

# Resum Tema 1: Gasos

## 1. Variables d'estat

L'estat físic d'una mostra de substància es defineix per les seves propietats físiques.

Les variables necessàries per especificar l'estat d'un sistema (variable d'estat o coordenada termodinàmica) són la quantitat de substància o el nombre  $n$  de mols que conté, el volum que ocupa,  $V$  (L), la pressió,  $p$  ( $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$ , at = 760 mm Hg = 101300 Pa), i la temperatura,  $T$ .

La temperatura és la propietat que determina en quina direcció fluirà l'energia en forma de calor quan dues mostres es posen en contacte tèrmic. Diem que l'energia flueix de la mostra amb la temperatura més alta a la mostra amb la temperatura més baixa.

Les temperatures estan relacionades amb la longitud d'una columna de líquid, i la diferència de longituds quan el termòmetre està en contacte amb gel fundent i aigua bullint es divideix en 100 passos anomenats "graus". Després, el punt inferior s'etiqueta amb el zero, cosa que permet atorgar valors numèrics concrets. Aquest procediment condueix a l'anomenada escala Celsius de temperatura( $^{\circ}\text{C}$ ).<sup>1</sup>

L'elecció (arbitrària) del zero de temperatura fa aparèixer valors negatius que no tenen cap significat concret.

Les demés variables d'estat, com ara volum o pressió no poden assumir valors negatius, i el seu origen zero de valors és clar: el volum d'un cos és zero quan no ocupa espai i la pressió d'un gas és zero quan no exerceix cap força sobre la superfície amb la que està en contacte. També és possible assignar objectivament un origen zero a la temperatura, amb la propietat comuna amb volum i pressió, que podem aproximar-nos molt a aquest origen però assolir el zero és impossible (el zero és inaccessible). Si mantenim la grandària del grau Celsius, el nou origen dona lloc a l'escala Kelvin de temperatures, on la fusió del gel ocorre a 273.15K.<sup>2</sup>

## 2. Equacions d'estat

Encara que en principi l'estat d'una substància pura s'especifica donant els valors de  $n$ ,  $V$ ,  $p$  i  $T$ , s'ha establert experimentalment que n'hi ha prou amb especificar només tres d'aquestes variables, ja que en fer-ho es fixa el valor de la quarta variable.

És a dir, és un **fet experimental** que cada substància es descriu mitjançant **una equació d'estat**, equació que relaciona aquestes quatre variables.

La forma general d'una equació d'estat és  $p = f(T, V, n)$ . Un exemple és l'equació d'estat d'un "gas perfecte", que té la forma  $p = nRT/V$ , on  $R$  és una constant independent de la identitat del gas.

L'equació d'estat d'un gas perfecte o ideal es va establir combinant una sèrie de lleis empíriques:

---

<sup>1</sup> L'escala Fahrenheit difereix de la Celsius tant en els valors assignats als punts fixos com en la mida dels graus: a la temperatura de fusió del gel li correspon el valor 32°F i el nombre de graus entre aquest punt fix i el de l'aigua bullint és 180. Per tant, cada grau Celsius és 1.8 °F i per passar d'una escala a una altra cal emprar, doncs, l'equació:  $t(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \cdot t(^{\circ}\text{C}) + 32$ .

<sup>2</sup> Si usem la grandària del grau Fahrenheit aquest mateix origen dóna lloc a l'escala Rankine en la que la fusió del gel ocorre a 491,67°R. Òbviament,  $0\text{K} = 0^{\circ}\text{R}$ .

La llei de Boyle ( $p \times V = ct$  si fixem  $n$  i  $T$ )

Llei de Gay-Lussac, també anomenada de Charles - Gay-Lussac, ( $V = ct \times T$ , si fixem  $n$  i  $p$ ).

Principi d'Avogadro: fixades  $p$ ,  $T$  el volum és proporcional al nombre de mols,  $V = ct \times n$ . Definim doncs volum molar del gas  $v = V/n$ .

Si representem, a volum constant, pressió en front de temperatura observem que la relació entre pressió i temperatura és lineal. El pendent de la recta canvia si canviem les unitats de pressió i/o temperatura. L'ordenada en l'origen és funció de l'origen triat per a la temperatura. Podem passar des de la llei " $y = a + b x$ " a una llei més simple " $y = b x$ " si anomenem zero a la temperatura on la pressió és zero.

