



Química Física

Problemas
de Termodinámica,
Cinética y Electroquímica

Alberto Requena
Adolfo Bastida

Para María Emilia, María Emilia, Alberto y Ani.
(A.R.R.)

Para Beatriz, Aurora y Héctor.
(A.B.P.)

Introducción

Una de las facetas en las que Bolonia ha concitado coincidencia de pareceres es en el espíritu y letra de los créditos europeos, que obliga a cambios importantes en la forma de enseñar. Las horas de trabajo de un alumno, incluyendo las clases teóricas o expositivas, y la introducción sistemática de actividades prácticas, tutorías y seminarios que faciliten y estimulen el aprendizaje, conforman el concepto de crédito.

Con la pretensión de facilitar y estimular el aprendizaje, este volumen reúne una serie de problemas de Química Física que responden a las secciones de Termodinámica, Cinética y Electroquímica. No es un libro de problemas convencional. Aborda las diferentes temáticas de forma gradual, desgranando los conceptos y ascendiendo en la complejidad de los mismos a través de sucesivos enunciados que van dando cobertura a las cuestiones más relevantes de la materia.

El libro está organizado en capítulos temáticos de forma que, en gran medida, son autoconsistentes. Los enunciados responden a dos pretensiones: por un lado, una serie de problemas se plantean como auténticos proyectos para cubrir un conjunto de objetivos explícitamente relatados y cuya resolución se aborda de forma sistemática y en su totalidad. Los aspectos más destacables de la materia se encuentran contenidos en estos enunciados. Pero por otro lado, además, se plantean una serie de enunciados donde se recogen, de forma más directa, aspectos de interés que permiten ir fijando conceptos mediante aplicaciones a casos concretos que ilustran matices interesantes de cada uno de los temas abordados. La resolución, en todo caso, se incluye de forma completa y pormenorizada en elementos auxiliares facilitados junto al libro, que permiten disponer de una versión aligerada en papel, con todos los elementos básicos y una página web www.garceta.es, donde están contenidas las soluciones detalladas de este segundo tipo de problemas.

No se dejan elementos sin precisar, ni gráficas por desarrollar, ni elementos de cálculo por llevar a cabo, de forma que el texto es completo en toda su extensión y detalles.

Usted dispone de una colección de problemas donde estudiar, o donde consultar o donde poder ir ascendiendo de forma sistemática en la comprensión de los diferentes conceptos propios de la Química Física, con enunciados audaces que permiten ir desgranando con facilidad las rutas de los contenidos científicos.

Alberto Requena Rodríguez y Adolfo Bastida Pascual

Agradecimientos

En Ciencia y Tecnología es tradición resolver problemas. Si conocidos han sido algunos textos de teoría históricos, los de problemas han alcanzado tanto o más popularidad que aquéllos. La dureza de las páginas de los libros de teoría tenía un correlato de frescura en los libros de problemas. Eran como el refugio, donde el estudiante encontraba la satisfacción de comprobar que lo que estaba estudiando, tenía aplicaciones y se podía concretar en audaces planteamientos que, las más de las veces, eran aplicaciones a problemas de la realidad inmediata.

Todos recordamos, con auténtica añoranza, esos libros de problemas con los que hemos mantenido la confidencialidad del diálogo de intimidad que se establece cuando se necesita comprender algo y, solamente un problema, nos puede desvelar la clave. Buena parte de las abstracciones de las clases teóricas o los propios libros de las asignaturas, se convertían en cosas concretas que nos permitían, ahora sí, aventurarnos en la abstracción, generalización o conjetura, toda vez que de las aplicaciones concretas colegíamos el alcance de las formulaciones.

Así es, que en el estudio, las colecciones de problemas han constituido la herramienta más directamente útil para la comprensión de las claves de la Ciencia y la Tecnología. Cabe formular un enunciado muy general, que diría que si se comprende bien una teoría, una ley o un enunciado, no pueden existir problemas. Estos no serían más que ejemplos de aplicación de aquéllas. Otra cosa es que cuando ya se conoce una teoría, ley o enunciado, se esté en posesión de todas las claves. La experiencia demuestra que no es así. De forma que los problemas, lejos de ser, tan sólo aplicaciones de los conceptos teóricos, vienen a convertirse en una forma de desarrollo de capacidades en las que se pone en juego nuestro conocimiento anterior, y permite el desarrollo de nuevas habilidades y destrezas, así como la potenciación de la capacidad de abstracción. Vienen a suplir al experimento inalcanzable con el que tendríamos que enfrentarnos en todas las situaciones posibles, para ir coligiendo las leyes que lo rigen y donde poder contrastar las suposiciones o hipótesis.

Así es que, desde esta concepción, una colección de problemas, nunca puede resultar ser una especie de muestra que recoge algunos aspectos. Un compañero de viaje en una aventura como la del aprendizaje debe incorporar un escenario completo donde, si alguien lo desea, debe poder encontrar todo lo necesario. Solamente queda que vaya resolviendo las diferentes propuestas, para ir avanzando en los conceptos que permiten ir ascendiendo en la escala del conocimiento. Así se ha construido este texto. Necesariamente comienza en un punto y también finaliza en otro, ambos bien definidos. Puede acompañar a excelentes textos de Química Física, si se trata de apoyar los estudios realizados en otra parte. Pero, igualmente, puede ser autoconsistente si se recorre con el suficiente detalle como para ir ascendiendo progresivamente en el conocimiento de la Química Física. Todo lo puede encontrar en alguna parte. Aquí se lo hemos reunido convenientemente, de forma amena, con enunciados audaces y con la pretensión de servir y ser útil al estudio de la Química Física. Los cientos de miles de signos, detalles y textos hace posible que usted encuentre algún fallo. Ya sabe, le agradecemos que lo depure. Pero no se sienta defraudado si no localiza ninguno. Sólo el azar actúa en estos casos.

Este es el primer volumen. La Química Física es mucho más amplia que lo que cabe en un libro de problemas de estas características. Así es que otros volúmenes están en la cocina. Con el mismo objetivo, seguimos trabajando, pretendiendo que el resultado le pueda acompañar en esas horas de desasosiego previas a comprender algún aspecto o en esos momentos de satisfacción por encontrar la clave del concepto al que dábamos vueltas. La resolución de problemas es un “estado” del ser humano, en el que aprende a partir de sus propios aprendizajes. Hasta para las máquinas resulta ser cierto. Muchas veces nos falta esa lógica

irremediable que concatena los conceptos. El libro de problemas lo intenta facilitar. Si lo conseguimos en algún caso, habremos acertado en nuestro propósito.

Hay muchas personas a las que estamos agradecidas en estos momentos. Unas por habernos enseñado, otras, con las que hemos aprendido y, las más, con las que hemos compartido anhelos científicos. Compañeros, colaboradores y alumnos han participado en en gran medida. Nuestra editora Isabel Capella, por la capacidad reconocida de identificar planteamientos, enfoques y escenarios donde concitar y reunir esfuerzos es, para nosotros una de esas personas entrañables que sabe hacernos aflorar fuerzas de flaqueza. Le tenemos mucho que agradecer y reconocer, y la Ciencia y Tecnología de este país le debe muchas iniciativas y un trabajo permanente y decidido por aportar obras de interés que han resultado ser referencias ineludibles.

