

2. GASES REALES

- 2.1. Comportamiento de los gases reales. Coordenadas críticas
- 2.2. Estrangulación adiabática. Coeficiente Joule-Kelvin
- 2.3. Ecuaciones térmicas de estado: van der Waals y virial
- 2.4. Ley de los estados correspondientes. Diagramas de compresibilidad generalizados
- 2.5. Mezcla de gases reales

2.1 Comportamiento de los gases reales. Coordenadas críticas

Todos los gases se comportan como ideales a bajas presiones y temperaturas suficientemente altas. Sin embargo, a medida que nos separamos de estas condiciones los gases reales presentan un comportamiento cada vez más complicado. Así, cuando un gas se comprime sus propiedades se apartan al principio sólo ligeramente de las de un gas ideal, pero bajo una compresión suficientemente elevada todo gas real se condensa al estado líquido.

Por otra parte, cuando los gases reales se apartan del comportamiento que tendría un gas ideal, sus ecuaciones fundamentales se vuelven analíticamente complicadas y por ello resulta más conveniente estudiar sus propiedades en términos de las ecuaciones de estado, que en términos de la ecuación fundamental. Vamos a describir de forma empírica el comportamiento de los gases reales, antes de pasar a la descripción analítica de su estado termodinámico.

Comencemos definiendo para un gas real una nueva magnitud que denominamos **factor de compresibilidad**, z , como el cociente entre el volumen molar de dicho gas y el volumen molar que tendría si se comportase como un gas ideal, en las mismas condiciones de T y p

$$z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} = \frac{pV}{RT} \quad (1)$$

Este cociente adimensional sería la unidad para un gas ideal bajo cualquier condición, pero para un gas real puede ser mayor o menor que la unidad, $z \leq 1$, tal como se puede deducir de la representación (análoga al diagrama de Amagat) del factor de compresibilidad frente a la presión, p , para un gas real a diversas temperaturas.

Puede observarse en este diagrama que a temperaturas bajas las isothermas presentan un mínimo, que se hace menos pronunciado a medida que la temperatura aumenta, llegando a desaparecer a temperaturas suficientemente altas.

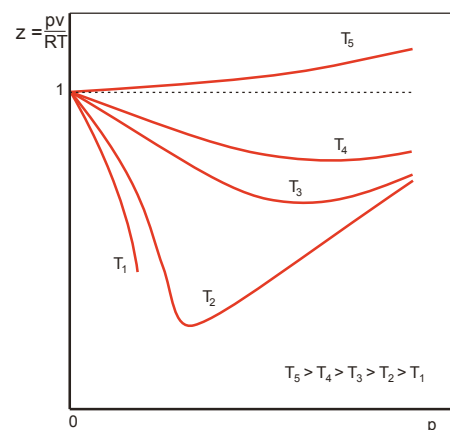


Fig. 1: Diagrama de compresibilidad

Además, a temperaturas relativamente bajas (tales como T_1 , T_2 , T_3), y bajas presiones los

gases reales son más compresibles que los ideales ($z < 1$), mientras que a presiones más elevadas, son menos compresibles que los ideales ($z > 1$).

Continuando con el análisis del comportamiento de los gases reales, consideremos el hecho de que éstos pueden condensarse mediante una compresión isoterma. Para ello representemos, para un gas dado, en un diagrama p-v, un conjunto de isothermas que se extiendan a la zona en la que se produce la condensación y estudiemos dicha representación, cuyas curvas se conocen como *isothermas de Andrews*.

La isoterma AE (figura 2) presenta a bajas presiones un tramo AB que se asemeja a la forma del comportamiento ideal. A medida que se aumenta la presión a esa temperatura, el volumen disminuye hasta alcanzar el punto B, condiciones en las que el gas comienza a condensarse al estado líquido.

A partir de estas condiciones el gas continúa condensándose, el volumen disminuye, pero la presión se mantiene constante, hasta que se alcanza el punto D.

Este segmento BD representa la condensación isobárica e isotérmica del vapor, denominándose a esta presión **presión de vapor** del gas a la temperatura correspondiente. A partir de las coordenadas del punto D, el gas está completamente condensado en líquido y posteriores variaciones de presión conducen a pequeñas variaciones de volumen, de ahí la fuerte pendiente del tramo DE.

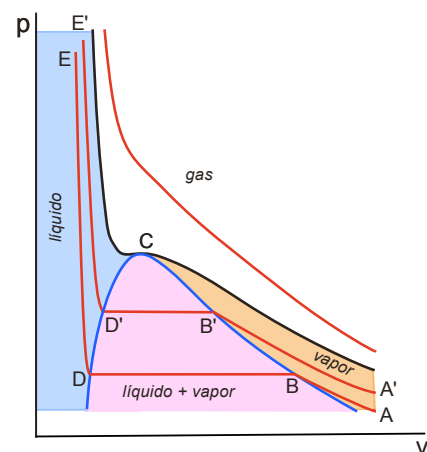


Fig. 2: Isothermas de Andrews

Si estudiamos ahora la isoterma A'E' cuya temperatura es superior a la anterior, observamos un comportamiento completamente análogo al descrito, con la única diferencia de que el tramo horizontal, B'D', en que coexisten las fases líquida y vapor, se va acortando.

Este comportamiento continúa al aumentar la temperatura, hasta alcanzar determinada temperatura, cuya curva representativa se denomina *isoterma crítica*, por encima de la cual no se puede condensar el gas mediante una *compresión isoterma*. Al punto de inflexión, C, de dicha isoterma se le conoce como *punto crítico*, siendo sus coordenadas p_c , v_c y T_c , las

coordenadas críticas del gas objeto de estudio. Por encima de este punto las isothermas son curvas continuas que a baja densidad (grandes volúmenes y bajas presiones) son análogas a las isothermas de un gas ideal.

Si trazamos la curva que pasa por los puntos B, B', . . . , C, . . . , D', D obtenemos la *curva de saturación* líquido-vapor de la sustancia, que presenta tangente horizontal en el punto crítico. La curva de saturación y la isoterma crítica dividen el diagrama representado en cuatro zonas: gas, vapor, líquido y coexistencia líquido+vapor. La diferencia entre gas y vapor es que el primero, a diferencia del segundo, no puede ser condensado por compresión isotérmica.