Amb aquesta tria, la conjunció de Boyle i Gay-Lussac condueix a  $\boxed{p v = RT}$ , que és l'equació tèrmica del gas ideal.  $R = 0.082 \text{ at. L/mol K} = 1.987 \text{ cal/mol K} = 8,314 \text{ J/mol. K}$

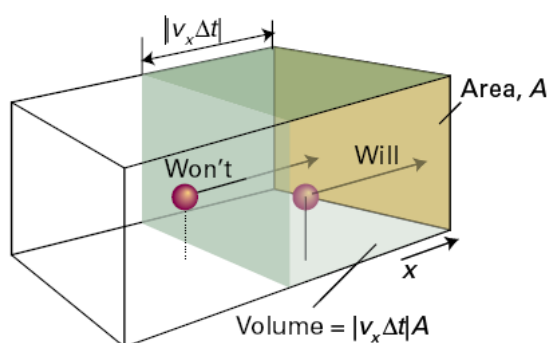
### 3. Interpretació microscòpica de l'equació d'estat del gas ideal

La Teoria Cinètica de Gasos TCG aplica la mecànica newtoniana al comportament de les molècules i dedueix les variables macroscòpiques com la mitjana estadística de la col·lectivitat. Els postulats bàsics de la TCG en quatre enunciats:

1. En qualsevol volum de gas, per petit que (macroscòpicament) el considerem, hi ha un col·lectiu estadístic (i.e., un nombre molt gran) de partícules idèntiques (molècules).
2. El diàmetre molecular és molt petit en comparació a la distància entre molècules (considerem únicament l'estat gasós).
3. En absència de forces externes les molècules del gas efectuen un moviment rectilini i uniforme. Sols modifiquen la seua direcció en xocs amb altres molècules o la paret del flascó on hi són confinades. Els xocs són elàstics (i.e., sense pèrdues d'energia cinètica).
4. En la massa gasosa les direccions de les velocitats, en absència de camps externs, estan distribuïdes de manera isotròpica.

En resum podem dir: TCG és la suma de: gas – caos – xoc elàstic – estadística.

#### 3.1 Gas isotròpic: distribució de les direccions dels vectors velocitat moleculars



El canvi de moment pel xoc:  $\Delta p = 2mv_x$

Nombre de xocs:<sup>3</sup>  $\frac{1}{2} n \Delta V = \frac{1}{2} n A v_x \Delta t$

Llei Newton:  $F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\frac{1}{2} n \Delta V \times 2mv_x}{\Delta t} = nmAv_x^2$

Pressió:<sup>4</sup>  $P = \frac{F}{A} = n m \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$

<sup>3</sup> La meitat de les molècules van en direcció a la paret i l'altra meitat en direcció contrària (isotropia).

<sup>4</sup> No totes les molècules van a la mateixa velocitat, per això substituïm la velocitat per la seua mitjana. Tanmateix, la isotropia fa que les mitjanes en les tres direccions de l'espai siguin iguals, per tant com el quadrat del mòdul és la suma dels quadrats de les components tenim que:  $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ .

Si anomenem  $\overline{E_c} = m\overline{v^2}/2$  i recordem que  $n = N/V$  concloem que:

$$PV = \frac{2}{3} N \overline{E_c}$$

Fórmula de Bernouilli

### 3.3. Interpretació cinètica de la temperatura

Des de la fórmula de Bernouilli, i la de gasos ideals,  $PV = nRT$ , amb  $n = N/N_A$ , tenim que:

$$\frac{2}{3} N \overline{E_c} = \frac{N}{N_A} RT = NkT \Rightarrow \boxed{T = \frac{2\overline{E_c}}{3k}} \Leftrightarrow \boxed{\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}}$$

on k es la constant de Boltzman.

Si ara interpretem que l'energia interna és simplement  $U = N\overline{E_c}$ , que equival a assumir que l'única energia del gas és la cinètica (i.e., les molècules són "boles" sense estructura interna), tenim que per a un mol de gas ( $N = N_A$ ):

$$U = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT \quad \& \quad c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (3.3.2)$$

La primera equació està d'acord amb el fet que l'energia interna d'un gas ideal és funció únicament de la temperatura i no de la pressió i el volum (experiment de Joule, que veurem en el tema següent) i la segona explica el valor de la capacitat calorífica molar a volum constant de gasos monoatòmics.

### 3.4. Principi d'equipartició

En 1857 Clausius, amb l'objectiu de justificar les capacitats calorífiques de gasos poliatòmics, va enunciar el següent principi (anomenat d'equipartició):

*La contribució de cada terme quadràtic de l'energia molecular a l'energia interna d'un gas és  $RT/2$ .*

Els modes normals de translació o rotació contribueix amb  $RT/2$ , mentre que els vibracionals contribueix amb  $RT$  (per haver dos termes quadràtics d'energia: cinètica i potencial).

