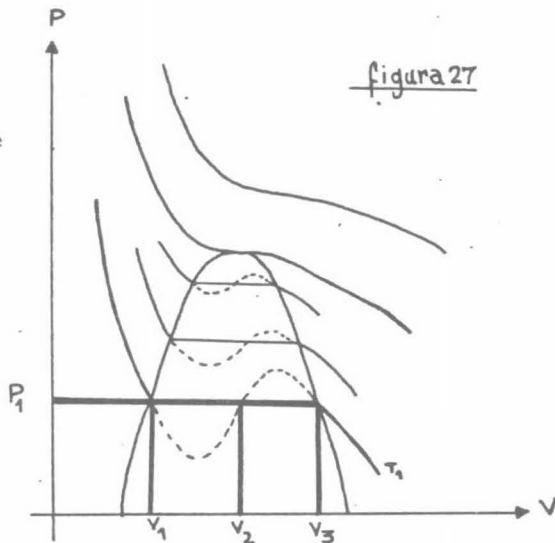
IV ISOTERMAS QUE DESCRIBE LA ECUACION DE
VAN DER WAALS.

La ecuación de Van der Waals puede dar una buena aproximación al comportamiento de los gases bajo ciertas condiciones. En la figura 27 se hace una comparación

entre las isothermas obtenidas para el dióxido de carbono experimentalmente, y con el modelo de Van der Waals (curvas punteadas); se puede observar que la ecuación de Van der Waals nos predice adecuadamente fases homogéneas, es decir, la fase líquida y la gaseosa, pero no la región heterogénea (líquido-vapor); en vez de la línea recta experimental, predice una curva en forma de S (con un máximo y un mínimo) (ver apéndice).

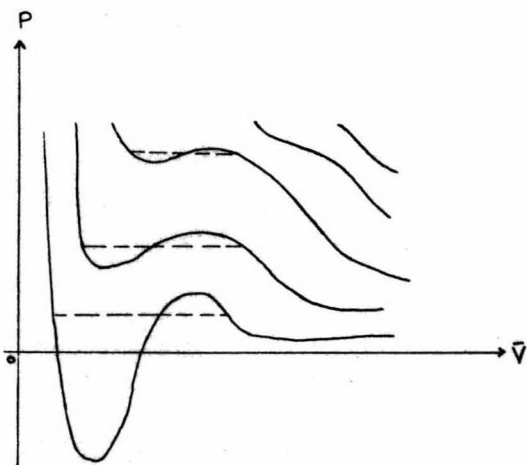
A medida que la temperatura se aproxima a la temperatura

crítica, la parte horizontal de las isothermas se reduce hasta llegar a un punto (punto crítico); de manera similar, los máximos y los mínimos descritos por el modelo de Van der Waals se acercan hasta llegar al punto anterior.



PRECUNTAS :

1. - La figura muestra varias isotermas calculadas a partir de la ecuación de Van der Waals para un gas dado (la línea punteada indica la presión de vapor correspondiente a cada isoterma), localice en la gráfica las condiciones de presión y temperatura tal que:



- el término b sea despreciable comparado al volumen.
- el término a/\bar{V}^2 sea despreciable comparado a la presión.
- que la presión sea despreciable comparada al término a/\bar{V}^2 .
- que el volumen sea despreciable comparado al término b .

V LA ECUACION DE VAN DER WAALS Y EL ESTADO CRITICO

A partir de la ecuación de Van der Waals, obtenemos:

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

$$P\bar{V}_m - Pb + \frac{a}{\bar{V}_m} - \frac{ab}{\bar{V}_m^2} = RT$$

multiplicando por \bar{V}_m^2 :

$$P\bar{V}_m^3 - Pb\bar{V}_m^2 + a\bar{V}_m - ab = RT\bar{V}_m^2$$

$$P\bar{V}_m^3 - Pb\bar{V}_m^2 - RT\bar{V}_m^2 + a\bar{V}_m - ab = 0$$

dividiendo por P y factorizando:

$$\bar{V}_m^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) \bar{V}_m^2 + \frac{a\bar{V}_m}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (3.15)$$

Esta ecuación tiene tres raíces reales por debajo de la temperatura crítica o una real y dos complejas por encima de esta; en efecto, en la figura 27, la isoterma de T_1 presenta tres soluciones reales para \bar{V}_m , que son las intersecciones con la línea horizontal correspondiente a P_1 . Las tres raíces están en los límites y dentro de la región de dos fases. En el punto crítico las tres raíces son iguales a V_c y la pendiente de la isoterma crítica es cero; además dicho punto es un punto de inflexión. La condición matemática para pendiente igual a cero es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}_m} \right)_T = 0 \quad (\text{ver apéndice})$$

y para un punto de inflexión:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}_m^2}\right)_T = 0 \quad (\text{ver apéndice})$$

En el punto crítico tendremos,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}_m}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}_m^2}\right)_T = 0$$

Partiendo de la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_m - b} - \frac{a}{\bar{V}_m^2}$$

por lo que,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}_m}\right)_T = -\frac{RT}{(\bar{V}_m - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_m^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\bar{V}_m - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_m^4}$$

Cuando $T = T_c$ y $\bar{V}_m = \bar{V}_c$ cada una de las expresiones anteriores son iguales a cero. Resolviendo estas dos ecuaciones simultáneamente para \bar{V}_c y T_c , de la siguiente manera:

$$-\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0 \quad (3.17)$$

despejando T_c ,

de (3.16)

$$\frac{2a}{\bar{V}_c^3} = \frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2}$$

$$T_c = \frac{2a(\bar{V}_c - b)^2}{\bar{V}_c^3 R} \quad (3.18)$$

de (3.17)

$$\frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} = \frac{6a}{\bar{V}_c^4}$$

$$T_c = \frac{6a(\bar{V}_c - b)^3}{2R\bar{V}_c^4} \quad (3.19)$$

Igualando (3.18) y (3.19)

$$\frac{2a(\bar{V}_c - b)^2}{\bar{V}_c^3 R} = \frac{6a(\bar{V}_c - b)^3}{2R\bar{V}_c^4}$$

$$\frac{3(\bar{V}_c - b)}{2\bar{V}_c} = 1$$

$$3\bar{V}_c - 3b = 2\bar{V}_c$$

$$\bar{V}_c = 3b \quad (3.20)$$

substituyendo el valor de \bar{V}_c de (3.20) en (3.18),

$$T_c = \frac{2a(3b - b)^2}{(3b)^3 R}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (3.21)$$

En el punto crítico la expresión para la ecuación de Van der Waals es:

$$P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} - \frac{a}{\bar{V}_c^2} \quad (3.22)$$

Substituyendo (3.20) y (3.21) en (3.22) y haciendo operaciones obtenemos:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (3.23)$$

Las ecuaciones (3.20), (3.21), (3.23) son comunmente utilizadas para determinar los valores de a y b para un gas en particular a partir de los valores medidos de las constantes críticas.

No obstante, se tienen tres ecuaciones para las dos incógnitas a y b por lo que estas están sobredeterminadas; es decir de la ecuación (3.20):

$$b = \frac{\bar{V}_c}{3}$$

Mientras que resolviendo simultáneamente (3.21) y (3.23) se obtiene:

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.24)$$

Substituyendo (3.24) en (3.23) tenemos:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (3.25)$$

Al substituir valores experimentales de P_c , \bar{V}_c y T_c en las ecuaciones para b , no se obtiene un mismo valor para este. Esto se debe a que el modelo de Van der Waals no describe con exactitud el punto crítico. Debido a que el volumen crítico es el más difícil de medir experimentalmente con exactitud, en general se utilizan los valores de la presión y temperatura críticas para el cálculo de las constantes a y b .

Otra forma de comprobar que la ecuación de Van der Waals no se cumple con exactitud en el punto crítico, consiste en obtener el factor de compresibilidad experimental en este punto y compararlo con el que predice Van der Waals.

En la tabla IX se encuentran los valores experimentales obtenidos para $Z_c = P_c \bar{V}_c / RT_c$.

Para calcular Z_c de Van der Waals, tendremos que substituir (3.20), (3.21) y (3.23), en la ecuación antes mencionada, o sea:

$$Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} \quad (3.26)$$

por lo tanto,

$$Z_c = \frac{\left(\frac{a}{27b^2}\right) 3b}{R \left(\frac{8a}{27Rb}\right)} \quad (3.27)$$

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$

Como se puede observar Van der Waals predice siempre un valor de $Z_c = 0.375$ para cualquier substancia en el punto crítico.

TABLA IX

Substancia	P_c (atm)	T_c (°K)	\bar{V}_c (l/gmol)	Z_c
Helio	2.26	5.26	0.05772	0.30224
Hidrógeno	12.8	33.26	0.06452	0.30259
Oxígeno	49.7	154.36	0.07442	0.29201
Dióxido de Carbono	73.0	304.26	0.09565	0.27969
Agua	218.4	647.31	0.05573	0.22915

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- Comprobar con datos experimentales en el punto crítico (tabla I, apéndice) si para la ecuación de estado de Van der Waals, la primera y segunda derivadas son iguales a cero. Interprete los resultados.
- 2.- Un gas puede ser descrito por la ecuación de Van der Waals con $P_c = 50 \text{ atm}$, $T_c = 200^\circ\text{C}$ y presentará un factor de compresibilidad mayor que la unidad si:
 - a) $P = 50 \text{ atm}$, $t = 250^\circ\text{C}$
 - b) $P = 1 \text{ atm}$, $t = 100^\circ\text{C}$
 - c) $P = 500 \text{ atm}$, $t = 500^\circ\text{C}$
 - d) ninguna de estas

el modelo ideal describiría el comportamiento del gas a:

- a) bajas temperaturas
- b) bajas densidades
- c) bajo factor de compresibilidad
- d) ninguna de estas.

Calcular la constante b de Van der Waals para este gas.

1. - Calcular la presión ejercida por 20 g de nitrógeno en un recipiente cerrado de un litro a 25°C, usando:

- a) el modelo ideal del estado gaseoso.
- b) la ecuación de Van der Waals.

Repetir los cálculos para un volumen de 100 ml.

* 2. - La temperatura crítica del monóxido de carbono es -141°C, la presión crítica es 35.9 atm. Calcular las constantes a (dina $\text{cm}^4 - \text{gmol}^{-2}$) y b ($\text{cm}^3 \text{gmol}^{-1}$). Si un gramo mol de monóxido de carbono a 27.5°C ocupa 137.69 ml. ¿Cuál será la presión en dina/ cm^2 suponiendo que la ecuación de Van der Waals describe el comportamiento del gas a dichas condiciones?

* 3. - Utilizando la ecuación de Van der Waals, encontrar la temperatura a la cual 3 gmol de dióxido de azufre ocuparán un volumen de 3 litros a 15 atm de presión.

4. - Un gas a cero grados centígrados y 1 atm de presión tiene un factor de compresibilidad de 1.00054. Calcular el valor de la constante b para este gas.

* 5. - La presión de vapor del agua líquida a 25°C es 23.8 mm Hg y a 100°C es de 760 mm Hg. Utilizando la ecuación de Van der Waals demuestre que el vapor de agua saturado puede ser descrito con mayor aproximación por el modelo ideal a 25°C que a 100°C.

6. - ¿A qué temperatura el ácido bromhídrico gaseoso a 20 atm de presión tiene una densidad de 0.035 g/ml. Considere la aplicabilidad de la ecuación de Van der Waals.

7. - a) Calcular las constantes de Van der Waals para el etano de la tabla I del apéndice.

- b) Con las constantes así calculadas encontrar la presión ejercida por 10 g de etano confinados en un recipiente de un litro a la temperatura de 13°C

* 8. - A 100°C se encontró experimentalmente que un gramo mol de dióxido de carbono ocupa 0.536 litros a 50 atm. Calcular la presión del dióxido de carbono utilizando:

- a) el modelo ideal
b) la ecuación de Van der Waals.

Calcular el porcentaje de desviación de cada resultado con respecto al valor experimental.

9. - Calcúlese de acuerdo a la ecuación de Van der Waals, la presión que debe aplicarse al nitrógeno para reducir el volumen total a un volumen igual a cuatro veces su covolumen:

- a) a $t = 25^\circ\text{C}$ b) a $t = 1000^\circ\text{C}$

10. - Dibujar las isothermas para el dióxido de carbono a 320°K, utilizando los datos de la tabla, sobre la base de datos experimentales, ecuación de Van der Waals y modelo ideal. Calcular los valores de las magnitudes que sean necesarios para trazar las curvas completas:

P (atm)	\bar{V} (litros/gmol)		
	Experimental	Van der Waals	Ideal
1	26.200	25.20	26.30
10	2.520	2.53	2.63
40	0.540	0.55	0.66
100	0.098	0.10	0.26

VI COMENTARIOS

Las constantes a y b de Van der Waals son función de la presión y de la temperatura (además de la naturaleza y la cantidad de gas considerado).

Se han desarrollado ecuaciones empíricas para determinar el valor de estas constantes¹, siendo estas ecuaciones particulares para cada gas.

PARTE DTEOREMA DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

En 1863, Van der Waals definió por primera vez el término condición reducida y presentó el TEOREMA DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES, según el cual:

TODOS LOS GASES PUROS POSEEN EL MISMO FACTOR DE COMPRESIBILIDAD SI SE ENCUENTRAN BAJO IDENTICAS CONDICIONES REDUCIDAS DE PRESION Y TEMPERATURA.

De la ecuación (3.20) tenemos que:

$$\frac{\bar{V}_c}{3} = b$$

De la ecuación (3.23):

$$a = 27 P_c b^2$$

Substituyendo el valor de b en la ecuación anterior:

$$a = \frac{27}{9} P_c \bar{V}_c^2 = 3 P_c \bar{V}_c^2 \quad (3.28)$$

Igualando (3.26) y (3.27) y despejando R , tenemos:

$$R = \frac{8 P_c \bar{V}_c}{3 T_c} \quad (3.29)$$

1: Advanced Treatise of Physical Chemistry, J. R. Partington, 684-686, Longmas.

Substituyendo (3.20), (3.28) y (3.29) en la ecuación de Van der Waals (3.8):

$$P = \frac{8 P_c \bar{V}_c T}{3 T_c (\bar{V}_m - \frac{\bar{V}_c}{3})} - \frac{3 P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}_m^2}$$

haciendo operaciones:

$$\frac{P}{P_c} = \frac{8 \frac{T}{T_c}}{3 \frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_c} - 1} - \frac{3}{\frac{\bar{V}_m^2}{\bar{V}_c^2}}$$

Se define la presión reducida como el cociente entre la presión a la cual se encuentra una sustancia y su presión crítica; o sea:

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

y de igual manera tendremos:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{y} \quad \bar{V}_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$$

De tal manera que:

$$P_r = \frac{8 T_r}{3 \bar{V}_r - 1} - \frac{3}{\bar{V}_r^2} \quad (3.30)$$

Este concepto fué extendido a líquidos por Young en 1899.

En base a este teorema se han desarrollado gráficas generalizadas para los factores de compresibilidad de gases y otras propiedades derivadas tales como fugacidad, así como diagramas para las desviaciones de la entalpía, entropía, y capacidad calorífica con respecto al modelo ideal. Watson extendió estas gráficas generalizadas al estado líquido.

El comportamiento general del factor de compresibilidad como función de la presión reducida se muestra en la figura 28 en la que se encuentran curvas para nitrógeno, dióxido de carbono y agua a diferentes temperaturas reducidas. En la literatura

se encuentran tablas y gráficas del factor de compresibilidad (ver el apéndice) como una función de temperatura y presión reducidas. Estas gráficas representan EL COMPORTAMIENTO PROMEDIO DE VARIAS SUBSTANCIAS; Hougén y Watson estimaron que hay un error máximo del 15% en el factor de compresibilidad; el error promedio es considerablemente menor, siendo 0% a bajas presiones, 2.5% en la región crítica y 2% a altas presiones.

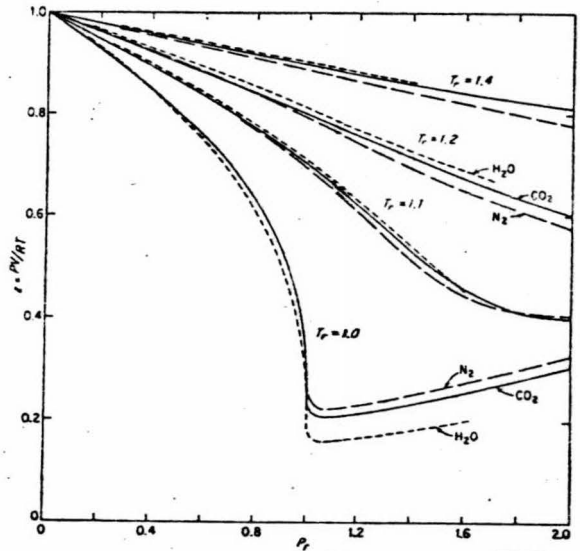


figura 28

La utilidad de estas gráficas estriba en el hecho de que podemos encontrar el valor del factor de compresibilidad del gas que se trate, con una aproximación razonable, sin tener que recurrir a gráficas particulares como las que se han presentado en la página 102. Mediante los siguientes ejemplos se ilustrará la aplicación de este principio para lo cual nos basaremos en la tabla II del apéndice.

PRIMER CASO: volumen desconocido, por lo que $V = \frac{ZnRT}{P}$

Paso 1: obtener el valor de Z, para lo cual.

- 1.1) leer en tablas los valores de presión y temperatura críticas para el gas en cuestión.
- 1.2) calcular la presión y la temperatura reducidas, o sea,

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

- 1.3) de la tabla II del apéndice, para los valores de presión y temperatura reducidas obtenidos en el paso anterior, localizar el valor de Z.

Paso 2: encontrar el valor del volumen mediante la expresión

$$V = \frac{ZnRT}{P}$$

Ejemplo 4. -

Se tienen 50 Kg. de nitrógeno a 137.41°K y a una presión de 67 atm; calcular el volumen que ocupa dicha masa gaseosa aplicando la ecuación $PV=ZnRT$.

Datos:

$$\begin{aligned}
 P &= 67 \text{ atm} \\
 m &= 50 \text{ Kg} \\
 T &= 137.41^\circ\text{K} \\
 M_0 &= 28.0134 \text{ g/gmol}
 \end{aligned}$$

Incógnitas:

$$\begin{aligned}
 V \\
 Z \\
 n
 \end{aligned}$$

Resolución:

$$m = 50 \text{ Kg} \left(\frac{1000 \text{ g}}{\text{Kg}} \right) = 50000 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M_0} = \frac{50000 \text{ g}}{28.0134 \text{ g/gmol}} = 1784.8601 \text{ gmol}$$

Paso 1: Obtención de Z

$$1.1) P_c = 33.5 \text{ atm} \text{ y } T_c = -147.1 + 273.15 = 126.06^\circ\text{K}$$

$$1.2) P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{67 \text{ atm}}{33.5 \text{ atm}} = 2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{137.41^\circ\text{K}}{126.06^\circ\text{K}} = 1.09$$

1.3) para $P_r = 2$ y $T_r = 1.09$, de la tabla II del apéndice obtenemos,

$$Z = 0.386$$

Paso 2:

$$V = \frac{Z n R T}{P}$$

$$V = \frac{(0.386) (1784.8601 \text{ gmol}) (0.082057 \text{ Latm/gmol} \cdot \text{K}) (137.41^\circ\text{K})}{67 \text{ atm}}$$

$$V = 115.94 \text{ L}$$

SEGUNDO CASO: presión desconocida.

Paso 1: obtener el valor de Z, para lo cual,

1.1) leer en tablas el valor de la temperatura y la presión críticas para el gas en cuestión.

1.2) calcular la temperatura reducida, es decir,

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

1.3) ya que:

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

y como $P_r = \frac{P}{P_c}$. . . $P = P_r P_c$

por consiguiente: $Z = P_r \frac{P_c V}{nRT}$

1.4) suponer un valor de presión reducida y substituyendo en la ecuación anterior; se obtiene un valor de Z.

1.5) con el valor estimado de P_r y el valor de T_r calculado en 1.2, localizar el valor de Z correspondiente en la tabla II del apéndice.

1.6) si el factor de compresibilidad de la tabla es diferente al factor de compresibilidad calculado en 1.3, regresar a 1.4, hasta que sean iguales (± 0.05 de diferencia).

Paso 2: con el valor de P_r correcto, obtener la presión buscada mediante la ecuación:

$$P = P_r P_c$$

Ejemplo 5. -

Se tienen 5 Kg. de dióxido de carbono en un recipiente cuya capacidad es de 6.87 l a una temperatura de 359.03°K. Encontrar la presión ejercida por el gas en el recipiente.

