

# **Capítulo**

# **1**

## **Ecuaciones de estado de gases**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

**1.14 Solución:** En el modelo de esferas rígidas el volumen molecular viene dado por

$$V_{\text{molécula}} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} d^3$$

siendo  $d$  el diámetro molecular. Como cada molécula, que se supone esférica, no puede acercarse a otra molécula, a una distancia inferior a un diámetro molecular, el volumen excluido por cada pareja de moléculas viene dado por la esfera de radio  $d$ ,

$$V_{\text{excluido por cada par de moléculas}} = \frac{4}{3}\pi d^3$$

Por tanto, como el parámetro  $b$  de van der Waals es el volumen excluido molar, tenemos

$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{4}{3}\pi d^3 \right) \cdot N_A = \frac{2}{3}\pi d^3 N_A$$

En la Tabla 1.4 incluimos los valores calculados según el modelo de esferas rígidas para el parámetro  $b$  de van der Waals.

**1.15 Solución:** De la definición del parámetro  $b$  de van der Waals como volumen excluido molar tenemos que el volumen excluido por molécula viene dado por

$$V_{\text{excluido por molécula}} = \frac{b}{N_A} = \frac{0.0319 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}} = 5.2971 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

El modelo de esferas rígidas nos proporciona un volumen excluido de

$$V_{\text{excluido por molécula}} = \frac{1}{2} \left( \frac{4}{3}\pi d^3 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{4}{3}\pi (0.36 \cdot 10^{-9})^3 \right) = 9.7771 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Por tanto la discrepancia en el volumen excluido obtenido a partir de medidas de variables críticas y según el modelo de esferas rígidas es muy considerable, el valor es, prácticamente, el doble.

**1.16 Solución:** El desarrollo en serie de  $1/(\bar{V} - b)$  en función de  $b/\bar{V}$  viene dado por

$$\frac{1}{\bar{V} - b} = \frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} \right) = \frac{1}{\bar{V}} \left( 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \dots \right) \approx \frac{1}{\bar{V}} + \frac{b}{\bar{V}^2}$$

**Tabla 1.4** Parámetro  $b$  de van der Waals según el modelo de esferas rígidas.

| Gas             | $r$ (nm) | $b$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) $\times 10^5$ |
|-----------------|----------|---|
| He              | 0.13     | 2.2166  |
| Ne              | 0.14     | 2.7685  |
| Ar              | 0.17     | 4.9570  |
| Kr              | 0.20     | 8.0717  |
| O <sub>2</sub>  | 0.18     | 5.8842  |
| CO <sub>2</sub> | 0.20     | 8.0816  |

tomando hasta el término lineal en  $b/\bar{V}$ . Entonces

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

$$= \frac{RT}{\bar{V}} \left( 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{\bar{V}} \right) = \frac{RT}{\bar{V}} \left( 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} \right)$$

siendo, por tanto  $B(T) = b - a/RT$

- 1.17 Solución:** La temperatura de Boyle se corresponde con la anulación del segundo coeficiente del virial. Por ello, a partir del resultado obtenido en el Problema 1.16  $B(T) = b - a/RT$ , la relación buscada es  $T_{\text{Boyle}} = \frac{1}{R} \frac{a}{b}$ . En la Tabla 1.5 se dan los valores calculados para la temperatura de Boyle de las moléculas indicadas.

**Tabla 1.5** Temperatura de Boyle calculada.

| Gas              | $T_{\text{Boyle}}$ (K) |
|------------------|------------------------|
| NH <sub>3</sub>  | 9.22                   |
| CO <sub>2</sub>  | 6.90                   |
| O <sub>2</sub>   | 3.50                   |
| H <sub>2</sub> O | 14.70                  |

- 1.18 Solución:** Si el punto crítico corresponde al punto de inflexión, se cumple que