Activació del mode normal. A temperatures baixes únicament hi ha translació. Per això la capacitat calorífica molar a volum constant dels gasos poliatòmics a baixa temperatura  $3R/2$ , la mateixa que la dels gasos monoatòmics. En pujar la temperatura, la molècula comença també a rotar i la capacitat calorífica puja bruscament fins a  $5R/2$  (molècula lineal) o  $3R$  (no lineal). En créixer més la temperatura, van activant-se de mica en mica els modes normals de vibració.

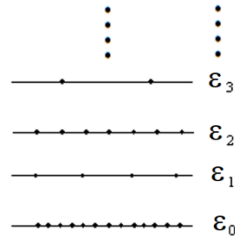
### 3.5 El gas quàntic: energia i temperatura

Aquest gas està compost per partícules que a la vegada són ones, el moment lineal  $p$  de cada partícula està associat amb la longitud d'ona  $\lambda$  de l'ona associada, d'acord amb la relació de De Broglie:  $p = \frac{h}{\lambda}$ .

Suposem que el gas està en equilibri, per tant, que està en un estat estacionari. Les úniques ones estacionàries en una corda de longitud  $L$  són aquelles que tenen una longitud d'ona tal que  $L$  és múltiple enter de  $\lambda/2$ . Aleshores,  $\frac{\lambda}{2} n = L$ , amb  $n = 1, 2, 3, \dots$  i el moment lineal de la partícula

serà doncs:  $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{n h}{2 L}$ . Finalment, en no haver cap camp extern aplicat, l'energia de la partícula és únicament energia cinètica ( $\frac{p^2}{2m}$ ), que amb el valor  $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{n h}{2 L}$  resulta:  $\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$ .

Les distintes molècules tindran alguna d'aquestes energies, de manera que podem representar el gas, com partícules distribuïdes entre els diversos nivells d'energia, com mostra la figura. L'energia del sistema de partícules serà doncs:  $E = \sum N_i \varepsilon_i$ .



Hi ha dues maneres de canviar l'energia del gas:

(a) mantenint la població  $N_i$  de cada nivell constant i canviant la longitud  $L$  (i.e. canviant el volum del gas), cosa que canvia l'energia de cada partícula en ser  $\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2}$ .

(b) mantenint fix el volum (i.e. mantenint  $L$  fixa) i enviar fotons que puguin produir transicions entre els nivells d'energia.

Anomenem treball a la primera forma de canviar l'energia del gas (canvi d'energia en absència de fotons). Anomenem calor a la segon forma de variar l'energia, on es manté fix el volum i fem intervindre fotons.

Si escrivim  $E = \sum N_i \varepsilon_i$ , tenim que:  $dE = \sum N_i d\varepsilon_i + \sum \varepsilon_i dN_i = d'Q - d'W$

Allò que en llenguatge popular la gent anomena calor és en realitat radiació infraroja. Ací estenem el concepte de calor a tot el rang de longitud d'ones. Diem que el calor (qualsevol fotó) és el responsable d'un canvi d'energia a volum constant.

El treball és el producte de la força per la diferencial de longitud  $d'W = F dl$ . Per tant, la variació d'energia en efectuar aquest treball és:  $dE = -d'W = -F dl$ , d'on podem escriure que:

$$F = -\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right).$$

És a dir, en canviar  $L$ , cada nivell d'energia canvia en  $d\varepsilon_n = -\left(\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial L}\right) dL = \frac{h^2 n^2}{4 m L^3} dL$ .

Tanmateix, com la població  $N_i$  és independent de la variable  $L$ , el treball és simplement  $d'W = -\sum N_i d\varepsilon_i$ , mentre que el calor, on canvia  $N_i$  mantenint constant les energies  $\varepsilon_i$ , és el segon terme  $d'Q = \sum \varepsilon_i dN_i$ .

Per una altra banda, com macroscòpicament el treball és  $d'W = P dV$ , escrivim  $P = -\sum N_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}$ .

Des de  $\varepsilon_i = \frac{h^2 n_i^2}{8 m L^2} = \frac{h^2 n_i^2}{8 m} V^{-2/3} = ct V^{-2/3}$ , tenim que:  $\frac{d\varepsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3} ct V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \varepsilon_i V^{-1}$ .

Per tant  $PV = \frac{2}{3} \sum N_i \varepsilon_i = \frac{2}{3} E$  (on  $E$  representa l'energia molar, que és la fórmula de Bernouilli).

