

Tema 1: Gasos

1. Variables d'estat

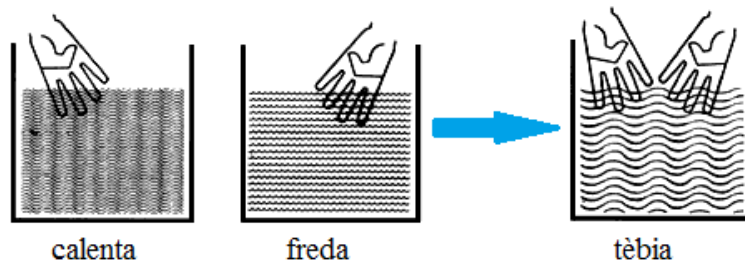
Les propietats dels gasos van ser de les primeres que es van establir quantitativament (en gran part durant els segles XVII i XVIII) quan els requeriments tecnològics dels viatges en globus van estimular la seva investigació. Per poder parlar de gasos establim primer la definició de variable d'estat (o coordenada termodinàmica):

L'estat físic d'una mostra de substància, la seva condició física, es defineix per les seves propietats físiques. Diem que dues mostres de la mateixa substància es troben en el mateix estat si tenen les mateixes propietats físiques. Les variables necessàries per especificar l'estat d'un sistema són la quantitat de substància que conté, n , el volum que ocupa, V , la pressió, p , i la temperatura, T .

El volum (V) d'un cos és l'espai que ocupa. La unitat SI de volum és el m^3 , encara que potser la més emprada siga el litre L (dm^3). Per tant, $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$.

La pressió (p) que exerceix un gas sobre la superfície amb la que està en contacte té l'origen amb el bateig incessant de les molècules de les parets del seu recipient. Les col·lisions són tan nombrosos que exerceixen una força per unitat de superfície o pressió eficaçment constant. La unitat SI de pressió és el pascal (Pa , $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$). Altres unitats de pressió són el bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), els mil·límetres de mercuri i l'atmosfera ($1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101300 \text{ Pa}$).

Més complexa és la definició de temperatura. Formalment, la temperatura és una propietat que determina en quina direcció fluïrà 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. Però abans de continuar proposo un experiment:



Omplim tres recipients, un amb aigua calenta, un amb aigua freda, i el tercer amb aigua tèbia. Submergim una mà al recipient amb aigua calenta i l'altra on hi ha l'aigua freda, fins que realment sentim calor i fred, respectivament. Tot seguit submergim les dues mans en l'aigua tèbia. Tindrem sensació d'aigua calenta en la mà que venia de l'aigua freda i d'aigua freda en la mà que venia de l'aigua calenta. Aquest experiment ens demostra que els nostres sentits poden enganyar-nos a l'hora d'apreciar la temperatura, ja que percebem dues sensacions diferents de calor per a una mateixa temperatura.

Cal definir doncs escales termomètriques objectives. I això és possible perquè hem observat reiteradament que, en tot cos material, la variació de la temperatura va acompanyada de la variació d'altres propietats mesurables, com ara la longitud d'una columna de mercuri en el termòmetre clínic tradicional, de manera que a cada valor de la temperatura li correspon un

únic valor de la longitud (encara recordo la cançoneta que apreníem de memòria en els primers cursos de primària: *el calor dilata los cuerpos y el frio los contrae*).

En els primers dies de la termometria (i encara és pràctica actual al laboratori), les temperatures estaven relacionades amb la longitud d'una columna de líquid, i la diferència de longituds que es mostrava quan el termòmetre estava en contacte amb gel fos i aigua bullint es va dividir en 100 passos anomenats "graus". Després, el punt inferior va ser etiquetat amb el zero, cosa que va permetre atorgar valors numèrics concrets. Aquest procediment condueix a l'anomenada escala Celsius de temperatura(°C).

Als països anglosaxons es poden trobar encara termòmetres graduats en graus Fahrenheit (°F). L'escala Fahrenheit difereix de la Celsius tant en els valors assignats als punts fixos com en la mida dels graus. En particular, 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: $t(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \cdot t(^{\circ}\text{C}) + 32$.

Mentre la mida dels graus, tot i ser arbitrària, no és un problema major (és com expressar longituds en metres o centímetres, on un factor de conversió permet fer el pas d'un a un altre sistema), l'elecció del punt fix, igualment arbitrària, complica un poc les coses, en fer aparèixer valors negatius que no tenen cap significat concret. Val a dir que 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. Veurem en aquest tema que 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, 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, 0K = 0°R.

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 $p = f(T, V, n)$

Aquesta equació estableix que si es coneixen els valors de n , T i V per a una substància determinada, aleshores la pressió té un valor fix.

Com dèiem, cada substància es descriu per la seva pròpia equació d'estat, però la forma explícita de l'equació es coneix només en alguns casos.

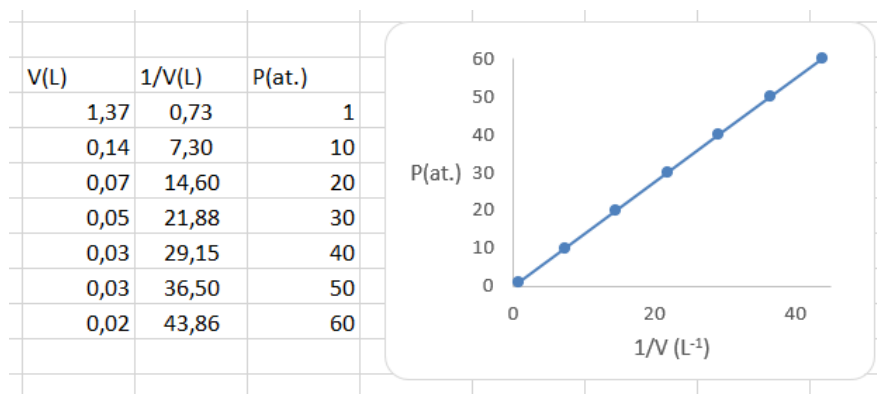
Un exemple molt important és l'equació d'estat d'un "gas perfecte", que té la forma $p = nRT/V$, on R és una constant independent de la identitat del gas. L'equació d'estat d'un gas perfecte es va establir combinant una sèrie de lleis empíriques:

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

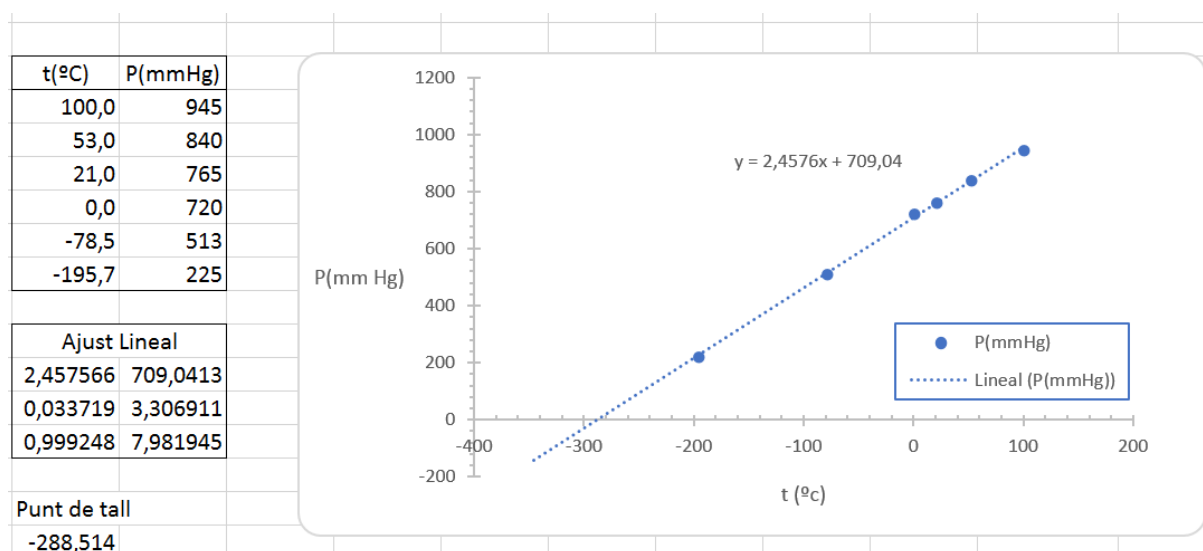
Llei de Gay-Lussac, també anomenada de Charles - Gay-Lussac, ($V = ct \times T$, si fixem n i p).

Principi d'Avogadro: fixades p , T , $V = ct \times n$, i.e., el volum és proporcional al nombre de mols, que de retruc ens defineix el volum molar del gas $v = V/n$.

Exercici: Feu ús de la fulla de càlcul per comprovar la Llei de Boyle a partir de les dades experimentals d'una massa de gas a temperatura i nombre de mols constant.



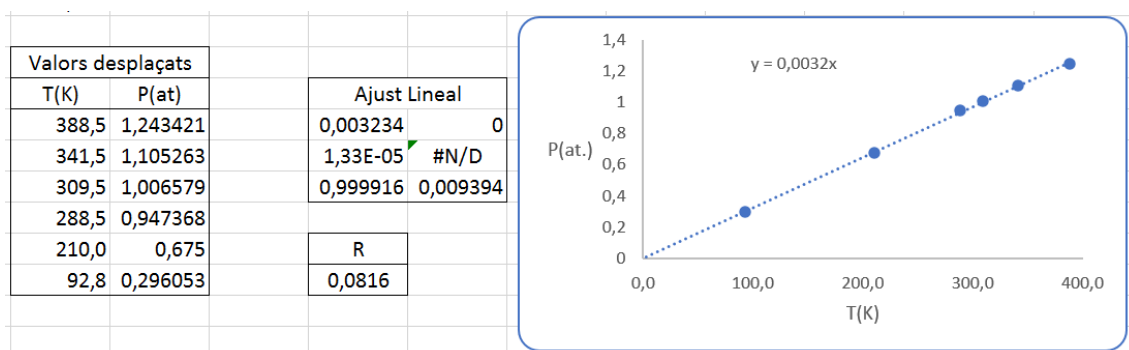
Exercici: Feu ús de la fulla de càlcul per comprovar la Llei de Gay-Lussac a partir de les dades experimentals d'una massa de gas a volum i nombre de mols constant



Observem que la relació entre pressió i temperatura és lineal. El pendent de la recta canvia si canviem les unitats de pressió (e.g. usem atmosferes) i/o temperatura (recordem que 1 grau Celsius equival a 1.8 graus Fahrenheit). 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 canviem la columna de temperatures restant-li el valor de temperatura del punt de tall que podem extrapolat a pressió zero (ajustat adès amb l'excel a un valor -288,514).

Exercici: Feu ús de la fulla de càlcul per comprovar la llei de Gay-Lussac a partir de les dades experimentals d'una massa de gas a volum i nombre de mols constant, corregint les temperatures (restant-li el valor de la temperatura del punt de tall -288,514 calculat adès) i escrivint la pressió en atmosferes. Ajusteu la recta obligant-la a passar per l'origen



En la fulla Excel hem calculat també el valor de $R = 0.0816$.

Per justificar aquest últim càlcul comparem

la llei de Boyle, $p = C_1(T) \frac{1}{v}$ i la de Gay-Lussac, $p = C_2(v) T$.

La comparació de les dues lleis ens fa concloure que $C_1(T) = \alpha T$ i $C_2(v) = \beta/v$.

Reescrivint amb aquestes constants les lleis tenim:

$p = \alpha T \frac{1}{v}$ i també $p = (\beta/v) T$.

Per tant $\alpha = \beta = P v/T$ que escrivim amb la lletra R: $R = P v/T$, de manera que:

$$P v = RT \quad (2.1)$$

que és l'equació tèrmica del gas ideal.

Concretament, per calcular el valor numèric de la constant de gasos R en l'Excel anterior hem partit de que tenim una massa de 0.4 gr de Neon, i.e., $n = 0.02$ mols, en un volum de $V = 0.5$ L, és a dir, un volum molar $v = \frac{V}{n} = 25.225$ L i hem escrit el pendent ajustat:

$$b = C_2(v) = \left(\frac{\beta}{v}\right) \equiv \left(\frac{R}{v}\right) = 0.003234 \rightarrow R = 0.003234 v = 0.0816.$$

El resultat obtingut, 0.0816, a tres decimals, és $R = 0,082$ at. L/K mol, que està molt ben ajustat.

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

Un segle després que Boyle presentés la seua llei, Daniel Bernouilli presenta en una publicació de 1738, *Hidrodinàmica*, la idea que el mecanisme que origina la pressió del gas són els xocs ràpids de les seues molècules amb la paret del flascó que el conté i fa una primera deducció de la relació entre la pressió del gas i la seua energia cinètica: $p = \frac{1}{3} m n \overline{v^2}$, on m és la massa del gas, n el nombre de molècules per unitat de volum i $\overline{v^2}$ la velocitat quadràtica mitjana molecular. Aquesta teoria, anomenada Teoria Cinètica de Gasos TCG, va ser posteriorment fermament establerta per Maxwell i Clausius, i ampliada posteriorment per Boltzman i altres. Nosaltres ací la presentarem breument orientada a interpretar l'equació del gas i algunes magnituds macroscòpiques.