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T_c} = 0$$

por tanto

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0$$

de la primera de ellas deducimos

$$a = \frac{\bar{V}_c^3 RT_c}{2(\bar{V}_c - b)^2}$$

que sustituida en la segunda permite obtener  $b = \bar{V}_c/3$ . Teniendo en cuenta la ecuación de van der Waals, podemos expresar  $\frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} = P_c + \frac{a}{\bar{V}_c^2}$  y obtenemos

$$a = \frac{\bar{V}_c^3 RT_c}{2(\bar{V}_c - b)^2} = \frac{\bar{V}_c^3}{2(\bar{V}_c - b)} \left( P_c + \frac{a}{\bar{V}_c^2} \right) = \frac{P_c \bar{V}_c^3 + a \bar{V}_c}{2(\bar{V}_c - b)}$$

de donde

$$2a(\bar{V}_c - b) = P_c \bar{V}_c^3 + a \bar{V}_c$$

$$2a \left( \bar{V}_c - \frac{\bar{V}_c}{3} \right) = P_c \bar{V}_c^3 + a \bar{V}_c$$

$$\text{y } a = \frac{1}{3} P_c \bar{V}_c^2.$$

- 1.19 Solución:** Si operamos en la ecuación de estado de van der Waals y sustituimos los valores de los pará-

metros  $a$  y  $b$  en función de variables críticas, tenemos

$$P_c(\bar{V}_c - b) + a \left( \frac{1}{\bar{V}_c} - \frac{b}{\bar{V}_c^2} \right) = RT_c$$

$$\frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

con lo que se desvía de la unidad, que corresponde a la ley de los gases ideales, un 62.5 %.

- 1.20 Solución:** La isoterma de van der Waals crítica establece  $\frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$ . Para los valores proporcionados en el enunciado tenemos

$$\frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{217.7 \text{ atm} \cdot 3.106 \cdot \text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \cdot 18 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^3 \text{ l cm}^{-3}}{0.0820578 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 647.096 \text{ K}} = 0.229215$$

cuya diferencia suele ser atribuible a la dificultad de medida de  $V_c$ .

- 1.21 Solución:** Las derivadas primera y segunda que definen el punto de inflexión horizontal vienen dadas por

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0$$

Despejando  $RT_c$  en ambas ecuaciones e igualando los segundos miembros tenemos

$$\frac{2a}{\bar{V}_c^3} (\bar{V}_c - b)^2 = \frac{3a}{\bar{V}_c^4 (\bar{V}_c - b)^3}$$

de donde  $\bar{V}_c = 3b$ . Sustituyendo este valor, por ejemplo, en la primera de las ecuaciones (la correspondiente a la primera derivada) tenemos

$$-\frac{RT_c}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0$$

de donde obtenemos  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ . Ahora podemos sustituir los valores de  $V_c$  y  $T_c$  en función de los parámetros  $a$  y  $b$ , en la ecuación de van der Waals, con lo que obtenemos una relación de  $P_c$ , con  $a$  y  $b$ ,  $P_c = \frac{a}{27b^2}$ . Disponemos ahora de tres ecuaciones que nos relacionan los parámetros  $a$  y  $b$  con  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$ . Si elegimos las dos ecuaciones que relacionan  $a$  y  $b$  con  $P_c$  y  $T_c$ , obviamos tener que utilizar  $V_c$ , que es el valor más impreciso experimentalmente. Por tanto tenemos

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad a = \frac{27RbT_c}{8}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

de donde, finalmente, obtenemos  $a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$

- 1.22 Solución:** Haciendo uso de las expresiones de  $a$  y  $b$  en función de  $P_c$  y  $T_c$ ,  $a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$  y  $b = \frac{RT_c}{8P_c}$ , obtenemos los valores  $a = 5.46389 \text{ atm l}^2$  y  $b = 0.03048 \text{ l}$ , para los que tenemos  $\frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = 0.37419$ , que solamente se desvía un 0.1 % del valor teórico de  $3/8$ .

