

Tema 7. Gasos reals

Desviacions de la idealitat. Equació de van der Waals. La regió crítica. Paràmetres reduïts. Equació del virial.

7.1. Diagrama d'isotermes experimentals: el diagrama d'Andrews

7.1.1. La regla de la palanca en el diagrama d'Andrews

7.2. El factor del compressibilitat

7.3. Les magnituds reduïdes i la llei dels estats corresponents

Exemple de treball amb diagrames de compressibilitat generalitzats

7.4. Equacions d'estat dels gasos reals

7.4.1. Equació del virial

7.4.2. L'equació de van der Waals

7.4.2.1. La forma de l'equació de van der Waals

7.4.2.2. Equació reduïda de van der Waals

7.4.2.3. Termodinàmica del gas de van der Waals

7.4.3. Altres equacions d'estat

7.1. Diagrama d'isotermes experimentals: el diagrama d'Andrews

Iniciarem l'estudi del gas real revisant, des del punt de vista fenomenològic, el seu comportament en un diagrama P - V , en un **diagrama d'Andrews**. Els diagrames d'Andrews ens posen en evidència que cal disposar d'equacions matemàtiques que modelin el comportament dels gasos reals, atès que l'equació d'estat dels gasos ideals no és sempre aplicable.

En els diagrames d'Andrews (veure la figura) es podem observar les característiques següents:

- A altes temperatures o a volums molars grans (baixa pressió) es reproduïen prou bé les isotermes del gas ideal (Llei de Boyle). Com a mínim es pot considerar que, en aquesta zona del gràfic, se satisfà prou bé l'equació d'estat dels gasos ideals.
- S'aprecia, però, com a temperatures moderades s'observen grans desviacions respecte la llei de la idealitat.
- Hi ha isotermes que permeten identificar canvis d'estat. Si ens fixem en una d'elles que es trobi per sota de la **temperatura crítica**, T_c , veiem que, quan el gas es comprimeix a baixes temperatures, el vapor va disminuint de volum en augmentar la pressió P . S'arriba a un moment en què la pressió no varia i el volum canvia de forma sobtada: és el procés de liquació. En podem comentar els fenòmens que tenen lloc en camí A-B-C-D-E isoterm:
 - En el punt A, a una temperatura per sota de la crítica, es disposa del la substància en fase vapor.
 - Podem desplaçar-nos cap a l'esquerra, tot seguint la isoterma. S'arriba a un punt B on el vapor comença a liquar. A partir d'aquest moment coexisteixen de forma distingible les dues fases líquid-vapor.
 - En tot el segment B-D, en anar disminuint el volum molar la pressió es manté constant a la **pressió de vapor** del compost a aquella temperatura. Això és així perquè el sistema respon a la reducció de volum liquant més vapor, però aquest vapor sempre es troba a la mateixa pressió (si es manté la temperatura). Durant aquest procés disposem del vapor en equilibri amb el líquid i, tot mantenint la pressió constant, el volum va disminuint progressivament.
 - Una vegada s'assoleix el punt D, tota la mostra esdevé líquida i a partir d'aquest moment caldrà augmentar enormement la pressió de la fase condensada per aconseguir disminuir-ne lleugerament el volum. És per això que el punt E es troba sobre una línia que presenta un pendent molt pronunciat.
- Hi ha una temperatura per sobre de la qual no és possible liquar un gas real per compressió isotèrmica. Per sobre d'aquest punt no es poden reproduir més segments com el B-D. Aquesta temperatura s'anomena **temperatura crítica**, T_c . Un gas real, a una temperatura $T < T_c$ s'anomena **vapor** perquè, a diferència del gas ideal, encara té la capacitat de liquar per compressió isotèrmica. En

canvi, per sobre d'aquesta temperatura el gas mai es liqua. Això darrer, però, no impedeix que el gas es pugi portar a fase líquida (només cal veure el diagrama i pensar en un camí corb que passa per sobre del punt P). El que succeeix és que per sobre de la temperatura crítica no poden coexistir les fases vapor i líquid. La transició de gas cap a líquid és contínua, sempre manifestant una sola fase que presenta cada vegada una densitat més gran. La zona de coexistència de les dues fases vapor-líquid es pot manifestar si considerem una isoterma associada a una temperatura inferior a la crítica.

- El punt P de la gràfica rep el nom de **punt crític** del gas. Aquest punt crític ve definit per les **constants crítiques** que són:

- La temperatura crítica T_c .
- El volum molar crític, V_{mc} i
- La pressió crítica, P_c .

El diagrama d'Andrews es pot considerar dividit en quatre regions: la de gas real, vapor, vapor en equilibri amb el líquid i el líquid. Aquesta divisió és arbitrària: físicament, només hi ha discontinuïtats entre la zona de dos fases (líquid+vapor) i l'altre (la zona d'una sola fase), la qual, a vegades es considera gas i, a vegades, líquid. És interessant veure, doncs, que no hi ha una zona que delimiti el que entenem com a gas i el que entenem com a líquid! Per sobre de la temperatura crítica, tant podem dir, per exemple, que treballem amb un líquid com amb gas molt condensat o comprimit. Tampoc existeix discontinuïtat en passar d'un vapor a un gas o viceversa. L'equació d'estat aproximada que s'empri per descriure el sistema ha de contemplar aquestes característiques.

El volum molar crític és el màxim volum molar que pot tenir la fase líquida, entenent que aquest líquid prové de la liquació d'un vapor per compressió isoterma. Per altra banda, quan el sistema es troba a la seva pressió crítica, els volums molars del gas i del líquid es fan iguals.

La isoterma de temperatura crítica s'anomenada **isoterma crítica** i ens marca la regió de coexistència líquid-vapor. La isoterma crítica és tangent (atès que es tracta d'un cas límit) a aquesta zona. En el punt de tangència presenta un pendent horitzontal: és un cas límit de les rectes horitzontals que identifiquen a cada isoterma la coexistència de les dues fases. En aquest punt crític P es defineixen la temperatura, la pressió i el volum molar crítics.