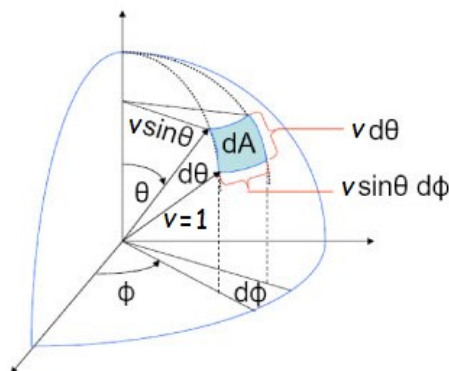
Bàsicament la TCG aplica la mecànica newtoniana al comportament de la molècula i , en estar un gas format per una col·lectivitat immensa de molècules, dedueix les variables macroscòpiques observables com la mitjana estadística de la col·lectivitat. Podem resumir els postulats bàsics de la TCG en quatre 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). Avui en dia sabem que, a la temperatura $T = 0^\circ\text{C}$, hi ha 2.7 milions de molècules en un mil·límetre cúbic de gas.
2. El diàmetre molecular és molt petit en comparació a la distància entre molècules (considerem únicament l'estat gasós). Per aquest motiu la TCG no serà adient per explicar el comportament de líquids, on la distància intermolecular és molt menor i, en conseqüència, la interacció intermolecular molt major.
3. Les molècules del gas estan en moviment continu. La seua dinàmica ve determinada per la mecànica newtoniana. Així, en absència de forces externes efectuen un moviment rectilini i uniforme, de manera que sols modifiquen la seua direcció en xocs amb altres molècules o la paret del flascó on hi són confinades. Aquests xocs són elàstics (i.e., sense pèrdues d'energia cinètica).
4. En la massa gasosa, en no haver cap direcció privilegiada a l'espai, hi ha un caos permanent de la direcció dels vectors velocitat i , com a conseqüència dels continus xocs, també en el mòdul. Com a conseqüència d'aquest caos les direccions de les velocitats, en absència de camps externs, estan distribuïdes de manera isotròpica. Respecte del valor del mòdul, aquest pot ser qualsevol i la distribució de possibles valors seguirà una llei que pot derivar-se d'aquests postulats (Llei de velocitats de Maxwell-Boltzman), però que nosaltres ací no derivarem perquè va més enllà dels objectius del tema.

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

Considerem un gas confinat a un flascó. Substituïm formalment les molècules pels seus vectors velocitat. Com que els vectors són lliscants, els traslladem tots a un origen comú. Aleshores fem (allargant-los o contraient-los) que tots tinguin el mateix mòdul, per exemple, mòdul unitat. Aleshores imaginem una esfera de radi unitat centrada en aquest origen comú. La seua superfície queda esquitxada d'impactes produïts per les "puntes" del vectors esmentats. Com que el gas es isotròpic, la densitat de punts (anomenats punts figuratius) que hi ha sobre l'esfera és uniforme. Si anomenem N el nombre de molècules i tenim en compte que la superfície d'una esfera de radi unitat és $S = 4\pi$, concloem que la densitat superficial d'impactes ρ val $\rho = N/4\pi$.



El nombre d'impactes o punts figuratius que hi ha en un element diferencial dS de superfície, situada en la posició (θ, φ) , i valor $dS = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$ (vegeu la figura) serà:

$$dN_{\theta\varphi} = \rho \, dS = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (3.1.1)$$

Si dividim els dos membres pel volum obtenim el nombre de molècules per unitat de volum amb velocitat orientada pels angles (θ, φ) .

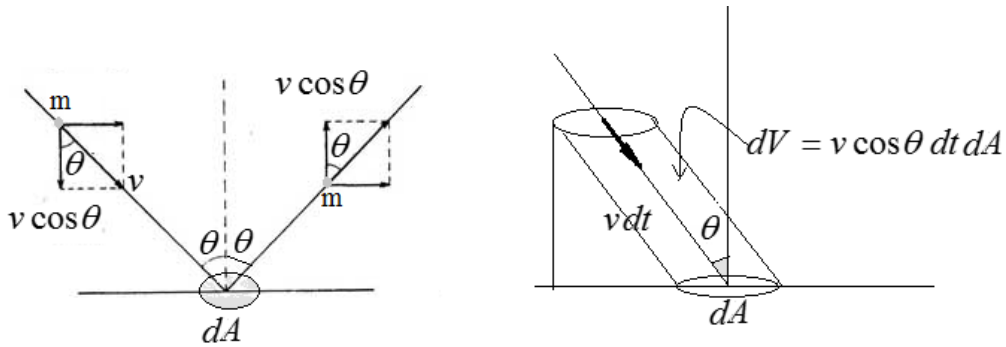
$$dn_{\theta\varphi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (3.1.2)$$

Finalment, si traslladem a l'origen tan sols els vectors velocitat d'aquelles molècules que tinguen un mòdul dins de l'interval $(v, v + dv)$, el nombre de les quals anomenem dn_v , obtenim el nombre de molècules per unitat de volum amb mòdul v i direcció (θ, φ) :

$$dn_{v\theta\varphi} = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (3.1.3)$$

3.2 Interpretació cinètica de la pressió

La TCG interpreta la pressió com originada pels xocs de les molècules sobre les parets del flascó que les confina. En una col·lisió la molècula, en variar la seua quantitat de moviment, exerceix una força (lleï de Newton) $F = dp/dt$.



Anomenem δf la força que exerceix una molècula amb velocitat v que s'acosta a un element infinitesimal d'àrea δA del flascó amb un angle θ . D'acord amb la figura de l'esquerra, tan sols el component perpendicular al flascó de la velocitat, $v \cos \theta$, canvia després del xoc, de manera que

$$\delta f \, dt = 2 m v \cos \theta. \quad (3.2.1)$$

El nombre de molècules $dN_{v\theta\varphi}$ que xoquen contra δA en un temps dt (molècules amb coordenades v, θ, φ) són, a la vista de la figura dreta, les que hi ha dins del cilindre oblic allí dibuixat:

$$dN_{v\theta\varphi} = dn_{v\theta\varphi} dV = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, v \cos \theta \, dt \, \delta A. \quad (3.2.2)$$

La seua variació de quantitat de moviment,

$$\delta F \, dt = \delta f \, dt \, dN_{v\theta\varphi} = \frac{2m}{4\pi} v^2 \, dn_v \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dt \, \delta A. \quad (3.2.3)$$

Si ara sumem (integrem) tots el mòduls i direccions:

$$\delta F \, dt = \int_v \int_\theta \int_\varphi \delta f \, dt \, dN_{v\theta\varphi} = \frac{2m}{4\pi} dt \delta A \int_0^\infty v^2 \, dn_v \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \, dt \quad (3.2.4)$$

La primera de les integrals en l'Eq. (3.4) val $n \overline{v^2}$, la segona $1/3$ i la tercera 2π . Aleshores, la pressió resulta:

$$P = \frac{\delta F}{\delta A} = \frac{1}{3} m n \overline{v^2} \quad (3.2.5)$$

Si anomenem $\overline{E_c} = m \overline{v^2}/2$ i recordem que $n = N/V$ concloem que¹

$$\boxed{PV = \frac{2}{3} N \overline{E_c}} \quad \text{Fórmula de Bernouilli} \quad (3.2.6)$$

3.3. Interpretació cinètica de la temperatura

Des de la fórmula de Bernouilli, eq. (3.2.6), i la de gasos ideals, $PV = nRT$, amb $n = N/N_A$, tenim que:

$$\frac{2}{3} N \overline{E_c} = \frac{N}{N_A} RT = NkT \Rightarrow \boxed{T = \frac{2 \overline{E_c}}{3k}} \Leftrightarrow \boxed{\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}} \quad (3.3.1)$$

on k es la constant de Boltzman.