- 1.23 Solución:** La isoterma consiste en la representación  $P - V$  a la temperatura crítica de la ecuación de van der Waals

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

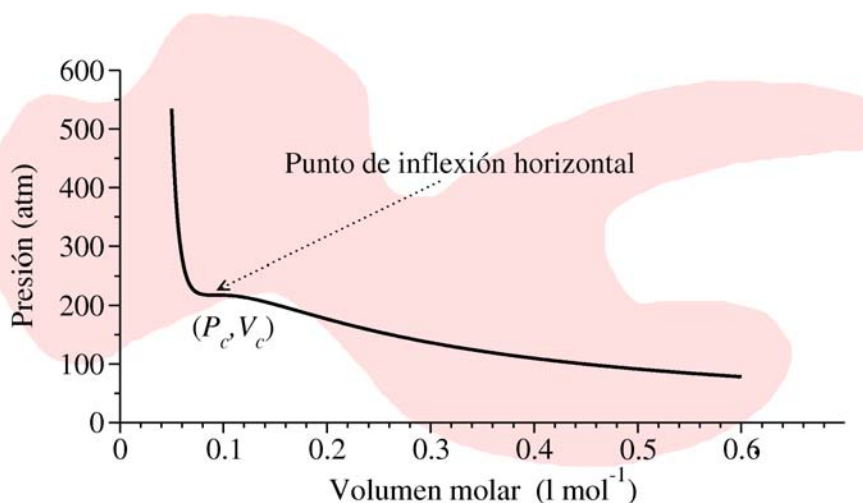
Como  $a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = 5.46389 \text{ atm l}^2 \text{ mol}^{-2}$  y  $b = \frac{RT_c}{8P_c} = 0.030481 \text{ mol}^{-1}$ , tenemos

$$\left(P + \frac{5.46389}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - 0.03048) = RT$$

por tanto,

$$P = \frac{0.082(273.15 + 374)}{\bar{V} - 0.03048} - \frac{5.46389}{\bar{V}^2}$$

En la Figura 1.1 se representa la isoterma crítica de van der Waals para el agua, donde se puede ver el punto de inflexión horizontal correspondiente al punto crítico que da nombre a la isoterma



**Figura 1.1** Isotherma crítica de van der Waals para el agua.

**1.24 Solución:** La isoterma crítica  $P - V$  contiene un punto de inflexión horizontal, de forma que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Las primera y segunda derivadas en el punto crítico vienen dadas por

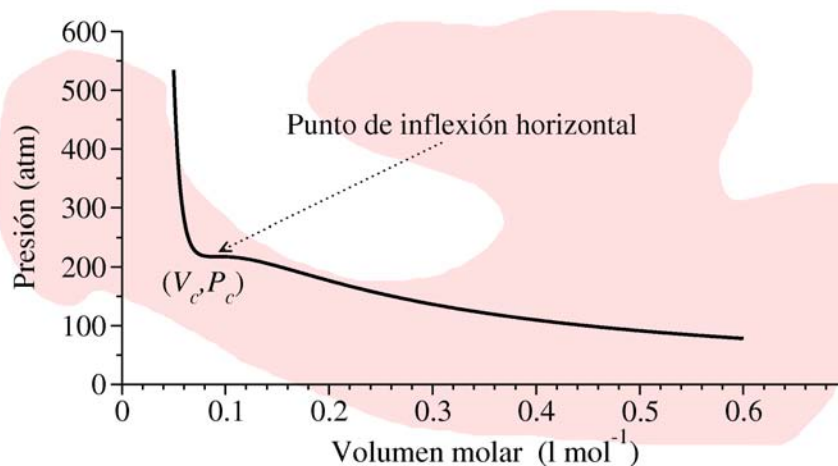
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} &= -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{T_c \bar{V}_c^3} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} = \frac{2a}{T_c \bar{V}_c^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} &= \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{2a^3}{T_c \bar{V}_c^4} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} = \frac{3a}{T_c \bar{V}_c^4} \end{aligned}$$

Despejando de las dos ecuaciones  $\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2}$  e igualando los segundos miembros, tenemos  $b = \bar{V}_c/3$ , que sustituido en cualquiera de ellas nos proporciona el valor  $a = \frac{27RT_c^2}{8}b$ . Sustituyendo los valores obtenidos de  $a$  y  $b$  en la ecuación de Berthelot, tenemos

$$P_c = \frac{RT_c}{\bar{V}_c - b} - \frac{a}{T_c \bar{V}_c^2} = \frac{RT_c}{2b} - \frac{27RT_c}{72b} = \frac{RT_c}{8b}$$