Datos:

$$T = 359.3^\circ\text{K}$$

$$V = 6.87 \text{ L}$$

$$m = 5 \text{ Kg} = 5000 \text{ g}$$

$$M_o = 44.00995 \text{ g/gmol}$$

Incógnitas:

P

Z

n

Resolución:

$$n = \frac{m}{M_o} = \frac{5000 \text{ g}}{44.00995 \text{ g/gmol}} = 113.61067 \text{ gmol}$$

Paso 1: Obtener el valor de Z, es decir:

$$1.1) \quad P_c = 73 \text{ atm.}$$

$$T_c = 304.26^\circ\text{K}$$

$$1.2) \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{359.03^\circ\text{K}}{304.26^\circ\text{K}} = 1.18$$

$$1.3) \quad Z = P_r \cdot \frac{P_c V}{nRT}$$

$$Z = P_r \frac{(73 \text{ atm}) (6.87 \text{ l})}{113.61067 \text{ gmol} (0.08205 \frac{\text{l atm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (359.03^\circ\text{K})}$$

1.4) Si P_r estimada es igual a 1 . . . $Z_{\text{calculada}} = 0.14983$

1.5) Con $T_r = 1.18$ y $P_r = 1$, $Z_{\text{Tablas}} = 0.72$

1.6) $Z_{\text{calculada}} \neq Z_{\text{tablas}}$, por lo tanto repetimos de 1.4 y 1.6 hasta que estas sean iguales. En la siguiente tabla se presentan los valores estimados:

P_r	Z calculada	Z tablas
1	0.14983	0.7800
2	0.29967	0.5420
3	0.44950	0.5705
5	0.74916	0.69250
4	0.59933	0.59900 ✓

Paso 2. - $P = P_r P_c = 4 (73 \text{ atm}) = 292 \text{ atm}^\circ\text{sferas}$.

Nota: Para los valores de $P_r = 3$ y $P_r = 5$ no se encuentran valores de Z en la tabla, por lo que los valores reportados en este ejemplo son una media aritmética de valores reportados en la tabla:

$$P_r = 3 \quad Z = \frac{0.5452 + 0.599}{2} = 0.5705$$

$$P_r = 5 \quad Z = \frac{0.599 + 0.786}{2} = 0.6925$$

TERCER CASO: temperatura desconocida.

Paso 1: obtener el valor del factor de compresibilidad para lo cual:

1.1) leer en tablas el valor de la temperatura y presión críticas para el gas en cuestión.

1.2) calcular la presión reducida: $P_r = \frac{P}{P_c}$

1.3) ya que $Z = \frac{PV}{nRT}$

y como $T_r = \frac{T}{T_c}$, por lo tanto $T = T_r T_c$, por consiguiente:

$$Z = \frac{1}{T_r} \cdot \frac{PV}{nRT_c}$$

1.4) estimar un valor de temperatura reducida y substituirlo en la ecuación anterior obteniéndose así un valor de Z.

1.5) con el valor estimado de T_r y el valor de P_r calculado en 1.2, localizar en la tabla II del apéndice el valor de Z.

1.6) si el valor del factor de compresibilidad de tablas es diferente del valor del factor de compresibilidad calculado en 1.3, regresar a 1.4 hasta que sean iguales (± 0.05 de diferencia).

Paso 2: con el valor de T_r correcto obtener la temperatura buscada mediante la ecuación:

$$T = T_r T_c$$

Ejemplo 6. -

1.5 Kg. de amoníaco se encuentran confinados en un recipiente ocupando un volumen de 4.26 l, bajo una presión de 200.7 atm. Encontrar su temperatura.

Datos	Incógnitas
$P = 200.7 \text{ atm}$	T
$V = 4.26 \text{ l}$	Z
$m = 1.5 \text{ kg} = 1500 \text{ g}$	n
$M_0 = 17.03061 \text{ g/gmol}$	

Resolución:

$$n = \frac{m}{M_0} = \frac{1500 \text{ g}}{17.03061 \text{ g/gmol}} = 88.0767 \text{ gmol}$$

Paso 1: obtener el valor de Z,

1.1) $P_c = 111.5 \text{ atm}$

$$T_c = 132.4 + 273.15 = 405.56^\circ\text{K}$$

1.2) $P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{200.7 \text{ atm}}{111.5 \text{ atm}} = 1.8$

1.3) $Z = \frac{PV}{nRT}$ y como $T_r = \frac{T}{T_c}$. . . $T = T_r T_c$

$$Z = \frac{1}{T_r} \cdot \frac{PV}{nRT_c} = \frac{1}{T_r} = \frac{(200.7 \text{ atm}) (4.26 \text{ l})}{(88.07670 \text{ gmol}) (0.08205 \frac{\text{L atm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (405.56^\circ\text{K})}$$

1.4) T_r estimada = 1, por lo tanto Z calculada = 0.2917

1.5) Con $P_r = 1.8$ y $T_r = 1$, $Z_{\text{tablas}} = 0.279$

- 1.6) $Z_{\text{calculada}} \neq Z_{\text{tablas}}$, por lo tanto repetimos de 1.4 a 1.6 hasta que estas sean iguales. En la siguiente tabla se presentan los valores estimados:

T_r	calculada	tablas
1.00	0.2917	0.279
1.01	0.28882	0.287 ✓

Paso 2:

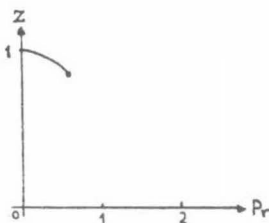
$$T = T_r T_c$$

$$T = 1.01 (405.56^\circ\text{K})$$

$$T = 409.62^\circ\text{K}$$

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- Explique detalladamente como obtendría la figura 28.
- 2.- Construir una gráfica de Z en función de P_r para el nitrógeno. Bases en la tabla VI.
- 3.- En la siguiente figura (Z en función de P_r) se muestra una curva para $T_r = 0.8$. La curva aparece cortada en el punto X en donde se supone que la condensación de líquido se presenta. Esquematice la continuación de dicha curva hasta $P_r = 1.5$, es decir, muestre de una manera cualitativa como el factor de compresibilidad debería variar a medida que ocurre y termina la condensación.



-
- 1.- El anhídrido sulfuroso se comprime desde una presión de 2.72 atm y una temperatura de 65.555°C hasta una presión de 7.7 atm y una temperatura de 71.111°C. A partir de los datos de la tabla II del apéndice, calcule la relación entre los volúmenes inicial y final.
 - * 2.- En un compresor de etapas múltiples, el dióxido de carbono se comprime desde un volumen de 56.633 litros a una presión de 6.805 atm y una temperatura de 22°C, hasta un volumen de 11.327 litros y una temperatura de 30°C. ¿Cuál sería la presión necesaria de acuerdo con la tabla II del apéndice? ¿Qué presión predice el modelo ideal del estado gaseoso? ¿según su criterio, qué ecuación de estado es la más indicada para trabajar en estas condiciones?

- * 3. - A mil atmósferas y 300°C el factor de compresibilidad del nitrógeno es 1.581.
¿A qué temperatura y presión tendrán el mismo factor de compresibilidad el etano y el cloro? ¿para poder obtener dichas presiones y temperaturas qué consideraciones tuvo que hacer y por qué?
4. - a) Comparar las presiones reducidas del nitrógeno y amoníaco cuando cada uno ejerce una presión de 100 atm.
- b) Comparar las temperaturas reducidas del etileno e hidrógeno a 27°C.
- * 5. - Utilizando la forma reducida de la ecuación de Van der Waals calcular valores de P_r para trazar gráficas de cuatro isoterms para un gas que puede ser descrito por dicha ecuación a temperaturas de: $0.7 T_c$, $0.9 T_c$, $1.0 T_c$ y $1.2 T_c$ sobre un intervalo de volúmenes específicos reducidos de 0.5 a 1.5 y una presión reducida entre 0 y 1.5.
6. - Calcular el volumen ocupado por un kilogramo de bióxido de carbono a 100°C y 50 atm de presión, empleando:
- a) el modelo ideal del estado gaseoso.
- b) el teorema de los estados correspondientes.
7. - Calcular el número de gramos de hidrógeno contenidos en un recipiente de 500 ml. de capacidad cuando dicho gas es introducido a 200°C y 100 atm utilizando:
- a) el modelo ideal del estado gaseoso.
- b) la ecuación de Van der Waals.
- c) el teorema de los estados correspondientes.
- * 8. - Empleando el teorema de los estados correspondientes calcular la temperatura de 1000 g de n-octano que ocupan un volumen de 3.6 litros a una presión de 50 atmósferas.

I ECUACION DE ESTADO DE DIETERICI Y DE BERTHELOT

Dos de los primeros intentos para tratar de mejorar la ecuación de Van der Waals fueron desarrollados por Dieterici y por Berthelot, que respectivamente llegaron a las siguientes ecuaciones:

Ecuación de estado de Dieterici

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} e^{-\frac{a}{RT\bar{v}}} \quad (3.31)$$

$$a = \frac{4R^2 T_c^2}{P_c e^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c e^2}$$

Ecuación de estado de Berthelot

$$P = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{T\bar{v}^2} \quad (3.32)$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

en la práctica las siguientes ecuaciones empíricas dan un mejor resultado:

$$\frac{RT_c}{P_c \bar{v}_c} = \frac{32}{9} \quad b = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c}$$

De igual manera que la ecuación de Van der Waals, éstas ecuaciones presentan dos constantes; estas tienen el mismo significado que las propuestas por Van der Waals y pueden por consiguiente ser expresadas en función de constantes críticas.

No se puede hacer ninguna afirmación cuya validez sea general acerca de la exactitud con la cual las ecuaciones de Van der Waals, Dieterici y Berthelot representan el comportamiento de un gas. Cada ecuación se puede considerar la mejor dependiendo tanto del gas en cuestión como de las condiciones a las que se encuentre este. En las figuras 29 y 30 se encuentran representados los valores que predicen estas tres ecuaciones, notándose las diferencias con respecto a los valores experimentales. Estos gases en particular fueron escogidos debido a que uno de ellos (nitrógeno) se encuentra muy por encima de su temperatura crítica (-147.1°C) y el otro (etileno) se encuentra muy cercano de esta (9.7°C), ambos a condiciones que se especifican en las figuras.

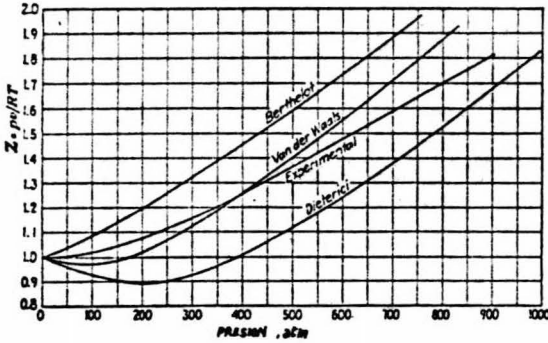
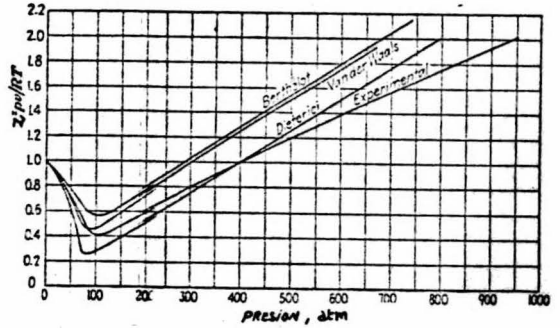


Figura 29 Comparación de las ecuaciones de Van der Waals, Berthelot y Dieterici con datos observados para el nitrógeno, a 50°C.

Figura 30 Comparación de las ecuaciones de Van der Waals, Berthelot y Dieterici con datos observados para el etileno, a 40°C.



Las ecuaciones de Dieterici y de Berthelot pueden ser expresadas en función de condiciones reducidas, es decir:

Para la ecuación de Dieterici:

$$P_r = \frac{T_r e^{\left(2 - \frac{2}{T_r \bar{V}_r}\right)}}{2\bar{V}_r - 1} \quad (3.33)$$

$$Z = \frac{2 P_r \bar{V}_r}{T_r e^2} \quad (3.35)$$

Para la ecuación de Berthelot:

$$P_r = \frac{8 T_r}{3\bar{V}_r - 1} - \frac{3}{T_r \bar{V}_r^2} \quad (3.34)$$

$$Z = \frac{3}{8} \left(\frac{P_r \bar{V}_r}{T_r} \right) \quad (3.36)$$

Estudios posteriores realizados por Berthelot lo llevaron a proponer una modificación de su ecuación, la cual se expresa como:

$$P = \frac{-RT}{\frac{9RT_c}{128P_c} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right) - \bar{V}} \quad (3.37)$$

esta en forma reducida:

$$\bar{V}_r = R' \left[\frac{T_r}{P_r} + \frac{9}{128} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \right] \quad (3.38)$$

con un factor de compresibilidad expresado en condiciones reducidas como:

$$Z = \frac{P_r \bar{V}_r}{R' T_r}$$

donde

$$R' = \frac{R T_c}{P_c \bar{V}_c}$$

o sea

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \frac{P_r}{T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \quad (3.39)$$

Es difícil encontrar información cuantitativa, particularmente en libros de texto, que muestre que tan acertadamente una ecuación de estado describe las relaciones P V T de un gas dado. Generalmente la única información al respecto proviene de unos cuantos cálculos comparativos por lo que es factible llegar a falsas conclusiones. Por ejemplo, el volumen molar del dióxido de carbono gaseoso a 70 atm y 31.1 grados centígrados calculado a partir de la ecuación de Van der Waals se encuentra muy cercano al valor experimental; no obstante el volumen calculado a 75 atm de presión y a la misma temperatura es erróneo en más de un 40%. Puesto que este cambio ocurre pasando por el punto crítico ($P_c = 73$ atm y $T_c = 31.1^\circ\text{C}$) es de esperarse un comportamiento desconcertante en esta región. Sin embargo se pueden tener desviaciones muy grandes bajo circunstancias que son más difíciles de predecir. Por ejemplo, para el metano gaseoso a cero grados centígrados (considerablemente por encima de su temperatura crítica, -82.5°C) la ecuación de Van der Waals, predice un valor molar 7.5% mayor que el real y 17% menor a 400 atmósferas. Bajo las mismas condiciones la ecuación de Dieterici predice valores muy bajos a presiones moderadas (38% menos a 150 atm), pero concuerda satisfactoriamente con los datos experimentales a altas presiones (5% menos a 600 atm).

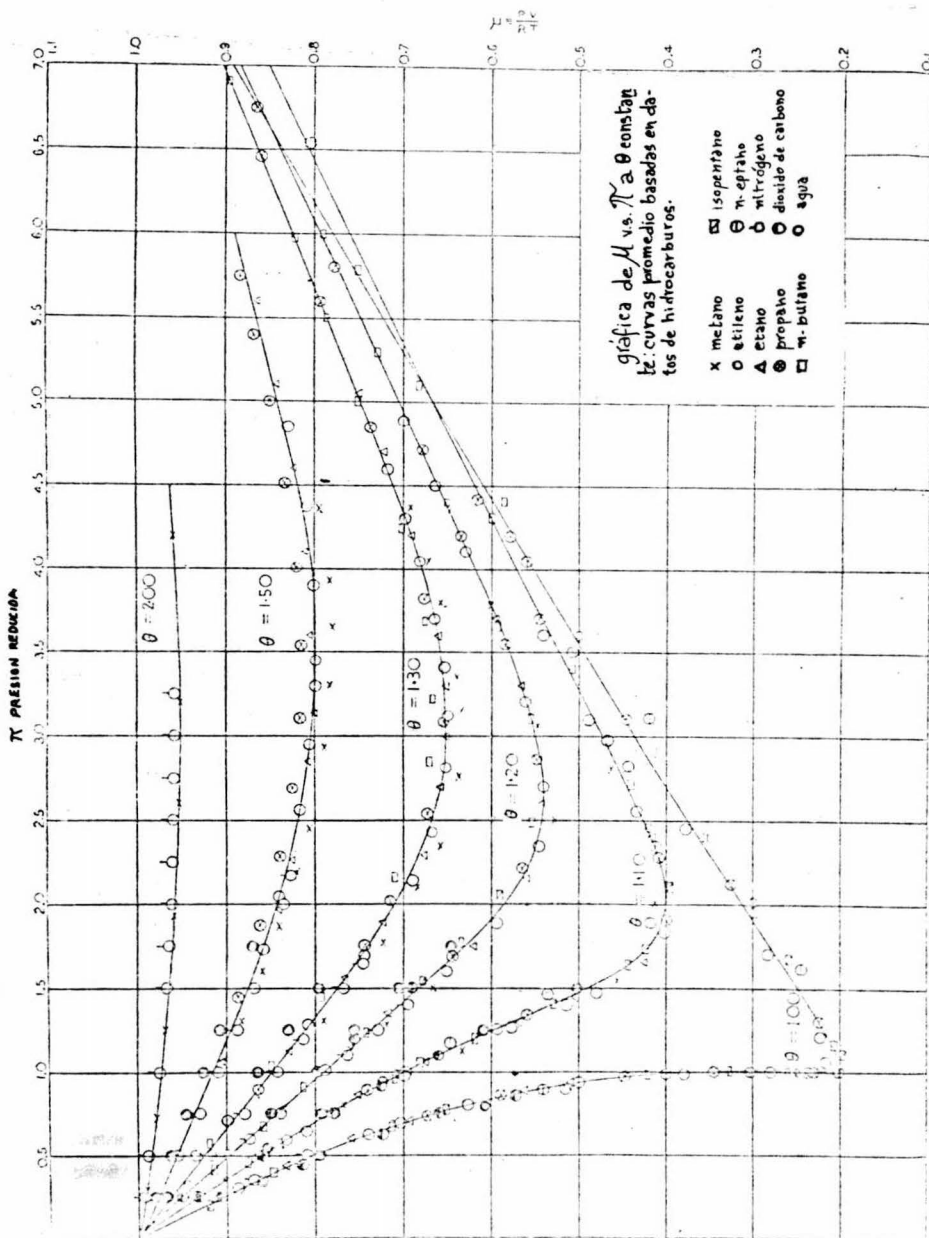
El hecho de que existe poca información en la literatura acerca del comportamiento de una ecuación de estado se justifica debido a que el grado de exactitud de una ecuación al describir las relaciones $P V T$ depende no sólo de la temperatura y de la presión sino también de las propiedades físicas y químicas del gas, por lo que a primera vista se podría suponer la necesidad de una gran cantidad de información para evaluar una ecuación de estado. Afortunadamente, tal como lo establece el teorema de los estados correspondientes, todos los gases (con bastante buena aproximación) muestran relaciones $P V T$ similares cuando se comparan en las mismas condiciones reducidas. Esta generalización simplifica considerablemente el manejo de datos para la comparación de una ecuación de estado.

La medida en la que el teorema de los estados correspondientes es válido se puede apreciar en la gráfica de la figura 31, publicada originalmente por Goug-Jen Su¹, que muestra el factor de compresibilidad en función de la presión reducida para diferentes valores de temperatura reducida. A partir de esta gráfica, es evidente como buena aproximación que todos los gases siguen la misma isoterma reducida. Este comportamiento provee un buen método para comparar las predicciones de una ecuación de estado con datos experimentales.

En las figuras 32, 33, 34 y 35 se muestra una comparación entre los valores del factor de compresibilidad a partir de datos experimentales (isotermas de la figura 31) y aquellos obtenidos a partir de las ecuaciones de estado de Van der Waals, Dieterici, Berthelot y modificada de Berthelot en forma reducida. En dichas figuras se consideran presiones reducidas que varían desde 0 hasta 5; puesto que la presión crítica de la mayoría de las sustancias se encuentra entre 50 y 100 atm., las presiones consideradas cubren de 0 a 250-500 atm, dentro del cual, generalmente se trabaja con los gases.

1.- Goug-Jen Su, Ind. Eng. Chem. 38, 803 (1946)

Figura 31 Gráfica publicada por Goug-Jen Su donde se muestra para varios gases, el factor de compresibilidad en función de la presión reducida para diferentes valores de temperatura reducida.



En las siguientes figuras se muestra una comparación entre los valores de Z experimentales (líneas punteadas) con los valores de Z calculados a partir de la ecuación de estado considerada. (líneas continuas).

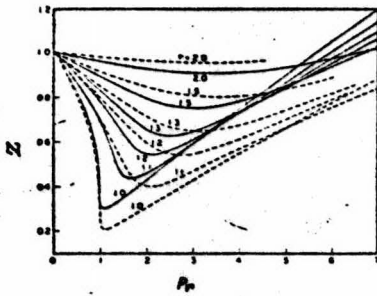


Figura 32: comparación con respecto a la ecuación de Van der Waals.