Al voltant del punt crític, el **factor de compressibilitat isotèrmica** tendeix a infinit:

$$\kappa = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty \quad (\text{fenomen interessant!})$$

Això és així perquè, en aquell punt, en el diagrama d'Andrews s'hi observa que és l'únic cas on hi ha una derivada nul·la:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Experimentalment cal tenir present alguns fenòmens. Per exemple, si es disposa d'un sistema dins la zona d'equilibri líquid-vapor i el volum per mol del qual és inferior al crític (el contenidor està molt ple i hi ha molt de líquid) cal anar amb compte en escalfar el sistema. Això és així perquè un lleuger augment de temperatura produirà més condensació i la pressió del sistema augmenta. Hi ha una situació frontera on, a més alta pressió que la inicial, tot el sistema és líquid, el volum molar del qual es llegeix a la **corba de condensació** perquè ens hi trobem a sobre. Si la temperatura es fa augmentar més, el sistema passa a la fase líquida on la pressió augmenta enormement mantenint aquell volum molar fix. El recipient explota. Aquest efecte és degut a l'escassa compressibilitat dels líquids.

7.1.1. La regla de la palanca en el diagrama d'Andrews

Per tal d'uniformitzar les representacions del diagrama d'Andrews per un gas, és convenient representar en l'eix d'abscisses una nova variable intensiva: el volum molar. Si es fa aquesta representació, en el diagrama es poden llegir volums molars de les fases vapor i líquid.

A la zona de dues fases el sistema deixa de ser homogeni, augmenten els graus de llibertat i és per això que ja no es pot calcular el volum molar només sabent la pressió i la temperatura. Per exemple, en el segment B-D, els volums molars de la fase vapor i líquida vénen donats pels volums molars dels seus extrems. Si representem com a x la fracció en massa del vapor (és el que s'anomena *qualitat del vapor*), el volum del sistema de dues fases vindrà donat per l'expressió

$$\bar{V} = x\bar{V}_g + (1-x)\bar{V}_l.$$

O sia,

$$x = \frac{\bar{V} - \bar{V}_l}{\bar{V}_g - \bar{V}_l}$$

i, així, el punt x representatiu de la composició del sistema divideix al segment sobre el que ens movem limitat per fases pures en dos subsegments inversament proporcionals a les masses de cada fase. Aquesta regla segueix la mateixa pauta de comportament d'una palanca (extrems B i D i punt d'ancoratge C).

7.2. El factor del compressibilitat

Quan es fan experiments de mesura precisos amb gasos es comprova que l'equació dels gasos ideals $PV=nRT$ és només aplicable als gasos reals en condicions de pressió molt baixa i de temperatura elevada.

El comportament d'un gas real s'aproxima al de l'ideal quan la pressió $P \rightarrow 0$ i quan la temperatura $T \rightarrow \infty$.

La magnitud de les desviacions respecte a la idealitat es pot expressar mitjançant el **factor de compressibilitat** del gas, z , que és una magnitud intensiva d'estat igual al quocient entre el volum molar del gas real, V_m , i el volum molar que tindria aquest gas si es comportés idealment i es trobés en les mateixes condicions de pressió i temperatura, $V_{m(ideal)}$:

$$z = \frac{V_m}{V_{m(ideal)}} = \frac{V_m}{\frac{RT}{P}} = \frac{PV_m}{RT}$$

Òbviament, per a un gas ideal el factor de compressibilitat és la unitat a qualsevol pressió i temperatura:

Gas ideal:
 $z = 1$ per a qualssevol P i T .

Les desviacions de z del valor 1 indiquen imperfeccions del gas en el sentit que no es comporta com un gas ideal, que hi ha forces d'atracció i repulsió exercides entre les partícules constituents.

Per a un gas real, el factor de compressibilitat és una funció de la pressió, de la temperatura i del tipus de gas. Aquesta funció presenta algunes característiques especials:

Gas real:
 $z = z(P, T, \text{gas})$
 Quan $P \rightarrow 0$, $z \rightarrow 1$
 A altes pressions, $z > 1$.

A altes pressions, el volum ocupat pel gas és més gran del que ocuparia un gas ideal. Llavors $V_m > V_{m(ideal)}$ i el seu quocient és $z > 1$. En aquestes condicions, és més difícil

de comprimir el gas que un d'ideal que es trobés en les mateixes condicions termodinàmiques. Això succeeix perquè, en aquestes situacions, les forces repulsives que hi ha entre les molècules del gas predominen sobre les atractives.

A pressions intermitjies o baixes el valor de z moltes vegades és menor que la unitat. Això indica que, en aquestes condicions, les forces dominants en el gas són les atractives i s'afavoreix la compressió respecte el comportament d'un gas ideal. Això és el que li succeeix, per exemple, a l'aigua en fase gas.

El fet que hi hagi forces intermoleculars atractives que existeixen entre les molècules que formen el gas permet que els gasos reals es puguin liquar a baixes temperatures per *compressió isotèrmica* (veure, en el diagrama d'Andrews, el camí *A-B-C-D-E*).

7.3. Les magnituds reduïdes i la llei dels estats corresponents

El quocient entre algunes magnituds i el seu valor en condicions crítiques s'anomena **magnitud reduïda**. Així es defineixen la pressió reduïda, P_r , el volum molar reduït, $V_{m,r}$, i la temperatura reduïda, T_r :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Les magnituds reduïdes son adimensionals.

Així, quan una substància es troba a una temperatura $T_r > 1$ (la seva temperatura és superior a la crítica, $T > T_c$) manifestarà una sola fase, que s'anomena gas o líquid.

Una vegada definides les magnituds reduïdes, podem enunciar la

Llei dels estats corresponents:

Tots els gasos reals ocupen el mateix volum molar reduït en condicions iguals de pressió i temperatures reduïdes.

(Llei aproximada)

L'enunciat de la llei dels estats corresponents ve a ser l'equivalent de la hipòtesi d'Avogadro dels gasos ideals. El primer en provar això va ser van der Waals.

La llei dels estats corresponents és aproximada, no exacta. Generalment la llei es deixa de complir per gasos amb molècules no gaire esfèriques o amb moment dipolar. Així, quan dos gasos diferents presenten dues magnituds reduïdes iguals, la tercera també coincideix (almenys de forma aproximada) i es diu que els dos gasos es troben en **estats corresponents**.

Es dona el cas que la llei dels estats corresponents es pot complir força bé, tot i que els gasos que es comparin no compleixin tan bé les equacions d'estat aproximades (per exemple, la de van der Waals).