Però en un gas ideal  $PV = RT$ , per tant tornem a trobar per al gas ideal quàntic el mateix resultat que per al gas ideal clàssic:  $E = \frac{3}{2} RT$ . És a dir, que malgrat que les energies de les partícules

individuals són explícitament funció del volum, l'energia del sistema és funció únicament de la temperatura (i independent del volum).

En resum, podem canviar l'energia d'un gas ideal canviant el volum (treball) i/o bescanviant fotons (calor). En el cas de gasos ideal monoatòmics (on no pot haver-hi modes interns de rotació i vibració), des de l'expressió anterior,  $PV = \frac{2}{3} \sum N_i \varepsilon_i = \frac{2}{3} E$ , concloem que  $E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT$ , i.e., la seua energia únicament és funció de la temperatura (que podem interpretar com proporcional a l'energia cinètica mitjana de les partícules) i per tant la capacitat calorífica a volum constant és  $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R$ .

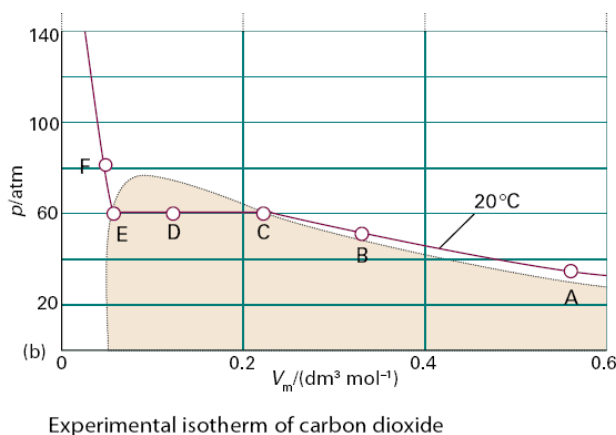
En el cas de gas ideal de molècules poliatòmiques, l'energia interna, a més de  $\frac{3}{2} RT$ , té altres contribucions dels modes de moviment intern (que són com hem vist, independent del volum, i únicament funció de la temperatura). En altres paraules, la seua energia interna és funció exclusivament de la temperatura. En quant a la capacitat calorífica a volum constant és també funció exclusivament de la temperatura, encara que ja té un valor superior a la del gas monoatòmic  $\frac{3}{2} R$ , en tenir contribucions dels modes de moviment interns, cosa que està d'acord amb el principi d'equipartició de Clausius.

## 4. El gas Real

Els gasos reals no obeeixen exactament la llei dels gasos perfectes excepte en el límit de  $p \rightarrow 0$ . Les desviacions de la llei són especialment importants a altes pressions i baixes temperatures, especialment quan un gas està a punt de condensar-se en líquid.

Els gasos reals mostren desviacions de la llei dels gasos ideals perquè les molècules interaccionen entre elles. Cal tenir en compte que les forces repulsives entre les molècules ajuden a l'expansió i les forces atractives ajuden a la compressió.

Les conseqüències d'aquestes interaccions es mostren en la forma que tenen les isoterms experimentals



Una mostra de gas està en l'estat A de la figura. El comprimim a temperatura constant. Prop d'A, la pressió del gas augmenta d'acord amb la llei de Boyle aproximadament. Les desviacions greus d'aquesta llei comencen a aparèixer quan el volum s'ha reduït a B. En aplegar a C (que correspon a unes 60 at. per al diòxid de carboni, vegeu figura), es perd tota semblança amb el comportament ideal, perquè de sobte el pistó llisca sense cap increment de pressió: aquesta etapa està representada per la línia horitzontal CDE. Just a l'esquerra de C apareix líquid (hi ha dues fases separades per una superfície clarament definida). A mesura que el volum es redueix des de C a D

a E, la quantitat de líquid creix. No hi ha resistència addicional al pistó perquè el gas pot respondre condensant-se. La pressió corresponent a la línia CDE, quan tant el líquid com el vapor estan presents en equilibri, s'anomena pressió de vapor del líquid a la temperatura de l'experiment. En aplegar a E, la mostra és totalment líquida i el pistó descansa sobre la seva superfície. Qualsevol reducció addicional de volum requereix l'aplicació d'una pressió considerable, tal com indica la línia que puja bruscament a l'esquerra d'E. Fins i tot una petita reducció de volum d'E a F requereix un gran creixement de pressió.