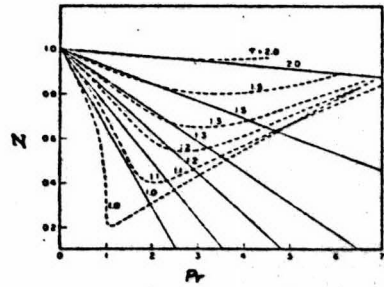


Figura 33: comparación con respecto a la ecuación de Berthelot modificada.

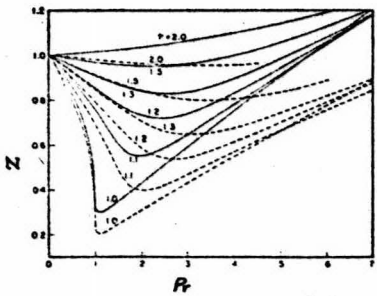


Figura 34: comparación con respecto a la ecuación de Berthelot.

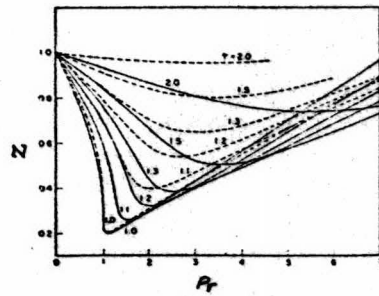


Figura 35: comparación con respecto a la ecuación de Dieterici.

La ventaja de estas gráficas es la facilidad con la que pueden apreciarse los intervalos de aplicabilidad de estas ecuaciones. Podemos hacer las siguientes observaciones:

- 1) Las limitaciones de las cuatro ecuaciones son evidentes. Es interesante notar que a temperaturas reducidas iguales a 2, por ejemplo, la ecuación de Van der Waals no predice valores de Z más acertados que las del modelo ideal, en efecto la primera se desvía hacia abajo con respecto a los valores experimentales en la misma medida que la segunda por encima de ellos.
- 2) En ciertas regiones de la gráfica, la aproximación es muy buena, por ejemplo:
 - a: la ecuación de Van der Waals a $P_r \leq 1$ y T_r entre 1 - 1.2
 - b: la ecuación de Dieterici y Berthelot para $P_r \leq 1$ y T_r igual a 1.
 - c: la ecuación modificada de Berthelot para P_r hasta 3 y T_r igual a 2.
- 3) Siendo la ecuación modificada de Berthelot lineal en la presión se empieza a desviar considerablemente de los datos experimentales a presiones reducidas mayores de 3.
- 4) En general, la ecuación de Van der Waals es la que predice valores del factor de compresibilidad más apegados a la realidad.

Ejemplo 7. -

Experimentalmente se halló que una mol de nitrógeno ocupando un volumen de 0.27987 l a 198.15°K ejerce una presión de 51.52 atm. Se desea hacer un análisis comparativo entre las ecuaciones de estado estudiadas (modelo ideal, Van der Waals, Dieterici, Berthelot y Berthelot modificada), basándose en el cálculo de la presión; comentar los resultados obtenidos. La temperatura crítica y la presión crítica del nitrógeno son respectivamente 126.1°K y 33.5 atm.

Datos:

$$\begin{aligned}n &= 1 \text{ g mol} \\V &= 0.27987 \text{ L} \\T &= 198.15 \text{ }^\circ\text{K} \\P &= 51.52 \text{ atm}\end{aligned}$$

Incógnita:

P

Resolución:1. - Modelo Ideal

$$P\bar{V} = RT$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{(0.082057 \text{ L atm/gmol }^\circ\text{K})(198.15 \text{ }^\circ\text{K})}{0.27987 \text{ L/gmol}}$$

$$P = 58.09 \text{ atm}$$

2. - Ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

$$P = \frac{(0.082057 \text{ L atm/gmol }^\circ\text{K})(198.15 \text{ }^\circ\text{K})}{0.27987 \text{ L/gmol} - 0.0391 \text{ L/gmol}} - \frac{1.39 \text{ L}^2\text{ atm/gmol}^2}{(0.27987 \text{ L/gmol})^2}$$

$$P = 49.78 \text{ atm}$$

3. - Ecuación de Dieterici

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} e^{-\frac{a}{RT\bar{v}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{4R^2 T_c^2}{P_c e^2} \\ b = \frac{RT_c}{P_c e^2} \end{array} \right.$$

$$a = \frac{4(0.082057 \text{ L atm/gmol }^\circ\text{K})(126.1 \text{ }^\circ\text{K})}{33.5 \text{ atm} (e^2)} = 1.73 \text{ L}^2\text{ atm/gmol}^2$$

$$b = \frac{(0.082057 \text{ L atm/gmol }^\circ\text{K})(126.1 \text{ }^\circ\text{K})}{33.5 \text{ atm} (e^2)} = 0.0418 \text{ L/gmol}$$

$$P = \frac{(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K})(198.15^\circ\text{K})}{0.027987 \text{ l/gmol} - 0.0418 \text{ l/gmol}} - \frac{1.73 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}}{\text{gmol}^2}}{(0.082057 \frac{\text{Latm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}})(198.15^\circ\text{K})(0.27987 \frac{\text{l}}{\text{gmol}})}$$

$$P = 46.69 \text{ atm}$$

4. - Ecuación de Berthelot

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 170 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}^\circ\text{K}}{\text{gmol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = 0.0386 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}$$

$$P = \frac{(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K})(198.15^\circ\text{K})}{0.27987 \text{ l/gmol} - 0.0386 \text{ l/gmol}} - \frac{170.026 \text{ l}^2 \text{ atm}^\circ\text{K/gmol}^2}{198.15^\circ\text{K} (0.27987 \text{ l/gmol})^2}$$

$$P = 56.64 \text{ atm}$$

5. - Ecuación modificada de Berthelot

$$P = \frac{-RT}{\frac{9RT_c}{128P_c} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right) - \bar{V}}$$

$$P = \frac{-(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K})(198.15^\circ\text{K})}{\frac{9(0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ\text{K})(126.1^\circ\text{K})}{128 (33.5 \text{ atm})} \left(1 - \frac{6(126.1^\circ\text{K})^2}{(198.15^\circ\text{K})^2}\right) - 0.27987 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}}$$

$P = 52.59 \text{ atm}$ ✓ es la que mejor se aplica a estas condiciones.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS:

- 1.- Para el ejemplo siete (página 173) ¿Qué criterio hubiera seguido para, sin necesidad de hacer cálculos comparativos, haber escogido la ecuación de estado que mejor describiera el comportamiento del nitrógeno a dichas condiciones?
 - 2.- Se tiene un gmol de etileno a una presión de 800 atm y una temperatura de 40°C, con un factor de compresibilidad de 1.75 y un gmol de nitrógeno a $P=400$ atm, $t=50^{\circ}\text{C}$ y $Z=1.25$. ¿Qué ecuación de estado podría describir el comportamiento de cada gas con mayor aproximación a dichas condiciones?
 - 3.- Deducir los valores de las constantes a y b en función de P_c y T_c para la ecuación de estado de Dieterici (siga un procedimiento similar al presentado para la ecuación de Van der Waals)
 - 4.- Obtenga el valor del factor de compresibilidad crítico predicho por la ecuación de estado de Dieterici.
 - 5.- Deducir los valores de las constantes a y b de la ecuación de Berthelot en función de P_c y T_c .
 - 6.- Obtenga el valor del factor de compresibilidad en el estado crítico predicho por la ecuación de estado de Berthelot.
 - 7.- Deducir la ecuación de estado de Berthelot en condiciones reducidas.
 - 8.- Deducir la ecuación de estado de Dieterici en condiciones reducidas.
-
- * 1.- Por el modelo ideal del estado gaseoso y por la ecuación de estado de Dieterici, predecir el volumen de 10 g de hidrógeno a 27°C y 3.32 atm. Hacer lo mismo para 10 g de anhídrido sulfuroso a las mismas condiciones.

- * 2. - 0.18 gramos de vapor ocupan un volumen de 53.1 mililitros a 27°C y 760 mm Hg. Su presión y temperatura críticas son respectivamente 47.7 atm y 288.5°C. Utilizando la ecuación de Berthelot calcular el peso molecular del vapor y comparar el resultado por el obtenido por el modelo ideal. A partir de los resultados obtenidos, ¿cuál de las dos ecuaciones tiene más error y por qué?
- * 3. - Las densidades (g/l) del CO_2 y SO_2 a 0°C y 1 atm son respectivamente 1.9769 y 2.9269. Calcular los volúmenes molares de dichos gases y compararlos con los valores que predice la ecuación de Berthelot.
4. - ¿Qué presión predice la ecuación de Dieterici para 56.1 g de etileno confinados en 1400 cm^3 a -20°C?
5. - Con la presión y temperatura críticas (tabla I del apéndice) para el SO_3 predecir por la ecuación de Dieterici la presión a 200°C cuando la densidad del SO_3 es de 0.2 g/cm^3 .
- * 6. - La temperatura crítica del etano es 32.3°C, la $P_c = 48.2 \text{ atm}$. Calcular el volumen crítico por:
- el modelo ideal del estado gaseoso.
 - la ecuación de Van der Waals.
 - la ecuación modificada de Berthelot.
 - comparar los resultados con el valor experimental (es 0.139 l/gmol).

II ECUACION DE ESTADO DE BEATTIE-BRIDGEMAN

Una de las ecuaciones de estado más ampliamente usadas es la que propusieron J. A. Beattie y O. C. Bridgeman,

$$P = \frac{RT \left(1 - \frac{c}{\sqrt{VT^3}}\right)}{V^2} \left[\bar{V} + B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{V}}\right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left[1 - \frac{a}{\bar{V}} \right] \quad (3.40)$$

donde a , A_0 , b , B_0 y c son constantes arbitrarias que deberán ser evaluadas para cada gas a partir de datos experimentales. En la tabla X se muestran los valores de las constantes y los intervalos en los que funcionan para una serie de substancias.

TABLA X

Constantes de la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman (unidades: atm, l, g mol, °K y $R = 0.082057$).

Gas	A_0	a	B_0	b	$c \times 10^{-4}$	intervalo de temperatura °C	PRESION MAXIMA atm	VOLUMEN MINIMO ml/gmol
He	0.0216	0.05954	0.01406	0.0	0.0240	400 a -252	102	100
Ne	0.2125	0.02196	0.02060	0.0	0.101	406 a -217	156	118
A	1.2907	0.03325	0.03331	0.0	5.99	400 a -150	114	167
H ₂	0.1975	-0.00506	0.02066	-0.04359	0.0504	200 a -244	103	100
H ₂ (abajo de T_c)	0.12404	0.05618	0.02022	-0.00722	2.00	300 a -70	1,000	65
H ₂ (arriba de T_c)	0.12404	0.05618	0.01752	-0.01968	2.00	300 a -70	1,000	37
N ₂	1.3445	0.01617	0.05040	-0.04691	4.20	100 a -140	134	182
N ₂ *	1.2517	0.01860	0.04602	-0.02557	0.16	400 a -70	1,000	84
O ₂	1.4911	0.02562	0.04024	-0.001208	4.50	100 a -117	103	111
Air	1.2012	0.01931	0.04911	-0.01101	4.34	200 a -145	177	125
CO ₂	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	68.60	100 a 0	111	152
Cl ₂	2.2769	0.01852	0.05357	-0.01887	12.80	200 a 0	243	167
(C ₂ H ₆) ₂ O	31.278	0.12420	0.45446	0.11954	33.33	323 a 150	90	370
C ₂ H ₆	6.1520	0.04964	0.12156	0.03597	22.68	300 a 0	286	125
NH ₃	2.3950	0.17031	0.05415	0.19112	476.57	325 a -35	190	340
CCl ₄	23.7	0.305	0.59	0.622	0	120 a 30	182	1,420
C ₂ H ₄	5.8500	0.05861	0.09400	0.01915	90.00	25 a 250	193	200
C ₂ H ₂	11.9200	0.07221	0.18394	0.04293	120.00	97 a 271	205	109
n-C ₄ H ₁₀	17.7940	0.12181	0.24623	0.08423	250.00	150 a 300	118	250
n-C ₅ H ₁₂	54.620	0.20060	0.70816	0.19179	400.00	275 a 350	315	200
iso-C ₄ H ₁₀	16.9600	0.10960	0.24200	0.08750	250.00	150 a 250	230	111
CH ₃ OH	33.309	0.09246	0.60362	0.09929	32.031			

Nota: las constantes del N_2 pueden utilizarse para el CO y las del CO_2 para el N_2O a presiones y temperaturas moderadas no muy cercanas a las críticas.

Esta ecuación da resultados notablemente cercanos a los experimentales, siempre y cuando su uso se restrinja a los intervalos dentro de los cuales sus constantes se hayan determinado. Los autores compararon su ecuación con datos experimentales para diez gases sujetos a una presión máxima entre 100 y 200 atmósferas y densidades próximas a las densidades críticas; la desviación promedio de las presiones calculadas con respecto a las observadas fué sólo de 0.18%; en general, la ecuación de Beattie-Bridgeman predice valores experimentales con un error no mayor de 0.15% para densidades molares inferiores a 5 g mol/l;

NO DEBE EXTRAPOLARSE AL PUNTO CRITICO.

PROBLEMAS:

- * 1. - Utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman calcular la densidad en g/ml de nitrógeno a cero grados centígrados y cien atmósferas de presión.
2. - Comparar las presiones predichas por las ecuaciones de Dieterici y Beattie-Bridgeman, para un gmol de metano a -60°C y una densidad de 0.2 g/ml . ¿Qué ecuación describe el comportamiento del gas bajo estas condiciones?
3. - Un recipiente contiene dióxido de carbono a la temperatura de 136.66°C . El volumen molar es de 0.06985 l/gmol . Calcular la presión;
- a) por el modelo ideal
 - b) por la ecuación de Van der Waals.
 - c) por la ecuación de Beattie-Bridgeman.
- * 4. - 908 gramos de aire ocupan un volumen de 8494.9 litros con una presión de 2.72 atm. Calcular la temperatura a la que se encuentra dicha masa gaseosa utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman.
- * 5. - Calcular el volumen ocupado por 454 g de dióxido de carbono a 37.7°C y mil atmósferas de presión.

III ECUACION DE ESTADO DE OTTO REDLICH Y

J. N. S. KWONG.

Esta ecuación de estado es esencialmente empírica y la justificación de su uso descansa en el grado de aproximación obtenido; su representación matemática es:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V}+b)} \quad (3.41)$$

La ecuación (3.41) puede expresarse en función del factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{RT} \left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V}+b)} \right)$$

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} - \frac{a}{RT^{3/2} (\bar{V}+b)}$$

dividiendo numeradores y denominadores por \bar{V} :

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} - \frac{\frac{a}{\bar{V}}}{RT^{3/2} \left(1 + \frac{b}{\bar{V}} \right)}$$

si multiplicamos por RTb el numerador y el denominador del último término obtenemos:

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{aRT \frac{b}{V}}{R^2 T^{2.5} b \left(1 + \frac{b}{V}\right)}$$

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{R^2 T^{2.5}} \cdot \frac{1}{\frac{b}{RT}} \cdot \frac{\frac{b}{V}}{1 + \frac{b}{V}}$$

haciendo:

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{2.5}} \quad (3.42)$$

$$B = \frac{b}{RT} \quad (3.43)$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{b}{V} \quad (3.44)$$

se obtiene:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \cdot \frac{h}{1+h} \quad (3.45)$$

Los autores relacionaron las cantidades A^2 y B con las constantes críticas de la siguiente manera:

$$A^2 = \frac{0.4278 T_c^{2.5}}{P_c T^{2.5}} \quad (3.46)$$

$$B = \frac{0.0867 T_c}{P_c T} \quad (3.47)$$

las cantidades A^2 y B están en atm^{-1} .

De las ecuaciones (3.42) y (3.46) se obtiene:

$$a = \frac{0.4278 T_c^{2.5} R^2}{P_c} \quad (3.48)$$

similarmente, de (3.43) y (3.47):

$$b = \frac{0.0867 T_c R}{P_c} \quad (3.49)$$

la ecuación (3.41) expresada en forma reducida es:

$$P_r = \frac{T_r}{\frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} (\bar{V}_r) - 0.08664} - \frac{0.42748}{T_r^{0.5} \bar{V}_r \left(\frac{P_c \bar{V}_c}{R T_c} \right)^2 \left(\bar{V}_r + \frac{0.08664}{P_c \bar{V}_c / R T_c} \right)}$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación (3.45), se han comparado con datos experimentales para varios gases en un amplio intervalo de presión. Algunos ejemplos se muestran en las figuras 36, 37 y 38. En la tabla XI, se dan, para los gases considerados, las presiones en las cuales la ecuación se desvía más de los datos experimentales. Considerando las limitaciones inherentes de cualquier ecuación de estado con dos coeficientes individuales, de la figura 36, se aprecia que la ecuación de Redlich-Kwong es excelente. Es interesante hacer notar que a altas presiones, el volumen de todos los gases se acerca a un valor límite que es prácticamente independiente de la temperatura y cercano a $0.26 \bar{V}_c$.

En la ecuación (3.41), este volumen límite es representado por el coeficiente b ; es decir, la ecuación fué diseñada para satisfacer la condición:

$$b = 0.26\sqrt{V_c}$$

y así tener una buena aproximación a presiones altas.

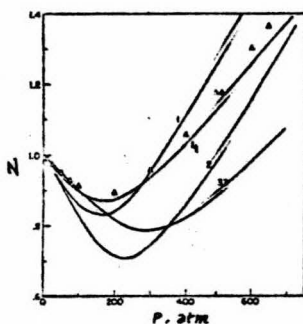


Figura 36:

Factor de compresibilidad para el etano (237.8°C). Curva 1, Van der Waals; curva 2, Dieterici; curva 3, Berthelot; curva 4, ecuación (3.45); Δ datos experimentales.

Figura 37

Factor de compresibilidad para n-butano. Datos experimentales: \circ , 137.8°C; Δ , 237.8°C. Curvas: ecuación (3.45).

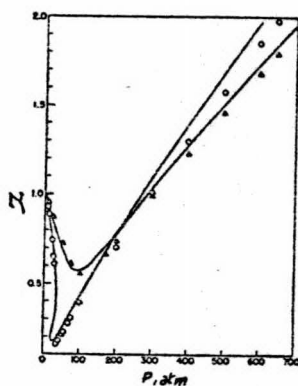


Figura 38: Factor de compresibilidad para el hidrógeno y el dióxido de carbono. Datos experimentales: hidrógeno, ○, 0°C; □, 399.3°C. Dióxido de carbono, ▽, 33.8°C; △, 237.8°C. Curvas: ecuación (3.45).

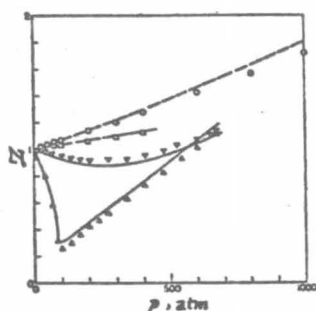


TABLA XI

Desviaciones Máximas

SUSTANCIA	t °C.	P atm.	z (observada)	Z (calculada)	%Z	
					$\frac{Z_c - Z_e}{Z_c} \cdot 100$	
HIDRÓGENO	0	2542	2.706	3.067	98.154	
	150	2970	2.267	2.504	93.109	
	399.3	300	1.059	1.098	96.216	
NITRÓGENO	0	1000	2.064	1.977	-4.215	
	399.3	1000	1.511	1.416	-6.287	
ÓXIGENO	0	1000	1.736	1.604	-4.327	
	199.5	900	1.413	1.302	-3.744	
DÍOXIDO DE CARBONO	37.8	680.5	1.116	1.168	4.452	
	237.8	680.5	0.916	0.878	-4.328	
METANO	37.8	680.5	1.447	1.415	-2.261	
	237.8	680.5	1.330	1.289	-3.180	
ETANO	37.8	61.24	0.243	0.292	45.070	
	237.8	680.5	1.405	1.353	-3.943	
ETILENO	150	2473	3.653	3.594	-1.925	
	104.4	40.84	0.525	0.584	10.809	
PROPANO	100	45	0.245	0.430*	43.029	
	275	130	0.808	0.787	2.599	
n-BUTANO	137.8	680.5	2.060	2.187	6.165	
	237.8	680.5	1.858	1.913	2.960	
ISOBUTANO	137.8	34.02	0.216	0.269	24.537	
	237.8	340.3	1.117	1.094	-2.059	
MEZCLAS	FRACCIÓN DE MOL METANO					
METANO-ETANO	0.4006	50	60	0.759	0.780	2.766
METANO-ISOBUTANO	0.4681	137.8	170.1	0.690	0.714	3.478
METANO-DÍOXIDO DE CARBONO	0.4055	37.8	51.0	0.641	0.613	-4.368

* Los valores de Z cambian rápidamente en la vecindad del punto crítico. El valor experimental $Z=0.430$ corresponde a una $P=43$ atm.