Finalmente, analicemos un comportamiento que ya aparecía insinuado en el diagrama z-p, y también en el de Amagat, y que pone de manifiesto que al menos para temperaturas no muy elevadas las isothermas representadas presentan un mínimo. Así, si para un gas dado se representan los productos pv frente a la presión p para diversas temperaturas, se obtiene una gráfica como la de la figura 3, en la cual se observa que la posición del mínimo varía de una isoterma a otra y existe una isoterma límite que posee tangente horizontal en el origen. De acuerdo con el diagrama que estamos analizando, la pendiente de las isothermas en cada punto viene dada por $\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T$ y si derivamos esta expresión, nos queda

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = pv \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right] \quad (2)$$

Por otra parte, recordemos que el coeficiente de compresibilidad isotérmico se define como

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (3)$$

y que para un gas ideal, en el que se verifica $pv=RT$, tomaría la forma

$$\kappa_T^{ideal} = -\frac{1}{v} \left(-\frac{RT}{p^2}\right)_T = \frac{1}{p} \quad (4)$$

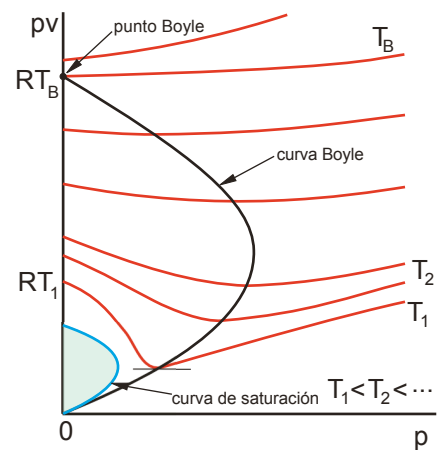


Fig. 3: Diagrama de Boyle

y así, teniendo en cuenta las ecs. [3] y [4], la expresión [2] se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = pv (\kappa_T^{ideal} - \kappa_T) \quad (5)$$

Esta expresión nos indica que en todos los puntos de la curva que une los mínimos de las isothermas (línea de trazos), dado que sus tangentes son horizontales, se verifica

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa_T^{ideal} = \kappa_T \quad (6)$$

lo que significa que en dichos puntos el gas real tiene la misma compresibilidad que el gas ideal. A la temperatura correspondiente a la isoterma límite, que tiene tangente horizontal en el origen de presiones,

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_{T_B} = 0 \quad (7)$$

se le denomina **temperatura de Boyle** y al punto de intersección de dicha isoterma con el eje de ordenadas, se le denomina **punto de Boyle**.

En la zona de pendientes negativas, a la izquierda de la línea de trazos, el gas real es más compresible que el ideal

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T < 0 \text{ según [5]} \quad \Rightarrow \quad \kappa_T^{ideal} < \kappa_T \quad (8)$$

y en la zona de pendientes positivas, a la derecha de la línea de trazos, el gas real es menos compresible que el ideal

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T > 0 \text{ según [5]} \quad \Rightarrow \quad \kappa_T^{ideal} > \kappa_T \quad (9)$$

2.2 Estrangulación adiabática. Coeficiente Joule-Kelvin

Experimentalmente se ha comprobado que si un gas o un líquido que fluyen por una canalización cualquiera, se encuentran con un obstáculo que provoca un estrechamiento brusco de la sección transversal de la canalización y después se vuelve a aumentar dicha sección, la presión del gas (o líquido) que circula es siempre menor después del obstáculo que delante de él (en el sentido de circulación de la corriente). El efecto de caída de la presión de la corriente debido al obstáculo se denomina *estrangulación* y los obstáculos de este tipo se denominan

estranguladores o resistencias locales. Los estranguladores pueden ser un tabique poroso, una válvula, un diafragma con un pequeño orificio,... Vamos a analizar para los gases reales un proceso de estrangulación particular, como es el caso de una estrangulación adiabática.

Se denomina *expansión Joule-Thomson* (o Joule-Kelvin) al proceso que tiene lugar cuando un gas, *aislado térmicamente* de su entorno, fluye *muy lentamente* a través de un obstáculo que provoca una gran resistencia al flujo, desde una presión elevada constante a otra inferior también constante. Al efecto que produce dicha expansión se le denomina *efecto Joule-Thomson*.

Esquemáticamente, la expansión de Joule-Thomson se puede representar como el paso del gas que se halla en un recipiente de sección recta y paredes aislantes, a través de un tabique poroso, A, manteniendo constantes las presiones, p_1 y p_2 , a ambos lados del tabique, mediante dos émbolos, B y C. La presión p_2 es más baja que la presión p_1 , es decir, $p_1 > p_2$.

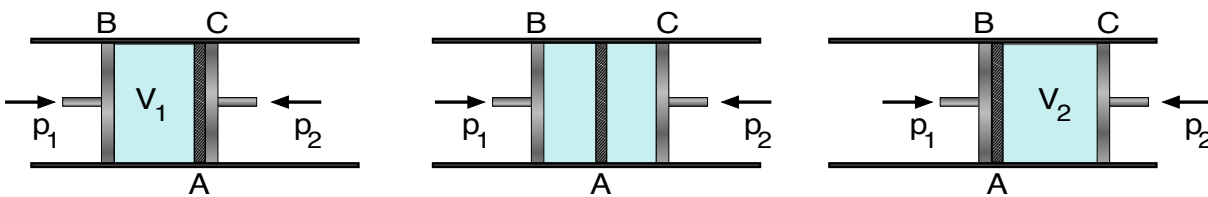


Fig. 4: Experimento de Joule-Thomson

Supongamos que el gas ocupa inicialmente el volumen V_1 entre el émbolo B y el tabique A. Desplacemos hacia la derecha el émbolo B y también el émbolo C, conservando siempre invariables p_1 y p_2 sobre los émbolos. Como consecuencia, el gas pasa lentamente a través del tabique poroso hasta que finalmente ocupa el volumen V_2 . Sean T_1 y T_2 , respectivamente, las temperaturas del gas cuando ocupa el volumen V_1 y al final, cuando ocupa el volumen V_2 después de alcanzarse el estado estacionario.

Como hemos supuesto que el proceso es adiabático en su conjunto, $Q=0$, el trabajo neto realizado sobre el gas, de acuerdo con el primer principio, debe ser igual a la variación de su energía interna

$$\Delta U = U(T_2, p_2) - U(T_1, p_1) = W_{neto} \quad (10)$$

Sobre el gas de la izquierda, dado que $p_1 = \text{cte}$, se realiza un trabajo

$$W_1 = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1 \quad (11)$$

y sobre el gas de la derecha

$$W_2 = -p_2(V_2 - 0) = -p_2V_2 \quad (12)$$

por lo tanto, el trabajo neto realizado sobre el gas será

$$W_{neto} = W_1 + W_2 = p_1V_1 - p_2V_2 \quad (13)$$

y sustituyendo esta expresión en la [10] obtenemos

$$U(T_2, p_2) - U(T_1, p_1) = p_1V_1 - p_2V_2 \quad (14)$$

$$U(T_1, p_1) + p_1V_1 = U(T_2, p_2) + p_2V_2 \quad (15)$$

o lo que es igual, se verifica

$$H_1 = H_2 \quad (16)$$

Podemos entonces concluir que el paso del gas por el tabique poroso (o proceso de estrangulamiento) en las condiciones descritas es un proceso en el que la entalpía del estado final coincide con la del estado inicial, es decir, los estados inicial y final pertenecen a la misma curva isoentálpica. Conviene recordar que la isoentálpica *no* es la línea que representa el proceso de estrangulación adiabática, pues en los diagramas de estado sólo pueden representarse los procesos reversibles. La isoentálpica es la curva que representa un proceso *reversible* entre los mismos estados entre los que tiene lugar el proceso *irreversible* de estrangulación adiabática.