És útil introduir el factor de compressibilitat,  $Z$ , que representa la relació entre el volum molar mesurat d'un gas,  $v = V/n$ , al volum molar d'un gas perfecte,  $v^0$ , a la mateixa pressió i temperatura, per ajudar a comprendre aquestes observacions:

$$Z = \frac{v}{v^0} = \frac{p v}{R T} \quad (4.1)$$

Com que per a un gas perfecte  $Z = 1$  en totes les condicions, la desviació de  $Z$  del valor 1 és una mesura de l'allunyament del comportament ideal.

En la següent figura se mostren alguns valors experimentals de  $Z$  per a diversos gasos. S'observa que a pressions molt baixes, tots els gasos presenten un valor  $Z \approx 1$  i es comporten gairebé de manera ideal.

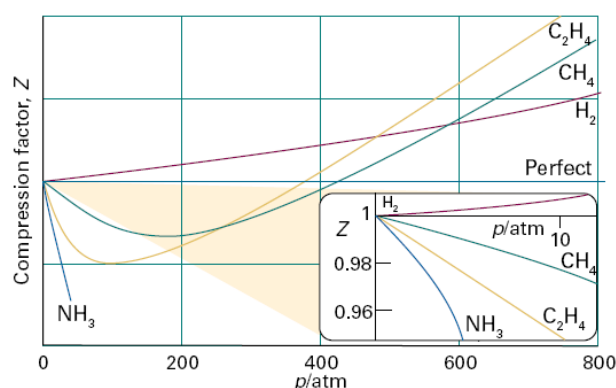


Figure 1C.3 The variation of the compression factor,  $Z$ , with pressure for several gases at  $0^\circ\text{C}$ . A perfect gas has  $Z = 1$  at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as  $p \rightarrow 0$ , they do so with different slopes.

A altes pressions, tots els gasos tenen  $Z > 1$ , que significa que tenen un volum molar més gran que un gas ideal (les forces repulsives són ací dominants). A pressions intermèdies, la majoria dels gasos tenen  $Z < 1$ , cosa que indica que les forces d'atracció estan reduint el volum molar respecte el valor de volum molar del gas ideal (les atractives repulsives són dominants en aquesta regió).

#### 4.1 L'equació d'estat del gas de Van der Waals <sup>5</sup>

Com hem dit adès, els gasos reals mostren desviacions de la llei dels gasos ideals perquè les molècules interaccionen entre elles. Les forces repulsives entre les molècules ajuden a l'expansió i les forces atractives ajuden a la compressió.

La interacció repulsiva entre molècules la té en compte imaginant que les molècules es comporten com petites esferes impenetrables, de manera que el volum molar en que una

<sup>5</sup> Una discussió molt detallada d'aquest gas la podeu trobar en Arnol Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press 1952 pags. 55ss.

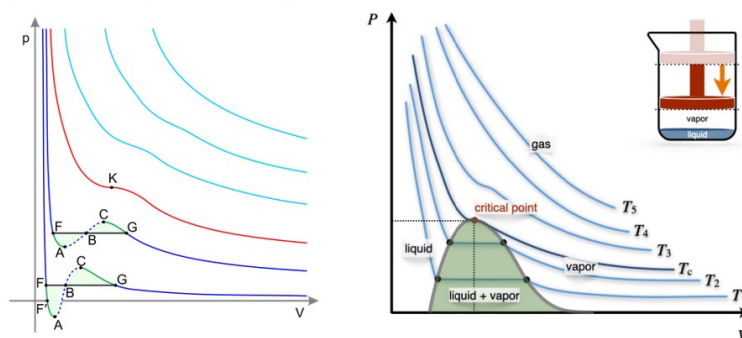
molècula pot moure's és més petit que  $v$ . En lloc de moure's en un volum  $v$  es mouen en un volum  $(v - b)$ , on  $b$  és el volum ocupat per un mol de molècules. Aquest argument suggereix que la llei del gas ideal,  $p v = R T$ , hauria de ser substituïda per  $p (v-b) = R T$ .

La pressió depèn tant de la freqüència dels xocs amb les parets com de la força de cada xoc. Tant la freqüència dels xocs com la seva força es redueixen per la interacció atractiva, que actua amb una força proporcional al nombre de molècules que interactuen i, per tant, a la concentració molar,  $n/V = 1/v$ , de molècules de la mostra. Com tant la freqüència com la força de les col·lisions es redueixen per les interaccions atractives, la pressió es redueix proporcionalment al quadrat d'aquesta concentració. La reducció de pressió s'escriu doncs en la forma:  $a \left(\frac{1}{v}\right)^2$ , on  $a$  és una constant positiva característica de cada gas.