Ejemplo 8. -

Se desea calcular la presión que predice la ecuación de estado de Redlich-Kwong para una masa de 20 Kg. de O_2 que se encuentra a una temperatura de $0^\circ C$ ocupando un volumen de 36.79375 l. Comparar su resultado con el valor experimental de la tabla V.

Datos:

$$\begin{aligned} m &= 20 \text{ Kg} = 20000 \text{ g} \\ T &= 0 + 273.15 = 273.15^\circ \text{K} \\ V &= 36.79375 \text{ l} \end{aligned}$$

Incógnitas

$$\begin{aligned} P \\ n_{O_2} \end{aligned}$$

Resolución:

	T_c ($^\circ K$)	P_c (atm)	M_o g/gmol
O_2	154.4	49.7	32

$$n = \frac{m}{M_o} = \frac{20000 \text{ g}}{32 \text{ g/gmol}} = 625 \text{ gmol}$$

$$\bar{v} = \frac{V}{n} = \frac{36.79375 \text{ l}}{625 \text{ gmol}} = 0.05887 \text{ l/gmol}$$

$$a = \frac{0.4278 T_c^{2.5} R^2}{P_c} = \frac{0.4278 (154.4^\circ K)^{2.5} (0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ K)^2}{49.7 \text{ atm}}$$

$$a = 17.1656 \text{ l}^2 \text{ atm}^{1/2} / \text{gmol}^2$$

$$b = \frac{0.0867 T_c R}{P_c} = \frac{0.0867 (154.4^\circ K) (0.082057 \text{ Latm/gmol}^\circ K)}{49.7 \text{ atm}} = 0.0220998 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}$$

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{v} (\bar{v} + b)}$$

$$P = \frac{0.082057 \frac{\text{l atm}}{\text{gmol}^\circ K} (273.15^\circ K)}{0.05887 \frac{\text{l}}{\text{gmol}} - 0.0220998 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}} - \frac{17.1656 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}^\circ K^{1/2}}{\text{gmol}^2}}{(273.15^\circ K)^{1/2} 0.05887 \text{ l} \left(0.05887 \text{ l} + 0.0220998 \text{ l} \right) \frac{\text{l}}{\text{gmol}}}$$

$$P = 391.622 \text{ atm}$$

presión experimental a partir de la tabla V: $P = 400 \text{ atm}$

PROBLEMAS:

1. - Las constantes de Redlich-Kwong a y b para el cloro son respectivamente 134 y 0.039 ¿Qué presión debe resistir un cilindro si el volumen es de 142 litros ocupados por 45.4 g/mol de cloro a 22.2°C?
- * 2. - Calcular el volumen (l/gmol) que predice la ecuación de Redlich-Kwong para el nitrógeno a cero grados centígrados y mil atmósferas de presión. Comparar dicho valor con el experimental y obtener el porcentaje de error entre ambos valores.
- * 3. - Calcular la densidad en g/ml del oxígeno a 700 atm y 0°C que predice la ecuación de Redlich-Kwong.
- * 4. - Calcular la temperatura que predice la ecuación de Redlich-Kwong para una muestra de un g/mol de N_2 ocupando un volumen de 0.093288 litros a una presión de 486.35 atm y compararlo con el valor experimental ¿Cuál es el porcentaje de error entre ambos valores?
- ** 5. - Experimentalmente se obtuvieron los siguientes datos para un g/mol de éter etílico: $P=48.4$ atm; $t=300^\circ\text{C}$; $V=741$ ml. Calcular la presión según:
 - a) el modelo ideal del estado gaseoso.
 - b) la ecuación de Van der Waals.
 - c) la ecuación de Dieterici.
 - d) la ecuación de Berthelot.
 - e) la ecuación modificada de Berthelot.
 - f) la ecuación de Beattie-Bridgeman.
 - g) la ecuación de Redlich-Kwong
 - h) el teorema de los estados correspondientes.

En base a los resultados obtenidos ¿Qué ecuación es la más conveniente para describir el comportamiento del éter etílico a las condiciones dadas?

PARTE F:ECUACIONES DE ESTADO PARA MEZCLAS.

Las diversas ecuaciones de estado desarrolladas para gases individuales pueden extenderse a mezclas gaseosas por combinaciones de las constantes de los componentes puros separados. A continuación se tratarán algunas de estas ecuaciones.

I ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS.

Aplicando la ecuación de Van der Waals para una mezcla gaseosa de n componentes,

$$p = \frac{R T}{\bar{v} - b_m} - \frac{a_m}{\bar{v}^2} \quad (3.50)$$

en donde,

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n y_i a_i^{1/2} \right]^2 \quad (3.51)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad (3.52)$$

siendo y_i = fracción mol del componente i en la fase gaseosa; a_i = la constante a de Van der Waals para el componente i y de igual forma b_i = la respectiva para dicho componente.

Ejemplo 9.-

Se mezclaron 10 g. de dióxido de carbono, 25 g. de nitrógeno, 40 g. de hidrógeno y 25 g. de metano a una temperatura de 30 grados centígrados, ocupando un volumen de 38 l. Calcular la presión que ejercería dicha mezcla gaseosa, utilizando la ecuación de Van der Waals.

Datos

$$T = 30 + 273.15 = 300.15^\circ\text{K}$$

$$V = 38\text{ l}$$

CO ₂	—	10 g
N ₂	—	25 g
H ₂	—	40 g
CH ₄	—	25 g

Incógnita

P

Resolución:

Substancia	M _{oi} (g/gmol)	m _i (g)	n _i = m _i / M _{oi} (gmol)	y _i = n _i / n _t	a _i (l ² atm / gmol ²)	a _i ^{1/2} y _i (l atm ^{1/2} / gmol)	b _i (l/gmol)	b _i y _i (l/gmol)
CO ₂	44.00995	10	0.22722	0.01009	3.590	0.01912	0.0427	4.31 x 10 ⁻⁴
N ₂	28.0134	25	0.89243	0.03963	1.390	0.04672	0.0391	1.55 x 10 ⁻³
H ₂	2.01594	40	19.8486	0.88108	0.244	0.43522	0.0266	2.34 x 10 ⁻²
CH ₄	16.04305	25	1.55831	0.06920	2.250	0.4038	0.0428	2.96 x 10 ⁻³

$$n_T = \sum_{i=1}^n n_i = 22.51982 \text{ gmol}$$

$$y_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^n (a_i^{1/2} y_i) \right)^2 = 0.036586 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}}{\text{gmol}}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n b_i y_i = 0.02838 \text{ l/gmol}$$

Para aplicar la ecuación de Van der Waals, es más fácil usar el volumen molar:

$$\bar{V} = \frac{V}{n_t} = \frac{38 \text{ l}}{22.51982 \text{ gmol}} = 1.6874 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}$$

$$P = \frac{0.082057 (\text{l atm/gmol} \cdot \text{K})(303.15 \text{ K})}{1.6874 \frac{\text{l}}{\text{gmol}} - 0.02838 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}} - \frac{0.36586 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}}{\text{gmol}^2}}{\left(1.6874 \frac{\text{l}}{\text{gmol}}\right)^2}$$

$$P = 14.86435 \text{ atm}$$

II ECUACION DE ESTADO DE BEATTIE-BRIDGEMAN

Expresada la ecuación de Beattie-Bridgeman para n componentes,

$$P = \frac{RT \left(1 - \frac{c_m}{\bar{V}T^3}\right)}{\bar{V}^2} \left[\bar{V} + B_{0m} \left(1 - \frac{b_m}{\bar{V}}\right) \right] - \frac{A_{0m}}{\bar{V}^2} \left(1 - \frac{a_m}{\bar{V}}\right) \quad (3.53)$$

Beattie propuso las siguientes combinaciones de constantes:

$$A_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n \gamma_i (A_{0i})^{1/2} \right]^2 \quad (3.54)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i a_i \quad (3.55)$$

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n \gamma_i B_{0i} \quad (3.56)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i b_i \quad (3.57)$$

$$c_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i c_i \quad (3.58)$$

Beattie encontró que los volúmenes calculados a partir de estas constantes medias concordaban con datos experimentales con una desviación máxima del 0.55% para los sistemas e intervalos investigados.

Ejemplo 10. -

Un tanque de almacenamiento cuya capacidad es de 200 l, fué diseñado para soportar una presión de 500 atm. Se desea saber si el tanque soportará la presión ejercida por una mezcla gaseosa cuya composición es de 15 Kg. de metano, 10 Kg. de butano y 5 Kg. de etileno, a una temperatura de 126.85°C. Suponer que a dichas condiciones la ecuación de Beattie-Bridgeman es la que mejor describe el sistema.

Datos:

$$V_t = 200 \text{ l}$$

$$P_{\text{tanque}} = 500 \text{ atm}$$

$$m_{\text{CH}_4} = 15 \text{ Kg} = 15000 \text{ g}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10 \text{ Kg} = 10000 \text{ g}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5 \text{ Kg} = 5000 \text{ g}$$

$$T = 126.85 + 273.15 = 400 \text{ }^\circ\text{K}$$

Incógnitas:

P_{mezcla}

$$\begin{array}{ll} n_{\text{CH}_4} & \gamma_{\text{CH}_4} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} & \gamma_{\text{C}_2\text{H}_6} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_4} & \gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} \\ n_t & \end{array}$$

Resolución, de la tabla X:

Gas	A_0	a	B_0	b	c	M_0
CH ₄	2.2769	0.01855	0.05587	-0.01587	12.83×10^{-4}	16.043
C ₂ H ₆	5.8800	0.05861	0.0940	0.01915	90×10^{-4}	30.07
C ₂ H ₄	6.1520	0.04964	0.12156	0.03597	22.68×10^{-4}	28.068

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= \frac{15000 \text{ g}}{16.043 \text{ g/gmol}} = 934.985 \text{ gmol} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \frac{10000 \text{ g}}{30.07 \text{ g/gmol}} = 332.556 \text{ gmol} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \frac{5000 \text{ g}}{28.068 \text{ g/gmol}} = 178.136 \text{ gmol} \end{aligned} \right\} n_t = 1445.677 \text{ gmol}$$

$$\left. \begin{aligned} Y_{\text{CH}_4} &= \frac{934.985 \text{ gmol}}{1445.677 \text{ gmol}} = 0.64675 \\ Y_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \frac{332.556 \text{ gmol}}{1445.677 \text{ gmol}} = 0.23003 \\ Y_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \frac{178.136 \text{ gmol}}{1445.677 \text{ gmol}} = 0.12322 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} Y_i &= \frac{n_i}{n_t} \\ \sum Y_i &= 1 \end{aligned}$$

para el cálculo de las constantes de la mezcla, se sustituyen los valores de las constantes individuales antes encontrados, en las ecuaciones (3.54) a (3.58), obteniéndose:

$$\begin{aligned} A_{0m} &= 3.3831 & a_m &= 0.086643 \\ B_{0m} &= 0.07273 & b_m &= -0.001418 \\ c_m &= 31.7951 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\bar{V} = \frac{V_t}{n_t} = \frac{200 \text{ L}}{1445.677 \text{ gmol}} = 0.13834 \frac{\text{L}}{\text{gmol}}$$

teniendo todos los datos, los sustituimos en la ecuación (3.53), obteniéndose que $P = 294.63 \text{ atm}$, lo que indica que el tanque soporta la presión ejercida por la mezcla.

III ECUACION DE ESTADO DE REDLICH-KWONG.

Considerando la ecuación de Redlich-Kwong para n componentes,

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A_m^2}{B_m} \cdot \frac{h}{1+h} \quad (3.59)$$

$$A_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i A_i \quad (3.60)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i B_i \quad (3.61)$$

o bien si esta es expresada como:

$$P = \frac{RT}{\bar{v} - b_m} - \frac{a_m}{T^{1/2} \bar{v} (\bar{v} + b_m)} \quad (3.62)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \gamma_i b_i \quad (3.63)$$

para a_m en el caso de dos componentes

$$a_m = a_1 \gamma_1^2 + a_2 \gamma_2^2 + 2 a_{12} \gamma_1 \gamma_2$$

donde

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \quad (3.64)$$

para tres componentes,

$$a_m = a_1 \gamma_1^2 + a_2 \gamma_2^2 + a_3 \gamma_3^2 + 2 a_{12} \gamma_1 \gamma_2 + 2 a_{13} \gamma_1 \gamma_3 + 2 a_{23} \gamma_2 \gamma_3$$

donde

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2}$$

$$a_{13} = (a_1 a_3)^{1/2} \quad (3.65)$$

de igual forma,

$$a_{23} = (a_2 a_3)^{1/2} \quad (3.66)$$

y así sucesivamente. Siendo y_i = la fracción mol del componente i en la fase gaseosa.

Este planteamiento es válido únicamente para presiones moderadas en donde concuerda perfectamente bien con los datos experimentales.

Ejemplo 11. -

Experimentalmente se midió la presión que ejerce una mezcla de 6.04782 g de hidrógeno y 28.0134 g de nitrógeno confinada en un volumen de 0.28816 l a cero grados centígrados. Dicha presión fue de 400 atm. Calcular la presión que predice la ecuación de Redlich-Kwong.

Datos

$$m_{H_2} = 6.04782 \text{ g}$$

$$m_{N_2} = 28.134 \text{ g}$$

$$V = 0.28816 \text{ l}$$

$$P_{\text{exp}} = 400 \text{ atm}$$

$$T = 0 + 273.15 = 273.15^\circ \text{K}$$

Incógnita:

P por la ecuación de Redlich-Kwong.

Resolución:
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_m} - \frac{a_m}{T^{1/2} \bar{V} (\bar{V} + b_m)}$$

$$a_m = a_1 y_1^2 + a_2 y_2^2 + 2 a_{12} y_1 y_2 \quad \text{donde } a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2}$$

$$y \quad b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

además tenemos que:

$$a = \frac{0.4278 T_c^{2.5} R^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.0867 T_c R}{P_c}$$

De tablas:

gas	T		P
	°C	°K	atm
N ₂	-447.1	126.05	33.5
H ₂	-239.9	33.25	12.8

sub- tancia	M _{oi} g/gmol	m _i g	n _i · m _i M _{oi} g mol	y _i = n _i / n _t	T _{ci} °K	P _{ci} atm	a _i L ² atm °K ² gmol ²	b _i L gmol
H ₂	2.01594	6.04782	3	0.75	33.25	12.8	1.43439	0.01848
N ₂	28.0134	28.0134	1	0.25	126.05	33.5	15.33594	0.02677
Totales		34.06122	4	1.00				

sustituyendo a_i y b_i en las ecuaciones correspondientes para mezclas:

$$a_m = 3.52416$$

$$b_m = 0.02055$$

es más fácil resolver la ecuación de Redlich-Kwong usando el volumen molar:

$$\bar{V} = \frac{V}{n_t} = \frac{0.28916 \text{ L}}{4 \text{ gmol}} = 0.07229 \text{ L/gmol} \quad \text{y por último sustituyendo}$$

en la ecuación establecida, obtenemos : $P = 403.30003 \text{ atm.}$

IV FACTOR DE COMPRESIBILIDAD DE LA MEZCLA.

La ecuación del modelo ideal para una mezcla puede escribirse en función de un factor de compresibilidad Z_m ,

$$P\bar{V} = Z_m RT$$

este factor es función de la presión y de la temperatura así como de la composición de la mezcla. Según la Ley de Amagat si los volúmenes son aditivos a presión y temperatura constantes, el factor de compresibilidad de la mezcla es una propiedad aditiva de los factores de compresibilidad de los componentes separados, así:

$$Z_m = \sum_{i=1}^n y_i Z_i \quad (3.67)$$

siendo Z_i = al factor de compresibilidad del componente i a la temperatura y presión total de la mezcla.

Ejemplo 12. -

Se tiene una mezcla gaseosa constituida por 27.5 Kg. de etileno y 22.5 Kg. de propano ejerciendo una presión de 500 atm a una temperatura de 300°C.

- Calcule el factor de compresibilidad de la mezcla.
- Calcular el volumen molar que ocupa dicha mezcla a estas condiciones.
- En base a sus resultados, ¿Qué ecuación de estado utilizaría con fines prácticos?

Datos:

$$P_t = 500 \text{ atm}$$

$$T = 300 + 273.15 = 573.15 \text{ K}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_6} = 27.5 \text{ Kg} = 27500 \text{ g}$$

$$m_{\text{C}_3\text{H}_8} = 22.5 \text{ Kg} = 22500 \text{ g}$$

Incógnitas

$$Z_m$$

$$\bar{V}_m$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8}$$

Resolución:

$$Z_m = \sum_{i=1}^n Z_i \gamma_i$$

a)

gas	M_{0i} g/gmol	$n_i = \frac{m_i}{M_{0i}}$ gmol	$\gamma_i = \frac{n_i}{n_t}$	P_c atm	T_c °K	$P_n = \frac{P_t}{P_c}$	$T_r = \frac{T}{T_c}$
C_2H_6	28.068	979.763	0.65756	50.5	282.85	9.9	2.026
C_3H_8	44.097	510.236	0.34244	42.0	369.95	5.165	1.549
Totales		1489.999	1.00000				

los valores de Z (Tabla II del apéndice) fueron interpolados y son:

$$Z_i \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_6 : 1.14741 \\ \text{C}_3\text{H}_8 : 0.8655 \end{cases}$$

substituyendo se obtiene un $Z_m = 1.0509$

b) aplicando la ecuación $P_t V_i = Z_i n_i RT$, $V_i = \frac{Z_i n_i RT}{P_t}$

substituyendo: $V_{\text{C}_2\text{H}_6} = 105.734 \text{ L}$ y $V_{\text{C}_3\text{H}_8} = 41.535 \text{ L}$

por la ley de Amagat $V_t = \sum_{i=1}^n V_i$ por lo que $V_t = 147.269 \text{ L}$

$$\gamma \quad \bar{V}_t = \frac{V_t}{n_t} = \frac{147.269 \text{ L}}{1489.999 \text{ gmol}}$$

$$\bar{V}_t = 0.098838 \text{ L/gmol}$$

- c) Ya que el factor de compresibilidad obtenido es igual a 1.0509, se puede utilizar para fines prácticos la ecuación propuesta por el modelo ideal del estado gaseoso.

V PROPIEDADES PSEUDOCRITICAS

Las propiedades reducidas de las mezclas basadas en sus respectivas propiedades críticas no se pueden evaluar a partir de las mismas expresiones utilizadas para el caso de componentes puros. Se han realizado muchos intentos para establecer los valores pseudocríticos de presión y temperatura para mezclas en función de las propiedades críticas de los componentes separados. Con este fin se utilizaron las siguientes expresiones aditivas:

$$P'_c = \sum_{i=1}^n \gamma_i P_{c_i} \qquad P'_r = \frac{P}{P'_c} \qquad (3.68)$$

$$T'_c = \sum_{i=1}^n \gamma_i T_{c_i} \qquad T'_r = \frac{T}{T'_c} \qquad (3.69)$$

Donde P'_c y T'_c son la presión y la temperatura pseudocríticas y P'_r y T'_r son respectivamente la presión y la temperatura pseudoreducidas. El factor de compresibilidad de la mezcla está en función de la presión y de la temperatura pseudoreducidas (3.68), (3.69) y se obtiene de la tabla II del apéndice de igual forma que para el caso de un componente puro.

De modo semejante tendremos que para el factor de compresibilidad pseudocrítico (Z'_c),

$$Z'_c = \sum_{i=1}^n Y_i Z_{c_i} \quad (3.70)$$

siendo Z_{c_i} = factor de compresibilidad crítico del componente i de la mezcla.

Al estudiar la compresibilidad de mezclas por medio de las ecuaciones (3.68) a (3.70) con valores generalizados (tabla II del apéndice) Chao y Tang encontraron una desviación de 8.9% en base a datos experimentales para un total de 100 mezclas.

A lo largo de este trabajo se ha dado un panorama acerca del comportamiento de los gases así como de algunas ecuaciones de estado (de las más simples) que tratan de predecirlo. La búsqueda de nuevas ecuaciones de estado que describan el comportamiento real en intervalos cada vez mayores no ha cesado, al contrario cada día son más los investigadores que se dedican a este campo tan complejo, entre otras razones por la dificultad en la predicción del punto crítico.