Para un *gas perfecto*, dado que tanto la energía interna como la entalpía dependen *sólo* de la temperatura, la expansión Joule-Thomson transcurrirá sin variación de temperatura. Sin embargo, en los gases reales, la variación de temperatura en esta expansión puede ser considerable. Vamos a ver que a temperaturas bastante elevadas, todos los gases al expandirse adiabáticamente se calientan, y a temperaturas más bajas y presiones no muy elevadas se enfrían. Por consiguiente, hay una temperatura, que se conoce como **temperatura de inversión** (o punto de inversión), a partir de la cual cambia de signo la variación de la temperatura por este efecto.

Para analizar este comportamiento, vamos a representar en un diagrama T-p los pares de valores correspondientes al proceso de estrangulación adiabática desde de un estado inicial de equilibrio de coordenadas (T_1, p_1) . Fijamos la presión después del tabique en un valor p_2 y

obtenemos el correspondiente valor de T_2 . Así se van determinando los puntos de la isoentálpica que corresponda (recuérdese el comentario anterior). Variando las condiciones iniciales se obtiene el conjunto de las isoentálpicas del gas que se esté estudiando.

Estas curvas, excepto a temperaturas muy altas, presentan un máximo en el denominado **punto de inversión** y a la temperatura correspondiente a ese punto se le denomina **temperatura de inversión**.

La temperatura de inversión es para todos los gases, netamente superior a su temperatura crítica. La curva que une los máximos de las isoentálpicas se denomina **curva de inversión**.

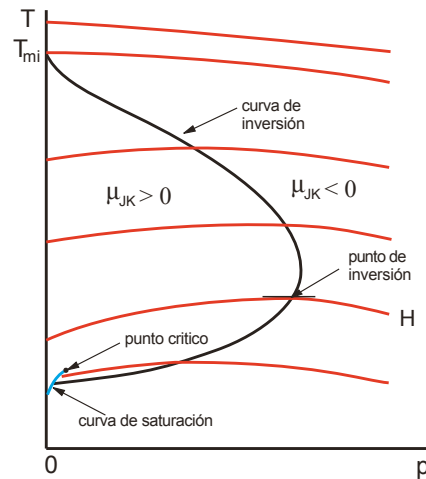


Fig. 5: Curva de inversión

Para el análisis de estas curvas se introduce un nuevo parámetro, denominado **coeficiente de Joule-Kelvin** (o de Joule-Thomson), μ_{JK} (o μ_{JT}), que representa el valor de la pendiente a la isoentálpica en todo punto, y que viene dado por la expresión

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (17)$$

Dado que el máximo de dichas curva implica que en ese punto la tangente a la curva es horizontal, es inmediato concluir que en los puntos de inversión se verifica $\mu_{JK} = 0$. Así, la curva de inversión limita a su izquierda valores positivos de μ_{JK} , lo que se traduce en que en una expansión, $\Delta p < 0$, el gas se enfriará; a la derecha de dicha curva μ_{JK} toma valores negativos, con lo cual un proceso de expansión provocará un calentamiento del gas. Por esta razón, el efecto Joule-Thomson es ampliamente utilizado para licuar gases, en particular para licuarlos empleando un orificio pequeño como estrangulador.

Con objeto de conseguir una temperatura más baja en el proceso de estrangulación es necesario trabajar en condiciones tales que $\mu_{JK} > 0$ y además la temperatura inicial debe ser inferior a la **temperatura máxima de inversión** que es aquella en la que la curva isoentálpica presenta un máximo en $p=0$, es decir, la temperatura máxima de inversión viene dada por la

condición

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 0 \quad (18)$$

Todo gas tiene una temperatura de inversión máxima y para la mayoría de los gases (excepto H, He, Ne) dicha temperatura es superior a la temperatura ambiente. Por lo tanto, para estas excepciones, es necesario un enfriamiento considerable de los gases antes de que se pueda aprovechar el efecto Joule-Thomson. Para obtener bajas temperaturas, después de realizar una vez la expansión de Joule-Thomson, se comprime isotérmicamente el fluido y se repite todo el proceso hasta alcanzar la temperatura buscada.

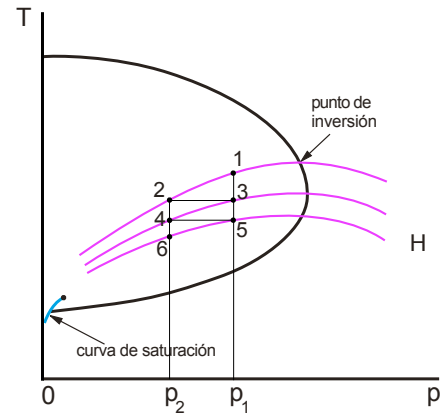


Fig. 6: Proceso de enfriamiento

Por último, vamos a expresar el coeficiente de Joule-Kelvin en función de variables más útiles desde el punto de vista experimental. Para ello, teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \quad y \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (19)$$

resulta

$$\mu_{JK} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (20)$$

Para calcular la derivada que figura en la ecuación anterior, expresamos la entalpía como $H = H(S, p)$ con lo cual si diferenciamos dicha expresión

$$dH = TdS + Vdp \quad (21)$$

y si ahora expresamos $S(T, p)$, podemos escribir

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (22)$$

en dónde para la última igualdad hemos tenido en cuenta la oportuna relación de Maxwell. Si llevamos la ecuación anterior a [21], nos conduce a

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (23)$$

con lo que teniendo en cuenta la ecuación [20] podemos expresar

$$\mu_{JK} = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \quad (24)$$

expresión que siempre toma valor cero para un gas ideal.

2.3 Ecuaciones térmicas de estado: van der Waals y virial

Como ya hemos indicado al comienzo del tema, debido a que las ecuaciones fundamentales de los gases reales son analíticamente complicadas, es más cómodo describir un gas real mediante una ecuación de estado. Estas ecuaciones pueden obtenerse bien a partir de un modelo microscópico de las interacciones moleculares, bien empíricamente utilizando resultados relativos a la compresibilidad isoterma de los gases o bien por un método semi-empírico, combinando modelo y experiencia. Así, se distinguen tres tipos de ecuaciones de estado

- Las que se deducen a partir de la teoría cinética y más ampliamente de la termodinámica estadística
- Las ecuaciones empíricas cuyo único fin es representar el comportamiento de un gas real en el mayor intervalo posible de valores de las variables de estado. Los coeficientes que intervienen en estas ecuaciones se determinan a partir de datos experimentales y su número es tanto mayor, cuanto mayor es el intervalo en el que se pueden aplicar.
- Las ecuaciones semi-teóricas, cuyos diferentes términos tienen cada uno una interpretación física de origen microscópico

De las ecuaciones de estado que pueden justificarse desde un punto de vista cinético-estadístico, vamos a considerar dos sumamente sencillas: la de van der Waals y la del virial.

1) Ecuación de van der Waals

Uno de los primeros intentos satisfactorios para modificar la ecuación de los gases ideales a fin de hacerla aplicable a los gases reales se debe a van der Waals (1873), quien dedujo una sencilla ecuación térmica de estado que describe satisfactoriamente el comportamiento de muchas sustancias en un amplio margen de temperaturas y presiones.

van der Waals dedujo su ecuación basándose en consideraciones de naturaleza cinética, teniendo en cuenta no sólo la dimensión de las moléculas sino también las fuerzas de cohesión entre ellas. De esta forma, sugiere que el volumen que figura en la ecuación de Clapeyron no es el volumen de la vasija que contiene el gas, sino el volumen disponible para que las moléculas puedan moverse libremente y debe ser menor que el de la vasija, debido a que las propias moléculas ocupan por sí mismas un volumen, llamado *volumen excluible* o *covolumen*, que es un espacio vedado a los desplazamientos de las moléculas. Si notamos por b el covolumen de un mol de gas o *covolumen molar*, el volumen disponible será $V-nb$.