Una característica important és que tots els gasos reals, en condicions iguals de pressió i temperatura reduïdes (és a dir, quan es troben en el mateix estat corresponent), tenen pràcticament el mateix factor de compressibilitat z . Aquest fet

permet quantificar la llei dels estats corresponents. Atès que el factor de compressibilitat crític és pràcticament constant,

$$z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \approx \text{cte},$$

s'obté que

$$z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \frac{P_r V_r}{T_r} = z_c \frac{P_r V_r}{T_r}.$$

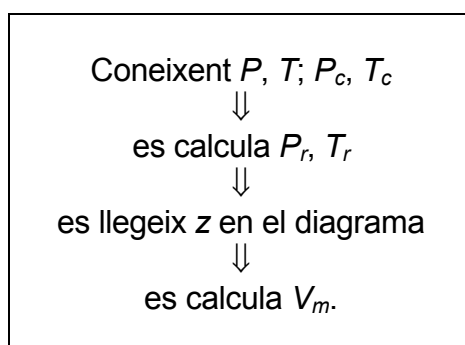
Prenent un valor de z_c mitjà, es pot construir l'anomenat **diagrama de compressibilitat generalitzada** (veure la figura). Aquest diagrama és la representació de la funció

$$z = z(P_r, T_r)$$

i en ell es representen les **isotermes reduïdes**, o sia, aquelles corbes on la temperatura reduïda, T_r , és constant. Les corbes de compressibilitat generalitzada varen ser introduïdes el 1931 per Cope, Lewis i Weber¹ a partir del concepte del principi dels estats corresponents.

S'han construït corbes de compressibilitat generalitzades que són aplicables a qualsevol gas. L'aplicació industrial i en enginyeria és evident.

Els diagrames de compressibilitat generalitzada s'obtenen a partir de les mitjanes de valors experimentals. Permeten, per exemple, calcular una bona aproximació al volum molar, V_m , de qualsevol gas. Això es fa a partir dels valors de la pressió i la temperatura crítiques amb els que llavors es calculen els corresponents valors reduïts. A continuació, una lectura en el diagrama de compressibilitat generalitzada ens indica quin és el valor de z i amb aquesta dada podem estimar el volum molar. L'esquema de càlcul és següent



La principal avantatge del compliment de la llei dels estats corresponents és que ens facilita l'estudi dels gasos. És a dir, en fem prou en tenir una sola gràfica on es representen les isotermes reduïdes dels factors de compressibilitat enfront de la

¹ Ind. Eng. Chem. **23**, 857, 1931

pressió reduïda. Això permet reduir enormement el volum de dades bibliogràfiques a controlar. No cal tabular sempre les gràfiques pròpies de cada gas (tot i que, evidentment, això també es fa). Finalment, només cal disposar d'una llista de paràmetres crítics de cada gas.

Atès que els paràmetres crítics són propis de cada gas pur, el tractament de mescles gasoses no és immediat en el context que s'ha descrit aquí.

Llei dels estats corresponents. Exemple de treball amb diagrames de compressibilitat generalitzats.

La taula que segueix llista els paràmetres crítics de l'aigua i del nitrogen:

Gas	T_c / K	P_c / atm	$V_{m,c} / \text{l mol}^{-1}$
H ₂ O	647.1	217.6	0.0560
N ₂	126.1	33.46	0.0895

Considerem primer el cas de l'aigua. Després farem comparacions amb el nitrogen. Per exemple, podem imaginar un procés industrial on la temperatura de l'aigua és de 775K i la seva pressió de 435 atm. Ens podem preguntar quin és el volum molar del gas (podem parlar estrictament de gas perquè ens trobem per sobre de la temperatura crítica). El procediment de càlcul és el següent:

Atès que $T=775\text{K}$ i $P=435 \text{ atm}$,
les constants reduïdes són $T_r = T/T_c = 1.2$ i $P_r = P/P_c = 2$.

Del diagrama d'estats corresponents (veure la figura),
per la isoterma $T_r=1.2$, es llegeix el punt $(P_r, z)=(2.0, 0.6)$

$$\text{Així calculem } 0.6 = z = \frac{PV_m}{RT} \text{ d'on } V_m = \frac{zRT}{P} = 0.088 \text{ l mol}^{-1}.$$

També podem obtenir el volum molar reduït:

$$0.6 = z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_r P_c V_{m,r} V_{m,c}}{R T_r T_c} = \underbrace{\left(\frac{P_c V_{m,c}}{R T_c} \right)}_{0.23} \frac{P_r V_{m,r}}{T_r},$$

on hem emprat les dades de la taula.

$$\text{Així, } V_{m,r}=1.57 \text{ i, és clar que també, } V_m = V_{m,r} V_{m,c} = 0.088 \text{ l mol}^{-1}$$

El resultat difereix molt del que s'hauria obtingut emprant una equació com és la dels gasos ideals.
En aquest cas s'obté $V_{m(\text{ideal})}=0.146 \text{ l mol}^{-1}$. L'error és d'un 65%.

En resum, hem partit de les dades experimentals, T i P , les hem convertit a les variables adimensionals reduïdes, aquestes permeten trobar el coeficient de compressibilitat i el volum molar. També podem calcular el volum molar reduït.

Els paràmetres crítics permeten "traduir" les dades reals experimentals a reduïdes o viceversa. En el problema fem dues d'aquestes traduccions: primer transformem les dades experimentals a les reduïdes. Llavors, en el context de les variables reduïdes adimensionals (diagrama de factors de compressibilitats generalitzats) i aplicant la llei dels estats corresponents, es fa la lectura o càlcul de noves variables també reduïdes (en el nostre cas el volum molar reduït). Finalment fem una segona traducció on, a partir del volum molar reduït, es calcula el volum molar experimental.

Això es fa així per què és només en el context de les variables reduïdes que tots els gasos es comporten seguint les mateixes pautes. Aquesta és la idea subjacent de la llei dels estats corresponents.

A continuació es fa un càlcul amb el gas nitrogen.

Pel nitrogen considerem els paràmetres experimentals $T=151.3\text{K}$ i $P=67 \text{ atm}$.
Les constants reduïdes són $T_r = T/T_c = 1.2$ i $P_r = P/P_c = 2$.

Si bé els paràmetres experimentals (T , P i V_m) són totalment diferents en relació als de l'aigua, veiem com, en aquest exemple, els dos gasos presenten els mateixos valors de variables reduïdes. És en

aquest cas quan es diu que els gasos es troben en **estats corresponents**. Això vol dir que el punt gràfic que cal llegir en el diagrama d'estats corresponents és el mateix

Així, per aquest cas, també $z=0.6$ i $V_m = \frac{zRT}{P} = 0.111 \text{ l mol}^{-1}$.

$$\text{Alhora } 0.6 = z = \underbrace{\left(\frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \right)}_{0.29} \frac{P_r V_{m,r}}{T_r} \text{ d'on } V_{m,r}=1.24.$$

Emprant l'equació d'estat del gas ideal s'hauria obtingut $V_{m(\text{ideal})}=0.185 \text{ l mol}^{-1}$, amb un error del +67%

Hem comparat dos estats corresponents de dos gasos diferents. Per definició d'estat corresponent, els paràmetres reduïts T_r , P_r i $V_{m,r}$ són els mateixos. Tot i això, atès que els paràmetres crítics són propis de cada gas, les variables experimentals T , P i V_m són diferents. En realitat, es diu que dues substàncies es troben en estats corresponents quan coincideixen les seves pressió i temperatura reduïdes. El fet que el volum reduït coincideixi o no és un indicador de la llei dels estats corresponents es compleix prou bé en aquella zona.