Algunas ecuaciones de estado pueden ser muy complejas sin dejar de ser útiles a condición de utilizarse con ayuda de computadoras; así por ejemplo una forma de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin modificada para helio (líquido y gaseoso) desde 2.2°K hasta 574 °K y hasta 140 atm, es:

$$P = (RT) \rho + \left(R n_1 T + n_2 + \frac{n_3}{T} + \frac{n_4}{T^2} + \frac{n_5}{T^4} \right) \rho^2 + (R n_6 T + n_7) \rho^3 \\ + (n_8) \rho^4 + \left(\frac{n_9}{T^2} + \frac{n_{10}}{T^3} + \frac{n_{11}}{T^4} \right) \rho^3 e^{-\frac{n_{12} \rho^2}{T}} + \left(\frac{n_{13}}{T^2} + \frac{n_{14}}{T^3} + \frac{n_{15}}{T^4} \right) \rho^5 e^{-\frac{n_{12} \rho^2}{T}} \\ + n_{16} \rho^5 + n_{17} \rho^6$$

En donde la presión en atmósferas está dada en función de la constante universal del estado gaseoso R ($0.082057 \text{ l atm g mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$), la temperatura T ($^\circ\text{K}$) y la densidad ρ (g mol l^{-1}) y 17 constantes que fueron obtenidas por métodos estadísticos de ajuste para 695 valores experimentales de P , T y ρ . Esta ecuación predice valores de presión y de densidad con un error menor al 3%; si la presión excede el límite de 140 atm la presión puede diferir en un 5%; si la temperatura está por debajo de 10°K el error en la densidad puede llegar también a un 5%.

Los valores de las constantes son los siguientes:

$$\begin{aligned} n_1 &= 0.01627693557 \\ n_2 &= -0.03700903492 \\ n_3 &= 0.007567259965 \\ n_4 &= -0.01887566673 \\ n_5 &= 0.04792344640 \\ n_6 &= 0.0001560344984 \\ n_7 &= 0.0009274298542 \\ n_8 &= -0.00002833997045 \\ n_9 &= 0.005002871627 \\ n_{10} &= 0.03451283837 \\ n_{11} &= 0.1008924438 \\ n_{12} &= 0.0065 \\ n_{13} &= -0.00001851562535 \\ n_{14} &= 0.00004204351888 \\ n_{15} &= -0.0001712445160 \\ n_{16} &= 0.7739390202 \times 10^{-6} \\ n_{17} &= -0.2870693948 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

Siendo esta ecuación aplicativa sólo para el helio, el cual es un gas noble, es lógico esperar que a medida que se deseen considerar gases cuyas moléculas sean más complejas (y sufran más interacciones entre ellas) se obtendrán expresiones más elaboradas.

PROBLEMAS:

- * 1. - El análisis de un gas de una refinería tiene la siguiente composición en volumen: $H_2 = 60.7\%$; $N_2 = 10.1\%$; $CO = 3.4\%$; $CH_4 = 21.2\%$ y $C_2H_6 = 4.6\%$.
- Suponiendo que la ecuación de Redlich-Kwong describe el comportamiento de esta mezcla gaseosa, calcular:
- el volumen que ocuparían 9072 Kg. de dicha mezcla a la presión de 400 atm y a $200^\circ C$.
 - el factor de compresibilidad a las mismas condiciones.
2. - Experimentalmente se midió la presión que ejerce una mezcla de 6.04782 g de H_2 y 28.0134 g de N_2 confinada en un volumen de 0.16136 litros a cero grados centígrados. Dicha presión fue de 1000 atm. Calcularla:
- suponiendo que el modelo ideal describe el comportamiento del gas.
 - por la ecuación de Van der Waals.
 - por la ecuación de Redlich-Kwong.
- * 3. - El análisis de un gas indica un porcentaje en volumen de 60% de metano y 40% de etileno a una atmósfera de presión. Se desean almacenar 12700.8 g de esta mezcla gaseosa en un cilindro cuya capacidad es de 51.53559 litros a una temperatura máxima de $44.44^\circ C$. Calcular la presión dentro del cilindro por:
- el modelo ideal
 - utilizando el factor de compresibilidad determinado a partir del punto pseudocrítico de la mezcla.

- c) utilizando estos dos métodos ¿Cuántos gramos de esta mezcla pueden almacenarse en el cilindro a 44.44°C , si la máxima presión permisible es de 85.0572 atmósferas?
- * 4. - Un gas tiene la siguiente composición en volumen: $\text{CO}_2 = 10\%$; $\text{CH}_4 = 40\%$ y $\text{C}_2\text{H}_4 = 50\%$. Se desea distribuir 15.24096 Kg. de este gas en unos cilindros. Estos serán diseñados en tal forma que la presión no exceda de 163.309 atm, cuando la temperatura es de 82.222°C . Calcular el volumen del cilindro requerido:
- suponiendo que la mezcla está descrita por el modelo ideal.
 - utilizando el punto pseudocrítico de la mezcla y el factor de compresibilidad.
 - ¿Qué presión existirá en el cilindro si es diseñado de acuerdo con los datos obtenidos en el inciso b, y es cargado con 15.24096 Kg. de la mezcla gaseosa cuya temperatura de almacenamiento es de 287.0388°K ? (usar el método de las constantes pseudocríticas).
5. - Se desea saber si un tanque cuya presión de diseño (200 atm) es estipulada puede almacenar una mezcla gaseosa constituida por: $\text{C}_3\text{H}_8 = 25$ Kg; $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 15$ Kg; $n\text{-C}_7\text{H}_{16} = 10$ Kg; a una temperatura de 250°C , siendo la capacidad del tanque de 300 litros. Suponga que la ecuación de Beattie-Bridgeman describe el comportamiento de la mezcla a dichas condiciones.
- * 6. - Calcular la densidad (g/ml) de una mezcla gaseosa constituida por 75 g de helio y 25 g de neón a una presión de 100 atm y 300°C utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman.
- * 7. - Para una mezcla constituida por 75% en volumen de hidrógeno y 25% en volumen de nitrógeno ocupando un volumen de 0.45978 l/gmol a una presión de 50 atm, calcular la temperatura del sistema por:

- a) la ecuación de estado de Van der Waals.
- b) por el método de las constantes pseudocríticas.
- c) si experimentalmente la temperatura registrada fué de cero grados centígrados, compare estos datos con los anteriores resultados.

* # 8. — Calcular la presión de una mezcla compuesta por: 30 Kg de metano, 25 Kg de etano y 20 Kg de propano y 15 Kg. de butano. Dicha mezcla ocupa un volumen de 500 litros a una temperatura de 60°C, por:

- a) la ecuación de Van der Waals.
- b) la ecuación de Beattie-Bridgeman.
- c) la ecuación de Redlich-Kwong
- d) por el método de las propiedades pseudocríticas.

SECCION 4:A P E N D I C EI TOPICOS MATEMATICOSTransformación de unidades:

- 1.- Para convertir un grupo de unidades en otro, primero debemos tener una ecuación que proporcione una relación entre estas dos unidades.
- 2.- Dividiendo un miembro de la ecuación entre el otro obtenemos un factor de conversión (igual a uno) el cual podemos usar para convertir un grupo de unidades en otro.
- 3.- Ya que podemos dividir cualquier miembro de una ecuación entre el otro, cada ecuación dará dos factores de conversión. El que deberá usarse es aquel que cancele las unidades que deseamos eliminar.

Ejemplo:

¿Cuántos centímetros hay en dos pies?

1. $1 \text{ ft} = 12 \text{ in.}$

$1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm.}$

2. los factores de conversión son: $\frac{12 \text{ in}}{1 \text{ ft}} = 1$ y $\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in}} = 1$

por lo que $2 \text{ ft} = 2 \text{ ft} \left[\frac{12 \text{ in}}{1 \text{ ft}} \right] \left[\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in}} \right]$

$2 \text{ ft} = 60.96 \text{ cm.}$

Espacios Vectoriales:

Un espacio vectorial es un conjunto de vectores sobre los cuales se pueden efectuar las siguientes dos operaciones, y que satisfacen los siguientes axiomas postulados.

Operaciones:

- 1.- Adición.- Se combinan dos vectores del conjunto, el resultado de lo cual se denomina suma; también es un vector (único) del conjunto $\vec{x} + \vec{y} = \vec{z}$.
- 2.- Multiplicación.- Un vector \vec{x} se puede multiplicar por cualquier número real a , llamado escalar, para dar otro vector:

$$\vec{y} = a\vec{x}$$

Axiomas:

- 1.- $\vec{x} + \vec{y} = \vec{y} + \vec{x}$ (ley conmutativa para la suma)
- 2.- $\vec{x} + (\vec{y} + \vec{z}) = (\vec{x} + \vec{y}) + \vec{z}$ (ley asociativa para la suma).
- 3.- Hay un vector único 0 , llamado vector nulo, tal que $\vec{x} + 0 = \vec{x}$.
- 4.- A cada vector \vec{x} le corresponde un vector inverso $-\vec{x}$ del conjunto, tal que $\vec{x} + (-\vec{x}) = 0$.
- 5.- $a(\vec{x} + \vec{y}) = a\vec{x} + a\vec{y}$ (ley distributiva).
- 6.- $(a + b)\vec{x} = a\vec{x} + b\vec{x}$ (otra ley distributiva).
- 7.- $a(b\vec{x}) = (ab)\vec{x}$ (otra ley asociativa).
- 8.- $1(\vec{x}) = \vec{x}$
- 9.- $0(\vec{x}) = 0$

Hay que hacer notar que los espacios vectoriales tienen una definición puramente algebraica; la geometría no está implicada.

Espacios vectoriales en tres dimensiones (Teorema de Pitágoras):

En la figura 1 observamos un vector \vec{v} en un espacio de tres dimensiones y sus componentes en los ejes X, Y y Z, \vec{v}_x , \vec{v}_y y \vec{v}_z respectivamente.

Queremos demostrar que:

$$\vec{v}^2 = \vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2$$

o sea que,

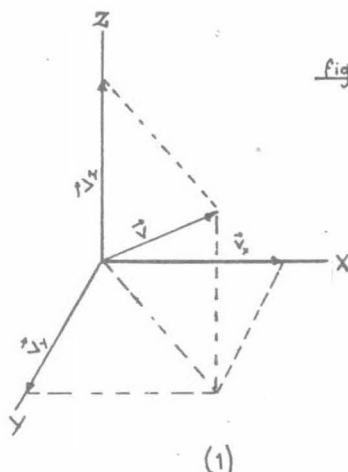
$$\vec{v} = \sqrt{\vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2}$$

Para esto, partimos de lo siguiente:

Sabemos que los ejes antes mencionados son perpendiculares entre sí y que por consiguiente, un plano formado por dos ejes cualesquiera es perpendicular al eje restante. Por lo tanto, los componentes \vec{v}_x , \vec{v}_y y \vec{v}_z son ortogonales (perpendiculares entre sí).

La resultante de \vec{v}_x y \vec{v}_y es \vec{v}^* (ver figura dos) y su magnitud es:

$$\vec{v}^* = \sqrt{\vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2}$$



que es la expresión matemática del teorema de Pitágoras en dos dimensiones. Por otra parte, puesto que \vec{v}_x^* y \vec{v}_z son perpendiculares entre sí, podemos obtener su

resultante (ver figura 3)

\vec{v} por medio de:

$$\vec{v} = \sqrt{\vec{v}_x^2 + \vec{v}_z^2}$$

substituyendo (1) en (2):

$$\vec{v} = \sqrt{\vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2}$$

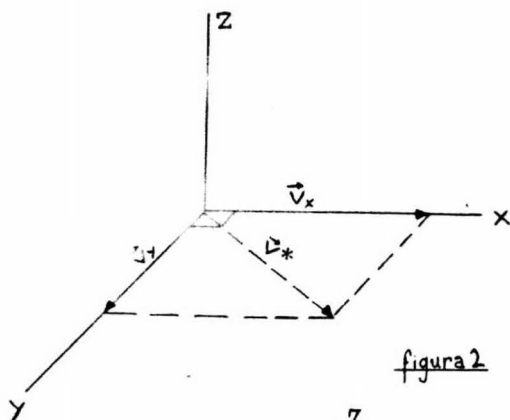


figura 2

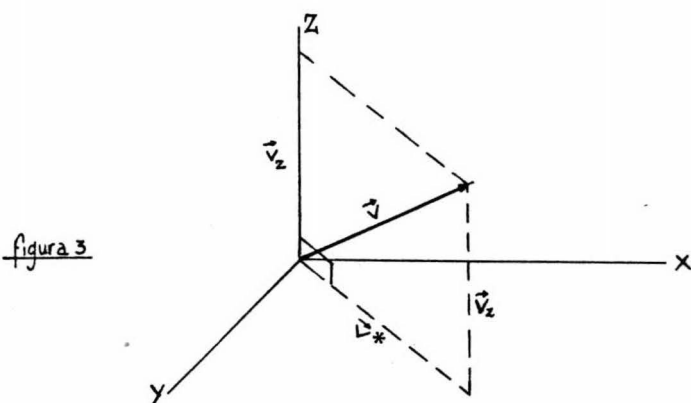


figura 3

Logaritmos y sus propiedades:

El logaritmo base b de un número a es la cantidad c a la que hay que elevar la base b para obtener el número a.

$$\log_b a = c \iff b^c = a$$

El logaritmo de una cantidad menor que cero no está definido en el campo de los números reales, o lo que es lo mismo, no se puede calcular el logaritmo de un número negativo. En general se usan sólo dos bases: 10 y e ($e = 2.718281828$). Las principales propiedades de los logaritmos son:

$$1. \log a b = \log a + \log b$$

$$2. \log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$3. \log a^n = n \log a \text{ y } \log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \log a$$

$$4. \log 1 = 0$$

$$5. \log_a a = 1$$

La función exponencial equivale al antilogaritmo y por consiguiente exp. y log se anulan, así como e y ln. Por lo que:

$$6. \exp \log (x) = x \quad \text{y} \quad e^{\ln (x)} = x$$

$$7. \log (\exp (x)) = x \quad \text{y} \quad \ln e^x = x$$

Ya que es común el cambio de base al trabajar con logaritmos, a continuación se presentan las transformaciones más utilizadas:

$$\ln x = 2.302585 \log x$$

puesto que $\ln 10 = 2.302585$

y generalizando para cualquier base:

$$\ln x = \log_a x \times \ln a.$$

Ecuación de un lugar geométrico

Si un lugar geométrico y una ecuación son tales que:

1. - cada punto del lugar geométrico tenga coordenadas que satisfagan la ecuación;
2. - cada punto, cuyas coordenadas satisfagan la ecuación, pertenezca al lugar geométrico: se dice entonces que la ecuación representa el lugar geométrico y que éste, a su vez, está representado por aquella.

Ecuación de una recta

Sea $P_1 (x_1, y_1)$ un punto fijo y $P (x, y)$ un punto variable sobre la recta MN. Si la recta no es perpendicular al eje de las x , supongamos que su pendiente es m . Como la recta pasa por P_1 y P , de acuerdo con la definición de pendiente de una recta, resulta

$$m = \frac{y - y_1}{x - x_1}$$

Esta ecuación se satisface por las coordenadas x e y de cualquier punto P de la recta. Recíprocamente, si las coordenadas de cualquier punto $P (x, y)$ satisfacen esta ecuación, la inclinación de P_1P es m ; luego P está situado sobre MN, y la ecuación representa a MN, pudiéndose escribir:

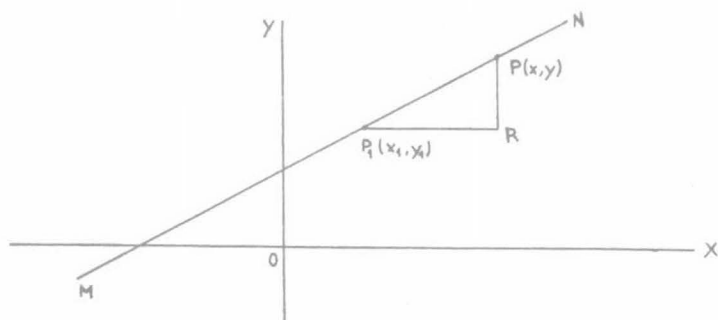
$$y - y_1 = m (x - x_1)$$

Esta es la ecuación de una recta que pasa por (x_1, y_1) , y cuya pendiente es m .

Supongamos que la recta MN corte el eje de las ordenadas en $(0, b)$, substituyendo x_1 e y_1 en la última ecuación por $(0, b)$ resulta:

$$y = mx + b$$

Siendo b la ordenada al origen.

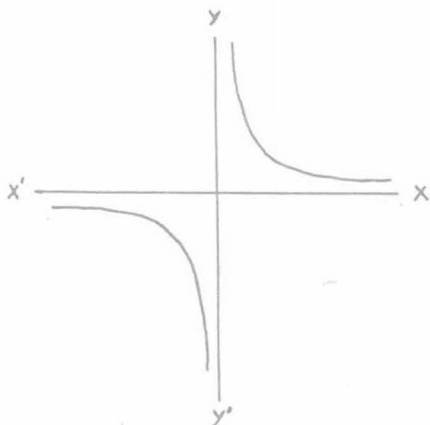


Ecuación de una Hipérbola

La hipérbola es el lugar geométrico de los puntos para los cuales el producto de sus distancias a dos rectas es constante.

Una expresión de la forma $xy = cte$, representa una hipérbola cuyas características son:

- las asíntotas son perpendiculares (ya que es una hipérbola equilátera).
- sus asíntotas son los ejes coordenados.



Límite de una función.

En el cálculo del límite de una función se aplican las siguientes propiedades: supongamos u , v y w las cuales son funciones de una variable x , y que:

$$\lim_{x \rightarrow a} u = A$$

$$\lim_{x \rightarrow a} v = B$$

$$\lim_{x \rightarrow a} w = C$$

entonces:

$$1. \lim_{x \rightarrow a} (u \pm v \pm w) = A + B + C$$

$$2. \lim_{x \rightarrow a} (u \cdot v \cdot w) = A \cdot B \cdot C$$

$$3. \lim_{x \rightarrow a} \frac{u}{v} = \frac{A}{B}, \quad B \neq 0$$

Algunas Derivadas de uso común.

Si u y v son funciones de x y c es una constante, tendremos que:

$$\frac{d}{dx} c = 0$$

$$\frac{d}{dx} (u \pm v) = \frac{d}{dx} u \pm \frac{d}{dx} v$$

$$\frac{d}{dx} (u \cdot v) = u \cdot \frac{d}{dx} v + v \cdot \frac{d}{dx} u$$

$$\frac{d}{dx} (c \cdot v) = c \cdot \frac{d}{dx} v$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{u}{v} \right) = \frac{v \frac{d}{dx} u - u \frac{d}{dx} v}{v^2}$$

$$\frac{d}{dx} u^n = n u^{n-1} \cdot \frac{d}{dx} u$$

$$\frac{d}{dx} x^n = n x^{n-1}$$

Derivadas parciales.

Si tenemos una función de dos variables, es decir: $z = f(x, y)$, no podemos derivar directamente esta función con respecto a ambas variables, sin embargo podemos derivar esta función con respecto a una de las variables, suponiendo que la otra permanece constante. La derivada así obtenida se denomina derivada parcial con respecto a la variable elegida, y se denota:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{" derivada parcial de Z, con respecto a x, manteniendo constante a y "$$

Para hallar la diferencial total de esta función:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

generalizando, si $Z = f(u, v, \dots, x, y)$, tendremos:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_{v, \dots, x, y} du + \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_{u, \dots, x, y} dv + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{u, v, \dots, x} dy$$

Derivada de una función (regla de la cadena):

A veces acontece que y no se define directamente como una función de x, sino que se da como función de otra variable v que se define como función de x. En este caso, y es función de x por intermedio de v y se llama función de función. Por ejemplo:

$$\text{Sea} \quad y = \frac{2v}{1 - v^2}$$

$$v = 1 - x^2$$

eliminando v podemos expresar y directamente como función de x , pero a veces esto no es posible. En este último caso hay que obtener la derivada de y con respecto a v y la derivada de v con respecto a x ; el producto de ambas derivadas será igual a la derivada de y con respecto a x , matemáticamente:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dv} \cdot \frac{dv}{dx}$$

Máximos y mínimos de una función (método para hallarlos):

Primer paso.- hallar la primera derivada de la función.

Segundo paso.- igualar a cero la primera derivada y resolver la ecuación resultante, tomando en cuenta sólo las raíces reales.

Tercer paso.- hallar la segunda derivada.

Cuarto paso.- substituir en la segunda derivada las raíces reales obtenidas en el segundo paso. Si se obtiene un valor positivo se trata de un mínimo; si se obtiene un valor negativo se trata de un máximo.

Ejemplo:

$$\text{Sea } y = f(x) = x^2 + \frac{432}{x}$$

$$1^\circ \quad f'(x) = 2x - \frac{432}{x^2}$$

$$2^\circ \quad 2x - \frac{432}{x^2} = 0 \quad \cdot \cdot \cdot \quad 2x = \frac{432}{x^2}; \quad x^3 = 216$$

esta ecuación tiene tres raíces, pero sólo una de ellas es real, su valor es $x = 6$

$$3^{\circ} f''(x) = 2 + \frac{864}{x^3}$$

4^o $f''(6)$ es mayor que cero, por lo que se trata de un mínimo. Para encontrar las coordenadas de este mínimo, sustituimos en la función original el valor de x obtenido en el paso dos.

$$y = f(6) = 36 + 72 = 108$$

Las coordenadas del mínimo son (6, 108)

Punto de inflexión de una función (método de obtención):

Primer paso.- hallar la primera derivada de la función.