Por otra parte, la existencia de fuerzas intermoleculares queda demostrada por la tendencia de los gases a condensar a temperaturas suficientemente bajas, razón por la cual la presión de un gas determinada experimentalmente, es inferior a la presión verdadera existente en su interior. Así, cuando consideramos una partícula en el interior de un gas homogéneo, ésta interacciona con todas las individualidades de los alrededores, de tal forma que la fuerza resultante es nula. Sin embargo, cuando una partícula se encuentra próxima a chocar contra una superficie, como por ejemplo la membrana de un manómetro, aparece sobre ella una fuerza resultante hacia el interior de la masa gaseosa, originada por la interacción con las partículas que hay a su alrededor, lo que provoca una disminución de su velocidad y debido a ello, la variación de la cantidad de movimiento experimentada en el choque contra la superficie será menor que si no existiese esa resultante y así el efecto sobre todas las moléculas que chocan contra la superficie se traduce en que la presión medida es inferior a la existente en el interior del gas. La cuantía de esta fuerza será tanto mayor cuanto mayor sea el número de moléculas por unidad de volumen, N/V . Además, el número de moléculas que chocan contra la superficie en la unidad de tiempo es también proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, N/V , y como consecuencia la disminución de la presión debida a las fuerzas intermoleculares será proporcional a $(N/V)^2$, o lo que es igual, será proporcional a $(n/V)^2$, siendo n el número de moles contenidos en el volumen V . Si notamos por a al factor de proporcionalidad, el término de presión será $p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2$. Finalmente, al tener en cuenta estas correcciones, la ecuación de los gases ideales toma la forma

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT \quad (25)$$

y al simplificar la expresión, se obtiene la forma más conocida de la **ecuación de van der Waals**

$$\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT \quad (26)$$

en dónde a y b son constantes características de cada gas. Este es el punto débil de esta ecuación de estado, pues para que la ecuación de van der Waals sea exacta, dichas constantes deben ser parámetros función de la temperatura. Indicar además que al término $p_{int} = \frac{a}{v^2}$ se le denomina *presión interna* del gas.

Con objeto de analizar el comportamiento predicho por esta ecuación térmica de estado y compararlo con el comportamiento experimental de los gases reales, vamos a representar gráficamente en un diagrama p - v una familia de isothermas de van der Waals, pero antes de llevar a cabo la representación, escribamos la ecuación anterior en la forma

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (27)$$

lo que pone de manifiesto que la ecuación de van der Waals es una ecuación cúbica en el volumen molar, v . Representemos ahora las isothermas de van der Waals en un diagrama p - v , lo que nos va a permitir poner de manifiesto los tres tipos de isothermas que se pueden presentar.

Así, teniendo en cuenta que la ecuación [27] tiene tres raíces, puede suceder que

- Las tres raíces de la ecuación sean reales y diferentes entre sí, es decir, existen tres valores de v para cada presión a una temperatura dada. Obtenemos el primer tipo de isothermas, *curvas tipo I*.
- De las tres raíces de la ecuación, una es real y dos imaginarias, correspondiendo la raíz real al volumen molar efectivo ocupado por el gas en unas condiciones de presión y temperatura dadas, *curvas tipo III*.
- Las tres raíces son reales e iguales entre sí, es decir, sólo hay un único conjunto de valores de las coordenadas (p_C, v_C, T_C) que hacen nula la ecuación [27], *curva tipo II*.

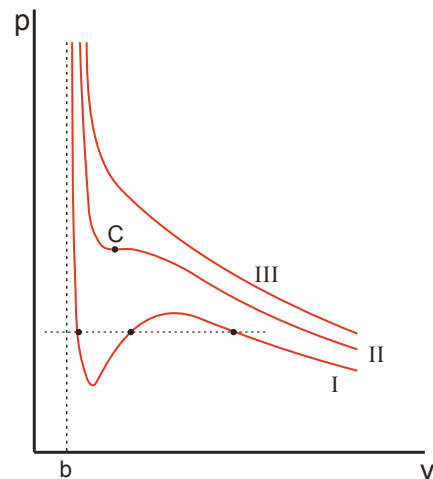


Fig. 7: Isothermas de van der Waals

Esta última curva presenta un punto de inflexión, con tangente horizontal, de tal forma que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_C} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0 \quad (28)$$

Dicha curva es la **isoterma crítica**, el punto de inflexión se denomina **punto crítico** y las coordenadas correspondientes a dicho punto **coordenadas críticas**, (p_C, v_C, T_C) .

Por lo tanto, las isothermas de van der Waals reproducen bien, al menos cualitativamente, el comportamiento de los gases reales en las regiones que hacen referencia al líquido, al vapor y al gas, pero en la zona de coexistencia líquido-vapor las discrepancias son manifiestas. Analicemos pues esta zona. Para ello vamos a trazar para una de las isothermas de esa región, empleando la **regla de Maxwell**, un segmento horizontal AEB de tal forma que el área de la región ADE sea igual a la de la región EFB.

El segmento AB representa el comportamiento experimental en la zona de coexistencia líquido-vapor, mientras que la ecuación de van der Waals predice la curva ADEFB. Los tramos AD y FB son físicamente posibles, pues en ellos se verifica que $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$ y por lo tanto cumplen la condición de estabilidad intrínseca $\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_T > 0$. Se corresponden con *estados metaestables*, líquido sobrecalentado y vapor subenfriado, respectivamente, y pueden ser puestos de manifiesto experimentalmente. Estos estados son inestables en el sentido de que cualquier ligera perturbación del sistema es suficiente para que éste revierta al estado estable, separándose en dos fases que coexisten en equilibrio.

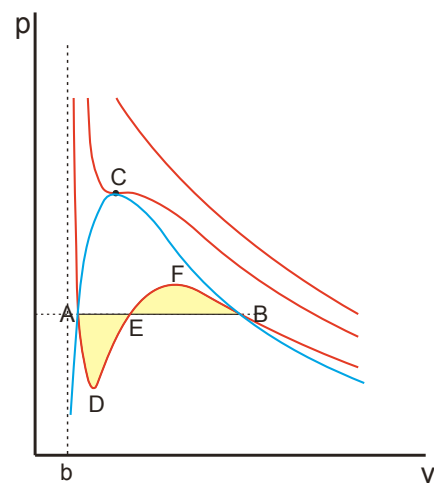


Fig. 8: Regla de Maxwell

Sin embargo, el tramo DEF no satisface los criterios de estabilidad intrínseca, pues en él se verifica que $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ y, en consecuencia, son estados inestables y no tienen existencia real.

La curva que une los puntos A, C y B para el conjunto de las isothermas de van der Waals, se denomina **curva de saturación**.