Veiem que la temperatura absoluta és proporcional a la velocitat quadràtica mitjana $\overline{v^2}$ o, el que és equivalent, a l'energia cinètica mitjana $\overline{E_c}$. Veiem, doncs, que les molècules d'un gas calent van més ràpides que les d'un gas fred.

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

La consideració de les molècules com a petites boles sense estructura interna és en molt casos una simplificació massa gran de la realitat molecular formada per àtoms units per núvols electrònics que actuen a manera de motlles. La descripció d'una molècula amb un model de boles i motlles ens evidencia de seguida que, a més a més de les tres translacions independents, hi ha altres graus de llibertat de moviment. En general, sabem que el nombre total de graus de llibertat són $3N$, on N és el nombre d'àtoms que constitueixen la molècula.

Si tornem al cas de gas monoatòmic podem pensar que l'energia cinètica mitjana s'incrementa amb un valor $kT/2$ per cada grau de llibertat. Aleshores, la energia interna molar és $3RT/2$, mentre que la capacitat calorífica molar a volum constant, $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ és $3R/2$. Si acudim al resultats experimentals se troba que $3R/2$ és precisament la capacitat calorífica molar

¹ Recordem la fórmula de Boyle, $PV=C$, i comparem-la amb la de Bernouilli.

a volum constant dels gasos monoatòmics. Tanmateix es constata que per als gasos poliatòmics, a temperatures no extremadament baixa (en la qual la capacitat calorífica molar a volum constant és també $3R/2$) presenten capacitats calorífiques majors.

En 1857 Clausius, amb l'objectiu de justificar aquestes 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 $RT/2$.

Així, cada mode normal de translació o rotació contribueix amb $RT/2$, mentre que cada mode normal vibracional contribueix amb RT (en vibració hi ha dos termes quadràtics d'energia: cinètica i potencial). Després, en adonar-se que en baixar la temperatura la capacitat calorífica dels gasos poliatòmics minvava (i ho feia d'una manera molt significativa: a "escalons") va afegir el concepte d'*activació* del mode normal. A temperatures baixes únicament hi ha translació. Per això, en no estar *activades* la rotació i vibració, la capacitat calorífica molar a volum constant dels gasos poliatòmics és tan sols $3R/2$, la mateixa que la dels gasos monoatòmics. En pujar la temperatura, la molècula comença també a rotar (açò succeeix al voltant de 170K per al cas de l' H_2). En activar-se la rotació, la capacitat calorífica puja bruscament fins a $5R/2$ (en ser una molècula lineal sols hi ha dues rotacions). En créixer més la temperatura, van activant-se de mica en mica els modes normals de vibració. En primer lloc els menys energètics (de torsió, de doblament d'enllaç, etc.) i ja a temperatures més elevades els modes d'estirament d'enllaç (al cas de l' H_2 , sols hi ha aquest mode vibracional).

Aquesta visió simple postulada per Clausius serà justificada posteriorment per la termodinàmica estadística, que estudiareu en el curs vinent.

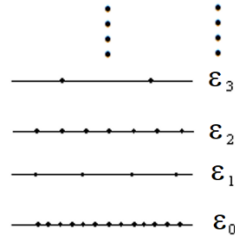
3.5 El gas quàntic: energia i temperatura

En estar format el gas per molècules microscòpiques, hauríem de fer ús de la mecànica quàntica per descriure de manera exacta i detallada la seua dinàmica. Des de fa més d'una centúria és sabut que de vegades, en ser aplicada al món microscòpic, la mecànica clàssica pot proporcionar descripcions equivocades. Farem una mínima incursió en mecànica quàntica per mostrar que la dinàmica molecular clàssica i quàntica són semblants en aquest cas del gas (cosa que no és d'estranyar, atès l'èxit de la TCG en la interpretació del comportament gasós).

Imaginem un gas confinat en un determinat volum. A l'objecte de simplificar els raonament al màxim considerem sistemes unidimensionals 1D, obviem l'estructura interna de les molècules i considerem que no hi ha interacció entre elles (el gas ideal de la TCG). Per tant, cada molècula ocupa el volum com si estigues sola. Considerem el cas del gas quàntic. 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 λ 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 $\lambda/2$ (qualsevol altra longitud d'ona produeix interferències destructives i desapareix). 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, no únicament a les que hi ha entre 700 nanòmetres i 1 mil·límetre (radiació IR). Per tant 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 ε_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, 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).

Si considerem un gas ideal quàntic amb estructura interna (per exemple una molècula que a més de translació pot també efectuar rotacions i vibracions), aleshores podem escriure l'energia de la molècula com la suma de l'energia cinètica del centre de masses més les altres energies (modes interns de rotació, vibració etc.). Com la rotació o la vibració d'una molècula no es veu afectada per la posició d'una paret macroscòpica llunyana (pensem la grandària microscòpica de les molècules i la macroscòpica del volum del gas i per tant la distància a la posició de les parets llunyanes que el confinen), la variació de la posició de la paret llunyana (treball) no afectarà l'energia dels modes interns (tot i que si que afecta l'energia de translació, la qual depèn explícitament del volum), de manera que l'energia d'aquests modes interns moleculars sols podem fer- la variar amb ajuda de fotons (calor).

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.

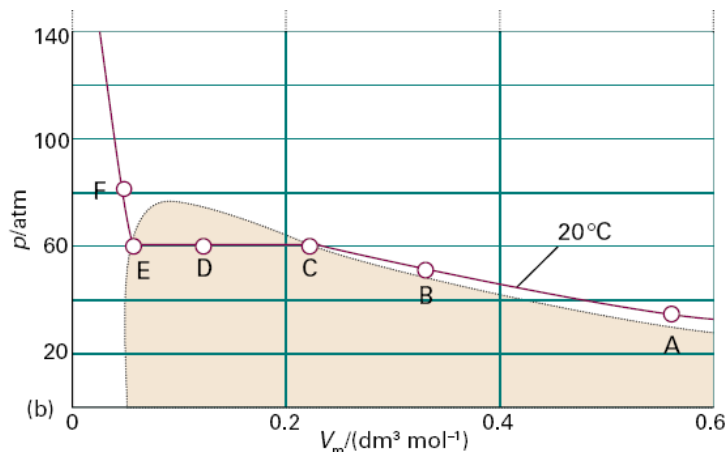
Els gasos reals mostren desviacions de la llei dels gasos ideals perquè les molècules interaccionen entre elles. Cal tenir en compte que les forces repulsives entre les molècules ajuden a l'expansió i les forces atractives ajuden a la compressió.