Segundo paso.- hallar la segunda derivada de la función e igualarla a cero. Resolver la ecuación resultante y considerar sólo las raíces reales (que son las abscisas de los puntos de inflexión).

Tercer paso.- para obtener las ordenadas de los puntos de inflexión se sustituyen en la función original las raíces obtenidas en el paso número dos.

Ejemplo:

$$\text{Sea } y = f(x) = 3x^4 - 4x^3 + 1$$

$$1^{\circ} f'(x) = 12x^3 - 12x^2$$

$$2^{\circ} f''(x) = 36x^2 - 24x \quad ; \quad \begin{aligned} 36x^2 - 24x &= 0 \\ x(36x - 24) &= 0 \\ x_1 &= 0 \quad \text{y} \quad x_2 = \frac{2}{3} \end{aligned}$$

$$3^{\circ} y_1 = f(x_1) = 0$$

$$y_2 = f(x_2) = \frac{11}{27}$$

Por consiguiente esta función tiene dos puntos de inflexión cuyas coordenadas son: $(0, 1)$ y $(2/3, 11/27)$.

Algunas Integrales de uso común:

Considere que u es función de x y C es una constante de integración,

$$\int dx = x + C$$

$$\int a f(x) dx = a \int f(x) dx \quad \text{donde } a \text{ es una constante}$$

$$\int [f_1(x) + f_2(x)] dx = \int f_1(x) dx + \int f_2(x) dx$$

$$\int [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] dx = c_1 \int f_1(x) dx + c_2 \int f_2(x) dx$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$$

$$\int \frac{du}{u} = \ln u + C$$

II TABLASCONSTANTE UNIVERSAL DEL ESTADO GASEOSO (R)

En el texto hemos calculado un valor de R en base a:

volumen molar	22.414 l/gmol
temperatura normal	273.15°K
presión normal	1 atm

Por lo que $R = 0.082057 \text{ l-atm/gmol } ^\circ\text{K}$. La constante universal del estado gaseoso puede ser expresada en otras unidades, tales como:

$R = 8.3144$	joules/gmol $^\circ\text{K}$
$R = 8.3144 \times 10^7$	ergios/gmol $^\circ\text{K}$
$R = 1.9872$	calorías/gmol $^\circ\text{K}$

TABLA I

Constantes críticas de elementos y compuestos inorgánicos y orgánicos.

Name	Formula	t_c , °C	P_c , atm	d_c , g/cc	Name	Formula	t_c , °C	P_c , atm	d_c , g/cc
Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	158.0			Phenolacene	C ₁₂ H ₈	286.0	44.6	0.354
Acrylonitrile	C ₃ H _{3.5} N	321.6	57.2	0.351	Fluorine	F ₂	-155.0	25.0	
Anhydride	C ₂ H ₂ O ₃	296.0	46.0	0.268	Germanium tetrachloride	GeCl ₄	277.0	38.0	
Acetone	C ₃ H ₆ O	235.0	47.0	0.240	Helium	He	-267.9	2.26	0.0699
Acrylonitrile	C ₃ H _{3.5} N	274.7	47.7	0.240	Heptane (n-)	C ₇ H ₁₆	266.8	26.8	0.254
Acrylene	C ₃ H ₄	36.0	62.0	0.231	Hexane (n-)	C ₆ H ₁₄	234.8	27.5	0.224
Air	C ₂ H ₄ O	-140.7	37.2	0.35(0.31)	Hydrazine	N ₂ H ₄	380.0	145.0	
Allil alcohol	C ₃ H ₆ O	272.0			Hydrogen	H ₂	-252.9	12.8	0.0310
Allilene	C ₃ H ₄	128.0			Hydrogen bromide	HBr	90.0	84.0	
Allyl ethyl ether	C ₅ H ₁₀ O	245.0			Hydrogen chloride	HCl	51.4	81.6	0.42
Aluminum	C ₃ H ₆ S	380.0			Hydrogen cyanide	HCN	183.5	53.2	0.20
Artemisia	NH ₃	132.4	111.5	0.235	Hydrogen fluoride	HF	230.2		
Amel alcohol (n-)	C ₁₁ H ₂₄ O	272.0	52.4		Hydrogen iodide	HI	151.0	82.0	
Aniline	C ₆ H ₅ N	326.0	41.3		Hydrogen sulfide	H ₂ S	100.4	88.9	2.86
Anisole	C ₇ H ₈ O	342.0			Iodine	I ₂	553.0		
Aragon	Ca	-122	48.0	0.531	Iodoform	CHI ₃	448.0	44.6	0.581
Arsenic	As	803			Isobutyl acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	326.0		
Benzene	C ₆ H ₆	288.5	47.7	0.304	Isobutyl alcohol	C ₄ H ₉ OH	107.0		
Benzonitrile	C ₆ H ₅ N	426.0	41.6		Isobutyl formate	HCOC ₄ H ₉	346.0		
Bromobenzene	C ₆ H ₅ Br	300.0	102.0	0.545	Isobutyl mercaptan	C ₄ H ₉ SH	303.0	34.0	0.282
Bromobenzonitrile	C ₆ H ₄ BrN	397.0	44.6	0.486	Isobutyl sulfide	(C ₄ H ₉) ₂ S	321.0		
Butadiene-1,3	C ₄ H ₆	152.0	42.7	0.245	Isobutyl selenide	(C ₄ H ₉) ₂ Se	391.0		
Butane (n-)	C ₄ H ₁₀	153.0	36.0		Isobutyl sulfone	C ₄ H ₉ SO ₂	154.0	37.0	
Butyl acetate (n-)	C ₆ H ₁₂ O ₂	306.0	48.4		Isobutyl telluride	(C ₄ H ₉) ₂ Te	418.0	31.0	0.281
Butyl alcohol (n-)	C ₄ H ₉ OH	267.0			Isobutyl thioacetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉ S	265.0		
Butyl alcohol (iso-)	C ₄ H ₉ OH	265.0			Isobutyl thiolane	C ₄ H ₉ OS	305.0	46.0	
Butyl alcohol (tert-)	C ₄ H ₉ OH	235.0			Isobutyl thioether	C ₄ H ₉ OS ₂	338.0		
Butyric acid (n-)	C ₄ H ₈ O ₂	355.0			Isobutyl thioformate	HCOC ₄ H ₉ S	228.0	38.0	0.258
Butyronitrile	C ₄ H ₇ N	309.0	37.4	0.302	Isobutyl thioformate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Capronitrile	C ₆ H ₁₁ N	349.0	52.2		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Carbon dioxide	CO ₂	31.1	73.0	0.460	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Carbon disulfide	CS ₂	273.0	76.0	0.441	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Carbon monoxide	CO	-119.0	35.0	0.311	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Carbon tetrachloride	CCl ₄	105.0	61.0		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Chlorine	Cl ₂	283.1	45.0	0.558	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	144.0	76.1	0.573	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Chloroform	CHCl ₃	359.0	44.6	0.365	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Cresol (o-)	C ₇ H ₈ O	263.0		0.516	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Cresol (m-)	C ₇ H ₈ O	422.0	49.4		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Cresol (p-)	C ₇ H ₈ O	432.0	45.0		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Cyanogen	(CN) ₂	426.0	50.8		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	128.0	59.0		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Deuterium	D ₂	261.0	40.4	0.270	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Dichlorodifluoromethane	CCl ₂ F ₂	-234.4	17.4		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Diethylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	111.5	39.56	0.555	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Diisobutylamine	(C ₄ H ₉) ₂ NH	223.5	36.2	0.246	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Diisobutylamine	(C ₄ H ₉) ₂ NH	277.0	24.5	0.237	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Diisopropylamine	(C ₃ H ₇) ₂ NH	227.4	30.6	0.241	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Dimethylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	164.6	51.7		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Dimethylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	415.0	35.8		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Diethylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	395.0	30.8		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Diisopropylamine	(C ₃ H ₇) ₂ NH	277.0	31.0		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Ethane	C ₂ H ₆	32.1	48.8	0.21	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	250.1	37.8	0.508	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	243.1	63.1	0.2755	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Ethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	245.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Ethylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	193.2	55.5		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Ethylene	C ₂ H ₄	231.0		0.513	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Ethylene sulfide	C ₂ H ₄ S	293.0	30.0	0.276	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Ethylene sulfone	C ₂ H ₄ SO ₂	386.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Ethyl ether	(C ₂ H ₅) ₂ O	187.2	52.0	0.33	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formate	HCOC ₂ H ₅	<235.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic acid	HCOC ₂ H ₅	326.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic anhydride	(HCOC ₂ H ₅) ₂	369.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic formate	HCOC ₂ H ₅	9.7	50.5	0.22	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic sulfide	C ₂ H ₄ S	290.0		0.45	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic sulfone	C ₂ H ₄ SO ₂	192.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	194.6	35.5	0.2625	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	235.3	46.65	0.323	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	280.0	30.0	0.276	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	315.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	225.5	54.2	0.301	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	164.7	43.4	0.270	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	261.0	42.0		Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	400.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	272.9	33.0	0.2965	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	227.4	32.1	0.258	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	243.4	39.1	0.279	Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	348.0		
Formic thioether	(C ₂ H ₅) ₂ S	293.0			Isobutyl thioisobutylate	C ₄ H ₉ COOC ₄ H ₉ S	329.0		

TABLA II

Factores de compresibilidad de Gases y Líquidos puros, Z.

T_r z gas sat. z líquido sat.	$p_r = 0,01$			$p_r = 0,05$			$p_r = 0,10$			$p_r = 0,2$			$p_r = 0,3$		
	D_B	0,59 0,985 0,002	D_A	D_B	0,690 0,942 0,009	D_A	D_B	0,740 0,898 0,015	D_A	D_B	0,804 0,833 0,030	D_A	D_B	0,847 0,883 0,045	D_A
		z			z			z			z			z	
0,50	0,01	0,002	0,01	0,05	0,009	0,07	0,11	0,0184	0,14	0,22	0,0367	0,27	0,35	0,0551	0,40
0,60	0,20	0,990	0,02	0,05	0,008	0,07	0,10	0,0164	0,12	0,20	0,0328	0,25	0,31	0,0491	0,17
0,70	0,07	0,992	0,02	0,33	0,943	0,35	0,09	0,0152	0,12	0,19	0,0304	0,23	0,29	0,0456	0,14
0,80	0,01	0,993	0,02	0,13	0,960	0,18	0,28	0,920	0,40	0,18	0,0295	0,20	0,28	0,0441	0,11
0,90	0,01	0,994	0,02	0,07	0,973	0,10	0,14	0,947	0,20	0,28	0,990	0,36	0,44	0,825	0,50
0,92	0,01	0,995	0,02	0,07	0,975	0,10	0,13	0,951	0,19	0,26	0,900	0,34	0,40	0,840	0,47
0,94	0,01	0,995	0,02	0,06	0,977	0,10	0,12	0,954	0,18	0,24	0,908	0,33	0,37	0,854	0,44
0,96	0,01	0,995	0,02	0,05	0,977	0,09	0,11	0,958	0,17	0,22	0,915	0,30	0,33	0,868	0,40
0,98	0,01	0,996	0,02	0,05	0,980	0,09	0,10	0,961	0,16	0,21	0,921	0,28	0,31	0,879	0,37
1,00	0,01	0,996	0,02	0,04	0,982	0,09	0,10	0,964	0,15	0,21	0,927	0,24	0,28	0,889	0,34
1,01	0,01	0,996	0,02	0,04	0,983	0,08	0,10	0,966	0,15	0,20	0,930	0,24	0,26	0,894	0,33
1,02	0,01	0,996	0,02	0,04	0,983	0,08	0,10	0,967	0,15	0,19	0,933	0,23	0,25	0,897	0,34
1,03	0,01	0,996	0,02	0,04	0,984	0,08	0,09	0,968	0,14	0,18	0,935	0,22	0,24	0,902	0,32
1,04	0,01	0,996	0,02	0,04	0,985	0,08	0,09	0,970	0,14	0,18	0,938	0,21	0,24	0,905	0,29
1,05	0,00	0,996	0,02	0,04	0,985	0,08	0,08	0,971	0,14	0,17	0,940	0,20	0,23	0,909	0,28
1,06	0,00	0,996	0,02	0,04	0,986	0,08	0,08	0,972	0,14	0,17	0,942	0,20	0,22	0,913	0,26
1,07	0,00	0,996	0,02	0,04	0,986	0,07	0,08	0,973	0,14	0,16	0,944	0,19	0,21	0,916	0,25
1,08	0,00	0,996	0,02	0,04	0,987	0,07	0,08	0,974	0,13	0,16	0,946	0,18	0,20	0,918	0,24
1,09	0,00	0,997	0,01	0,04	0,987	0,07	0,07	0,975	0,12	0,15	0,948	0,17	0,19	0,922	0,24
1,10	0,00	0,997	0,01	0,04	0,988	0,07	0,07	0,976	0,12	0,14	0,950	0,17	0,18	0,924	0,21
1,12	0,00	0,997	0,01	0,04	0,988	0,06	0,06	0,977	0,12	0,13	0,953	0,16	0,17	0,928	0,20
1,14	0,00	0,997	0,01	0,03	0,989	0,06	0,06	0,979	0,11	0,12	0,956	0,14	0,16	0,933	0,19
1,16	0,00	0,997	0,01	0,03	0,990	0,05	0,06	0,980	0,09	0,12	0,960	0,13	0,14	0,937	0,16
1,18	0,00	0,997	0,01	0,03	0,991	0,04	0,06	0,982	0,09	0,12	0,962	0,12	0,12	0,942	0,15
1,20	0,00	0,998	0,01	0,03	0,991	0,03	0,06	0,983	0,07	0,09	0,965	0,10	0,11	0,945	0,13
1,30	0,00	0,998	0,01	0,03	0,993	0,02	0,04	0,987	0,05	0,07	0,974	0,08	0,07	0,960	0,10
1,40	0,00	0,998	0,00	0,02	0,995	0,01	0,03	0,990	0,03	0,05	0,982	0,05	0,06	0,971	0,07
1,50	0,00	0,999	0,00	0,01	0,995	0,01	0,01	0,991	0,02	0,03	0,986	0,03	0,02	0,980	0,04
1,60	0,00	0,999	0,00	0,01	0,996	0,00	0,00	0,992	0,00	0,01	0,988	0,02	0,01	0,986	0,02
1,70	0,00	0,999	0,00	0,00	0,996	0,00	0,00	0,992	0,00	0,00	0,989	0,01	0,00	0,989	0,01
1,80	0,00	0,999	0,00	0,00	0,996	0,00	0,00	0,993	0,00	0,00	0,991	0,01	0,00	0,991	0,01
1,90	0,00	1,000	0,00	0,00	0,996	0,00	0,00	0,993	0,00	0,00	0,992	0,00	0,00	0,993	0,01
2,00	0,00	1,000	0,00	0,00	0,997	0,00	0,00	0,994	0,00	0,00	0,994	0,00	0,00	0,995	0,00

T_r z gas sat. z líquido sat.	$p_r = 0,4$			$p_r = 0,5$			$p_r = 0,6$			$p_r = 0,7$			$p_r = 0,8$		
	D_B	0,879 0,738 0,060	D_A	D_B	0,909 0,693 0,077	D_A	D_B	0,929 0,641 0,096	D_A	D_B	0,950 0,583 0,114	D_A	D_B	0,967 0,519 0,136	D_A
		z			z			z			z			z	
0,50	0,46	0,0734	0,53	0,57	0,0918	0,66	0,70	0,110	0,81	0,81	0,128	0,95	0,93	0,147	1,07
0,60	0,41	0,0654	0,49	0,52	0,0817	0,60	0,63	0,0980	0,71	0,74	0,113	0,82	0,84	0,130	0,95
0,70	0,39	0,0605	0,45	0,49	0,0758	0,55	0,59	0,0906	0,65	0,69	0,106	0,77	0,79	0,121	0,88
0,80	0,37	0,0588	0,40	0,47	0,0735	0,52	0,57	0,0879	0,62	0,66	0,102	0,73	0,76	0,116	0,85
0,90	0,33	0,763	0,63	0,45	0,0761	0,50	0,55	0,0908	0,60	0,64	0,105	0,71	0,78	0,120	0,82
0,92	0,60	0,783	0,59	0,81	0,710	0,70	0,75	0,0929	0,60	0,65	0,108	0,70	0,74	0,122	0,82
0,94	0,50	0,800	0,55	0,63	0,735	0,64	0,67	0,0960	0,73	0,65	0,111	0,70	0,74	0,126	0,82
0,96	0,44	0,817	0,51	0,53	0,760	0,59	0,65	0,700	0,67	0,75	0,613	0,76	0,76	0,133	0,82
0,98	0,39	0,832	0,47	0,46	0,781	0,54	0,64	0,729	0,62	0,62	0,665	0,68	0,70	0,138	0,76
1,00	0,34	0,845	0,42	0,41	0,800	0,48	0,47	0,755	0,54	0,53	0,704	0,60	0,60	0,636	0,65
1,01	0,33	0,852	0,42	0,38	0,809	0,47	0,45	0,765	0,51	0,50	0,718	0,56	0,55	0,659	0,61
1,02	0,30	0,858	0,39	0,36	0,817	0,44	0,41	0,775	0,48	0,45	0,732	0,52	0,50	0,678	0,56
1,03	0,29	0,863	0,37	0,34	0,825	0,42	0,38	0,786	0,46	0,42	0,745	0,50	0,46	0,696	0,54
1,04	0,28	0,869	0,34	0,32	0,832	0,38	0,35	0,794	0,40	0,39	0,755	0,44	0,43	0,710	0,46
1,05	0,27	0,873	0,30	0,30	0,838	0,33	0,33	0,802	0,35	0,36	0,765	0,48	0,39	0,723	0,39
1,06	0,26	0,878	0,29	0,29	0,845	0,32	0,31	0,810	0,33	0,34	0,773	0,35	0,35	0,735	0,36
1,07	0,25	0,883	0,27	0,27	0,850	0,28	0,29	0,817	0,30	0,32	0,781	0,31	0,33	0,745	0,33
1,08	0,24	0,886	0,26	0,26	0,856	0,27	0,28	0,824	0,28	0,30	0,790	0,28	0,31	0,755	0,29
1,09	0,22	0,890	0,25	0,24	0,862	0,25	0,26	0,830	0,23	0,23	0,798	0,23	0,28	0,764	0,25
1,10	0,21	0,894	0,22	0,23	0,867	0,22	0,24	0,836	0,22	0,25	0,805	0,23	0,25	0,773	0,23
1,12	0,19	0,900	0,20	0,21	0,876	0,20	0,21	0,848	0,20	0,22	0,818	0,20	0,22	0,789	0,20
1,14	0,18	0,907	0,20	0,18	0,884	0,20	0,19	0,859	0,20	0,19	0,830	0,20	0,19	0,803	0,20
1,16	0,15	0,913	0,19	0,16	0,891	0,20	0,17	0,868	0,20	0,17	0,842	0,20	0,17	0,816	0,18
1,18	0,13	0,918	0,16	0,14	0,898	0,17	0,15	0,877	0,18	0,15	0,852	0,18	0,15	0,830	0,17
1,20	0,12	0,924	0,15	0,13	0,905	0,15	0,13	0,885	0,15	0,14	0,862	0,14	0,14	0,841	0,15
1,30	0,09	0,944	0,11	0,10	0,931	0,11	0,10	0,916	0,11	0,10	0,900	0,11	0,10	0,888	0,12
1,40	0,06	0,959	0,08	0,07	0,949	0,08	0,07	0,937	0,09	0,07	0,928	0,09	0,07	0,920	0,09
1,50	0,04	0,970	0,05	0,04	0,963	0,06	0,05	0,952	0,07	0,05	0,948	0,07	0,05	0,945	0,07
1,60	0,02	0,978	0,03	0,02	0,973	0,04	0,03	0,965	0,05	0,03	0,964	0,06	0,03	0,960	0,06
1,70	0,01	0,983	0,02	0,01	0,980	0,03	0,02	0,974	0,03	0,02	0,974	0,03	0,02	0,970	0,04
1,80	0,00	0,987	0,02	0,00	0,985	0,02	0,01	0,982	0,02	0,01	0,982	0,02	0,01	0,980	0,02
1,90	0,00	0,991	0,01	0,00	0,989	0,01	0,00	0,987	0,01	0,00	0,987	0,01	0,00	0,987	0,02
2,00	0,00	0,994	0,00	0,00	0,993	0,00	0,00	0,992	0,01	0,00	0,992	0,01	0,00	0,989	0,02