Como ya hemos indicado, la ecuación de van der Waals predice la existencia de un punto crítico cuyas coordenadas vamos a determinar a continuación. Para ello, si tenemos en cuenta

la ec. [26] y llevamos a cabo las derivadas indicadas en las expresiones [28], obtenemos

$$\frac{RT_C}{(v_C - b)^2} = \frac{2a}{v_C^3} \quad \frac{RT_C}{(v_C - b)^3} = \frac{3a}{v_C^4} \quad (29)$$

expresiones que divididas miembro a miembro nos conducen a

$$v_C = 3b \quad (30)$$

y si sustituimos este resultado en cualquiera de las ecs. [29] nos permite obtener

$$T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad (31)$$

Teniendo en cuenta ahora la ecuación de van der Waals [26], sustituyendo las expresiones de v_C y T_C dadas por las relaciones [30] y [31], obtenemos

$$p_C = \frac{RT_C}{v_C - b} - \frac{a}{v_C^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (32)$$

Las ecs. [30] a [32] nos permiten expresar las coordenadas del punto crítico (p_C , v_C , T_C) en función de los parámetros de la ecuación de van der Waals y viceversa

$$a = 3p_C v_C^2 \quad b = \frac{v_C}{3} \quad (33)$$

además de obtener

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_C v_C}{T_C} \quad (34)$$

de esta última relación se puede despejar el valor del coeficiente de compresibilidad crítico

$$z_C = \frac{p_C v_C}{RT_C} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (35)$$

Este valor de z_C que la ecuación de van der Waals predice independiente del gas estudiado, discrepa del comportamiento real de los gases, pues en la práctica se constata que el valor de z_C depende del gas estudiado.

Por último, cabe indicar que la ecuación de van der Waals describe el comportamiento de los mínimos de las curvas obtenidas al representar p frente a v , proporciona una expresión para la curva de Boyle, permitiendo obtener tanto el punto de Boyle como la temperatura del mismo. Con este fin, vamos a realizar los productos indicados en la ec. [26] y así la transformamos a

la forma

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = RT \quad (36)$$

Al objeto de simplificar el desarrollo vamos a hacer el cambio de variable $y=pv$, con lo cual la expresión anterior la podemos escribir

$$y + \frac{ap}{y} - bp - \frac{abp^2}{y^2} = RT \quad (37)$$

Expresión que simplificada toma la forma

$$y^3 - (bp + RT)y^2 + apy - abp^2 = 0 \quad (38)$$

Si derivamos esta función parcialmente respecto de p a $T=\text{cte}$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T [3y^2 - 2(bp + RT)y + ap] - (by^2 - ay + 2abp) = 0 \quad (39)$$

y al aplicar la condición de mínimo $\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T = 0$ nos conduce a

$$by^2 - ay + 2abp = 0 \quad (40)$$

ecuación que representa una curva que es el lugar geométrico de los mínimos de las isothermas de los gases reales en el diagrama $pv-p$, es decir, es la ecuación de la curva de Boyle. Los cortes de esta curva con el eje de ordenadas son

$$by^2 - ay = 0 \quad \Rightarrow \quad y = 0, \quad y = \frac{a}{b} \quad (41)$$

La primera de esas raíces no tiene significado físico y la segunda determina la temperatura de Boyle, tal como se observa en la gráfica anterior. Para determinar la temperatura de Boyle en función de los parámetros

de la ecuación de van der Waals, vamos a calcular el valor que toma $y=pv$ cuando $p \rightarrow 0$ para

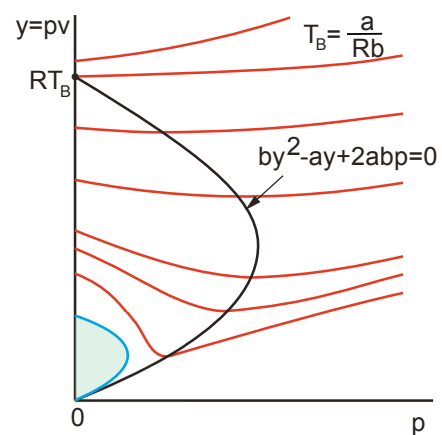


Fig. 9: Curva de Boyle para un gas de van der Waals

una *isoterma cualquiera*, es decir, vamos a calcular $y(p=0)$:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pv)_T = \lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{RTv}{v-b} - \frac{a}{v} \right)_T = RT \lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{v}{v-b} \right) - \lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{a}{v} \right) = RT \quad (42)$$

Sustituyendo este valor en la segunda de las raíces de la ecuación de Boyle, nos proporciona para la temperatura de Boyle el valor

$$T_B = \frac{a}{bR} = \frac{27}{8} T_C \quad (43)$$

en dónde para la última igualdad se ha tenido en cuenta la ec. [31]. Esta igualdad expresa la temperatura de Boyle en función de la crítica y de ella es evidente que $T_B > T_C$.

Indicar además, que la ecuación de van der Waals proporciona una representación adecuada del diagrama de compresibilidad, así como de la curva de inversión (figura 10).

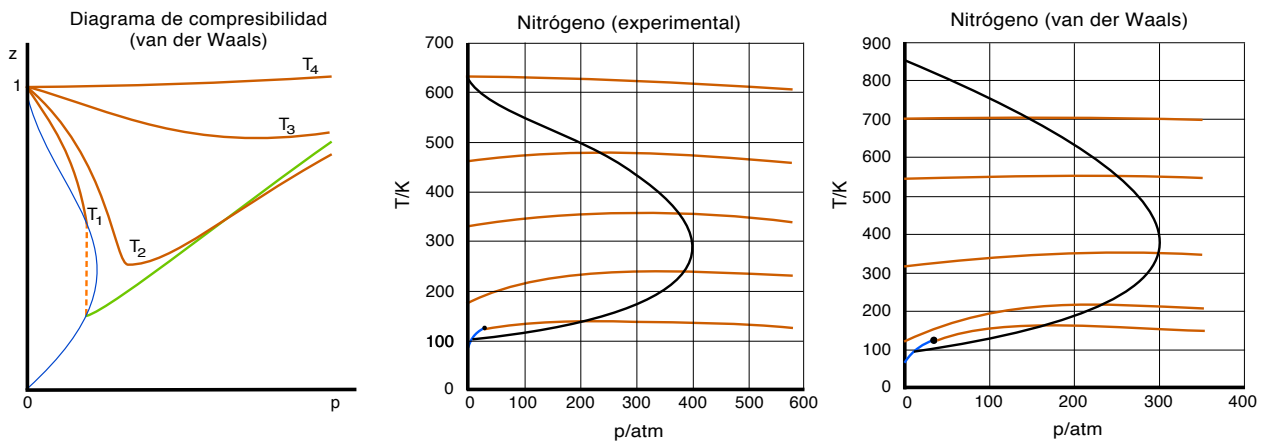


Fig. 10: Otros diagramas obtenidos con la ecuación de van der Waals

Finalmente podemos comprobar que la energía interna de un gas descrito por la ecuación de van der Waals depende, además de la temperatura, del volumen. Así, si tenemos en cuenta las expresiones deducidas en el tema 1 para la energía interna de un gas monocomponente

$$dU = C_V dT - \mu_J C_V dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (44)$$

y

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \quad (45)$$

resulta para el gas de van der Waals

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \quad (46)$$

es decir, $U = U(T, V)$. Además, para un gas que verifique la ecuación de van der Waals puede deducirse que $C_V \neq f(V)$, puesto que