L'efecte combinat de forces repulsives i atractives és l'equació de van der Waals,  $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ , que sol ser representada en la forma equivalent:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (4.1.1)$$

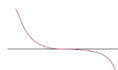
La representació de les isoterms que deriven d'aquesta equació en front de les experimentals (vegeu figura) són qualitativament correctes fins i tot a baixes temperatures on condensa el gas, si les oscil·lacions que apareixen davall el punt crític són substituïdes per un segment horitzontal que genera àrees F-A-B i B-C-G iguals.



Hi ha un problema però si comparem les isoterms de dos gasos reals (o la seua aproximació de van der Waals) en termes de la pressió en unitats ordinàries (e.g. pressió en at. i volum en L): cadascun té el punt crític en un lloc, de manera que no hi ha una única representació per al gas real (cadascuna presenta l'equilibri líquid vapor en una regió diferent).

L'equació de van der Waals ens dona la clau de com poder identificar i per tant descriure dos gasos reals amb exactament la mateixa equació (sense paràmetres característics de cada gas).

Si ens adonem, la isoterma crítica  $p(v)$  té una inflexió plana. Quan es produeix una inflexió d'aquest tipus tant la primera com la segona derivada són zero.



Per tant, les constants crítiques es poden trobar calculant aquestes derivades en l'equació de van der Waals i igualant-les a zero en el punt crític:  $a = 3p_c v_c^2$ ,  $b = v_c/3$ , de manera que substituint en l'equació de van der Waals i ordenant, obtenim en termes de les magnituds reduïdes,  $p_r = p/p_c$ ,  $v_r = v/v_c$ ,  $T_r = T/T_c$  trobem una equació de van der Waals universal:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8 T_r$$

Que vol dir que el gas real està aproximadament descrit per una equació d'estat universal, si expressestem pressió, volum i temperatura del gas en unitats reduïdes.

Conseqüència directa és que si representem el factor de compressibilitat  $Z$  en coordenades reduïdes, tots els gasos tenen la mateixa representació, com mostra la figura:

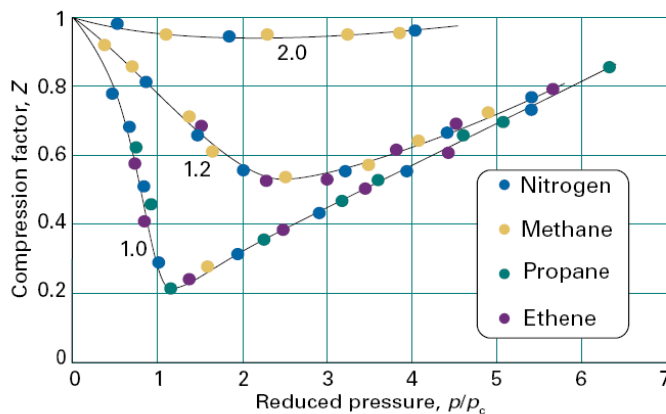


Figure 1C.8 The compression factors of four of the gases shown in Fig. 1C.3 plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature  $T_r = T/T_c$ . The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

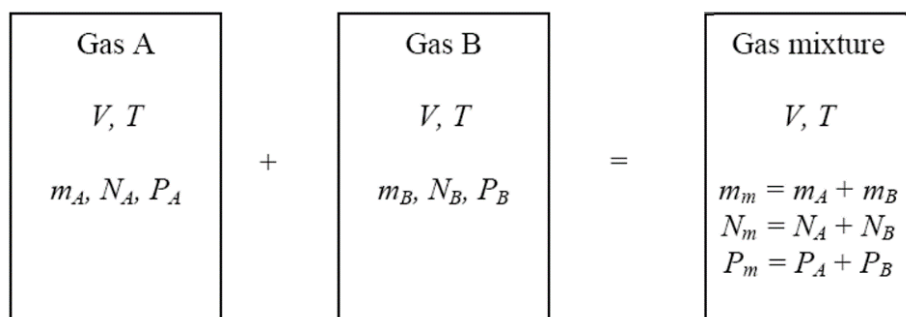
L'observació que els gasos reals amb el mateix volum reduït i la mateixa temperatura reduïda exerceixen la mateixa pressió reduïda s'anomena **principi dels estats corresponents**. Val a dir, que aquest principi, com la l'equació de van der Waals o altres equacions d'estats més elaborades de gasos, són només una aproximació.