A partir de l'exemple numèric, es pot comprovar que la llei dels estats corresponents no és del tot exacta: és aproximada en el sentit que si dues variables reduïdes (en el nostre problema T_r i P_r) són iguals, la tercera pot diferir lleugerament. Això succeeix així en tractar amb les dades experimentals crítics. En canvi, si es treballa amb models teòrics basats en dos paràmetres (per exemple l'equació de van der Waals), es demostra que el quocient de paràmetres crítics o factor de compressibilitat crític,

$$z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c},$$

el qual, en realitat és diferent per a cada gas, és constant (igual a $3/8=0.375$ pel cas de l'equació de van der Waals). En aquest cas, totes les ternes de paràmetres reduïts coincideixen per gasos diferents. En realitat, els valors experimentals del paràmetre z_c oscil·la entre 0.12 i 0.47.

7.4. Equacions d'estat dels gasos reals

Hi ha moltes equacions d'estat empíriques i teòriques que aproximen, amb més o menys precisió, el comportament d'un gas ideals. En general, s'aconsegueixen millors descripcions a mesura que intervenen més paràmetres a les equacions. Comentarem breument el concepte d'equació del virial, ens estendrem més llargament en desenvolupar l'equació de van der Waals i, finalment, donarem un llistat de diverses equacions d'estat.

7.4.1. Equació del virial

Per tal d'explicar el comportament dels gasos reals s'han establert diferents equacions d'estat. Les que descriuen millor el comportament dels gasos reals són les anomenades **equacions del virial**², que adopten la forma matemàtica d'una sèrie de Taylor al voltant del punt de comportament ideal, és a dir, del punt $P_0=0$:

$$z = z(T, P) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + \dots$$

on el coeficients $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, etc. són funcions de la temperatura T i s'anomenen **coeficients del virial**. $B(T)$ és el *segon coeficient del virial*, $C(T)$ és el *tercer coeficient del virial*, i així successivament. Cada coeficient depèn també del gas en qüestió. Només així es poden ajustar les corbes z enfront de P fins a precisió arbitrària i per a cada gas. El primer coeficient del virial val 1 perquè tots els gasos reals prenen aquest valor per a z quan la pressió es fa zero:

$$\lim_{P \rightarrow 0} z(P) = \lim_{P \rightarrow 0} z(P) = \lim_{\frac{1}{V_m} \rightarrow 0} z\left(\frac{1}{V_m}\right) = z_{ideal} = 1$$

A baixes pressions es pot tallar l'expansió en el coeficient de segon ordre i s'obté

$$z \approx 1 + B(T)P.$$

També es pot escriure l'equació del virial com

$$z = z(T, P) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B_2(T)\frac{1}{V_m} + B_3(T)\frac{1}{V_m^2} + \dots$$

o, de forma general,

$$z = z(T, P) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \sum_{i=2} B_i(T) \frac{1}{V_m^{i-1}} : \text{Equació d'estat del virial.}$$

² El nom prové de la paraula del llatí que vol dir força.

En augmentar la pressió, si es requereix mantenir la precisió de la fórmula, cal considerar més termes a l'expressió del virial. Tot i això, hi ha un moment on deixa de ser aplicable la sèrie.

L'equació del virial ja permet veure com tot i que l'equació d'estat d'un gas real a baixa pressió pot coincidir amb la del gas ideal, això no implica que totes les altres propietats siguin les mateixes. Per exemple, en condicions límit, si bé poden coincidir els valors numèrics que prenen les variables d'estat, no tenen perquè ser iguals les derivades de la funció. Considerem, per exemple, el terme dz/dP quan la pressió tendeix a zero: per un gas ideal aquesta derivada sempre és nul·la (atès que el valor de z és constant i igual a la unitat) però per un gas que compleixi l'equació del virial s'obté que

$$\frac{dz}{dP} = B(T) \quad , \quad \text{per un gas real i quan } P \rightarrow 0 .$$

Amb un raonament semblant també es troba que

$$\frac{dz}{d\left(\frac{1}{V_m}\right)} = B(T) \quad , \quad \text{per un gas real i quan } P \rightarrow 0 \text{ o } V_m \rightarrow \infty .$$

El segon terme del virial no és sempre zero. I això passa tot i que per pressions tendint a zero el factor de compressió tendeix a 1, al mateix valor corresponent al del gas ideal.

Moltes propietats termodinàmiques depenen de les derivades de diferents magnituds i ara veiem que el comportament del gas ideal pot ser diferent del gas real, tot i que la pressió es faci molt petita.

Hem indicat que el segon coeficient del virial depen de la temperatura. Precisament es defineix la **temperatura de Boyle**, T_B , com aquella en la que aquest segon coeficient es fa zero. En aquest cas, les derivades de les que parlem prenen el mateix valor que el corresponent al del gas ideal (no té perquè passar el mateix amb la segona i successives derivades!). És per això que es compleix la relació aproximada $PV_m = RT$ per diferents rangs de pressió en funció de la temperatura a la que ens trobem: a les rodalies de la temperatura de Boyle, a l'equació del virial, el segon i successius termes de l'expansió del virial es fan petits.