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = 0 \quad (47)$$

2) Ecuaciones del virial

Las ecuaciones del virial no son más que el desarrollo en serie de potencias del producto pv , bien de la inversa del volumen molar

$$pv = A + B\frac{1}{v} + C\left(\frac{1}{v}\right)^2 + \dots = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (48)$$

o bien de la presión

$$pv = A' + B'p + C'p^2 + \dots \quad (49)$$

Estas ecuaciones fueron propuestas por H. Kamerlingh Onnes y bajo cualquiera de sus formas se conocen como **ecuación del virial**, *desarrollo del virial* o *ecuación de Kamerlingh Onnes*. En estas ecuaciones A, B, C, \dots y A', B', C', \dots son los coeficientes del virial, denominándose *primer coeficiente del virial*, A o A' , *segundo coeficiente del virial*, B o B', \dots y son característicos de cada gas. En principio dichos coeficientes podrían depender de T y p , si bien del comportamiento experimental puede admitirse que *son sólo funciones de la temperatura*.

En general, a bajas presiones, la relación entre pv y $1/v$ es prácticamente lineal, con lo que sólo tienen interés los dos primeros términos del desarrollo. Sin embargo, cuanto mayor sea el intervalo de presiones o mayor sea el grado de precisión con la que se quiera describir el comportamiento del gas, mayor será el número de términos que se deben emplear en este desarrollo.

Hemos visto que en el límite de bajas presiones el comportamiento del gas real tiende al

del gas ideal, es decir, se verifica $\lim_{p \rightarrow 0} (pv) = RT$, con lo que de la ec. [49] resulta inmediato

$$A' = RT \quad (50)$$

Para ver su relación con el coeficiente A, vamos a escribir la ec. [49] en la forma

$$pv = A' + \frac{B'}{v}(pv) + \frac{C'}{v^2}(pv)^2 + \dots \quad (51)$$

Si en esa igualdad sustituimos el valor de pv dado por la ec. [48] tenemos

$$pv = A' + \frac{B'}{v} \left(A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) + \frac{C'}{v^2} \left(A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)^2 + \dots \quad (52)$$

con lo que si hacemos operaciones y reagrupamos potencias, resulta

$$pv = A' + \frac{AB'}{v} + \frac{B'B + C'A^2}{v^2} + \dots \quad (53)$$

e igualando ahora esta expresión a la ec. [48] nos conduce a

$$\begin{aligned} A &= A' \\ B &= AB' = A'B' \\ C &= B'B + C'A^2 = A'B'^2 + C'A^2 \end{aligned} \quad (54)$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta [50], podemos escribir

$$A = A' = RT \quad (55)$$

con lo cual las ecs. [48] y [49] se pueden escribir en la forma

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{RTv} + \frac{C}{RTv^2} + \dots \quad (56)$$

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B'p}{RT} + \frac{C'p^2}{RT} + \dots \quad (57)$$

ecuaciones que ponen de manifiesto que los diversos coeficientes del virial representan simplemente correcciones respecto al comportamiento ideal.

Desde el punto de vista físico, el segundo coeficiente del virial resulta ser el de mayor interés, puesto que las interacciones entre pares de moléculas están reflejadas en dicho coeficiente según se establece de forma rigurosa mediante la termodinámica estadística, mientras

que los sucesivos coeficientes reflejan interacciones moleculares cada vez más complejas.

Vamos a profundizar un poco más en el análisis de este coeficiente. Para ello, de la ec. [49] resulta

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = B' + 2C'p + \dots \quad (58)$$

que representa la pendiente de una isoterma en un diagrama pv frente a p y, en consecuencia, la ecuación de la curva de Boyle viene dada por

$$B' + 2C'p + \dots = 0 \quad (59)$$

Por lo tanto

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = B' = B'(T) \quad (60)$$

lo que quiere decir que el coeficiente B' representa la pendiente en el origen de presiones de las isothermas en un diagrama pv frente a p y recordando que la isoterma de Boyle es aquella que presenta pendiente horizontal a presión nula, podemos afirmar que la *temperatura de Boyle*, T_B , es la temperatura a la que se anula el segundo coeficiente del virial

$$B'(T_B) = B(T_B) = 0 \quad (61)$$

en dónde para la última igualdad hemos tenido en cuenta que si B' es nula, B también lo será según la segunda de las igualdades [54].

Otro aspecto interesante del segundo coeficiente del virial es su relación con la *temperatura máxima de inversión*, que es aquella para la que se cumple que $\mu_{JK}=0$ para $p=0$. Vamos a obtener esta relación y para ello comenzamos despejando v de la ec. [49], teniendo en cuenta además la igualdad [55]

$$v = \frac{RT}{p} + B' + C'p + \dots \quad (62)$$

Si derivamos ahora esta expresión, teniendo en cuenta que los coeficientes del virial sólo son función de la temperatura, se obtiene

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{dB'}{dT} + \frac{dC'}{dT}p + \dots \quad (63)$$

Si llevamos ahora las dos igualdades anteriores a la ec. [24], el coeficiente de Joule-Kelvin

toma la forma

$$\mu_{JK} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{R}{p} + \frac{dB'}{dT} + \frac{dC'}{dT}p + \dots \right) - \left(\frac{RT}{p} + B' + C'p + \dots \right) \right] \quad (64)$$

operando y agrupando términos, podemos escribir

$$\mu_{JK} = \frac{1}{c_p} \left[\left(T \frac{dB'}{dT} - B' \right) + \left(T \frac{dC'}{dT} - C' \right) p + \dots \right] \quad (65)$$

Si tenemos ahora en cuenta que, como ya hemos indicado, la temperatura máxima de inversión es aquella para la que se cumple que $\mu_{JK} = 0$ para $p=0$, de la ecuación anterior resulta

$$\left(\frac{dB'}{dT} \right)_{\text{máx},i} = \frac{B'(T_{\text{máx},i})}{T_{\text{máx},i}} \quad (66)$$

En la figura se observa la forma típica de B' al representarla en función de la temperatura. B' es negativo para temperaturas inferiores a la temperatura Boyle, T_B , que ya hemos indicado que es característica de cada gas y para la cual $B'(T)=0$. B' es positivo a temperaturas mayores que T_B , creciendo hasta alcanzar un valor máximo. La recta tangente a la curva $B'(T)$ que pasa por el origen, determina la temperatura máxima de inversión.

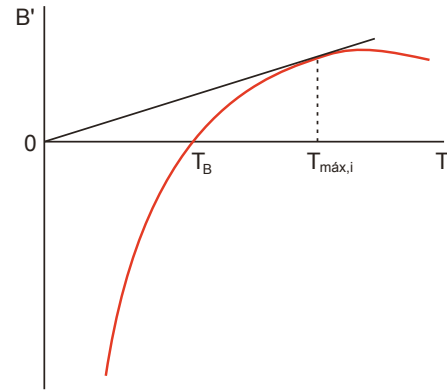


Fig. 11: B' en función de T

Por último, indicar que las ecuaciones del virial también pueden definirse como desarrollos del factor de compresibilidad, z , en serie de potencias, bien de la inversa del volumen molar

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (67)$$

o bien de la presión

$$z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (68)$$

Resulta evidente que los coeficientes del virial dados por las ecuaciones anteriores, difieren en el factor RT de los dados por las ecs. [48] y [49].