A la representació del factor de compressibilitat en termes de coordenades reduïdes s'anomena **carta de compressibilitat** i és molt útil com un substitut de l'equació d'estat del gas real.

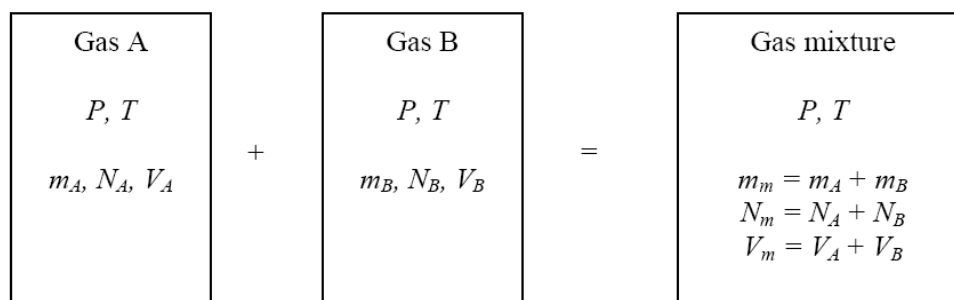
## 5. Mescla de gasos

### 5.1 Mescla de gasos ideals

Pressions parcials (Llei de Dalton): en esquema tenim dos flascons amb volums iguals de cada gas a la mateixa temperatura i injectem de manera isoterma el contingut d'un flascó en l'altre. En el punt final, la mescla té el mateix volum i temperatura, però la pressió, nombre de mols i massa és la suma de des corresponents magnituds de cada component:



Volums parcials (Llei Amagat): cada component de la mescla es comporta, per separat, com un gas ideal a la pressió i temperatura de la mescla. El volum d'una mescla és la suma dels volums que cada gas constituent ocuparia si estigués a la pressió i la temperatura de la mescla. En un esquema:



En la visió de Dalton injectem el segon gas en el flascó del primer, de manera que mantenim constants volum i temperatura, en la d'Amagat comuniquem els dos flascons de manera que mantenim constants pressió i temperatura. En el cas de Dalton la llei de gasos ideals per a cada component és:  $p_i V = n_i RT$ , en el d'Amagat:  $p V_i = n_i RT$ . Sumant en una o altra equació, obtenim la llei de gasos  $pV = nRT$  per a la mescla:

$$\left(\sum_i p_i\right)V = \left(\sum_i n_i\right)RT \quad \text{vs.} \quad p\left(\sum_i V_i\right) = \left(\sum_i n_i\right)RT$$

Des de  $p_i V = n_i RT$  i  $pV = nRT$  obtenim  $p_i = x_i p$  i des de  $p V_i = n_i RT$  i  $pV = nRT$  obtenim  $V_i = x_i V$ , on  $x_i$  és la fracció molar del component  $i$ .

## 5.2 Mescla de gasos reals

Quan els components de la mescla no poden ser tractats com gasos ideals el problema de obtenir una equació tèrmica d'estat per a la mescla es complica. En el cas que cada component es comporta com a gas real, però la seva interacció amb la resta de components és rebutjable tenim una mescla ideal de gasos reals. En aquest cas podrem estimar l'equació tèrmica d'estat amb suficient precisió a partir de l'aplicació de l'adequada equació d'estat a cada component.<sup>6</sup>

A l'hora de trobar una equació tèrmica d'estat per a una mescla tenim dues alternatives. O generalitzem la llei de Dalton o la d'Amagat.

La primera implica dir que la pressió de la mescla és la suma de les pressions dels components suposant que cadascun ocupa tot el volum a la temperatura de la mescla:  $p = \sum_i p_i|_{V,T}$ . L'equació de cada component en termes del factor  $Z_i$  de compressibilitat és:  $p_i V = Z_i n_i RT$ . Per tant,

$$p = \frac{RT}{V} \sum_i n_i Z_i|_{V,T} = \frac{nRT}{V} \sum_i x_i Z_i|_{V,T} = \frac{nRT}{V} \bar{Z}$$

On  $\bar{Z} = \sum_i x_i Z_i|_{V,T}$  és la mitjana dels factors de compressibilitats calculats a la temperatura  $T$  i volum  $V$  de la mescla.

Si generalitzem la llei d'Amagat,  $V = \sum_i V_i|_{p,T}$ . L'equació de cada component en termes del factor  $Z_i$  de compressibilitat,  $p V_i = Z_i n_i RT$ , dona també lloc a l'equació  $pV = \bar{Z} nRT$ , però ara  $\bar{Z} = \sum_i x_i Z_i|_{p,T}$ , és a dir se calculen els factors de compressibilitat a la pressió i temperatura de la mescla.<sup>7</sup>

<sup>6</sup> Si el comportament de cada component de la mescla és de gas real i la seva influència sobre els altres és apreciable (mescla real de gasos reals), el tractament és complicat i va més enllà dels objectius del curs.