Les forces repulsives només són significatives quan les molècules gairebé estan en contacte: són interaccions de molt curt abast. Com són interaccions de molt curt abast, es pot esperar que les repulsions siguin importants només quan la separació mitjana de les molècules és molt petita. Aquest és el cas a alta pressió, quan moltes molècules ocupen un petit volum. D'altra banda, les forces atractives intermoleculars tenen un abast relativament llarg i són efectives en diversos diàmetres moleculars. Són importants quan les molècules estan a prop però no necessàriament es toquen.

A baixes pressions, quan la mostra ocupa un gran volum, les molècules estan tan allunyades la major part del temps que les forces intermoleculars no juguen cap paper important i el gas es comporta pràcticament ideal. A pressions moderades, quan la separació mitjana de les molècules és només d'uns pocs diàmetres moleculars, les forces atractives dominen les forces repulsives. En aquest cas, es pot esperar que el gas sigui més compressible que un gas perfecte perquè les forces

ajuden a unir les molècules. A altes pressions, quan la mitjana de la separació de les molècules és petita, dominen les forces repulsives i es pot esperar que el gas sigui menys compressible perquè ara les forces ajuden a separar les molècules.

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



Experimental isotherm of carbon dioxide

Considereu què passa quan una mostra de gas inicialment en l'estat marcat A en la figura es comprimeix (el seu volum es redueix) a temperatura constant empenyent un pistó. 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 arribar 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. L'examen del contingut del flascó mostra que just a l'esquerra de C apareix un 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 arribar 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.

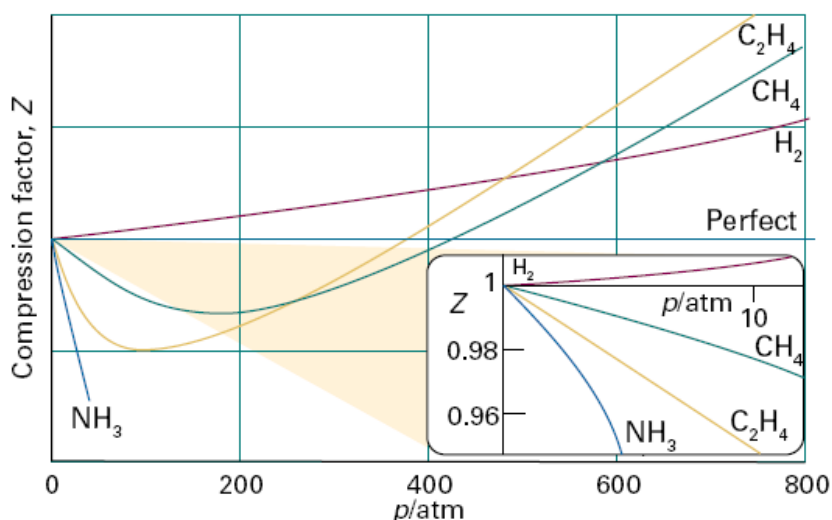


Figure 1C.3 The variation of the compression factor, Z , with pressure for several gases at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. A perfect gas has $Z = 1$ at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as $p \rightarrow 0$, they do so with different slopes.

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 forces atractives són dominants en aquesta regió).

4.1 L'equació d'estat del gas de Van der Waals

L'equació de van der Waals és una equació d'estat introduïda pel físic holandès Johannes Diderik van der Waals en la seva tesi doctoral l'any 1873, i fou la primera que intentà d'explicar les desviacions dels comportaments dels gasos respecte a la idealitat representada pel model de gas ideal. Per la formulació d'aquesta equació, van der Waals fou guardonat amb el Premi Nobel de Física el 1910.

En el seu raonament, van der Waals diu que, com hem dit adés, 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.

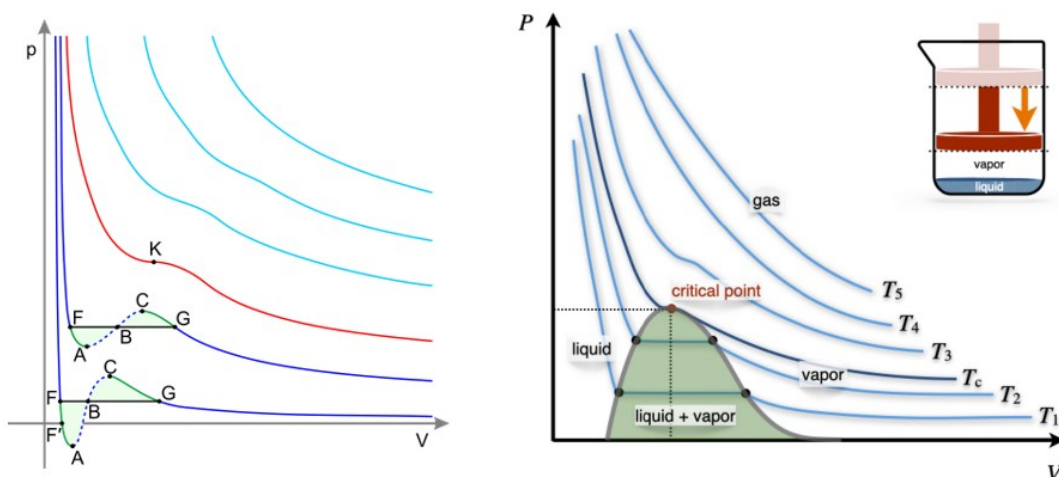
La interacció repulsiva entre molècules la té en compte imaginant que les molècules es comporten com petites esferes impenetrables, de manera que el volum molar en que una molècula pot moure's és més petit que v . En lloc de moure's en un volum v es mouen en un volum $(v - b)$, on b és el volum ocupat 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 de les col·lisions 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:

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

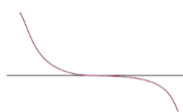
La representació de les isoterms que deriven d'aquesta equació en front de les experimentals (vegeu figura) són qualitativament correctes fins i tot a baixes temperatures on condensa el gas, si les oscil·lacions que apareixen davall el punt crític són substituïdes per un segment horitzontal que genera 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 característic 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. En la següent captura de pantalla de Mathematica hem calculat els valors crítics de p, v i T en termes de les constant a i b :

```

In[1]:= p[v_] =  $\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ;
In[2]:= eq1 = D[p[v], v]
Out[2]=  $\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(-b+v)^2}$ 
In[3]:= eq2 = D[p[v], {v, 2}]
Out[3]=  $-\frac{6a}{v^4} + \frac{2RT}{(-b+v)^3}$ 
In[4]:= sol = Solve[{eq1 == 0, eq2 == 0}, {v, T}]
Out[4]= {{v -> 3 b, T ->  $\frac{8a}{27bR}$ }}
In[5]:= p[v] /. sol
Out[5]=  $\left\{\frac{a}{27b^2}\right\}$ 

```

Podem calcular a, b i R en termes dels valors crítics de p, v i T ,

```
In[6]= ClearAll["Global`*"]
```

```
In[7]= Solve[{v == 3 b, T == 8 a / (27 b R), p == a / (27 b^2)}, {a, b, R}]
```

```
Out[7]= {{a -> 3 p v^2, b -> v / 3, R -> 8 p v / (3 T)}}
```

I substituir en l'equació de van der Waals, obtenint,

$$\left(p + \frac{3 p_c v_c^2}{v^2}\right)\left(v - \frac{v_c}{3}\right) = \frac{8 p_c v_c}{3 T} T$$

Dividint els dos costats per $p_c v_c$ i definint 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 en unitats reduïdes

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

Que vol dir que el gas real està aproximadament descrit per una equació d'estat universal, si expressem pressió, volum i temperatura del gas en unitat reduïdes, és a dir, per a cada gas, emprem una diferent unitat de pressió, volum i temperatura, igual als valors crítics d'aquestes magnituds.

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:

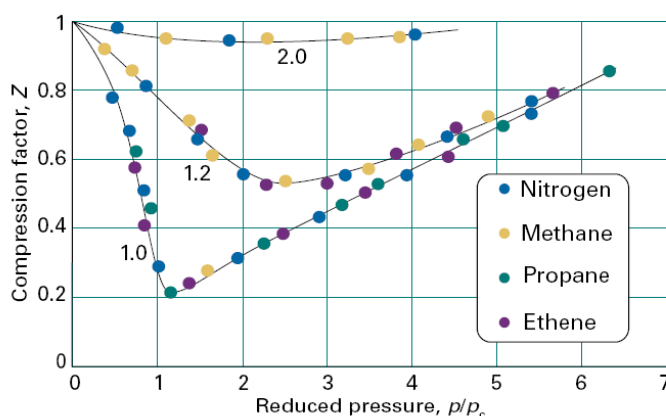


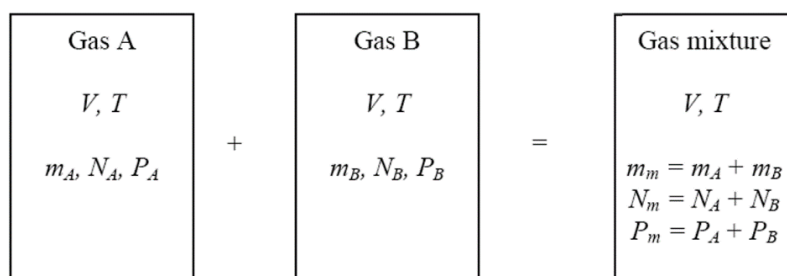
Figure 1C.8 The compression factors of four of the gases shown in Fig. 1C.3 plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature $T_r = T/T_c$. The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

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. Tot funciona millor per als gasos amb molècules esfèriques; falla, de vegades de manera severa, quan les molècules tenen una geometria altament no globular o són molt polars. 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.

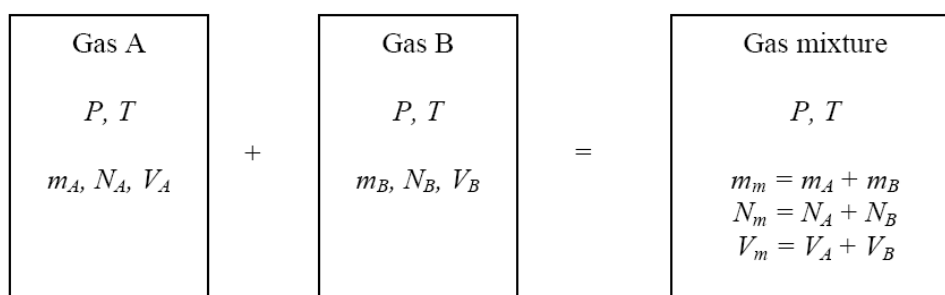
5. Mescla de gasos

5.1 Mescla de gasos ideals

Com es tracta de gasos ideals les molècules no interaccionen entre elles. Per tant el comportament de cada component no es veu afectat per la presència de la resta dels components i ocupa tot el volum com si estigués tot sol a la temperatura de la mescla. La pressió que experimenta la paret del flascó és conseqüència de la suma dels xocs de les molècules de tots els gasos de la mescla, per tant, serà la suma de les pressions que exerceix cada gas, conseqüència dels xocs de les seues molècules contra la paret del flascó. En altres paraules, la pressió p és la suma de les pressions parcials p_i de cada gas (lleï de Dalton, 1810). En esquema podem considerar, per al cas de mescla de dos gasos, que 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:



Un punt de vista alternatiu i equivalent el va donar el físic francès Émile Hilaire Amagat en 1880 (lleï dels volums parcials): 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, per tant, 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 lleï 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 lleï 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. Podem distingir dos casos:

1. El comportament de cada component de la mescla és de gas real i la seva influència sobre els altres components és apreciable. En aquest cas tindrem una mescla real de gasos reals. El seu tractament és complicat i va més enllà del objectius d'aquest curs.
2. Cada component es comporta com a gas real, però la seva interacció amb els restants components és rebutjable. Es tindrà en aquest cas una mescla ideal de gasos reals. En aquest cas podrem estimar amb suficient precisió l'equació tèrmica d'estat a partir de l'aplicació de l'equació adequada d'estat a cada component.

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.

La generalització de la llei de Dalton prediu, a baixes pressions, valors del factor de compressibilitat de la barreja majors que els obtinguts experimentalment, mentre que a altes pressions els prediu una poc menors.

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, $pV_i = Z_i n_i RT$, 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.