3) Otras ecuaciones de estado

Otras ecuaciones de estado aparecen recogidas en el **Anexo 1**, clasificadas por grupos: de dos parámetros, de tres parámetros, ... En su gran mayoría, son meros ajustes empíricos, o semiempíricos en el mejor de los casos, de los resultados experimentales.

2.4 Ley de los estados correspondientes. Diagrama de compresibilidad generalizado

Las ecuaciones de estado de los gases reales que hemos analizado hasta aquí, son todas ellas funciones de la forma

$$f(p, v, T, a, b, \dots) = 0 \quad (69)$$

en dónde a, b, \dots son parámetros empíricos característicos de cada gas.

Si en cualquier ecuación de estado que contenga además de R otras *dos* constantes arbitrarias (tales como a y b en la ec. de van der Waals) expresamos dichas constantes en función de las coordenadas críticas, las funciones anteriores toman la forma

$$f(p, v, T, p_C, v_C, T_C, \dots) = 0 \quad (70)$$

Si ahora introducimos en esta ecuación unas nuevas variables, denominadas **variables de estado reducidas**, definidas mediante las expresiones

$$p_r = \frac{p}{p_C} \quad v_r = \frac{v}{v_C} \quad T_r = \frac{T}{T_C} \quad (71)$$

se obtiene

$$f(p_r, v_r, T_r) = 0 \quad (72)$$

ecuación que representa de forma general la ecuación de estado de un gas real en función de las magnitudes reducidas y que se denomina **ecuación de estado reducida**. Esta ecuación es única para todos los gases que obedezcan a la misma ecuación térmica de estado (van der Waals o cualquier otra ecuación térmica de estado de dos parámetros). La característica más importante de esta expresión es que resulta completamente general, ya que no incluye ninguna referencia a las cualidades específicas de ninguna sustancia. Por lo tanto, si cantidades equimoleculares de dos gases cualesquiera, cuyo comportamiento se puede expresar mediante la

misma ecuación de estado reducida [72], se encuentran en sendos estados tales que dos de sus coordenadas reducidas sean iguales, necesariamente tendrán la tercera coordenada reducida también igual, lo que constituye el enunciado de la **ley de los estados correspondientes**. En este caso se dice que los dos gases se encuentran en *estados correspondientes*.

Los estudios experimentales han demostrado que ningún grupo de sustancias verifica *exactamente* la ley de los estados correspondientes, si bien los resultados cuantitativos son lo suficientemente aproximados para considerar válida dicha ley.

Como aplicación, y a modo de ejemplo, vamos a obtener la forma reducida de la ecuación de van der Waals. Así, teniendo en cuenta las ecs. [33], [34] y [71], la ecuación [26] toma la forma

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (73)$$

ecuación que, como puede apreciarse, no depende de ningún parámetro específico del gas.

Por otra parte, como hemos visto al comienzo de este tema, la representación en un diagrama z - p nos conduce a familias de isothermas que difieren de unos gases a otros. Sin embargo, la ley de los estados correspondientes nos va a permitir desarrollar un diagrama de compresibilidad generalizado y sencillo, que es aplicable en buena aproximación a todos los gases. Excepto para los gases fácilmente licuables y poco o nada polares (H, He, Ne) los resultados obtenidos con este diagrama concuerdan en buena aproximación con los resultados experimentales. Vamos a ver en qué se fundamenta este **diagrama de compresibilidad generalizado**.

Si introducimos en la ec. [1], que define el factor de compresibilidad, las magnitudes reducidas dadas por las ecs. [71], obtenemos

$$z = \frac{p_C v_C}{RT_C} \frac{p_r v_r}{T_r} = z_C \frac{p_r v_r}{T_r} \quad (74)$$

y según la ec. [35] el coeficiente de compresibilidad crítico $(p_C v_C / RT_C) = z_C$ es constante e igual a $3/8$ para todos los gases que verifiquen la ecuación de van der Waals. Pues bien, observaciones experimentales han demostrado que para muchas sustancias dicho cociente tiene casi el mismo valor constante, aunque no coincida exactamente con $3/8$, con lo que en primera

aproximación para todos los gases podemos escribir

$$z = C \frac{p_r v_r}{T_r} \quad (75)$$

siendo C una constante "universal" obtenida promediando los valores de z_c de todos los gases o, en la práctica, de un conjunto considerable de ellos.

En consecuencia, si representamos el factor de compresibilidad, z , frente a la presión reducida, p_r , para una temperatura reducida dada, T_r , obtenemos las curvas de compresibilidad generalizadas o isothermas reducidas, tal como se muestra en la figura 12 y con más detalle en el **Anexo 2**.

A partir de estas curvas es posible deducir el valor, tanto de la presión, como del volumen o la temperatura de cualquier gas, si se conocen las otras dos variables, como vamos a ver a continuación.

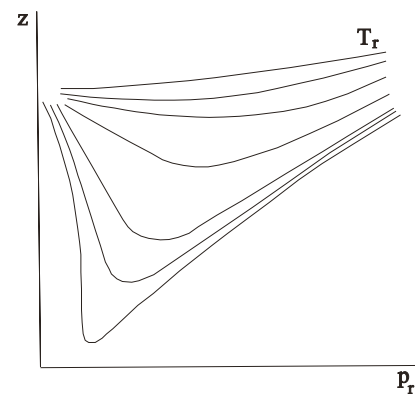


Fig. 12: Diagrama de compresibilidad generalizado

a) Se conocen la presión y la temperatura y se quiere determinar el volumen

Conocidas las coordenadas críticas del gas objeto de estudio, se calculan las reducidas p_r y T_r . A continuación se determina en el diagrama el punto de corte entre la isóbara p_r y la isoterma T_r , y a partir de aquí el correspondiente valor de z , figura 13. Así, una vez conocido z , el volumen se determina por la expresión

$$v = \frac{zRT}{p} \quad (76)$$

b) Se conocen la temperatura y el volumen y se quiere determinar la presión

Conocidas las coordenadas críticas, se determina T_r y se identifica esta isoterma sobre el diagrama. Expresamos ahora z en función de la presión reducida

$$z = \frac{pv}{RT} = \frac{p_c v}{RT} p_r = m p_r \quad (77)$$

dando valores a p_r y representando en el diagrama la recta $z = m p_r$ determinamos su corte