Alberto Requena Rodríguez y Adolfo Bastida Pascual

Índice general

1. Ecuaciones de estado de gases	1
En detalle	3
Propuestos	16
2. Primera ley de la Termodinámica	19
En detalle	22
Propuestos	41
3. Segunda y tercera leyes de la Termodinámica	47
En detalle	49
Propuestos	65
4. Termoquímica	69
En detalle	70
Propuestos	87
5. Equilibrio de fases	91
En detalle	93
Propuestos	103
6. Descripción termodinámica de los gases reales	107
En detalle	109
Propuestos	119
7. Disoluciones ideales	123
En detalle	125
Propuestos	141
8. Disoluciones reales	145
8.1. Disoluciones no electrolíticas	148
En detalle	148
Propuestos	155
8.2. Disoluciones de electrolitos	158
En detalle	158
Propuestos	169
9. Equilibrio químico	175
En detalle	177
Propuestos	195

10. Teoría cinética de gases	199
En detalle	202
Propuestos	204
11. Fenómenos de transporte	209
11.1. Transporte de masa: difusión	215
En detalle	215
Propuestos	219
11.2. Transporte de energía: conducción térmica	220
En detalle	220
Propuestos	222
11.3. Transporte de momento lineal: viscosidad	222
En detalle	222
Propuestos	227
11.4. Transporte de carga eléctrica: conductividad iónica	230
En detalle	230
Propuestos	233
12. Fenómenos de superficie	239
En detalle	241
Propuestos	250
13. Equilibrio electroquímico	257
En detalle	260
Propuestos	266
14. Doble capa eléctrica	271
En detalle	273
Propuestos	283
15. Cinética electroquímica	289
En detalle	291
Propuestos	292
16. Cinética de reacciones simples	295
En detalle	299
Propuestos	328
17. Cinética de reacciones complejas	333
En detalle	336
Propuestos	354
18. Cinética molecular	361
En detalle	363
Propuestos	377
19. Cinética de reacciones catalíticas	385
En detalle	388
Propuestos	395
20. Fotoquímica	401
En detalle	404
Propuestos	408

21. Las Matemáticas de la Termodinámica, Cinética y Electroquímica	411
En detalle	412
Propuestos	475

Capítulo

1

**Ecuaciones de
estado de gases**

Leyes de los gases. Se denominan así aquellas expresiones que contienen la información obtenida empíricamente o a partir de un modelo molecular sobre los cambios observados y las condiciones en que se dan,

- *Ley de Boyle.* $P \propto \frac{1}{V}$ a n y T constantes
- *Ley de Charles-Gay Lussac.* $V \propto T$ a n y P constantes
- *Principio de Avogadro.* $V \propto n$ a P y T constantes

Propiedades intensivas y extensivas. Las propiedades independientes del tamaño del sistema, unas intrínsecamente, como la presión o la temperatura y en otros casos por ser relaciones entre propiedades extensivas, como la densidad o todas las propiedades molares, se denominan intensivas y aquéllas que son proporcionales al tamaño del sistema, como el volumen, la energía interna y la propia masa, se denominan extensivas.

Ecuación de estado. Es la relación existente entre las propiedades de un sistema (presión, volumen molar, temperatura, etc.).

Función de estado. Es una propiedad termodinámica que no contiene información histórica y solamente describe el estado concreto y actual del sistema. Sus diferenciales son exactas, implicando que la integración solamente depende de los estados inicial y final y no del camino de integración, con lo que queda establecido que en un ciclo la variación de una función de estado es nula. La energía interna y la entropía son funciones de estado.

Gas perfecto o ideal. Cuando no hay interacción entre las partículas que constituyen el sistema se puede aplicar como ecuación de estado la relación

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

siendo R la constante de los gases ideales.

Ecuación del virial. Cuando entre las partículas que constituyen el sistema tienen lugar interacciones, han de ser incluidas en la ecuación de estado y la forma más sistemática de hacerlo es la denominada ecuación del virial

$$P\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \right)$$

donde los coeficientes B , C , etc., que dependen de la temperatura, se denominan segundo, tercer, etc., respectivamente, coeficientes del virial, y dan cuenta de las interacciones entre dos, tres, etc. moléculas, respectivamente.

Temperatura de Boyle. Es aquélla para la que el segundo coeficiente del virial es nulo. Para una ecuación de van der Waals viene dada por

$$T_b = \frac{a}{Rb}$$

Factor de compresión o compresibilidad. Definido como

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

tiene utilidad para la determinación experimental de los coeficientes del virial.

Ecuación de van der Waals. Una ecuación de estado que incluye las fuerzas intermoleculares a través de parámetros ajustables que representan las fuerzas atractivas y repulsivas, es la denominada ecuación de van der Waals

$$P\bar{V} = RT \left(\frac{1}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right)$$

Relación entre las ecuaciones de estado de van der Waals y del virial.

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

$$C = b^2$$

Punto crítico. Es aquel punto en que la presión y la temperatura corresponden al límite de las fases líquida y vapor, de forma que por encima de la temperatura crítica no existe el líquido y calentando por encima de aquella en un recipiente cerrado, desaparece la interfase. Para una descripción mediante la ecuación de estado de van der Waals, las coordenadas del punto crítico son

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

$$V_c = 3b$$

Variables reducidas. Son variables definidas como el cociente entre la presión, volumen molar y temperatura y sus correspondientes valores críticos. El objetivo es establecer la ley de los estados correspondientes según la cual, todos los gases con la misma presión y temperatura reducidas tienen el mismo volumen molar reducido.

Ecuación de estado de van der Waals en función de variables reducidas. Viene dada por la expresión

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

donde vemos que en la ecuación no intervienen los parámetros de van der Waals que desaparecen al expresar la ecuación en términos de las variables reducidas.

Isotermas. Son representaciones de la presión de un sistema frente al volumen a una temperatura constante.

Superficie PVT. Es una representación gráfica de la ecuación de estado en la que una de las variables se representa frente a las otras dos y los únicos estados posibles son los que se sitúan en algún punto de esta superficie.

Lazos de van der Waals. Son oscilaciones sin significado físico que presenta la isoterma de la ecuación de estado de van der Waals por debajo de la temperatura crítica.

Construcción de Maxwell. Es una transformación que convierte los lazos de van der Waals en líneas horizontales que se sitúan de forma que las áreas por encima y por debajo de los lazos de van der Waals sean iguales. La regla se basa en que la integral de la energía interna en el ciclo completo, que incluye las áreas por encima y por debajo de la línea de Maxwell, sea nula, dado que la energía interna es una función de estado.