T _r z par val. z líquido net.	p = 0.9			p = 1.0			p = 1.05			p = 1.1			p = 1.2		
	D ₀	z		D ₀	z		D ₀	z		D ₀	z		D ₀	z	
		0.984 0.443 0.164				1.000 0.270 0.270									
0.50	1.05	0.165	1.20	1.17	0.183	1.35	1.22	0.192	1.40	1.28	0.201	1.48	1.40	0.220	1.62
0.60	0.95	0.147	1.05	1.05	0.163	1.17	1.11	0.171	1.23	1.16	0.179	1.28	1.27	0.195	1.39
0.70	0.90	0.136	0.99	1.00	0.151	1.10	1.05	0.158	1.15	1.10	0.165	1.20	1.20	0.180	1.30
0.80	0.86	0.131	0.95	0.95	0.145	1.05	1.00	0.152	1.10	1.05	0.159	1.15	1.15	0.173	1.25
0.90	0.83	0.134	0.92	0.92	0.148	1.02	0.97	0.155	1.07	1.01	0.162	1.11	1.10	0.176	1.20
0.92	0.83	0.137	0.92	0.92	0.151	1.02	0.97	0.158	1.06	1.01	0.165	1.11	1.10	0.179	1.19
0.94	0.83	0.141	0.92	0.93	0.155	1.01	0.98	0.162	1.06	1.01	0.169	1.10	1.10	0.183	1.18
0.96	0.85	0.147	0.92	0.94	0.161	1.01	0.99	0.169	1.05	1.03	0.176	1.09	1.13	0.189	1.17
0.98	0.87	0.161	0.92	0.97	0.174	1.00	1.02	0.182	1.05	1.07	0.189	1.09	1.16	0.202	1.16
1.00	0.70	0.520	0.82	1.00	0.270	1.00	1.06	0.230	1.05	1.14	0.234	1.09	1.20	0.220	1.15
1.01	0.60	0.568	0.68	0.65	0.424	0.75	0.67	0.365	0.70	0.68	0.256	0.83	0.70	0.242	0.88
1.02	0.55	0.600	0.62	0.58	0.509	0.67	0.59	0.447	0.70	0.60	0.374	0.73	0.60	0.295	0.77
1.03	0.49	0.627	0.57	0.51	0.555	0.60	0.52	0.505	0.62	0.52	0.461	0.63	0.52	0.369	0.66
1.04	0.44	0.642	0.49	0.45	0.585	0.51	0.45	0.546	0.53	0.45	0.505	0.54	0.45	0.422	0.56
1.05	0.40	0.670	0.41	0.41	0.611	0.43	0.41	0.577	0.44	0.41	0.541	0.45	0.41	0.478	0.46
1.06	0.37	0.687	0.38	0.38	0.633	0.39	0.38	0.603	0.40	0.38	0.568	0.40	0.38	0.517	0.40
1.07	0.34	0.700	0.34	0.35	0.654	0.35	0.35	0.627	0.35	0.35	0.594	0.35	0.35	0.548	0.36
1.08	0.32	0.715	0.29	0.32	0.671	0.30	0.32	0.647	0.30	0.32	0.616	0.30	0.32	0.573	0.30
1.09	0.28	0.726	0.23	0.28	0.686	0.25	0.28	0.662	0.25	0.28	0.637	0.25	0.28	0.600	0.25
1.10	0.25	0.738	0.23	0.25	0.700	0.23	0.25	0.678	0.23	0.25	0.655	0.23	0.25	0.620	0.23
1.12	0.22	0.756	0.21	0.22	0.723	0.21	0.22	0.704	0.21	0.22	0.686	0.21	0.22	0.654	0.21
1.14	0.19	0.773	0.20	0.19	0.745	0.20	0.19	0.731	0.20	0.19	0.712	0.20	0.19	0.683	0.20
1.16	0.18	0.790	0.18	0.18	0.764	0.18	0.18	0.750	0.18	0.18	0.735	0.18	0.18	0.707	0.20
1.18	0.17	0.805	0.17	0.17	0.780	0.17	0.17	0.771	0.17	0.17	0.756	0.17	0.17	0.730	0.18
1.20	0.15	0.818	0.15	0.15	0.795	0.15	0.15	0.787	0.15	0.15	0.775	0.15	0.15	0.751	0.15
1.30	0.11	0.874	0.12	0.11	0.857	0.12	0.11	0.849	0.12	0.11	0.841	0.12	0.11	0.827	0.13
1.40	0.07	0.912	0.10	0.07	0.899	0.10	0.07	0.890	0.10	0.07	0.888	0.10	0.07	0.875	0.10
1.50	0.05	0.938	0.08	0.05	0.927	0.08	0.05	0.922	0.08	0.05	0.918	0.08	0.05	0.911	0.08
1.60	0.03	0.955	0.06	0.03	0.948	0.07	0.03	0.944	0.07	0.03	0.940	0.08	0.03	0.935	0.08
1.70	0.01	0.968	0.04	0.02	0.964	0.05	0.02	0.958	0.05	0.03	0.956	0.06	0.03	0.951	0.07
1.80	0.00	0.976	0.03	0.00	0.974	0.03	0.00	0.968	0.04	0.00	0.968	0.05	0.02	0.963	0.06
1.90	0.00	0.985	0.02	0.00	0.983	0.02	0.00	0.978	0.02	0.00	0.978	0.03	0.01	0.974	0.05
2.00	0.00	0.990	0.02	0.00	0.988	0.02	0.00	0.986	0.02	0.00	0.984	0.03	0.01	0.981	0.03

T _r	p = 1.4	p = 1.6	p = 1.8	p = 2.0	p = 4.0	p = 6.0	p = 8.0	p = 10.0	p = 20.0	p = 30.0
	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z
0.50	0.256	0.293	0.329	0.365	0.736	1.083	1.439	1.791	3.551	5.28
0.60	0.227	0.259	0.291	0.323	0.640	0.952	1.262	1.564	3.098	4.56
0.70	0.210	0.239	0.268	0.297	0.584	0.862	1.139	1.413	2.769	4.08
0.80	0.201	0.229	0.257	0.284	0.549	0.804	1.056	1.305	2.525	3.70
0.90	0.203	0.230	0.257	0.283	0.532	0.768	1.015	1.233	2.341	3.40
0.92	0.206	0.233	0.259	0.284	0.530	0.763	0.997	1.222	2.310	3.35
0.94	0.210	0.237	0.262	0.287	0.530	0.760	0.991	1.201	2.278	3.30
0.96	0.217	0.242	0.267	0.291	0.531	0.757	0.985	1.202	2.250	3.25
0.98	0.228	0.253	0.276	0.298	0.532	0.755	0.980	1.195	2.224	3.20
1.00	0.234	0.254	0.279	0.306	0.536	0.756	0.975	1.193	2.200	3.15
1.01	0.246	0.262	0.287	0.312	0.538	0.757	0.974	1.188	2.188	3.14
1.02	0.264	0.276	0.296	0.318	0.540	0.758	0.973	1.184	2.175	3.11
1.03	0.288	0.289	0.307	0.326	0.543	0.759	0.972	1.181	2.164	3.08
0.04	0.323	0.305	0.317	0.333	0.546	0.760	0.972	1.177	2.153	3.06
1.05	0.366	0.323	0.332	0.341	0.548	0.761	0.972	1.174	2.142	3.04
1.06	0.403	0.347	0.347	0.351	0.552	0.762	0.971	1.171	2.130	3.02
1.07	0.438	0.370	0.365	0.361	0.554	0.763	0.970	1.168	2.119	3.00
1.08	0.472	0.396	0.380	0.372	0.558	0.764	0.970	1.165	2.109	2.96
1.09	0.507	0.424	0.398	0.386	0.562	0.766	0.970	1.162	2.098	2.95
1.10	0.534	0.455	0.416	0.400	0.565	0.768	0.970	1.160	2.088	2.93
1.12	0.577	0.505	0.454	0.432	0.572	0.772	0.970	1.156	2.068	2.89
1.14	0.615	0.549	0.494	0.466	0.581	0.776	0.970	1.153	2.049	2.85
1.16	0.647	0.588	0.540	0.503	0.589	0.780	0.972	1.151	2.030	2.81
1.18	0.677	0.622	0.583	0.542	0.599	0.786	0.973	1.150	2.013	2.78
1.20	0.705	0.653	0.620	0.573	0.609	0.792	0.975	1.148	1.995	2.74
1.30	0.795	0.768	0.742	0.718	0.687	0.824	0.986	1.144	1.921	2.63
1.40	0.855	0.817	0.819	0.801	0.763	0.863	0.996	1.144	1.862	2.56
1.50	0.894	0.882	0.869	0.852	0.813	0.893	1.012	1.146	1.818	2.49
1.60	0.923	0.914	0.904	0.888	0.852	0.918	1.028	1.150	1.790	2.44
1.70	0.945	0.934	0.929	0.915	0.883	0.940	1.041	1.154	1.767	2.39
1.80	0.960	0.950	0.946	0.935	0.909	0.960	1.052	1.156	1.744	2.33
1.90	0.972	0.965	0.960	0.952	0.932	0.977	1.061	1.158	1.714	2.29
2.00	0.979	0.974	0.971	0.966	0.952	0.993	1.070	1.159	1.691	2.24
3.00	1.000	0.997	0.995	0.986	0.990	1.008	1.068	1.130	1.508	1.84
4.00	1.000	1.000	0.997	0.992	1.000	1.014	1.065	1.120	1.400	1.66
6.00	1.004	1.003	1.000	1.000	1.013	1.034	1.064	1.100	1.200	1.50
8.00	1.008	1.008	1.005	1.005	1.016	1.030	1.063	1.085	1.250	1.40
10.00	1.010	1.010	1.008	1.010	1.020	1.035	1.062	1.080	1.185	1.30
15.00	1.020	1.020	1.020	1.020	1.030	1.045	1.061	1.070	1.140	1.20

III GLOSARIO

Calor latente: Es la cantidad de calor absorbida o desprendida a una temperatura fija cuando una sustancia sufre un cambio de fase. Así, por ejemplo, el calor latente de vaporización será la cantidad de calor que absorbe una sustancia durante la evaporación.

Energía cinética: Llamemos energía cinética de un cuerpo, a la mitad del producto de la masa del cuerpo por el cuadrado de su velocidad. Si representamos la energía cinética por el símbolo E_k , entonces: $E_k = 1/2 m v^2$, así podremos interpretar esta última ecuación como el trabajo hecho por la fuerza resultante que obra sobre una partícula, es igual al cambio de energía cinética de la partícula.

Fase: Una fase es una parte homogénea de un sistema, diferenciada físicamente y mecánicamente separable; cada fase deberá estar separada de las demás por un límite físico llamado interfase.

Ley de la conservación de la energía: la energía no puede crearse ni puede desaparecer, sólo puede transformarse.

Ley de la conservación de la materia: la materia no puede crearse ni desaparecer, sólo puede transformarse.

Ley de la conservación materia-energía: en todo proceso físico y/o químico, la suma materia-energía permanece constante.

Masa: Newton estableció que la masa es la cantidad de materia que tiene un cuerpo.

Materia: Es la sustancia que forma todos los cuerpos del universo; entre otras propiedades, la materia tiene la de ser extensa, inerte e impenetrable.

Molécula: Es la partícula más pequeña de un elemento o compuesto que puede existir en estado libre y que además conserva las propiedades de dicho elemento o compuesto.

Momentum lineal o cantidad de movimiento: el momentum lineal de una partícula se define como el producto de su masa por su velocidad. Este se designa por \vec{p} , es decir: $\vec{p} = m\vec{v}$. El momentum lineal es una cantidad vectorial, y tiene la misma dirección que su velocidad. Es una cantidad física muy importante debido a que involucra dos conceptos que caracterizan el estado dinámico de una partícula, estos son la masa y la velocidad. El momentum total en un sistema aislado de partículas permanece constante, es decir:

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \dots + \vec{p}_n = \text{constante.}$$

Presión: por definición la presión media P_m sobre S , donde S es una superficie plana sobre la cual se reparte la acción de una fuerza normal f , es numéricamente igual a: $P_m = f/S$. Sea, alrededor de un punto M de la superficie S , un elemento de superficie ΔS , sobre el cual se ejerce una fuerza normal Δf ; cuando ΔS y Δf tienden a cero la relación $\Delta f / \Delta S$ tiende hacia un límite: $P = df/ds$ que se llama presión en el punto M .

Presión de vapor: si se introduce una cierta cantidad de líquido en un recipiente evacuado al vacío, cuyo volumen sea mayor que el del líquido, una porción del líquido se evapora hasta llenar el volumen restante del recipiente con vapor. La presión ejercida por éste se denomina presión de vapor del líquido. La presión de vapor es una característica de cada sustancia a una temperatura dada; aumenta al aumentar la temperatura.

IV RESPUESTAS A ALGUNAS PREGUNTAS Y A LOS PROBLEMAS.

Página 14:

- 5.- El barómetro sólo mide la presión atmosférica mientras que el manómetro mide la presión del gas en cuestión (Presión atmosférica + altura de la columna).
- 6.- Es un barómetro.
- 7.- Debemos darnos cuenta que la presión ejercida por el gas en V es debida no sólo al peso de la columna de mercurio, sino también al peso del aire sobre el mercurio, por lo que: $P_t = P_{Hg} + P_{atm} = 40 + 760 = 860 \text{ mm Hg}$.
- 8.- Cuando la altura de la columna disminuye, la presión sobre el gas disminuye ya que n y t son constantes, el volumen se debe incrementar:

$$V_{\text{final}} = V_{\text{inicial}} \cdot P_{\text{inicial}}/P_{\text{final}} = 1.2 V_{\text{inicial}}$$

lo cual nos dice que la correcta es la respuesta 3. Para poder disminuir el nivel de mercurio en el recipiente se debe flexionar el tubo.

Página 22:

- 2.- La primera expresión es correcta porque tanto el término 273.15 como el término t están dados sólo en grados. Cada grado (que es un vector) representa una división y dependiendo cual sea el origen considerado se designa la escala a la cual se trabaja:

- escala Kelvin --- su referencia es el cero absoluto.
- escala centígrada --- su referencia es 0°C (origen arbitrario)

Representando 273.15 sólo un corrimiento de escala.

$$4. - V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}} = T_{\text{final}}/T_{\text{inicial}} = 136 + 273/68 + 273 \approx 1.20$$

por lo tanto el volumen final es un 20% mayor que el inicial (respuesta 3).

Página 38:

$$4. - \frac{PV}{T} = C, \quad V = \frac{CT}{P}, \quad V = K T$$

del enunciado de la ley de Gay Lussac-Charles,

$$\left(\frac{dV}{V} \right)_{P,m} = \left(\frac{dT}{T} \right)_{P,m}$$

como $t = 0^\circ\text{C}$, $T = 273.15^\circ\text{K}$ y $dT = 1^\circ\text{C} = 1^\circ\text{K}$, por lo tanto:

$$\left(\frac{dV}{V} \right)_{P,m} = \left(\frac{dT}{T} \right)_{P,m} \frac{1}{273.15}$$

Página 44 :

2. - No; un gramo mol contiene 6.02217×10^{23} moléculas, mientras que una libra mol contiene 6.02217×10^{23} (454) moléculas. (Recuerde la equivalencia de libras a gramos).
4. - Recuerde el enunciado del principio de Avogadro. En nuestro caso el volumen inicial es de 2 litros (1 l de H_2 + 1 l de Cl_2) mientras que el final es de sólo un litro, por lo que se tendrá el doble de moléculas.

Página 48:

1. - R está determinada en condiciones normales, donde el modelo ideal describe perfectamente bien a cualquier gas.
3. - Los puntos de ebullición son: etilamina $\rightarrow 16.6^\circ\text{C}$; éter etílico $\rightarrow 34.6^\circ\text{C}$; disulfuro de carbono $\rightarrow 46.3^\circ\text{C}$. Por lo tanto la etilamina es la única sustancia en fase gaseosa a la temperatura ambiente.

4. - $PV = \text{fuerza}/(\text{distancia})^2 \times (\text{distancia})^3 = \text{fuerza} \times \text{distancia} = \text{trabajo} = \text{energía}$. La respuesta 4 es la correcta.

5. - El volumen consecuentemente tiende a cero al tender la temperatura a 0°K a presión constante.

.. Por más baja que sea la temperatura no tiene por qué desaparecer la materia.

... Esto nos indica que el modelo ideal del estado gaseoso no es aplicable satisfactoriamente a temperaturas bajas.

Página 60:

2. - i) Disminuye ya que $P_t = P_A + P_B + P_C$ o sea, $cte = P_A + P_B + P_C$, por lo tanto tiene que haber una disminución de la presión parcial de los componentes originales.

ii) Disminuye también: $y_A = n_A/n_t$, como $n_t = n_A + n_B + n_C$, siendo el denominador mayor, forzosamente el cociente tendrá que ser menor.

iii) Disminuye, $PV/n_tR = T$, $n_t = n_A + n_B + n_C$.

4. - La fracción mol representa la contribución molecular de cada gas a la presión total del sistema.

8. - El manómetro no acusa diferencia de nivel, ya que al pasar los dos gases, aquel registra la presión total y no la presión parcial del hidrógeno, por lo tanto: $P_t = P_{H_2} + P_{N_2} = \frac{1}{2} \text{ atm} + \frac{1}{2} \text{ atm} = 1 \text{ atm}$ que resulta ser igual a la

presión inicial del experimento.

Página 67:

2.- Disminuye, $V_i = n_i RT/P$, además $V = \sum_{i=1}^n V_i$

3.- No, ya que se debe considerar la contribución aportada por cada y_i de la mezcla.

4.- No, por ejemplo:



A y B ocupan V , A ocupa V , B ocupa V

5.- Si, ya se ha discutido al respecto (ver pregunta 4, página 67).

Página 80:

2.- Si los choques y/o colisiones no fueran elásticos habría una pérdida de E_K de las moléculas, manifestándose como calor debido a fricción en las paredes del recipiente, lo cual provocaría:

- un calentamiento progresivo en las paredes del recipiente.
- una disminución paulatina de la presión del sistema.

4.- Debido al caos molecular.

5.- Si se postula que los choques son elásticos, se conserva la cantidad de movimiento o momentum lineal.

Página 87:

2.- Para un g/mol $n' = L$ ($L =$ número de Avogadro) y por lo tanto: $P\bar{V} = \frac{L}{3} m (\bar{V})^2$

3. - De la ecuación (2.10): para n moléculas $\overline{E}_K = \frac{1}{2} n m (\overline{V})^2$

$$\overline{E}_K (1 \text{ g mol}) = \overline{E}_K L = \frac{L}{2} m (\overline{V})^2$$

4. - Si multiplicamos y dividimos por tres el miembro derecho de la expresión de la pregunta tres y rearrreglamos:

$$\overline{E}_K (1 \text{ g mol}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{3} L m (\overline{V})^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{L}{3} m (\overline{V})^2 \text{ substituyendo}$$

esta expresión en la de la pregunta dos:

$$P\overline{V} = \frac{L}{3} m (\overline{V})^2 \quad \therefore \overline{E}_K (1 \text{ g mol}) = \frac{3}{2} P\overline{V}$$

$$5. - P\overline{V} = RT = \frac{2}{3} \overline{E}_K (1 \text{ g mol}) \quad \therefore \overline{E}_K (1 \text{ g mol}) = \frac{3}{2} RT$$

7. - La respuesta correcta es la cinco ya que no importa la naturaleza del gas, a la misma temperatura un g mol de cualquier gas posee la misma energía cinética promedio.

10. - $v = \frac{d}{t}$ substituyendo

$$\frac{\overline{v}_A}{\overline{v}_B} = \sqrt{\frac{M_{0B}}{M_{0A}}}$$

$$\frac{\frac{d_A}{t_A}}{\frac{d_B}{t_B}} = \sqrt{\frac{M_{0B}}{M_{0A}}}$$

ya que $d_A = d_B$,

$$\frac{t_B}{t_A} = \sqrt{\frac{M_{0B}}{M_{0A}}}$$

Página 105:

1. - No, a bajas presiones se tiene $PV = nRT$, si varía la temperatura el producto PV tendrá valores distintos y por lo tanto se tendrán distintos puntos de partida.

Página 113:

3. - Si Z es mayor que la unidad, de la expresión $Z = \bar{V}_m / V_{id}$ resulta que el volumen medido es grande por lo tanto, poco compresible. Recuerde que en este caso el factor predominante lo es el volumen de las moléculas y no las fuerzas de atracción.
5. - La condición necesaria para que haya licuefacción es:

$$P_{\text{vapor}} \leq P_{\text{atmósfera}}$$

esto nos indica que al variar la presión atmosférica, varía también el punto de licuefacción ya que la presión de vapor es función de la temperatura.