Gas	a 273 K	a 600 K	T_B / K
He			22.64
Ar	-21.7	11.9	411.5
Xe	-153.7	-19.6	
N ₂	-10.5	21.7	327.2
CO ₂	-149.7	-12.4	714.8
Aire			346.8

Segon coeficient del virial ($B/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) i temperatures de Boyle per diferents gasos

A través de l'equació de van der Waals, es pot relacionar la temperatura de Boyle amb la crítica:

Si escrivim l'equació de van der Waals com

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m} \right),$$

en els casos en que es pugui considerar que $b/V_m < 1$, podem aplicar la relació matemàtica $(1-x)^{-1} = 1+x+x^2+\dots$. En aquest cas escrivim

$$P = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + \dots \right\}$$

i identificant el segon terme del virial com:

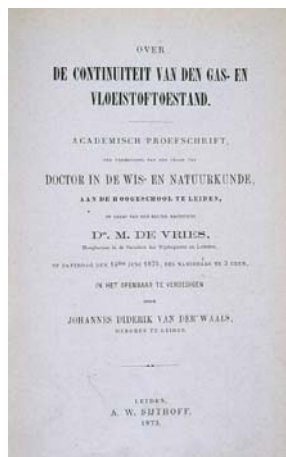
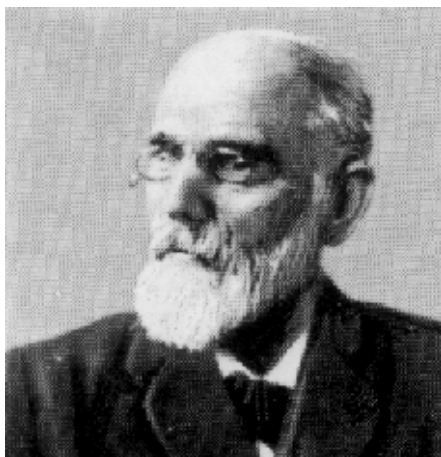
$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

i igualant-lo a zero tenim finalment:

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

7.4.2. L'equació de van der Waals

Les equacions virials dels gasos reals, tot i poder arribar a ser molt precises, tenen l'inconvenient d'ésser equacions empíriques de difícil interpretació teòrica. Hi ha altres equacions d'estat que només descriuen els gasos reals sota certes condicions, però que tenen un fonament teòric. Una d'aquestes equacions és l'**equació de van der Waals**³, que descriu prou bé el comportament d'un gas real al voltant del seu punt crític.



Johannes Diderik van der Waals (1837, Leiden, Holanda – 1923, Amsterdam)
Tesi doctoral: *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoftoest.*
Universitat de Leiden, 1873.

7.4.2.1. La forma de l'equació de van der Waals

L'equació de van der Waals sorgeix de modificar dues hipòtesis de la teoria cinètica dels gasos i que ens permetien arribar a l'equació dels gasos ideals. Ara, les noves hipòtesis són:

- Les molècules dels gasos reals no són puntuals, sinó que tenen un volum propi.
- Existeixen forces intermoleculars d'atracció i de repulsió entre les molècules del gas.

Podem analitzar els dos aspectes:

a) Les molècules del gas tenen volum propi

Aixó vol dir que les molècules, en els seus desplaçaments, no poden disposar de tot el volum del gas. Hi haurà un volum exclòs o prohibit.

³ Johannes D. van der Waals va donar la seva equació el 1873, a la seva tesi doctoral: *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoftoest* (Sobre la continuïtat de l'estat líquid i gasós). Universitat de Leiden.

El volum exclòs per al moviment d'1 mol de molècules de gas real s'anomena **covolum** del gas i es designa amb la lletra b .

Si considerem les molècules com esferes de radi r , el seu volum és

$$V_{molec} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Quan dues molècules xoquen, la distància mínima entre els seus dos centres és $2r$. Això és equivalent a suposar que la col·lisió té lloc entre molècules puntuals que no es poden apropar més d'una distància $2r$. El volum de la molècula de radi r és el volum exclòs per un parell de partícules de gas puntual en una col·lisió i el covolum és

$$b = N_A V_{molec}$$

Aquesta formulació, però, no és estricta. Per exemple, podríem també pensar en termes del factor d'ocupació òptim dels empaquetaments compactes d'esferes. És a dir, no solament queda inaccessible el volum molecular sinó també els espais intersticials que queden entre les suposades esferes que es posen en contacte. El percentatge de volum ocupat és d'un 74% i això implicaria l'ocupació d'un volum igual a $1/0.74=1.351$ vegades el de les molècules (si és que a aquestes se'ls pot assignar realment un volum!) i llavors $b=1.351 N_A V_{molec}$.

Si es considera que el volum que disposa el gas és el volum del recipient menys el covolum molecular, en resulta

$$V_{m(ideal)} = V_m - b \quad \Rightarrow \quad V_m = V_{m(ideal)} + b$$

i substituint a l'equació dels gasos ideals en resulta

$$P_{ideal} (V_m - b) = RT$$

d'on

$$\frac{P_{ideal} V_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} P_{ideal} = 1 + \frac{b}{\frac{RT}{P_{ideal}}} = 1 + \frac{b}{V_{m(ideal)}}$$

i així podem escriure

$$z = \frac{V_m}{V_{m(ideal)}} = \frac{V_{m(ideal)} + b}{V_{m(ideal)}} = 1 + \frac{b}{V_{m(ideal)}} = 1 + \left(\frac{b}{RT} \right) P_{ideal}.$$

Això ens permet obtenir una expressió aproximada del *segon coeficient del virial*:

$$B(T) \approx \frac{b}{RT}$$

i així també veiem com hi ha una relació lineal de z respecte a la pressió amb un pendent positiu igual al segon coeficient del virial. Atès que $b > 0$ (és un volum) es força que z sigui més gran que la unitat.

Aquesta expressió explica el comportament a *baixes pressions* (encara no hem considerat l'efecte de les forces intermoleculars) dels gasos reals amb punts d'ebullició petits (H_2 , He , ...), però no explica el comportament d'altres gasos com el O_2 i el CO_2 que presenten variacions de z enfront de P amb pendent negatiu. Això vol dir que, realment, el covolum b també està relacionat amb les forces intermoleculars de repulsió.

b) Existència de forces intermoleculars d'atracció

La pressió exercida pel gas real, P , és més petita que la pressió ideal, P_{ideal} , la que hi hauria si no existissin interaccions:

$$P = P_{ideal} - \Delta P$$

La pressió mesurada experimentalment és la deguda al xoc de les molècules amb les parets del recipient. La pressió real és inferior a la d'un gas ideal degut al fet que les molècules que van a xocar ho fan amb menys energia perquè estan atretes per la resta.

Aquest dèficit de pressió s'expressa com

$$\Delta P = a c_1 c_2$$

on

a és una constant característica de les forces intermoleculars del gas.

c_1 és la concentració de molècules en l'element de volum a prop de la paret (atretes)

c_2 és la concentració de molècules en l'element de volum veí a la paret (exerceixen l'atracció)

Si la concentració és uniforme tenim

$$c_1 = c_2 = c = \frac{n}{V} = \frac{1}{V_m}$$

llavors

$$\Delta P = \frac{a}{V_m^2}.$$

A aquest terme se l'anomena **pressió interna** del gas. Demostrarem més endavant en aquest mateix tema que, per un gas que compleix l'equació de van der Waals, aquest

terme s'obté de l'expressió general de la pressió interna termodinàmica: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.