EN DETALLE

- 1.1** Los fabricantes de neumáticos recomiendan medir la presión en frío, esto es, sin que el coche se haya desplazado inmediatamente antes, para evitar la elevación de la presión por el aumento de temperatura con el rodaje. En caso de no poder ser así, recomiendan sumar aproximadamente 0.3 bar a la presión estándar que suele estar situada en torno a 2.2 bar. Calcule el tanto por ciento de incremento de temperatura de un neumático debido al rodaje. ¿Cuanto sube la temperatura si inicialmente estaba a 25°C? Suponga un comportamiento ideal del gas.

OBJETIVO

Demostrar la utilidad de la ecuación de estado del gas ideal en la resolución de problemas cotidianos.

SUGERENCIAS

Utilice la ley de Gay-Lussac para evaluar la temperatura a la nueva presión.

RESOLUCIÓN

Suponiendo que el aumento de temperatura no modifica el volumen del neumático, lo cual es bastante razonable para cambios de temperatura moderados, la presión y temperatura están relacionados mediante la ley de Gay-Lussac

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{T_1}$$

de modo que la temperatura final es

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} = T_0 \frac{2.2 + 0.3}{2.2} = 1.136 T_0$$

lo que equivale a un aumento en tanto por ciento de

$$\Delta T(\%) = \frac{T_1 - T_0}{T_0} \cdot 100 = \frac{1.136 T_0 - T_0}{T_0} \cdot 100 = 13.6 \%$$

Aunque parece un aumento modesto hemos de tener en cuenta que se calcula sobre temperaturas absolutas por lo que en términos de temperaturas en la escala Celsius el aumento es sustancial. Así si $T_0 = 25^\circ\text{C}$ tenemos

$$T_1 = 298.15 \cdot 1.136 = 338.8 \text{ K} = 65.7^\circ\text{C}$$

lo que supone un aumento de $\sim 40^\circ\text{C}$.

- 1.2** Son numerosos los procesos físicos y químicos cuyo desarrollo depende de la presencia o no de aire o más generalmente de algún gas. Desde las tradicionales bombillas de filamentos hasta la deposición controlada de materiales en finas capas libres de imperfecciones, las aplicaciones tecnológicas de procesos que transcurren en atmósferas enrarecidas son numerosas. Habitualmente se habla de diversas condiciones de vacío dependiendo de la presión ejercida por la correspondiente atmósfera en condiciones estandarizadas:

	Presión
Presión atmosférica	1013 hPa
Bajo vacío	1013 hPa-3 kPa
Vacío medio	3 kPa-100 mPa
Alto vacío	100 mPa-1 μPa
Ultravacío	1 μPa -100 pPa
Espacio interestelar	$\sim 10 \text{ fPa}$

Calcule el número de moléculas de gas por litro de volumen que hay en cada caso.

OBJETIVO

Practicar la asignación de valores a magnitudes moleculares a partir de medidas macroscópicas.

SUGERENCIAS

Utilice la ecuación de estado de los gases ideales para calcular el número de moles de gas por unidad de volumen.

RESOLUCIÓN

De acuerdo con la ecuación de estado del gas ideal

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

la densidad de los gases está relacionada con la presión mediante la expresión

$$\rho = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Así para la presión atmosférica tenemos

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{1.013 \cdot 10^5}{8.3145 \cdot 298.15} = 40.86 \text{ mol/m}^3 = 40.86 \cdot 10^3 \text{ mol/l} \\ &= 40.86 \cdot 10^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/l} \\ &= 2.46 \cdot 10^{28} \text{ moléculas/l}\end{aligned}$$

Procediendo de forma similar en los otros casos obtenemos

	ρ (moléculas/l)
Presión atmosférica	$2.46 \cdot 10^{28}$
Bajo vacío	$2.46 \cdot 10^{28} - 7.29 \cdot 10^{26}$
Vacío medio	$7.29 \cdot 10^{26} - 2.43 \cdot 10^{22}$
Alto vacío	$2.43 \cdot 10^{22} - 2.43 \cdot 10^{17}$
Ultravacío	$2.43 \cdot 10^{17} - 2.43 \cdot 10^{13}$
Espacio interestelar	$2.43 \cdot 10^9$

- 1.3** Cada persona respira en promedio unas 12 veces por minuto inhalando medio litro de aire cada vez. Calcule qué tanto por ciento de todo el aire de la atmósfera terrestre será respirado por la población humana, aproximadamente 6 mil millones de personas, a lo largo de toda su vida, asumiendo una media de 70 años, sabiendo que el radio de la Tierra es 6370 km. Asuma así mismo que el aire está compuesto por 80 % de nitrógeno y 20 % de oxígeno.

OBJETIVO

Ejemplificar la influencia de la actividad humana a escala planetaria.

SUGERENCIAS

Calcule la masa de la atmósfera a partir de la presión atmosférica y la superficie terrestre y compárela con la masa de aire absorbida por la humanidad.

RESOLUCIÓN

Comenzamos evaluando el número de moles de aire inhalados en cada respiración

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3}}{8.3145 \cdot 298.15} = 2.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

donde hemos asumido una temperatura media de 25°C. El número total de moles respirado por la humanidad en el tiempo indicado es entonces

$$\begin{aligned}n_{\text{total}} &= 6 \cdot 10^9 \text{ persona} \cdot 70 \text{ año/persona} \cdot 365 \text{ día/año} \cdot 24 \text{ hora/día} \cdot 60 \text{ min/hora} \\ &\quad 12 \text{ respiración/min} \cdot 2.04 \cdot 10^{-2} \text{ mol/respiración} = 5.412 \cdot 10^{16} \text{ mol}\end{aligned}$$

Para calcular el número total de moles de aire de la atmósfera terrestre comenzamos por obtener su peso multiplicando la presión atmosférica por la superficie terrestre

$$\begin{aligned}S_{\text{Tierra}} &= 4\pi R^2 = 4\pi (6.37 \cdot 10^6)^2 = 5.10 \cdot 10^{14} \text{ m}^2 \\ P_{\text{atmósfera}} &= P \cdot S_{\text{Tierra}} = 1.013 \cdot 10^5 \cdot 5.10 \cdot 10^{14} = 5.165 \cdot 10^{19} \text{ N}\end{aligned}$$

y por tanto la masa de la atmósfera es

$$m_{\text{atmósfera}} = P_{\text{atmósfera}}/g = \frac{5.165 \cdot 10^{19}}{9.81} = 5.265 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

Obtenemos el peso molecular del aire como promedio ponderado del nitrógeno y el oxígeno

$$P_{m,\text{aire}} = 0.8 \cdot (2 \cdot 14.0067 \cdot 10^{-3}) + 0.2 \cdot (2 \cdot 15.9994 \cdot 10^{-3}) = 2.88 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

de modo que el número de moles de gas en la atmósfera es

$$n_{\text{atmósfera}} = \frac{5.265 \cdot 10^{18}}{2.88 \cdot 10^{-2}} = 1.827 \cdot 10^{20} \text{ mol}$$

El tanto por ciento de moles respirados es entonces

$$\% \text{ aire respirado} = \frac{5.412 \cdot 10^{16}}{1.827 \cdot 10^{20}} \cdot 100 = 0.03 \%$$

- 1.4** Las medicinas para combatir la acidez de estómago o antiácidos están compuestas por sustancias básicas que neutralizan parte del ácido clorhídrico segregado por nuestro organismo. Entre los antiácidos más comúnmente utilizados se encuentran las sales de bicarbonato (HCO_3^-). Sabiendo que una tableta antiácido contiene en torno a 1 g de HCO_3^- calcule el volumen de CO_2 generado en el interior del estómago asumiendo una temperatura corporal de 37°C y 1 atm de presión y que el gas se comporta idealmente.