6. -	$T_{\text{ebullición}} (^{\circ}\text{C})$	P (atm)	Z
H_2	-252.7	1	1.00063
N_2	-195.8	1	0.99964
O_2	-183.0	1	0.99915

A medida que la temperatura de licuefacción es mayor, Z es menor, es decir para Z menor que la unidad predominan las fuerzas de atracción entre las moléculas y es más fácilmente licuable el gas.

Página 121:

1. - Si el recipiente estuviera abierto la máxima presión de vapor que se obtendría sería la equivalente a la atmosférica, no obstante al estar cerrado el recipiente y aumentar la cantidad de vapor su presión es mayor.

- 2.- El volumen total, es decir $V_{\text{líquido}} + V_{\text{vapor}}$ no aumenta. Sin embargo existe una variación inversa entre el volumen del líquido y el volumen del vapor.
- 3.- Como se ha dicho la presión de vapor es proporcional a la temperatura, si la temperatura es constante entonces la presión de vapor también lo será.
- 4.- A mayor temperatura, mayor energía cinética promedio de las moléculas, por lo que estas tienen más fácilmente la energía suficiente para efectuar el cambio de fase en un menor intervalo de volúmenes.
- 6.- . a presión constante cruzando T_c .
 .. a volumen constante cruzando T_c , sin caer en la región de dos fases.
- 7.- a) no
 b) sí; a presión constante, disminuye la \bar{E}_K ya que disminuye la temperatura (se cruzan isothermas).

Página 141:

- 1.- A presiones bajas y a temperaturas altas, donde el gas puede ser descrito por el modelo ideal.
- 3.- a) sí los dos términos son iguales, $Z = 0$, lo que no es cierto a 40 atm.
 b) recuerde que nuestro estudio se lleva a cabo isotérmicamente ($T=80^\circ\text{K}$).
 c) a 80 atm, $Z=1$ y los dos términos no pueden ser iguales.
 d) sí hubiera licuefacción la curva presentaría pendiente negativa para el punto en cuestión.
 e) CORRECTO: a $P > 80 \text{ atm}$, $Z > 1$.

Página 144:

1. - a) la región de la derecha, es decir donde el volumen es grande.
- b) la región superior derecha donde el volumen y la presión son grandes.
- c) la región inferior izquierda donde la presión y el volumen son pequeños, especialmente la región de presiones negativas.
- d) ninguno, el mínimo volumen del gas es b.

Página 151:

1. - No dan iguales, ya que la ecuación de estado de Van der Waals no describe **acertadamente** el punto crítico experimental.

2. - Primera pregunta: inciso c), ya que tanto la presión como la temperatura son mucho menores que las críticas.

Segunda pregunta: inciso b) ya que $\rho = m/v$ por lo que v debe ser grande ($m = \text{cte}$).

Tercera pregunta:

$$Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad \bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (1)$$

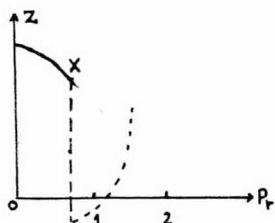
$$b = \frac{\bar{V}_c}{3} \quad \text{substituyendo (1)} : \quad b = 0.1617 \text{ l/gmol}$$

Página 165:

1. - a) Se toma un g/mol de gas, manteniéndolo a una temperatura constante se le somete a varias presiones.
- b) Se mide el volumen de gas a cada presión.

- c) Utilizando las constantes críticas del gas, se calcula la temperatura reducida y distintas presiones reducidas.
- d) Se calcula el factor de compresibilidad para cada presión.
- e) Se traza la gráfica de Z en función de presiones reducidas.
- f) Para los demás gases se repite de a) a e) a la misma temperatura, para la cual tendremos una de las isoterms.

3. -



En el punto X el gas empieza a condensarse con un decremento en el volumen a presión constante (o sea a la presión de vapor) por lo que se presenta una caída vertical en Z a un valor menor que la unidad; cuando se ha condensado todo el gas el

volumen prácticamente permanece constante, por lo que el factor de compresibilidad se incrementa casi proporcional a la presión.

Página 176:

1. -

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{198.15 \text{ }^\circ\text{C}}{126.1 \text{ }^\circ\text{C}} = 1.57 \quad ; \quad P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{51.52 \text{ atm}}{33.5 \text{ atm}} = 1.53$$

para estas condiciones las ecuaciones más acertadas son las modificada de Berthelot y la de Berthelot (revise en el texto sus intervalos de aplicación).

2. - Etileno: de la figura 30 se corrobora que la ecuación de Dieterici.

Nitrógeno: de la figura 29 se corrobora que es la ecuación de Van der Waals.

Página 16:

1. - $PV \approx 3038.7$
2. - $P = 1.372 \times 10^{-5} \text{ atm}$
3. - $P = 1.266 \text{ mm Hg}$
4. - $V = 70792.17 \text{ l}$
5. - $m = 1.2673 \text{ g}$

Página 23:

1. - $V = 12.48 \times 10^8 \text{ l}$
2. - $T = 115.575^\circ\text{K}$
3. - a) $T = 473.15^\circ\text{K}$
b) $T = 200.00^\circ\text{K}$
4. - $T = 698.15^\circ\text{K}$
5. - $T = -271.22^\circ\text{C}$

Página 27:

1. - $T = 364.89^\circ\text{K}$
2. - $T = 436.575^\circ\text{K}$
3. - $P = 1451.1 \text{ mm Hg}$
4. - $T = 158.09^\circ\text{K}$
5. - $P = 3 \text{ atm}$. . . se puede efectuar el experimento.

Página 39:

1. - $V = 33.24 \text{ l}$
2. - $V = 44790 \text{ ml}$
3. - $V = 246.972 \text{ l}$
4. - a) $V = 666.583 \text{ ml}$
b) $P = 60 \text{ cm Hg}$
5. - $V = 440.716 \text{ ml}$

Página 49:

1. - $P = 75295 \text{ atm}$
2. - a) $V = 0.56422 \text{ l}$
b) $P = 7.824 \text{ atm}$
c) $2.27108 \times 10^{19} \text{ moléculas}$
d) $M_o = 30.026338 \text{ g/gmol}$
3. - $M_o = 16.057 \text{ g/gmol}$
4. - a) $T = 5176.5845^\circ\text{K}$
b) punto b: $T = 103531.69^\circ\text{K}$
punto d: $T = 258.829^\circ\text{K}$
c) $\bar{V}_2 = 624.256 \text{ l/gmol}$
d) punto a: $V = 566632.5042 \text{ l}$
e) $m = 4354.3976 \text{ g O}_2$
6. - B_2H_6
7. - $T = 12^\circ\text{K}$
8. - $4.999 \times 10^{14} \text{ moléculas}$
9. - $P = 1.86 \times 10^{-6} \text{ atm}$
10. - $\rho = 1.426 \text{ g/l}$
11. - $3.29 \times 10^{17} \text{ moléculas/ml}$
12. - $\rho_{\text{H}_2} = 0.07056 \text{ g/l}$
 $\rho_{\text{CCl}_4} = 5.384 \text{ g/l}$
no. moléculas $\text{H}_2 = \text{no. molec. CCl}_4 = 2.107 \times 10^{22}$ (recuerde el principio de Avogadro).

Página 67:

1. - $P_t = 0.625 \text{ atm}$
 $P_{\text{O}_2} = 0.25 \text{ atm}; P_{\text{N}_2} = 0.375 \text{ atm}$
2. - a) Cl_2 --- 74.044%
 Br_2 --- 13.726%
 O_2 --- 12.23%
b) $\rho_{\text{mezcla}} = 3.12588 \text{ g/l}$
3. - a) $V_t = 6.3916 \text{ litros}$
b) $\rho_{\text{mezcla}} = 3.49 \text{ g/l}$

4. - a) $P_{N_2} = 0.43926 \text{ atm}$

$P_{O_2} = 0.38435 \text{ atm}$

b) $P_t = 0.82361 \text{ atm}$

c) $n_{N_2} = 0.533 \text{ gmol}$

$n_{O_2} = 0.46667 \text{ gmol}$

d) $V_{N_2} = 1.06667 \text{ l}$

$V_{O_2} = 0.9333 \text{ l}$

5. - $V_{\text{mez.}} = 0.19762 \text{ l}$ (sin reaccionar)

$V_{\text{mez.}} = 0.14466 \text{ l}$ (al reaccionar)

6. - a) N_2 ---- 93.421%

H_2O ---- 6.579%

b) $V = 7.103486 \text{ litros}$

7. - a) $n_{PCl_3} = 0.29577 \text{ gmol}$

$n_{Cl_2} = 0.29577 \text{ gmol}$

$n_{PCl_5} = 0.40845 \text{ gmol}$

b) $P_{PCl_3} = 0.36085 \text{ atm}$

$P_{Cl_2} = 0.36085 \text{ atm}$

$P_{PCl_5} = 0.49831 \text{ atm}$

8. - a) CO_2 ---- 13.975%

CO ---- 0.18726%

O_2 ---- 10.268%

N_2 ---- 75.568%

b) $V = 378.354 \text{ litros}$

c) ρ mezcla = 1.1988 g/l

9. - He --- 74.77%; Ar --- 25.23%

10. - a) $V = 47.56522 \text{ l}$

b) $V_{CH_4} = 24.20023 \text{ litros}$

$V_{C_2H_6} = 5.16403 \text{ l}$

$V_{O_2} = 18.19988 \text{ l}$

c) $P_{CH_4} = 2.54395 \text{ atm}$

$P_{C_2H_6} = 0.5429 \text{ atm}$

$P_{O_2} = 1.91315 \text{ atm}$

11. - CH_4 --- 71.7082% gmol

C_2H_6 --- 28.2918% gmol

Página 89:

1. - $\bar{E}_K = 7.486 \times 10^{10} \text{ ergios} = 1789.374 \text{ calorías}$

2. - $\bar{E}_K = 5.656 \times 10^{-14} \text{ ergios/molec.}$

$\bar{E}_K = 7.728 \times 10^{-14} \text{ ergios/molec.}$

3. - $M_o = 71.68 \text{ g/gmol}$

4. - Energía cinet. tot. = $1.52 \times 10^9 \text{ erg.}$

5. - $M_o = 97.789 \text{ g/gmol}$

6. - a) $300^\circ K$ --- $\bar{E}_K = 894.24 \text{ cal}$

$500^\circ K$ --- $\bar{E}_K = 1490.4 \text{ cal}$

b) $\bar{E}_K = 6.213 \times 10^{-14} \text{ erg/molec.}$

$\bar{E}_K = 1.485 \times 10^{-21} \text{ cal/molec.}$

7. - \bar{E}_K total = $3.74 \times 10^8 \text{ ergios} = 8.947 \text{ calorías}$

8. - $P = 33 \text{ atm}$; $\bar{E}_K = 11.97 \text{ cal}$;

$T = 2422.6^\circ K$

9. - a) se difunde más rápido el He.

b) 3.16 veces más rápido que el Ar.

10. - 250 choques/segundo

Página 113:

1. - $P = 849.515 \text{ atm}$, más alta que el valor ideal.

2. - $m = 15400.58 \text{ g.}$

3. -

200°K		1000°K	
P(atm)	Z	P(atm)	Z
100	0.5130	100	1.0218
200	0.2700	200	1.0500
400	0.9540	400	1.1288
600	3.9140	600	1.2435
800	10.014	800	1.4009
1000	20.120	1000	1.6080

4. - Nitrógeno

5. - $\rho = 0.9409 \text{ g/ml}$; se debe aumentar la presión hasta 75 atm.Página 152:1. - Para $V = 1 \text{ l}$: a) $P = 17.46685 \text{ atm}$ Para $V = 100 \text{ ml}$: b) $P = 171.45925 \text{ atm}$ 2. - $a = 1.398 \times 10^{12} \text{ dina cm}^4/\text{gmol}^2$ $b = 37.75 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ $P = 17.638 \times 10^7 \text{ dina/cm}^2$ 3. - $T = 350^\circ\text{C}$ 4. - $b = 0.012103 \text{ l/gmol}$ 5. - $Z_{25^\circ\text{C}} = 1.00004$ $Z_{100^\circ\text{C}} = 1.1728$ 6. - $T = 302.65^\circ\text{C}$ 7. - $a = 5.424 \text{ l}^2 \text{ atm/gmol}^2$ $b = 0.05416 \text{ l/gmol}$ $P = 7.378 \text{ atm}$ 8. - a) $P = 57.126 \text{ atm} \rightarrow 14.252\%$ b) $P = 49.57 \text{ atm} \rightarrow 0.86\%$ 9. - a) $P = 151.7 \text{ atm}$ b) $P = 833.8 \text{ atm}$ Página 165:1. - $V_{\text{inicial}}/V_{\text{final}} = 0.15577$ 2. - $P = 30.441 \text{ atm}$ (tabla II) $P = 36.44 \text{ atm}$ (mod. ideal)la más indicada es $PV = ZnRT$

	Etano	Cloro
P	1449.848	2260.931 atm
T	1388.8875	1898.0325°K

4. - a) $P_r(\text{N}_2) = 2.99$; $P_r(\text{NH}_3) = 0.9$ b) $T_r(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.061$; $T_r(\text{H}_2) = 9.027$ 6. - a) $V = 13.9 \text{ l}$ b) $V = 11.99 \text{ l}$ 7. - a) $m = 2.596 \text{ g}$; b) $m = 2.459 \text{ g}$ c) $m = 2.447 \text{ g}$.8. - $T = 354^\circ\text{C}$ Página 176:1. - Modelo ideal: $V_{\text{H}_2} = 36.799 \text{ l}$ $V_{\text{SO}_2} = 1.158 \text{ l}$ ecuación Dieterici: $V_{\text{H}_2} = 36.799 \text{ l}$ $V_{\text{SO}_2} = 1.12 \text{ l}$ 2. - Modelo ideal: $M_o = 83.489 \text{ g/gmol}$ ecuación Berthelot: $M_o = 4.885 \text{ g/gmol}$

la ecuación de Berthelot por su intervalo de aplicación.

3. - Observados: en l/gmol

 $\bar{V}_{\text{CO}_2} = 22.262$ $\bar{V}_{\text{SO}_2} = 21.88$

Ecuación Berthelot: en l/gmol

 $\bar{V}_{\text{CO}_2} = 22.26$ $\bar{V}_{\text{SO}_2} = 21.969$ 4. - $P = 21.8 \text{ atm}$ 5. - $P = 58.88 \text{ atm}$ 6. - a) $\bar{V} = 0.55 \text{ l/gmol}$ b) $\bar{V} = 0.195 \text{ l/gmol}$ c) $\bar{V} = 0.14 \text{ l/gmol}$

Página 180:

1. - $\rho = 0.127 \text{ g/ml}$

2. - Dieterici: $P = 65.468 \text{ atm}$.
 Beattie-Bridgeman: $P = 127.929 \text{ atm}$
 por las condiciones dadas ninguna
 de ellas lo describe correctamente.

3. - a) $P = 481 \text{ atm}$
 b) $P = 502.75 \text{ atm}$
 c) $P = 476.5 \text{ atm}$

4. - $T = 37.7^\circ\text{C}$

5. - $V = 0.496 \text{ l}$

Página 187:

1. - $P = 7.06 \text{ atm}$

2. - $\bar{V} = 0.04395 \text{ l/gmol}$; corresponde a 5.23% de error

3. - $\rho = 0.745 \text{ g/ml}$

4. - $T = 174.35^\circ\text{C}$; equivale a un 5.75% de error.

5. - a) $P = 63.4695 \text{ atm}$
 b) $P = 45.7438 \text{ atm}$
 c) $P = 41.503 \text{ atm}$
 d) $P = 44.705 \text{ atm}$
 e) $P = 48.547 \text{ atm}$
 f) $P = 48.70417 \text{ atm}$
 g) $P = 46.733 \text{ atm}$
 h) $P = 46.15 \text{ atm}$

La ecuación modificada de
 Berthelot.

Página 202:

1. - a) $V = 106198.0882 \text{ l}$
 b) $Z = 1.2099$

2. - a) $P = 555.6239 \text{ atm}$
 b) $P = 1839.577 \text{ atm}$
 c) $P = 1045.7555 \text{ atm}$
3. - a) $P = 306.3855 \text{ atm}$
 b) $P = 262.24 \text{ atm}$
 c) $m = 3525.93 \text{ g}$ por el modelo ideal
 $m = 4305.167 \text{ g}$ propiedades
 pseudocríticas.
4. - a) $V = 108.408 \text{ l}$
 b) $V = 84.775 \text{ l}$
 c) $P = 152.61 \text{ atm}$
 5. - $P = 103.418 \text{ atm}$
6. - $\rho = 0.01043 \text{ g/ml}$
7. - a) $T = 273.1435^\circ\text{K}$
 b) $T = 282.25^\circ\text{K}$
8. - a) $P = 116.19 \text{ atm}$
 b) $P = 132.8 \text{ atm}$
 c) $P = 116.6 \text{ atm}$
 d) $P = 136.02 \text{ atm}$

V REFERENCIAS

- 1.- Adamson, W. A. Understanding Physical Chemistry W. A. Benjamin Inc. (1964).
- 2.- Barrow, M. G. Química Física Editorial Reverte (1964).
- 3.- J. Bevan Ott, Coates J. R., H. T. Hall Jr., Comparisons of equations of state in effectively describing PVT relations Journal of Chemical Educations 48 (8) 515-517 (1971).
- 4.- Buttler I. S., Grosser A. E., Relevant Problems for Chemical Principles W. A. Benjamin Inc. (1971).
- 5.- Castellan, W. G. Physical Chemistry Addison-Wesley (1973).
- 6.- Daniels F., Alberty R. A. Físicoquímica Compañía Editorial Continental (1966).
- 7.- Dickerson E. R., Gray H. B., Gilbert H. P. Chemical Principles W. A. Benjamin Inc. (1972).
- 8.- Dodge B. F., Chemical Engineering Thermodynamics Mc. Graw Hill (1944)
- 9.- Ferguson, F. D., Jones T. K. La regla de las Fases Editorial Alhambra (1968).
- 11.- Hougen, A. O., Watson, K. M. Ragatz, A. R. Chemical Process Principles, John Wiley (1966).
- 12.- International Critical Tables Vol. III, Mc. Graw Hill (1928).
- 13.- Lee F. J., Sears F. W., Thermodynamics Addison Wesley (1969).
- 14.- Lewis N. Y., Randall M., Thermodynamics Mc. Graw Hill (1965).
- 15.- Maron, H. S., Lando, J. B. Fundamentals of Physical Chemistry Mac Millan Publishing Co. (1974).

- 16.- Masterton, L. W. Slowinski E. J. Química General Superior Interamericana (1974).
- 17.- Moore, J.W. Physical Chemistry Longmans (1966).
- 18.- Partington, J. K. An Advanced Treatise of Physical Chemistry Longmans (1949).
- 19.- Perry, J.H. Chemical Engineer's Handbook Mc.Graw Hill (1950).
- 20.- Redlich, O., Kwong, J., On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chemical Review 44 (233) 233 - 243 (1949).
- 21.- Schmidt, X.A., List, H. Material and Energy Balances Prentice Hall (1962).
- 22.- Sheehan, W.F. Physical Chemistry Allyn and Bacon (1970).
- 23.- Sonnessa, J.A., Ander, P. Principles of Chemistry Collier Mc. Millan (1968).
- 24.- Leithold, Louis The calculus with analytic geometry Harper International Edition (1969).
- 25.- Phillips, H.B. Geometría Analítica U.T.E.H.A. (1963).
- 26.- Wexler, Charles Geometría Analítica. Un enfoque vectorial Montaner y Simón, S.A. (1968).

VI BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

A los alumnos se les recomienda la siguiente bibliografía:

Libros

- Castellan, W. R.
- Dickerson, E. R.
- Hougen, A. O.
- Lee, F. J.
- Sheehan, W. F.

Artículos

- J. Bevan Ott. Goates J. R.,
H. T. Hall Jr.
- Redlich O., Kwong J.

A los maestros se les recomienda la siguiente bibliografía:

Libros

- Balzhiser, Richard E. Chemical Engineering Thermodynamics
Prentice Hall (1972).
- Dodge, B. F.
- Moore, J. W.
- Partington, J. K.

Artículos

- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science 27, 1197-1203 (1972).
- Martin, J. J. Equations of State Industrial and Engineering Chemistry 59 (12) 34-52 (1967).
- Hirschfelder, J. O., Buehler, R. J., et al Generalized Equation of State for gases and liquids Industrial and Engineering Chemistry 50 (3) 375-385 (1958).