L'expressió per un mol de gas és

Equació de van der Waals (1873):

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

on V_m és el seu volum molar. Així, per n mols de gas, escrivim

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

on a i b són paràmetres que depenen de cada gas, tal i com s'observa a la taula següent:

Gas	$P_c / 10^5 \text{ Pa}$	$V_{m,c} / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	T_c / K	$a / \text{N m}^4 \text{ mol}^{-2}$	$b / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	2.27	72.7, 57	6.6, 5.19	0.0346	23.4, 23.8
Ne	27.6	41.7	44.4	0.0208	16.72
Ar	48.98	75	150.87	0.1355	
H ₂	12.93	84.7, 65	43.3, 32.97	0.025	26.51
O ₂	50.43	73, 74.9	154.59	0.1382	31.86
N ₂	33.9	89.5	126.21	0.141, 0.1370	39.1, 38.7
CO	34.99	93	132.91	0.1472	39.48
CH ₄	46.04	99	190.53		
HCl	83.1	81.0	324.6	0.365	40.6
H ₂ O	220.5	56.0	647.14	0.547, 0.5537	30.49
CO ₂	73.75	94.0	304.19	0.3658	42.86

Realment, però, els coeficients a i b són funcions que depenen de la temperatura:

$$a=a(T) \quad \text{i} \quad b=b(T),$$

tot i que es consideren constants perquè només varien lleugerament.

A continuació s'exposa una manera ràpida i heurística de deduir l'equació de van der Waals:

Se sap que el volum molar experimental, $V_{m,exp}$, és més gran que l'ideal, $V_{m,ideal}$:

$$V_{m,exp} > V_{m,ideal}$$

Per corregir aquest efecte cal afegir el **covolum**:

$$V_{m,exp} = \frac{RT}{P} + b.$$

Alhora, la pressió resultant és major que l'experimental:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} > P_{exp}.$$

Per corregir això cal afegir l'efecte de la **pressió interna**, que recordem que val $\frac{a}{V_m^2}$, i que és fruit de l'efecte de les forces atractives:

$$P_{exp} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{amb } a > 0.$$

Així obtenim l'equació de van der Waals:

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

7.4.2.2. Equació reduïda de van der Waals

En aquest apartat respondrem a les dues preguntes següents:

- Com es determinen els paràmetres a i b ?
- Es pot trobar una equació de van der Waals que no depengui de la naturalesa de cada gas?

Un gas ideal no presenta el fenomen de la condensació. Un gas real, per sota la temperatura o la pressió crítiques, sí. A la zona corresponent d'equilibri líquid-vapor (veure el diagrama d'Andrews), els extrems de les rectes horitzontals (la pressió no varia en canviar el volum) ens indiquen quins són els volums molars de les fases líquida i gasosa (punts B i D del diagrama d'Andrews). Per sobre de la isoterma crítica o de la pressió crítica (per sobre d'aquests paràmetres no coexistiran mai les fases líquid i vapor), es reproduïxen les isoterms del gas ideal. Això ja es pot apreciar a l'equació de van der Waals: quan el volum molar és molt gran, el covolum b és menyspreable enfront d'ell i, a la vegada, el terme de pressió interna es fa menyspreable enfront de la pressió. Llavors

$$V_m - b \approx V_m \quad \text{i} \quad P + \frac{a}{V_m^2} \approx P$$

i l'equació de van der Waals es redueix a la d'estat del gas ideal:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) \approx PV_m = RT$$

La zona de condensació es pot descriure a través de la relació de van der Waals. En desenvolupar l'equació es troba un polinomi de tercer grau:

$$PV_m^3 - (bP + RT)V_m^2 + a(V_m - b) = 0.$$

Una vegada s'especifica el gas (és a dir, quan s'indiquen valors concrets de a i b) i la pressió i la temperatura, aquesta equació pot presentar una o tres arrels reals:

- Quan la solució és una sola arrel real, es troba el valor numèric del volum molar del gas. Això succeirà sempre quan la temperatura T sigui més gran que la crítica.
- Pel cas on la temperatura és igual a la crítica, $T = T_c$, les tres arrels col·lapsen en el punt crític. Aquest aspecte l'estudiarem més endavant.
- Per valors de temperatura inferior a la crítica, es troben 3 solucions diferents de l'equació. Només els dos valors més extrems tenen sentit físic: es tracta dels volums molars *aproximat*s de les fases líquida i vapor de les que parlàvem més amunt (extrems dels segments de la gràfica). En aquesta zona, l'equació de van der Waals presenta els anomenats "cicles" o "bucles" de van der Waals. Aquests bucles no tenen sentit físic, atès que ens trobem

a la zona de coexistència de dues fases i l'equació ens estaria indicant que, algunes vegades, en una isoterma, en disminuir el volum molar també disminueix la pressió, la qual cosa no és possible. Si es fa la *construcció de Maxwell*, és a dir, s'uneixen amb una línia horitzontal de les dues arrels extremes (i així es reproduïx de forma aproximada la zona bifàsica) les àrees que hi ha per sobre i per sota la recta són iguals.

La isoterma crítica de van der Waals ($T=T_c$) de qualsevol gas real presenta un *punt d'inflexió* amb *tangent paral·lela* a l'eix d'abscisses en el punt crític. Això vol dir que es pot imposar que tant la primera com la segona derivades de la pressió respecte el volum en el punt crític han d'ésser nul·les. Forçar el compliment d'aquestes dues condicions permetrà definir els paràmetres a i b .

L'equació de van der Waals a la temperatura crítica és:

$$P = \frac{RT_c}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

si forcem les condicions esmentades més amunt per tal que la corba s'ajusti, en el punt crític, a l'experimental s'obté el sistema d'equacions següent:

$$\begin{cases} 0 = \left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} \\ 0 = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} \end{cases}$$

De la primera equació d'aquest sistema en resulta

$$T_c = \frac{2a}{RV_{m,c}^3} (V_{m,c} - b)^2$$

i, substituint a la segona,

$$\frac{2R \left[\frac{2a}{RV_{m,c}^3} (V_{m,c} - b)^2 \right]}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0$$

o sia,

$$\frac{2a}{V_{m,c}^3} \left[\frac{2}{V_{m,c} - b} - \frac{3}{V_{m,c}} \right] = 0 \quad \text{que implica} \quad \frac{2}{V_{m,c} - b} - \frac{3}{V_{m,c}} = 0$$

d'on

$$\boxed{V_{m,c} = 3b}$$

Substituint de nou a l'expressió de la temperatura crítica es té

$$T_c = \frac{2a}{27Rb^3} (3b - b)^2$$

i

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

En el punt crític també es compleix

$$\left(P_c + \frac{a}{V_{m,c}^2}\right)(V_{m,c} - b) = RT_c, \quad \text{o sia,} \quad P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2}.$$