OBJETIVO

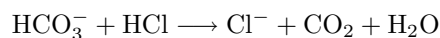
Demostrar la utilidad de la ecuación de los gases ideales en procesos biológicos.

SUGERENCIAS

Escriba y ajuste la ecuación estequiométrica entre el bicarbonato y el ácido clorhídrico y calcule el número de moles de CO_2 que se generan.

RESOLUCIÓN

La reacción entre el bicarbonato y el ácido clorhídrico es



Por tanto por cada mol de bicarbonato se genera 1 mol de CO_2

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{HCO}_3^-} = \frac{10^{-3}}{(1.00794 + 12.0107 + 3 \cdot 15.9994) \cdot 10^{-3}} = 1.64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

En las condiciones de temperatura y presión indicadas el volumen es

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1.64 \cdot 10^{-2} \cdot 8.3145 \cdot (273.15 + 37)}{1.013 \cdot 10^5} = 4.17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

- 1.5** La densidad del aire es 1.18 kg/m^3 a 25°C y 1 atm. Suponiendo que solo está compuesto por nitrógeno y oxígeno y que éstos se comportan idealmente, calcule el tanto por ciento en peso y en moles de ambos gases.

OBJETIVO

Ejemplificar la utilización del modelo del gas ideal en el cálculo de la composición del aire atmosférico.

SUGERENCIAS

Las variables de que disponemos son intensivas y por tanto podemos tomar un volumen arbitrario de gas y calcular su masa a partir de la densidad y el número de moles mediante la ecuación de estado del gas ideal.

RESOLUCIÓN

Todas las variables que proporciona el enunciado son intensivas. Por ello resulta conveniente tomar un volumen arbitrario para calcular su composición. Si tomamos, por ejemplo, 1 m^3 de aire podemos calcular su masa a partir de la densidad

$$m_{\text{aire}} = \rho V = 1.18 \cdot 1 = 1.18 \text{ kg}$$

Por tanto las masas de oxígeno y nitrógeno contenidas en ese volumen suman esa cantidad

$$m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2} = 1.18 \text{ kg} \quad (1.2)$$

Además, a partir de los datos de presión, temperatura y volumen podemos calcular el número de moles de gas presentes

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 1}{8.3145 \cdot 298.15} = 40.86 \text{ mol}$$

que debe ser igual a la suma de los moles de O_2 y N_2

$$n_{O_2} + n_{N_2} = \frac{m_{O_2}}{2 \cdot 15.994 \cdot 10^{-3}} + \frac{m_{N_2}}{2 \cdot 14.0067 \cdot 10^{-3}} = 40.86 \text{ mol} \quad (1.3)$$

Las Ecuaciones (1.2) y (1.3) constituyen un sistema de ecuaciones con dos incógnitas, las masas de los gases, que al ser resuelto proporciona

$$m_{O_2} = 0.284 \text{ kg}$$

$$m_{N_2} = 0.896 \text{ kg}$$

de modo que el tanto por ciento en peso de cada componente es

$$\% \text{ de } O_2 = \frac{0.284}{1.18} \cdot 100 = 24.07 \% \text{ en peso}$$

$$\% \text{ de } N_2 = \frac{0.896}{1.18} \cdot 100 = 75.93 \% \text{ en peso}$$

mientras que el tanto por ciento en moles es inmediato a partir de los moles presentes de cada gas

$$n_{O_2} = \frac{0.284}{2 \cdot 15.9994 \cdot 10^{-3}} = 8.875 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.896}{2 \cdot 14.0067 \cdot 10^{-3}} = 31.99 \text{ mol}$$

obteniendo

$$\% \text{ de } O_2 = \frac{8.875}{40.86} \cdot 100 = 21.72 \% \text{ en moles}$$

$$\% \text{ de } N_2 = \frac{31.99}{40.86} \cdot 100 = 78.28 \% \text{ en moles}$$

- 1.6** Disponemos de dos recipientes iguales y separados que contienen ciertas cantidades de un gas cuyo comportamiento suponemos ideal. Los recipientes se encuentran inmersos en sendos baños térmicos que mantienen constantes su temperatura en 25°C y 100°C respectivamente. Si conectamos ambos recipientes mediante un tubo de volumen despreciable, ¿qué tanto por ciento de moles de gas habrá en cada recipiente una vez alcanzado el estado estacionario?

OBJETIVO

Ejemplificar el uso de la ecuación de estado del gas ideal en sistemas fuera del equilibrio.

SUGERENCIAS

El flujo del gas se detendrá cuando se igualen las presiones en ambos recipientes.

RESOLUCIÓN

Una vez puestos en contacto los dos recipientes, que denominamos A y B , se producirá un flujo de gas desde el recipiente donde la presión del gas sea mayor al otro. Dicho flujo solo cesará cuando se igualen las presiones en ambos recipientes. Si el gas se comporta idealmente se cumplirá que

$$P = \frac{n_A R T_A}{V} = \frac{n_B R T_B}{V}$$

$$n_A T_A = n_B T_B$$

donde hemos aprovechado la igualdad del tamaño de los recipientes. Para las temperaturas del enunciado, la relación entre el número de moles es

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{T_B}{T_A} = \frac{273.15 + 100}{273.15 + 25} = 1.251$$

Así pues el tanto por ciento de moles en el recipiente frío es

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot 100 = \frac{1}{1 + \frac{n_B}{n_A}} \cdot 100 = 57.0 \%$$

y por tanto queda el 43.0 % de moles en el recipiente más caliente.

- 1.7** De acuerdo con el protocolo de Kioto, la cuota anual de emisión de dióxido de carbono de España en 2010 quedó establecida en 333 millones de toneladas. Suponga que ese gas quedara depositado sobre la superficie de nuestro país (504.782 km²). ¿Qué altura alcanzaría la capa de CO₂ a 1 atm y 25°C? Suponga un comportamiento ideal del gas.

OBJETIVO

Ejemplificar la utilización de la ecuación de estado de los gases reales y poner de manifiesto el impacto de las acciones humanas a escala planetaria.

SUGERENCIAS

Calcule el volumen del gas mediante la ecuación de estado del gas ideal y divídalo entre la superficie de España.