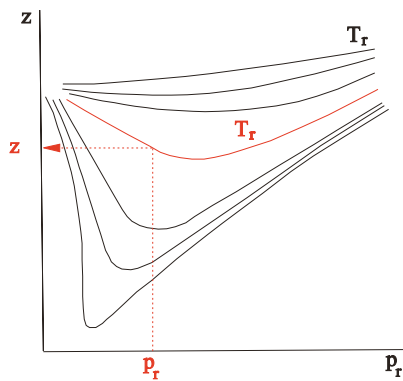


Fig. 13: Determinar v conocidas p y T

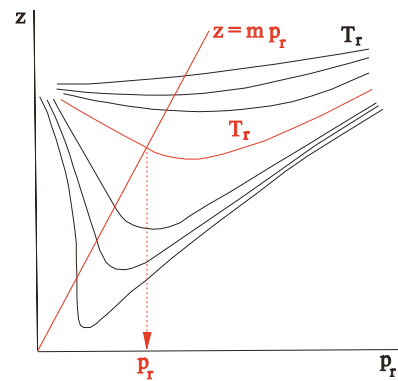


Fig. 14: Determinar p conocidas T y v

con la isoterma T_r y de ese corte determinamos el correspondiente valor de p_r (figura 14) , y a partir de él la presión buscada.

c) Se conocen la presión y el volumen y se quiere determinar la temperatura

De la ec. [74] se obtiene

$$z = \frac{pv}{RT} = \frac{pv}{RT_c} \frac{1}{T_r} = \frac{m}{T_r} \tag{78}$$

que es la ecuación de una parábola. Trazamos esta parábola sobre el diagrama dándole valores arbitrarios a T_r y determinamos el punto de corte con la recta $p_r = \text{valor del dato conocido}$.

Este punto nos conduce a un valor de T_r que nos permite obtener la temperatura buscada

$$T = T_c T_r \tag{79}$$

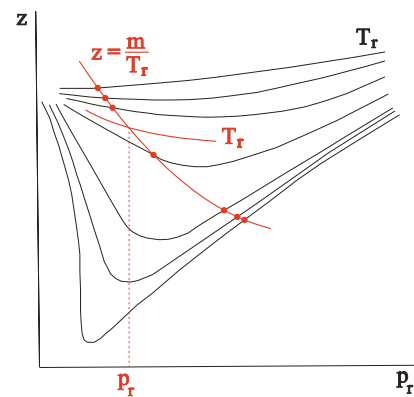


Fig. 15: Determinar T conocidas p y v

2.5 Mezcla de gases reales

Algunas de las ecuaciones de estado conocidas pueden ser aplicadas a mezclas de gases reales, entre ellas las de van der Waals, virial, Berthelot y Dieterici. Sin embargo, hemos visto

que los parámetros que aparecen en las ecuaciones térmicas de estado dependen de la naturaleza del gas, por lo tanto, para poder aplicar dichas ecuaciones, los parámetros que en ellas intervienen deben ser sustituidos por otros característicos de la mezcla.

Para el caso de una *mezcla binaria*, en el caso de las ecuaciones de dos parámetros, como la de van der Waals, los parámetros a y b deben ser sustituidos por expresiones de la forma

$$\begin{aligned} a &= a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \\ b &= b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 \end{aligned} \quad (80)$$

en dónde x_i representa la fracción molar del componente i en la mezcla y a_{ii} y b_{ii} representan los parámetros característicos del componente i puro, mientras que a_{12} y b_{12} son característicos *de la mezcla*, pero independientes de su composición, y si no se dispone de otros datos experimentales para calcularlos, pueden obtenerse a partir de los de los componentes puros mediante relaciones empíricas de la forma

$$\begin{aligned} a_{12} &= \sqrt{a_{11}a_{22}} \\ \sqrt[3]{b_{12}} &= \frac{1}{2} [\sqrt[3]{b_{11}} + \sqrt[3]{b_{22}}] \end{aligned} \quad (81)$$

Como información de interés, indicar que una de las principales ventajas de la ecuación del virial es que puede ser generalizada a mezclas, de forma rigurosamente demostrada mediante procedimientos termodinámico-estadísticos. Así, para una *mezcla binaria*, el segundo coeficiente del virial de la mezcla, B , vendría dado por la segunda de las ecuaciones [80] y como este coeficiente está relacionado con las interacciones binarias entre las moléculas i y j , se suele emplear para determinar el potencial de interacción intermolecular a partir de datos experimentales de densidades de las mezclas binarias a fracción molar 0'5.

Por otra parte, los diagramas de compresibilidad generalizados también pueden ser utilizados para mezclas de gases reales, siempre que se tengan en cuenta ciertas reglas empíricas que verifican dichas mezclas y que indicamos a continuación.

- *Regla de Bartlett o ley de las presiones aditivas*, que establece que la presión total, p , de una mezcla de gases que ocupan un volumen V a una temperatura T viene dada por

$$p = \sum_i x_i p'_i \quad (82)$$

en donde x_i es la fracción molar del componente i y p'_i representa la presión que ejercería el constituyente i cuando él sólo ocupase el mismo volumen molar de la mezcla y a la misma temperatura T de la mezcla.

- *Regla de Amagat o ley de los volúmenes aditivos*, que nos indica que el volumen total, V , de una mezcla de gases reales es igual a la suma de los volúmenes que ocuparían los gases constituyentes por separado, si estuviesen a la presión total de la mezcla y a la misma temperatura que aquella, es decir

$$V = \sum_i n_i v_i = \sum_i V_i \quad (83)$$

en donde n_i representa el número de moles del componente i en la mezcla.

- *Regla de Kay*, que permite tratar, a diferencia de las dos anteriores, una mezcla de gases reales como si se tratase de un gas único cuyas constantes críticas vienen dadas por

$$T_C = \sum_i x_i T_{Ci} \quad p_C = \sum_i x_i p_{Ci} \quad (84)$$

en donde T_{Ci} y p_{Ci} son las temperaturas y presiones críticas de cada uno de los componentes de la mezcla.

Otra forma de llevar a cabo el estudio de una mezcla de gases reales, se basa en la introducción de una nueva magnitud denominada **fugacidad**. Para ello, recordemos que el potencial químico del componente i puro en una mezcla de gases ideales venía dado por la expresión

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (85)$$

Se introduce ahora la fugacidad del componente i en la mezcla real, f_i , mediante una expresión formalmente idéntica a la del gas ideal

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (86)$$

debiéndose cumplir además que

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{p_i} = 1 \quad (87)$$

siendo p_i la presión parcial del componente i en la mezcla de gases ideales.

La integración de la ecuación anterior entre dos estados, nos conduce a

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad (88)$$

en dónde μ_i^* es el valor del potencial químico del componente i en el estado de referencia en el que la fugacidad de dicho componente vale f_i^* .

Anexo 1. Otras ecuaciones térmicas de estado de los gases reales

■ Ecuaciones de 2 parámetros

Berthelot

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

Dieterici

$$pe^{\frac{a}{RTv}} (v - b) = RT$$

Redlich-Kwong

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}\right) (v - b) = RT$$

Soave *

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

Peng-Robinson*

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

*sólo son aplicables a sustancias puras y en ambos casos $a(T, \omega)$ y $b(T)$, siendo ω el factor acéntrico.

- *Ecuaciones de más de 2 parámetros*

Clausius

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

Beattie-Bridgeman

$$pv^2 = RT \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) \left(v + B_0 - \frac{bB_0}{v} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

Benedict-Webb-Rubin

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{1}{v^2} \left(BRT - A - \frac{C}{T} \right) + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right)$$

Anexo 2. Diagrama de compresibilidad generalizado