Per tant, també se satisfà la relació

$$P_c = \frac{R \frac{8a}{27bR}}{2b} - \frac{a}{9b^2}$$

i

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

Arribem a la conclusió que, en imposar les condicions especificades més amunt, determinant experimentalment els valors numèrics de P_c , $V_{m,c}$ i T_c , es poden trobar les constants de van der Waals a i b . Fent servir només les equacions de la pressió i la temperatura crítiques s'obté

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{\frac{8a}{27bR}}{\frac{a}{27b^2}} = \frac{8b}{R}$$

i

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Per altra part, podem escriure

$$\frac{T_c^2}{P_c} = \frac{\left(\frac{8a}{27bR}\right)^2}{\frac{a}{27b^2}} = \frac{64a}{27R^2}$$

i

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

El factor de compressibilitat d'un gas en el punt crític, z_c , ve donat per

$$z_c = \frac{\frac{a}{27R^2} 3b}{R \frac{8a}{27bR}},$$

és a dir,

$$z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375.$$

El valor de z_c , sol dependre de l'equació d'estat emprada. Pel cas de la de van der Waals hem demostrat que z_c sempre pren un valor constant.

Aquest és el resultat que prediu l'equació de van der Waals. Experimentalment es troba que la majoria dels gasos tenen un valor de z_c comprès entre 0.12 i 0.47 i molts d'ells es troben entre 0.25 i 0.30. Això mostra com l'equació de van der Waals, malgrat ser una millora respecte l'equació d'estat dels gasos ideals, només descriu de manera aproximada el comportament dels gasos reals.

A partir de les magnituds reduïdes obtenim

$$\left. \begin{aligned} P &= P_c P_r = \frac{a}{27b^2} P_r \\ V_m &= V_{m,c} V_{m,r} = 3b V_{m,r} \\ T &= T_c T_r = \frac{8a}{27bR} T_r \end{aligned} \right\}$$

que substituïdes a l'equació de van der Waals donen

$$\underbrace{\left(\frac{a}{27b^2} P_r + \frac{a}{9b^2 V_{m,r}^2} \right)}_{\frac{a}{27b^2} \left(P_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right)} \underbrace{(3b V_{m,r} - b)}_{3b \left(V_{m,r} - \frac{1}{3} \right)} = R \frac{8a}{27bR} T_r$$

que és

$$\frac{3a}{27b} \left(P_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right) \left(V_{m,r} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8a}{27b} T_r$$

i permet arribar a l'

Equació reduïda de van der Waals:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_{m,r}^2}\right)\left(V_{m,r} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

Aquesta és una equació general de van der Waals aproximada *per a qualsevol gas*. Aparentment, no hi apareix cap constant a l'equació que depengui de les característiques del gas (de fet, la dependència està introduïda en la definició dels paràmetres reduïts a partir dels crítics, que són propis de cada gas). Aquest tipus de resultat també es reproduïx amb altres models d'equacions d'estat. Només cal que el model incorpori dos paràmetres propis del gas (com els coeficients a i b en el model de van der Waals). De fet, aquesta és una de les manifestacions algèbriques aproximades que representen la llei dels estats corresponents.

L'equació de van der Waals és una de les moltes funcions d'estat que hi ha i que depenen de dos paràmetres del gas. Ara hem vist un cas particular que corrobora un altra enunciat alternatiu de la llei dels estats corresponents:

Llei dels estats corresponents:

*Tots els gasos reals que puguin ser descrits per una mateixa funció d'estat que depèn de dos paràmetres independents, admeten una descripció en termes d'una **equació d'estat reduïda**, que no depèn de la naturalesa del gas.*

7.4.2.3. Termodinàmica del gas de van der Waals

Per un gas ideal, les magnituds o propietats α , κ , C_P , C_V , i μ_{JT} no depenen de la naturalesa del gas. Al llarg dels diferents temes hem anat veient conceptes com els que es mostren a la taula que segueix:

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$	Coefficient d'expansió tèrmica, $\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{P}{T} = \frac{R}{V}$
$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$	Coefficient de compressibilitat isotèrmica
Relació de Mayer (gas ideal): $C_P - C_V = \frac{TV_m \alpha^2}{\kappa} = R$	Capacitats calorífiques $\left\{ \begin{array}{l} U \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \frac{3}{2}R & \text{monoat.} \\ \frac{5}{2}R & \text{diat.} \end{array} \right. \\ H \rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \frac{5}{2}R & \text{monoat.} \\ \frac{7}{2}R & \text{diat.} \end{array} \right. \end{array} \right.$
$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$	
$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$	Coefficient de Joule-Thomson
$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$	Primera equació de l'energia.

Alguns paràmetres termodinàmics relatius al gas ideal

Considerem les expressions en termes de volums molars ($n=1$):

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \text{i} \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

Aleshores

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

i atesa la definició de pressió interna, la qual prové de la primera equació de l'energia,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \text{ en queda}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P + T \frac{R}{V_m - b} = -P + P + \frac{a}{V_m^2}$$

i això ens dóna l'expressió de la

Pressió interna del gas de van der Waals: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} \neq 0$

Podem recordar l'experiment de Joule: aquest coeficient val zero per un gas ideal. L'equació de van der Waals és compatible amb el fet que aquest coeficient no és nul per un gas real.

En un gas de van der Waals tenim doncs que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0$. En integrar aquesta expressió resulta

$$U = \frac{-a}{V} + f(T)$$

on la constant d'integració pot dependre de la temperatura T . El terme $-a/V$ representa l'energia potencial de les forces intermoleculars d'atracció.