RESOLUCIÓN

El número de moles de CO₂ es

$$n = \frac{m}{P_m} = \frac{333 \cdot 10^9 \text{ kg}}{(2 \cdot 15.9994 + 12.0107) \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 7.567 \cdot 10^{12} \text{ mol}$$

De la ecuación de estado del gas ideal podemos obtener el volumen ocupado en las condiciones indicadas

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{7.567 \cdot 10^{12} \cdot 8.3145 \cdot 298.15}{1.013 \cdot 10^5} = 1.85 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$$

La altura de CO₂ vendrá dada por el cociente entre el volumen del gas y la superficie sobre la que se deposita

$$h = \frac{V}{S} = \frac{1.85 \cdot 10^{11} \text{ m}^3}{504782 \cdot 10^6 \text{ m}^2} = 0.367 \text{ m}$$

Por tanto el CO₂ depositado tendría una altura de 36.7 cm.

- 1.8** Se introducen 2 mol de amoníaco en un recipiente cerrado de 2 l de volumen y a continuación se calienta hasta 300°C. A dicha temperatura el amoníaco se disocia parcialmente en sus componentes hidrógeno y nitrógeno. Sabiendo que al medir la presión se obtiene 50 atm, calcule cuantos moles de NH₃, H₂ y N₂ hay suponiendo que se comportan idealmente.

OBJETIVO

SUGERENCIAS

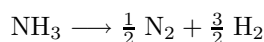
Calcule el número total de moles de gases mediante la ecuación de estado del gas ideal y relaciónelo con el número de moles que se han descompuesto de NH₃ y los que se han formado de H₂ y N₂.

RESOLUCIÓN

El número final total de moles queda determinado por la ecuación de estado del gas ideal

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{50 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8.3145 \cdot (300 + 273.15)} = 2.125 \text{ mol}$$

Durante la descomposición hay un aumento del número de moles por la estequiometría de la reacción



según la cual por cada mol de NH_3 descompuesto se forman $\frac{1}{2} + \frac{3}{2} = 2$ moles de N_2 y H_2 . Si denominamos x al número de moles de NH_3 que se han descompuesto, el número de moles de cada sustancia será, de acuerdo con la estequiometría de la reacción

$$n_{\text{NH}_3} = 2 - x$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} x$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} x$$

de modo que el número total de moles es

$$n = 2 - x + \frac{1}{2} x + \frac{3}{2} x = 2 + x$$

Como $n = 2.125$ mol, es inmediato que $x = 0.125$ mol y por tanto

$$n_{\text{NH}_3} = 2 - 0.125 = 1.875 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} 0.125 = 0.0625 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} 0.125 = 0.1875 \text{ mol}$$

1.9 La experiencia muestra que si aumentamos la densidad de un gas a temperatura constante se produce un aumento de presión.

- Demuestre que los gases ideales siguen siempre ese comportamiento.
- Demuestre que los gases de van der Waals pueden tener a ciertas temperaturas un comportamiento anómalo diferente del enunciado.
- Evalúe las temperaturas antedichas para 1 mol de los gases de van der Waals dióxido de carbono y etanol en un recipiente con $V = 22.4$ l y discuta qué importancia tiene el comportamiento anómalo de la ecuación de estado de van der Waals en estos casos.

	a (J m ³ /mol ²)	b (10 ⁻³ m ³ /mol)
CO ₂	0.364	0.04267
CH ₃ CH ₂ OH	1.218	0.08407

OBJETIVO

Analizar comparativamente el comportamiento de las ecuaciones de estado del gas ideal y del gas de van der Waals.

SUGERENCIAS

Determine el signo de la derivada $(\partial P / \partial \bar{V})_T$ en función de la temperatura.

RESOLUCIÓN

- Comenzamos reescribiendo la ecuación de estado del gas ideal

$$PV = nRT$$

en función de la densidad molar

$$\rho_m = \frac{n}{V}$$

obteniendo

$$P = \rho_m RT$$

Por tanto la variación de la presión con la densidad molar viene dada por

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m} \right)_T = RT > 0$$

magnitud siempre positiva. Por tanto la presión de un gas ideal siempre aumenta con la densidad en todo rango de temperatura.

- b. Podemos reescribir la ecuación de estado de van der Waals

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.4)$$

en función de la densidad molar como sigue

$$(P + a\rho_m^2)(1 - \rho_m b) = \rho_m RT$$

de modo que la presión viene dada por

$$P = \frac{\rho_m RT}{1 - \rho_m b} - a\rho_m^2$$

y su derivada respecto a ρ_m es

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m} \right)_T &= \frac{RT(1 - \rho_m b) - (-b)\rho_m RT}{(1 - \rho_m b)^2} - 2a\rho_m = \\ &= \frac{RT}{(1 - \rho_m b)^2} - 2a\rho_m \end{aligned}$$

cantidad que puede ser tanto positiva como negativa

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m} \right)_T > 0 &\implies T > \frac{a\rho_m(1 - \rho_m b)^2}{R} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m} \right)_T < 0 &\implies T < \frac{2a\rho_m(1 - \rho_m b)^2}{R} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Existe, por tanto, al menos formalmente, un rango de temperatura dado por la Ecuación (1.5) para el que la presión de un gas de van der Waals disminuye al aumentar la densidad.

- c. Evaluamos las temperaturas a las que los gases de van der Waals CO_2 y etanol se comportan de forma anómala substituyendo los valores de los parámetros a y b dados en la tabla

$$\begin{aligned} \rho_m &= \frac{1}{22.4 \cdot 10^{-3}} \text{mol/m}^3 = 44.64 \text{mol/m}^3 \\ T_{\text{CO}_2} &< \frac{2 \cdot 0.364 \cdot 44.64 \cdot (1 - 44.64 \cdot 4.267 \cdot 10^{-5})^2}{8.3145} = 3.9 \text{ K} \\ T_{\text{etanol}} &< \frac{2 \cdot 1.218 \cdot 44.64 \cdot (1 - 44.64 \cdot 8.407 \cdot 10^{-5})^2}{8.3145} = 13.0 \text{ K} \end{aligned}$$

Según observamos el comportamiento anómalo se presenta a temperaturas muy bajas en las que la sustancia se encuentra en fase sólida y carece de sentido utilizar una ecuación de estado de un gas. La anomalía discutida no supone, por tanto, ninguna limitación conceptual a la utilización de la ecuación de estado de van der Waals.

1.10 Considere dos recipientes de igual volumen que contienen respectivamente un gas ideal y un gas de van der Waals. Si el número de moles de gas es idéntico:

- Determine el rango de temperaturas para las que la presión del gas de van der Waals es mayor que la del gas ideal.
- Calcule dichos rangos de temperaturas para He, CO₂ y ciclohexano si $n=1$ mol y $V=22.4$ l.

	a (J m ³ /mol ²)	b (10 ⁻³ m ³ /mol)
He	0.003457	0.0237
CO ₂	0.364	0.04267
Ciclohexano	2.311	0.1424

OBJETIVO

Comparar las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals.

SUGERENCIAS

Obtenga la expresión de la presión en función de las restantes magnitudes para un gas ideal y un gas de van der Waals y determine cuándo la diferencia es positiva o negativa.