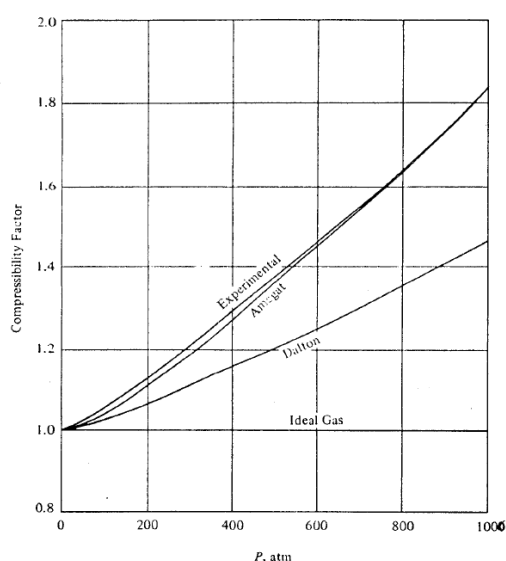


FIGURE 2. Experimental and Calculated Compressibility Factors for the System $3/4 \text{ H}_2 + 1/4 \text{ N}_2$ at 0°C . The experimental isotherm is based on the data of Bartlett, Cupples, and Tremearne, 1928, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1275.

La generalització de la regla d'Amagat dona millors resultats que la de Dalton, com mostra la figura adjunta.

5.3 Exercici

Un dipòsit rígid conté 2 kmol de N_2 i 6 kmol de CO_2 a 300 K i 15 MPa. Estimeu el volum del dipòsit a partir de: a) l'equació d'estat del gas ideal, b) factors de compressibilitat i llei d'Amagat, c) factors de compressibilitat i la llei de Dalton.

Dades; $T_c(N_2)=126.2\text{ K}$, $T_c(CO_2)=304.2\text{ K}$, $p_c(N_2)=3.39\text{ MPa}$, $p_c(CO_2)=7.39\text{ MPa}$,

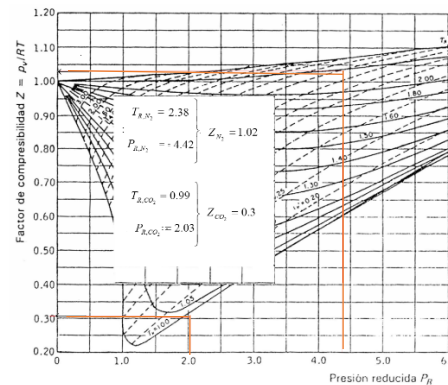
(a)

$$V_m = \frac{N_m R_u T_m}{P_m} = \frac{(8\text{ kmol})(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3 / \text{kmol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{15,000\text{ kPa}} = 1.33\text{ m}^3$$

(b)

$$\left. \begin{aligned} N_2 : \quad T_{R,N_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,N_2}} = \frac{300\text{ K}}{126.2\text{ K}} = 2.38 \\ P_{R,N_2} &= \frac{P_m}{P_{cr,N_2}} = \frac{15\text{ MPa}}{3.39\text{ MPa}} = 4.42 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{diagrama Z}} Z_{N_2} = 1.02$$

$$\left. \begin{aligned} CO_2 : \quad T_{R,CO_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,CO_2}} = \frac{300\text{ K}}{304.2\text{ K}} = 0.99 \\ P_{R,CO_2} &= \frac{P_m}{P_{cr,CO_2}} = \frac{15\text{ MPa}}{7.39\text{ MPa}} = 2.03 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{diagrama Z}} Z_{CO_2} = 0.3$$



$$Z_m = \sum y_i Z_i = y_{N_2} Z_{N_2} + y_{CO_2} Z_{CO_2} = 0.25(1.02) + 0.75(0.3) = 0.48$$

$$V_m = \frac{Z_m N_m R_u T_m}{P_m} = \frac{(0.48)(8\text{ kmol})(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3 / \text{kmol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{15,000\text{ kPa}} = 0.638\text{ m}^3$$

(c) No coneixem els volums molars del N_2 i CO_2 . Assumim gas ideal (apartat a) i calculem Z_i :

$$\left. \begin{aligned} N_2 : \quad T_{R,N_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,N_2}} = \frac{300\text{ K}}{126.2\text{ K}} = 2.38 \\ V_{R,N_2} &= \frac{\bar{V}_{N_2}}{R_u T_{cr,N_2} / P_{cr,N_2}} = \frac{V_m / N_{N_2}}{R_u T_{cr,N_2} / P_{cr,N_2}} \\ &= \frac{(1.33\text{ m}^3) / (2\text{ kmol})}{(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3 / \text{kmol}\cdot\text{K})(126.2\text{ K}) / (3390\text{ kPa})} = 2.15 \end{aligned} \right\} Z_{N_2} = 0.99$$

$$\left. \begin{aligned} CO_2 : \quad T_{R,CO_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,CO_2}} = \frac{300\text{ K}}{304.2\text{ K}} = 0.99 \\ V_{R,CO_2} &= \frac{(1.33\text{ m}^3) / (6\text{ kmol})}{(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3 / \text{kmol}\cdot\text{K})(304.2\text{ K}) / (7390\text{ kPa})} = 0.648 \end{aligned} \right\} Z_{CO_2} = 0.56$$

$$Z_m = \sum y_i Z_i = y_{N_2} Z_{N_2} + y_{CO_2} Z_{CO_2} = 0.25(1.02) + 0.75(0.3) = 0.48$$

$$V_m = \frac{Z_m N_m R_u T_m}{P_m} = \frac{(0.48)(8\text{ kmol})(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3 / \text{kmol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{15,000\text{ kPa}} = 0.638\text{ m}^3$$

El resultat per a V_m és un 33% inferior al valor V_m ideal assumit per calcular les Z_i . Repetim doncs el càlcul utilitzant el nou valor de V_m . En repetir-lo trobem 0.738 m^3 . En la tercera iteració trobem 0.678 m^3 , en la quarta 0.648 m^3 . Valor que ja no canvia apreciablement amb més iteracions. Per tant concloem: $V_m = 0,648\text{ m}^3$.

Apèndix: 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). Potser les cartes de factor de compressibilitat més utilitzades són les de Nelson-Obert² les quals es basen en dades de 25 gasos purs i tenen una precisió entre l'1-2% per valors de Z majors de 0.6 i entre el 4-6% per valors de Z entre 0.3-0.6. Val a dir que els diagrames de factor de compressibilitat generalitzat poden mostrar un error considerable per gasos fortament polars. En tals casos, l'estimació de Z pot tenir un error de fins al 15-20%. Tanmateix, els anomenats gasos quàntics (hidrogen, heli i neó) no s'ajusten bé al comportament d'estats corresponents, de manera que la temperatura i pressió reduïdes per aquests tres casos s'han de redefinir d'acord amb les equacions:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad P_r = \frac{P}{P_c + 8} ,$$

on les temperatures són kèlvins i les pressions atmosferes, si volem mantenir una certa precisió en la predicció dels seus factors de compressibilitat quan es fan servir els gràfics de factor de compressibilitat generalitzat.