<sup>7</sup> La generalització de la regla d'Amagat dona resultats un poc millors que la generalització de Dalton.

## Factor de compressibilitat i equacions tèrmiques de gasos reals

Les cartes del factor de compressibilitat són de fet una equació empírica de gasos reals sense paràmetres ajustats per a cada gas (encara que implícitament, en usar coordenades reduïdes, ajusta tres paràmetres<sup>8</sup>).

### Ús de la carta de compressibilitat impresa

En no tenir una fórmula  $z(p_r, t_r)$  per combinar-la amb  $z = \frac{P V}{nRT} = \frac{P v}{RT} = \frac{p_r v P_c}{t_r R T_c} = \frac{p_r v_r}{t_r}$  no podem simplement substituir els valors coneguts i calcular el desconegut.

La carta **impresa** de compressibilitat, que és una equació del gas real, en ser impresa fa que els tres casos que ens podem trobar a l'hora d'usar aquesta equació (conegudes  $(T,P)$  determinar  $v$ ; conegudes  $(T,v)$  determinar  $P$  i conegudes  $(P,v)$  determinar  $T$ ) necessiten estratègies de resolució diferents:

1. Sabem  $T$  i  $P$  i ens demanen  $v$ , des de  $p_r = \frac{P}{P_c}$  i  $t_r = \frac{T}{T_c}$  podem obtindre el valor numèric de  $z$  del diagrama i sabent  $z$ , des de  $z = \frac{P V}{nRT} = \frac{P v}{RT}$  podem calcular el volum molar (o bé si ens donen els mols podem calcular el volum total o si ens donen el volum total podem calcular els mols).
2. Sabem  $T$  i  $v$  i ens demanen  $P$ . Com la carta representa  $z$  en front de  $p_r$  no podem fer com en el cas 1. Però com també  $z = \frac{p_r v_r}{t_r}$ , des de  $t_r = \frac{T}{T_c}$  i  $v_r = \frac{v P_c}{R T_c}$ , podem calcular, amb  $z = \frac{p_r v_r}{t_r}$ , una línia recta  $z = ct p_r$  que, pintada sobre la carta, talla la isoterma  $t_r$ . L'abscissa del punt de tall és  $p_r$  i amb  $P_c$  calculem la  $P$ .
3. Sabem  $P$  i  $v$  i ens demanen  $T$ . Com la carta representa  $z$  en front de  $p_r$  (i no de  $t_r$ ) no podem fer com en el cas 2. Ara bé, per una banda, com adès, des de  $z = \frac{p_r v_r}{t_r}$  podem obtenir la funció  $z_1(t_r)$  a la pressió i volum que ens interessa. Ara el que caldria és trobar, des de la carta de compressibilitat, una altra equació  $z_2(t_r)$  per al mateix valor conegut de  $p_r$ . Això ho podem obtindre des de la carta traçant una línia vertical al valor  $p_r$  conegut i proporcionar la funció  $z_2(t_r)$  com una llista de valors  $(z, t_r)$ . Aleshores, el valor  $t_r$  que fa que  $z_1$  siga igual a  $z_2$  (o, si pintem les dues funcions, l'abscissa del punt de tall) és la temperatura  $t_r$ , que multiplicada per  $T_c$ , ens dona la temperatura  $T$  que ens demanen.

---

<sup>8</sup> El factor crític de compressibilitat,  $z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = 3/8$ , que prediu l'equació van der Waals sobreestima els valors mesurats experimentalment de  $z_c$  dels diferents gasos reals (que es troben en el rang entre 0.2 i 0.3). En conseqüència, el volum molar crític de l'equació van der Waals,  $v_c = 3b$ , sobreestima el volum molar crític del gas real. En les cartes de compressibilitat, com ara la de Nelsol-Obert que és una de les més emprades, se representa el factor de compressibilitat,  $z$  en front de pressió i temperatures reduïdes  $P_r = \frac{P}{P_c}$  i  $T_r = \frac{T}{T_c}$ , mentre que el volum reduït es calcula (d'ací el nom pseudoreduït en lloc de reduït) a partir de la llei dels gasos ideals a la pressió crítica i temperatura de la substància:  $v_r = \frac{v P_c}{R T_c}$ .