RESOLUCIÓN

- De las ecuaciones de estado del gas ideal, Ecuación (1.1), y del gas de van der Waals, Ecuación (1.4), despejamos las correspondientes presiones

$$P_{\text{ideal}} = \frac{nRT}{V} \quad (1.6)$$

$$P_{\text{vdW}} = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (1.7)$$

La presión del gas de van der Waals será mayor que la del gas ideal si se cumple que

$$P_{\text{vdW}} - P_{\text{ideal}} > 0 \quad (1.8)$$

Substituyendo las Ecuaciones (1.6) y (1.7) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} - \frac{nRT}{V} &> 0 \\ nRT \left(\frac{1}{V - nb} - \frac{1}{V} \right) &> a \frac{n^2}{V^2} \\ T &> \frac{a}{Rb} \left(1 - \frac{n}{V}b \right) = T_{\text{lím}} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Esta ecuación establece el valor de una temperatura límite tal que solo por encima de ella se satisface la Ecuación (1.8). La existencia de dicha temperatura es debido al balance entre los términos de la ecuación de estado de van der Waals. Para $T < T_{\text{lím}}$ predomina el término atractivo y $P_{\text{vdW}} < P_{\text{ideal}}$ mientras que para $T > T_{\text{lím}}$ el factor determinante es el volumen molecular y $P_{\text{vdW}} > P_{\text{ideal}}$.

- A partir de la Ecuación (1.9) tenemos

$$T_{\text{lím}}^{\text{He}} = \frac{3.457 \cdot 10^{-3}}{8.3145 \cdot 2.37 \cdot 10^{-5}} \left(1 - \frac{1}{22.4 \cdot 10^{-3}} \cdot 2.37 \cdot 10^{-5} \right) = 17.5 \text{ K}$$

$$T_{\text{lím}}^{\text{CO}_2} = \frac{3.64 \cdot 10^{-1}}{8.3145 \cdot 4.267 \cdot 10^{-5}} \left(1 - \frac{1}{22.4 \cdot 10^{-3}} \cdot 4.267 \cdot 10^{-5} \right) = 1024 \text{ K}$$

$$T_{\text{lím}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \frac{2.311}{8.3145 \cdot 1.424 \cdot 10^{-4}} \left(1 - \frac{1}{22.4 \cdot 10^{-3}} \cdot 1.424 \cdot 10^{-4} \right) = 1940 \text{ K}$$

Para densidades normales $\frac{a}{b} \ll 1$ de modo que el valor de la temperatura límite viene determinado por el cociente a/b . Cuanto mayor sea la fuerza atractiva entre las moléculas y menor su volumen, mayor será la temperatura necesaria para que la presión del gas de van der Waals supere a la de un gas ideal.

1.11 Los globos ascienden por contener en su interior un gas menos denso que el aire en que están inmersos.

- Deduzca una expresión para calcular el volumen de gas necesario para elevar M kg de masa en función del peso molecular del gas y de su temperatura.
- Evalúe dicho volumen para $M = 1$ kg suponiendo que el gas es hidrógeno.
- Repita el cálculo anterior pero suponiendo que el gas es aire caliente a 100°C .

En todos los casos considere que los gases se comportan idealmente, que el aire puede ser descrito como un gas con peso molecular promedio entre oxígeno (20 %) y nitrógeno (80 %) y que la presión y temperatura ambientales son 1 atm y 25°C .

OBJETIVO

Evaluar mediante la ecuación de estado del gas ideal la densidad de un gas en función de su peso molecular y temperatura.

SUGERENCIAS

La fuerza de ascensión debe ser igual al peso de la masa a izar más el propio peso del gas.

RESOLUCIÓN

- Para que la masa ascienda es necesario que el empuje (F_{ascenso}) sea igual a la suma del peso de la masa (P_{Masa}) y el peso del propio gas contenido en el globo (P_{gas})

$$F_{\text{ascenso}} = P_{\text{Masa}} + P_{\text{gas}} \quad (1.10)$$

De acuerdo con el principio de Arquímedes, la fuerza de ascenso es igual al peso del aire desplazado por el globo de modo que la Ecuación (1.10) se transforma en

$$P_{\text{aire des.}} = P_{\text{Masa}} + P_{\text{gas}}$$

que en términos de las masas respectivas queda como

$$m_{\text{aire des.}} = M + m_{\text{gas}} \quad (1.11)$$

Si consideramos que tanto el aire como el gas se comportan idealmente, sus masas están relacionadas con el volumen, presión y temperatura según la ecuación

$$PV = \frac{m_g}{P_m} RT$$

$$m_g = \frac{PVP_m}{RT}$$

donde P_m es el peso molecular del gas y m_g su masa. Sustituyendo esta ecuación para las masas de los gases en la Ecuación (1.11) obtenemos

$$\frac{PVP_{m,\text{aire}}}{RT_{\text{aire}}} = M + \frac{PVP_{m,\text{gas}}}{RT_{\text{gas}}}$$

de donde es inmediato la siguiente expresión para el volumen del gas

$$V = \frac{RM}{P} \left(\frac{P_{m,\text{aire}}}{T_{\text{aire}}} - \frac{P_{m,\text{gas}}}{T_{\text{gas}}} \right)^{-1} \quad (1.12)$$

Según observamos, a igualdad de masa a elevar, el volumen del gas contenido en el globo disminuye conforme lo hace el peso molecular del gas y aumenta la temperatura, esto es, conforme disminuye la densidad del gas. De ahí los dos tipos fundamentales de globos, aquellos rellenos de un gas ligero como hidrógeno o helio, a temperatura ambiente, y aquellos rellenos de aire caliente.

b. El volumen de hidrógeno viene dado por

$$V = \frac{8.3145 \cdot 1}{1.013 \cdot 10^5} \left(\frac{28.8 \cdot 10^{-3}}{298.15} - \frac{2 \cdot 1.00794 \cdot 10^{-3}}{298.15} \right)^{-1} = 0.913 \text{ m}^3$$

donde hemos evaluado el peso molecular medio del aire como

$$P_{m,\text{aire}} = 0.8 \cdot P_{m,\text{N}_2} + 0.2 \cdot P_{m,\text{O}_2} = 0.8 \cdot 2 \cdot 14.0067 \cdot 10^{-3} + 0.2 \cdot 2 \cdot 15.9994 \cdot 10^{-3} = 28.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

c. Si el gas es aire caliente tenemos

$$V = \frac{8.3145 \cdot 1}{1.013 \cdot 10^5} \left(\frac{28.8 \cdot 10^{-3}}{298.15} - \frac{28.8 \cdot 10^{-3}}{373.15} \right)^{-1} = 4.23 \text{ m}^3$$

1.12 Para realizar mediciones meteorológicas se utiliza un globo esférico de 1 m de radio relleno de hidrógeno. Sabiendo que la masa total del globo, incluyendo los instrumentos de medida, es 3.5 kg y que la presión atmosférica cambia con la altura aproximadamente según la ecuación

$$P = P_0 e^{-\frac{g P_{m,\text{aire}} h}{RT}} \quad (1.13)$$

donde P_0 es la presión atmosférica, $P_{m,\text{aire}}$ es la masa molecular del aire y h es la altura, calcule hasta qué altitud se elevará el globo suponiendo que el aire está compuesto por N_2 (80 %) y O_2 (20 %).