Els gràfics de factors de compressibilitat generalitzats per a gasos purs també es poden utilitzar per a mescles de gasos utilitzant la regla de Kay³. Aquesta regla prediu el comportament P-V-T d'una mescla de gas mitjançant la determinació del factor de compressibilitat d'una mescla de gasos a la temperatura reduïda i la pressió reduïda definides en termes de paràmetres pseudocrítics, $T_{pc} = y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2} + \dots$, $P_{pc} = y_1 P_{c1} + y_2 P_{c2} + \dots$, on T_{pc} és la temperatura pseudo-crítica de la mescla, T_{ci} la temperatura crítica del component i de la mescla, etc., i aleshores definim les temperatures i pressions pseudo-reduïdes, $T_{pr} = T/T_{pc}$, $P_{pr} = P/P_{pc}$.

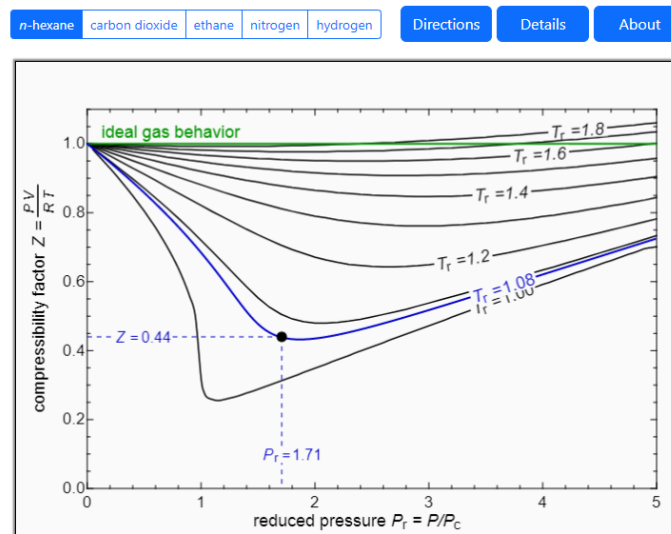
Cas de voler precisió però, és preferible usar equacions ajustades per a cada gas. S'han proposat diverses fórmules semi-empíriques per descriure les propietats dels gasos reals. Entre les equacions d'estat proposades hi ha una clara preferència per les equacions cúbiques. D'aquestes, les més conegudes i utilitzades són l'equació de Peng-Robinson i l'equació de Redlich-Kwong-Soave. La preferència en l'ús d'equacions cúbiques radica en que poden descriure també la zona d'equilibri líquid-vapor, a l'estil de com ho fa l'equació de van der Waals, perquè són equacions algebraiques, i qualsevol polinòmic cúbic pot tindre una arrel real i dues imaginàries (apropiada per descriure el gas per damunt de la temperatura crítica) o tres arrels reals (apropiada per descriure el gas davall la temperatura crítica). Tanmateix hom pot trobar cartes de compressibilitat diferents per diferents gasos, com la que s'ofereix a la pàgina web del departament de química i enginyeria biològica de la universitat de Colorado⁴, la qual està construïda a partir de l'equació de Redlich-Kwong-Soave i en la que interiorment s'especifica el gas a partir del el factor acèntric, que és una mesura de la no esfericitat (o centricitat) de les molècules, i que Pitzer va definir mitjançant: $\omega = -\log_{10} \left(\frac{p_{sat}}{p_c} \right) - 1$, on la pressió saturada p_{sat} del vapor se mesura a la temperatura reduïda $T_r = 0.7$.

² L.C. Nelson, E.F. Obert, *Generalized p-v-T properties of gas*, Trans ASME, 76 (1954) 1057.

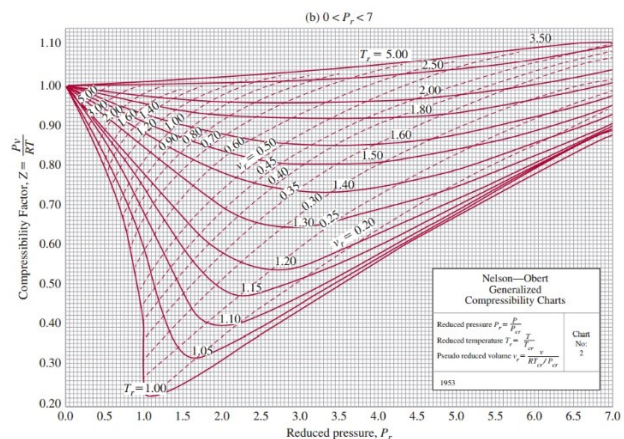
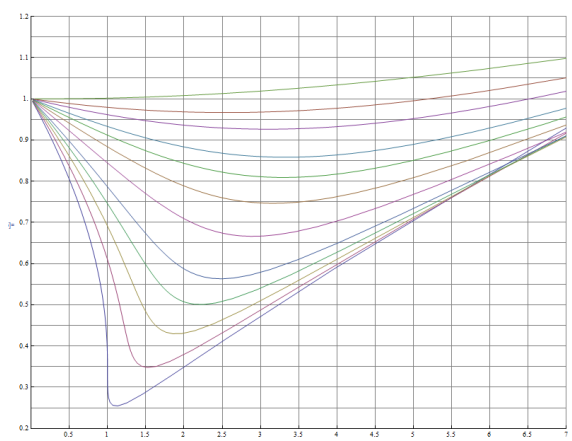
³ W. Kay, *Gases and Vapors At High Temperature and Pressure - Density of Hydrocarbon*, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 1014.

⁴ <https://learncheme.com/simulations/mass-energy-balances/compressibility-factor-charts/>

La captura de pantalla següent mostra el cas de la carta de compressibilitat de l'hexà:



Aquestes cartes les podem també simular amb Mathematica. La present captura se correspon amb un gas real prou esfèric (i.e. simulat amb un factor acèntric zero) comparada amb la carta de Nelson-Obert.



Vull fer notar que les cartes de compressibilitat representen temperatures reduïdes major que la unitat, que és la regió del gas per damunt de la temperatura crítica on no hi ha separació de fases.

Ús de la carta de compressibilitat impresa

En no tenir una fórmula $z(p_r, t_r)$ per combinar-la amb $z = \frac{PV}{nRT} = \frac{Pv}{RT} = \frac{p_r v P_C}{t_r R T_C} = \frac{p_r v_r}{t_r}$ 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 obtenir 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 obtenir 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.

És evident que la manipulació de gràfiques impreses no ens pot donar molta precisió. Per una altra banda, la pròpia carta és un ajust i presenta imprecisió (per això, com hem comentat en una secció anterior, també s'han fet cartes ajustades gasos particulars, incorporant el valor del seu factor acèntric). Amb tot, la indústria encara fa ús de les cartes de compressibilitat, tot i que, amb les facilitats de càlcul dels ordinadors personals d'avui en dia, amb l'ús d'equacions específiques per a cada gas se pot aconseguir més precisió (a la vegada que pot resultar més còmode de calcular).