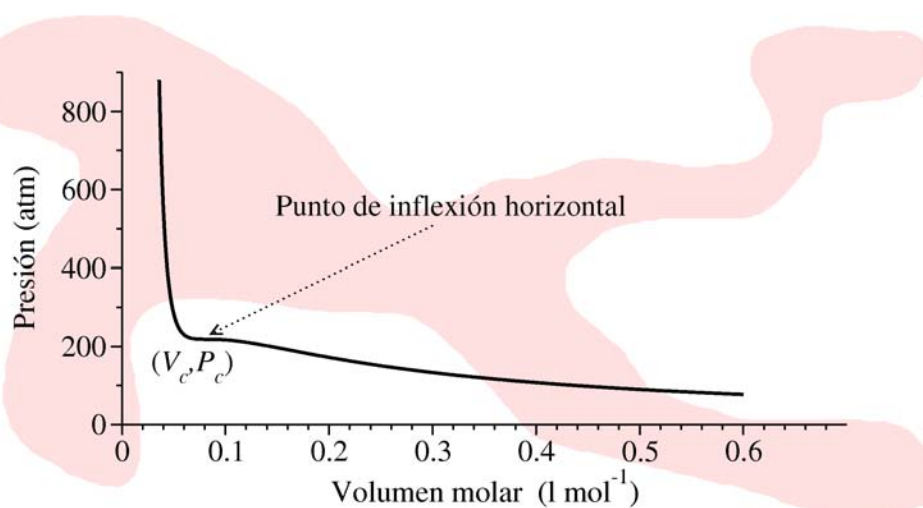
de donde obtenemos  $b = RT_c/8P_c$  y, por tanto  $a = 27 R^2 T_c^3 / 64 P_c$ . En la Figura 1.2 se incluye una representación gráfica de la isoterma crítica para el agua, para la que los valores obtenidos para los parámetros son  $a = 3.54 \cdot 10^3 \text{ atm K l}^2 \text{ mol}^{-2}$  y  $b = 3.05 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1}$ ,

indicando el punto de inflexión horizontal correspondiente al punto crítico.



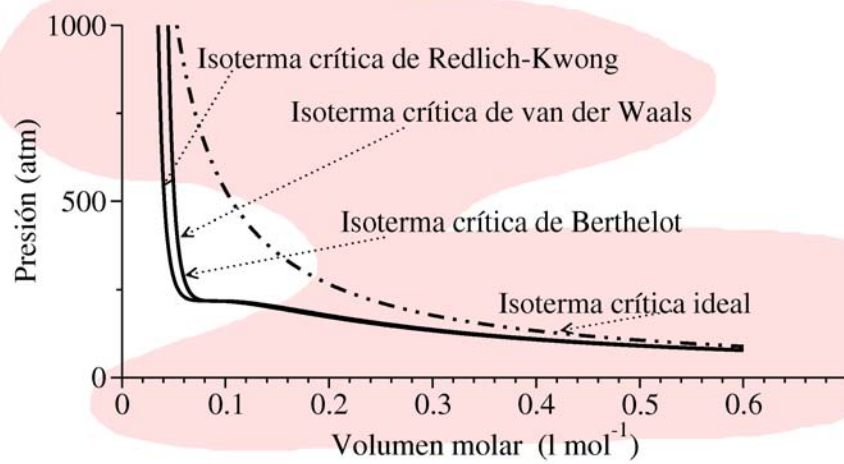
**Figura 1.2** Isotherma crítica de Berthelot para el agua.

- 1.25 Solución:** Los valores obtenidos para los parámetros son  $a = 140.7352 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$  y  $b = 0.02113 \text{ l mol}^{-1}$ . En la Figura 1.3 se representa la ecuación de Redlich-Kwong indicando el punto crítico.



**Figura 1.3** Isotherma crítica de Redlich-Kwong para el agua.

- 1.26 Solución:** En la Figura 1.4 incluimos las gráficas de las tres isothermas críticas no ideales junto a la isoterma crítica ideal. Las isothermas de van der Waals y de Berthelot son coincidentes y están superpuestas en la gráfica.



**Figura 1.4** Isothermas críticas de van der Waals, Berthelot y Redlich-Kwong para el agua.