OBJETIVO

Aplicar la ecuación de estado del gas ideal para la resolución de casos prácticos.

SUGERENCIAS

Si asumimos que la temperatura permanece constante durante el ascenso, podemos evaluar la densidad en función de la altura y por tanto calcular cuando el peso del aire desalojado por el globo es igual a su peso.

RESOLUCIÓN

Según el principio de Arquímedes, el globo se elevará mientras el peso del aire desalojado sea mayor que el peso del globo. Al elevarse, disminuye la presión atmosférica y si asumimos que la temperatura es constante, lo cual es una aproximación razonable en los primeros kilómetros de ascenso, entonces la densidad del aire también decrecerá. Como consecuencia el empuje sobre el globo disminuirá y a cierta altura se igualará al peso del globo y se detendrá el ascenso. Comenzamos entonces expresando el empuje o fuerza ascensorial en función de la densidad del aire

$$F_{\text{ascenso}} = m_{\text{aire}} g = V_{\text{globo}} \rho_{\text{aire}} g$$

A su vez, la densidad del aire se puede relacionar con la presión mediante la ecuación de los gases ideales

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{m_{\text{aire}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{m_{\text{aire}} P}{n_{\text{aire}} RT} = \frac{P_{m,\text{aire}} P}{RT}$$

donde $P_{m,\text{aire}}$ es el peso molecular del aire. A partir de estas expresiones tenemos que la fuerza de ascenso es

$$F_{\text{ascenso}} = V_{\text{globo}} g \frac{P_{m,\text{aire}} P}{RT}$$

El ascenso se producirá hasta que esta fuerza de ascenso sea igual al peso total del globo

$$V_{\text{globo}} g \frac{P_{m,\text{aire}} P}{RT} = m_{\text{globo}} g$$

$$P = \frac{m_{\text{globo}} RT}{V_{\text{globo}} P_{m,\text{aire}}}$$

En nuestro caso concreto tenemos

$$V_{\text{globo}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = 4.189 \text{ m}^3$$

$$P_{m,\text{aire}} = 0.8 \cdot P_{m,\text{N}_2} + 0.2 \cdot P_{m,\text{O}_2} = 0.8 \cdot 2 \cdot 14.0067 \cdot 10^{-3} + 0.2 \cdot 2 \cdot 15.9994 \cdot 10^{-3} \\ = 28.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

de modo que la presión final en el ascenso es

$$P = \frac{3.5 \cdot 8.3145 \cdot 298.15}{4.189} 28.8 \cdot 10^{-3} = 7.19 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Ya solo queda determinar a qué altura se alcanza ese valor de presión. De la Ecuación (1.13) despejamos dicho dato para obtener

$$h = \frac{RT}{gP_{m,\text{aire}}} \ln \frac{P}{P_0}$$

que sustituyendo conduce a

$$h = \frac{8.3145 \cdot 298.15}{9.81 \cdot 28.8 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1.013 \cdot 10^5}{7.19 \cdot 10^4} = 3007 \text{ m}$$

1.13 De forma similar a la ecuación de estado del virial

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B(T) \frac{n}{V} + C(T) \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots \quad (1.14)$$

se puede expresar el factor de compresibilidad como un desarrollo en serie de Taylor en potencias de la presión con coeficientes dependientes de la temperatura según

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (1.15)$$

- Obtenga las relaciones generales entre los coeficientes $B'(T)$ y $C'(T)$ y los coeficientes del virial $B(T)$ y $C(T)$.
- Deduzca las expresiones de los coeficientes del apartado anterior para el caso concreto de un gas de van der Waals.

OBJETIVO

Ejercitar el uso de la ecuación de estado del virial y de van der Waals.

SUGERENCIAS

Utilice la ecuación del virial para expresar P en función de las restantes variables, sustituya en la Ecuación (1.15) y agrupe términos de igual potencia del volumen molar.

RESOLUCIÓN

- Comenzamos despejando la presión de la ecuación del virial obteniendo

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + B(T) \frac{1}{\bar{V}} + C(T) \frac{1}{\bar{V}^2} + \dots \right)$$

Sustituyendo esta expresión en la Ecuación (1.15) y agrupando términos de iguales potencias del volumen molar obtenemos

$$Z = 1 + B'(T) \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + B(T) \frac{1}{\bar{V}} + C(T) \frac{1}{\bar{V}^2} + \dots \right) \\ + C'(T) \left(\frac{RT}{\bar{V}} \right)^2 \left(1 + B(T) \frac{1}{\bar{V}} + C(T) \frac{1}{\bar{V}^2} + \dots \right)^2 + \dots \\ = 1 + B'(T)RT \frac{1}{\bar{V}} + (B'(T)B(T)RT + C'(T)R^2T^2) \frac{1}{\bar{V}^2} + \dots$$

donde solo hemos incluido explícitamente los términos hasta la segunda potencia inversa del volumen molar. Comparando esta expresión con la ecuación del virial es inmediato obtener que

$$\begin{aligned} B'(T)RT &= B(T) \\ B'(T) &= \frac{B(T)}{RT} \end{aligned} \quad (1.16)$$

y

$$\begin{aligned} B'(T)B(T)RT + C'(T)R^2T^2 &= C(T) \\ B^2(T) + C'(T)R^2T^2 &= C(T) \\ C'(T) &= \frac{C(T) - B^2(T)}{R^2T^2} \end{aligned} \quad (1.17)$$

- b. Si reescribimos la ecuación de estado de un gas de van der Waals en términos del volumen molar

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

podemos despejar la presión y obtener la siguiente expresión para el factor de compresibilidad

$$Z_{\text{vdW}} = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT} \frac{1}{\bar{V}}$$

El segundo coeficiente del virial viene dado por la expresión

$$B(T) = \left(\frac{\partial Z}{\partial (1/\bar{V})} \right)_{T, \frac{1}{\bar{V}}=0}$$

por lo que si escribimos el factor de compresibilidad de van der Waals en términos de la inversa del volumen molar

$$Z_{\text{vdW}} = \frac{1}{1 - b\left(\frac{1}{\bar{V}}\right)} - \frac{a}{RT} \left(\frac{1}{\bar{V}}\right)$$

es inmediato obtener

$$\begin{aligned} B_{\text{vdW}}(T) &= \left(\frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial (1/\bar{V})} \right)_{T, \frac{1}{\bar{V}}=0} = \left(\frac{b}{\left(1 - b\left(\frac{1}{\bar{V}}\right)\right)^2} - \frac{a}{RT} \right)_{\frac{1}{\bar{V}}=0} \\ &= b - \frac{a}{RT} \end{aligned}$$

De modo similar, el tercer coeficiente del virial viene dado por

$$C(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial (1/\bar{V})^2} \right)_{T, \frac{1}{\bar{V}}=0}$$

que particularizada para un gas de van der Waals proporciona

$$C_{\text{vdW}}(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b^2}{\left(1 - b\left(\frac{1}{\bar{V}}\right)\right)^3} \right)_{\frac{1}{\bar{V}}=0} = b^2$$

Los correspondientes coeficientes para el desarrollo en serie de potencias de la presión vienen dados por las Ecuaciones (1.16) y (1.17) obteniendo

$$\begin{aligned} B'_{\text{vdW}}(T) &= \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \\ C'_{\text{vdW}}(T) &= \frac{b^2 - \left(b - \frac{a}{RT}\right)^2}{R^2T^2} = \frac{a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT}\right) \end{aligned}$$

Tabla 1.1 Radios para varias moléculas gaseosas.

Gas	r (nm)	Gas	r (nm)
He	0.13	Ne	0.14
Ar	0.17	Kr	0.20
O ₂	0.18	CO ₂	0.20

PROPUESTOS

- 1.14** El parámetro b de la ecuación de estado de van der Waals es el volumen excluido molar. Determine el parámetro b en función del diámetro molecular, según el modelo de esferas rígidas. Determine los parámetros b de van der Waals para las especies gaseosas cuyos diámetros moleculares se incluyen en la Tabla 1.1.
- 1.15** A partir de los datos de las variables críticas se obtiene el valor $0.0319 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para el parámetro b de van der Waals de la molécula de O₂. Estime el error en el volumen excluido que comporta el modelo de esferas rígidas sabiendo que el radio de la molécula de O₂ es 0.18 nm.
- 1.16** La ecuación de van der Waals

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

incluye los parámetros a y b referidos como cohesión y covolumen del gas. Cuando el gas está muy próximo a la idealidad se puede linealizar el término que incluye el covolumen $1/(\bar{V} - b)$ en función de b/\bar{V} . Haciendo uso de esta expresión, deduzca la relación entre el segundo coeficiente del virial y los parámetros a y b de la ecuación de van der Waals.

- 1.17** Deduzca la relación entre la temperatura de Boyle y los parámetros de la ecuación de estado de van der Waals. Aplíquela a las moléculas cuyos parámetros a y b se incluyen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Parámetros a y b para algunos gases.

Gas	a (atm l ² mol ⁻²)	b (l mol ⁻¹)
NH ₃	4.1697	0.0371
CO ₂	3.6101	0.0429
O ₂	1.3639	0.0319
H ₂ O	5.4646	0.0305

- 1.18** La ecuación de van der Waals establece

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

siendo \bar{V} el volumen molar. Deduzca los parámetros a y b en función de las coordenadas del punto crítico (P_c, V_c, T_c), que corresponde al punto de inflexión horizontal de la isoterma $P - V$ y que separa dos regiones, una por encima en la que el gas no se puede licuar por más que sea comprimido y otra por debajo en la que es líquido, separadas por la isoterma citada que corresponde al paso de líquido a gas.

- 1.19** La ecuación de van der Waals establece

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

donde $a = \frac{1}{3}P_c\bar{V}_c^2$ y $b = \bar{V}_c/3$. Demuestre que en el punto crítico la desviación de la relación $\frac{P_c\bar{V}_c}{RT_c}$ de la idealidad es un 62.5 %.

- 1.20** La temperatura crítica de una sustancia es la temperatura por encima de la cual no hay distinción entre las fases líquida y gas. La presión crítica es la presión de vapor a la temperatura crítica y el volumen molar crítico es el volumen de un mol de sustancia a la presión y temperatura críticas. Considerando para el agua $T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 217.7 \text{ atm}$ y $\bar{V}_c = 3.106 \text{ cm}^3/\text{g}$ deduzca la desviación con respecto a la isoterma de van der Waals crítica de estos datos.
- 1.21** Las medidas de P_c y T_c son más precisas que las de V_c . Por ello resulta de interés obtener los parámetros a y b en función de P_c y T_c . A partir de la isoterma de van der Waals crítica obtenga los parámetros a y b en función de P_c y T_c .
- 1.22** Empleando la ecuación de van der Waals crítica y haciendo uso de los parámetros a y b expresados en función de P_c y T_c , sin hacer uso de V_c (véase el Problema 1.21) determine la desviación con respecto al resultado teórico de la ecuación de van der Waals crítica $\frac{P_c\bar{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$ para el agua cuyas variables críticas son $T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 217.7 \text{ atm}$.
- 1.23** La temperatura crítica de una sustancia es la temperatura por encima de la cual no hay distinción entre las fases líquida y gas. La presión crítica es la presión de vapor a la temperatura crítica y el volumen molar crítico es el volumen de un mol de sustancia a la presión y temperatura críticas. Considerando para el agua $T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 217.7 \text{ atm}$, represente gráficamente la isoterma crítica de van der Waals para el agua.
- 1.24** Una de las ecuaciones que describe la no idealidad de los gases es la de Berthelot que responde a la forma

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

que es una variante de la ecuación propuesta por van der Waals y que, al igual que aquella, toma en consideración que las moléculas no son puntuales, se atraen a grandes distancias y se repelen a cortas distancias. El parámetro a está relacionado con la cohesión de las moléculas y b con el volumen de las mismas. Introduciendo las constantes críticas deduzca los parámetros a y b en función de las variables críticas P_c y T_c y represente gráficamente la isoterma crítica de Berthelot para el agua, cuyas constantes críticas son $T_c = 647.15 \text{ K}$ y $P_c = 217.7 \text{ atm}$.

- 1.25** Una ecuación de estado muy difundida es la de Redlich-Kwong, que viene dada por

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$$

donde los parámetros a y b vienen dados en términos de las constantes críticas por las siguientes relaciones

$$a = \frac{R^2 T_c^{5/3}}{9 P_c (2^{1/3} - 1)}$$

$$b = \frac{(2^{1/3} - 1) R T_c}{3 P_c}$$

Efectúe una representación gráfica de la isoterma crítica del agua, cuyos valores críticos son $T_c = 647.15 \text{ K}$ y $P_c = 217.7 \text{ atm}$.

- 1.26** Efectúe una comparación gráfica entre las isothermas ideal, de van der Waals, de Berthelot y de Redlich-Kwong para el agua, cuyos valores críticos son $T_c = 647.15 \text{ K}$ y $P_c = 217.7 \text{ atm}$. En la Tabla 1.3 se incluyen los valores de los parámetros a y b para las ecuaciones correspondientes

Tabla 1.3 Parámetros a y b para las ecuaciones de estado del agua.

Ecuación de Estado	a	$b \text{ (l mol}^{-1}\text{)}$
van der Waals	$5.464 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}$	0.0305
Berthelot	$3.54 \cdot 10^3 \text{ atm K l}^2 \text{ mol}^{-2}$	$3.05 \cdot 10^{-2}$
Redlich-Kwong	$140.7352 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$	0.02113