Si la C_V és constant, llavors escrivim

$$f(T) = C_V T + D$$

on D és una constant perquè

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

En aquestes condicions, tindrem

$$U = \frac{-a}{V} + C_V T + D \quad (\text{gas de van der Waals})$$

que podem comparar amb la relació

$$U = C_V T + D \quad (\text{gas ideal})$$

Per la seva banda, es compleix que

$$C_P - C_V = \left[\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\frac{a}{V_m^2}} + P \right] \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\alpha V_m}$$

$$C_P - C_V = \left[\frac{a}{V_m^2} + P \right] \alpha V_m = \frac{RT \alpha V_m}{V_m - b}$$

donat que sempre

$$C_P - C_V = \frac{TV_m \alpha^2}{\kappa}. \quad (\text{relació general})$$

Així, per un gas de van der Waals

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{R}{V_m - b} \quad \text{ó} \quad \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{nR}{V - nb}.$$

A partir d'aquí, en ser

$$\alpha = \frac{(C_P - C_V)}{TV_m} \frac{\kappa}{\alpha},$$

en resulta

$$\alpha = \frac{(C_P - C_V)(V_m - b)}{RTV_m} > 0. \quad (\text{van der Waals})$$

Això vol dir que la derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$, la qual cosa es pot observar gràficament en el diagrama d'Andrews (en moure'ns al llarg d'una línia horitzontal de pressió constant, en anar travessant isotermes i augmentant la temperatura ens veiem obligats a anar augmentant també el volum del sistema)⁴.

També

$$\kappa = \frac{\alpha(V_m - b)}{R}$$

i

$$\kappa = \frac{(C_P - C_V)(V_m - b)^2}{R^2TV_m} > 0. \quad (\text{van der Waals})$$

Per la seva part, això implica que la derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$, la qual cosa també es pot observar gràficament en el diagrama d'Andrews (en moure'ns al llarg d'una isoterma i anar augmentant el volum del sistema, cal anar disminuint la pressió). Igual que abans, aquesta relació qualitativa també és aplicable a un gas ideal.

⁴ Aquesta relació qualitativa també és aplicable a un gas ideal.

Pel que respecte al coeficient de Joule-Thomson, escrivim

$$\mu_{JT} = \frac{-1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (\text{relació general})$$

Per altra banda, en el procés de deducció de la segona equació de l'energia (Tema 6) es va veure que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V.$$

Atesa la quarta relació de Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, en resulta

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V.$$

i llavors

$$\mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} = V \frac{\alpha T - 1}{C_P}.$$

Recordem que a la temperatura en la que el coeficient de Joule-Thomson val zero se l'anomena **Temperatura d'inversió**. Segons aquesta expressió, la temperatura d'inversió es troba a partir de la resolució de l'equació

$$\alpha T_i - 1 = 0 \quad \text{o sia} \quad T_i = \frac{1}{\alpha} \quad (\text{general})$$

Recordem que, per un gas ideal, sempre es compleix que $\alpha = 1/T$. És a dir, sempre ens trobem a la temperatura d'inversió. Així, el seu coeficient de Joule-Thomson sempre val zero.

Per una relació anterior vista pel gas de van der Waals, s'obté que

$$\mu_{JT} = V_m \frac{\frac{(V_m - b)(C_P - C_V)}{RTV_m} T - 1}{C_P} = \frac{(V_m - b)(C_P - C_V) - RV_m}{RC_P}$$

que no dona gaire informació immediata sobre el signe del coeficient de Joule-Thomson.

Així, per un gas de van der Waals, de la primera igualtat anterior, veiem que la temperatura d'inversió és

$$T_i = \frac{RTV_m}{(V_m - b)(C_p - C_v)} \quad (\text{van der Waals})$$

Per gasos reals disposem de tres possibilitats:

- El gas es refreda en una expansió isentàlpica quan $\mu_{JT} > 0$.
- El gas no es refreda ni s'escalfa quan $\mu_{JT} = 0$.
- El gas s'escalfa quan $\mu_{JT} < 0$.

Farem un tractament de l'equació de van der Waals per veure quan el coeficient té un o altre signe.

1) Suposarem que el terme que rectifica el volum és nul. En aquest cas:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \quad , \quad PV + aV^{-1} = RT$$

En ser el procés isentàlpic, $H=H_1=H_2$. O sigui:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

i emprant l'equació de més amunt:

$$U_1 + RT_1 - aV_1^{-1} = U_2 + RT_2 - aV_2^{-1}$$

Adicionalment, per veure el *comportament qualitatiu*, considerarem que, de forma aproximada, el volum es manté constant:

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

I substituint més amunt queda

$$a(V_2^{-1} - V_1^{-1}) = (C_V + R)(T_2 - T_1)$$

Si considerem que per un gas de van der Waals, de forma aproximada es compleix que $C_p = C_v + R$, llavors

$$a(V_2^{-1} - V_1^{-1}) = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\frac{a}{C_p} = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}} = \frac{V_1 V_2 (T_2 - T_1)}{V_1 - V_2}$$

Tant la constant a com C_P són sempre positius i els volums també. Això implica que

$$\frac{T_2 - T_1}{V_1 - V_2} > 0$$

Considerem que l'estat 1 és l'inicial i el 2 el final. En una expansió com la que es du a terme en l'efecte Joule-Thomson el volum augmenta, per tant

$$V_2 > V_1 \quad \text{d'on} \quad T_1 > T_2$$

i el gas, en expansionar-se es refreda.

Hem vist, doncs, que el factor decisiu en aquest cas és el coeficient a de van der Waals que és el que està lligat amb les interaccions atractives intermoleculars. El que succeeix és que, durant l'expansió

- Disminueixen les interaccions atractives
- Augmenta l'energia potencial i, en ser un procés adiabàtic,
- Es redueix el valor de l'energia cinètica de les molècules. En conseqüència, disminueix la temperatura del gas, i
- El coeficient de Joule-Thomson és positiu

Esquemàticament:

$$\text{Interaccions atractives} \downarrow \quad E_p \uparrow \quad E_c \downarrow \quad T \downarrow \quad \mu_{JT} > 0$$

2) Ara suposarem que el terme que rectifica la pressió és nul:

$$P(V-b) = RT \quad , \quad PV = RT + Pb$$

Repetint el procediment de deducció:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

i emprant l'equació de més amunt:

$$U_1 + RT_1 + P_1 b = U_2 + RT_2 + P_2 b$$

De nou, per veure el *comportament qualitatiu*, considerarem que el volum es manté constant:

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

I substituint més amunt queda

$$b(P_1 - P_2) = (C_V + R)(T_2 - T_1)$$

i també agafem, $C_P = C_V + R$:

$$b(P_1 - P_2) = C_P(T_2 - T_1)$$

$$\frac{b}{C_P} = \frac{T_2 - T_1}{P_1 - P_2}$$

Tant la constant b com C_P són sempre positius. Això implica que

$$\frac{T_2 - T_1}{P_1 - P_2} > 0$$

En l'expansió la pressió disminueix:

$$P_1 > P_2 \quad \text{d'on} \quad T_1 < T_2.$$

I en aquest cas, en expansionar-se, el gas s'escalfa.

Acabem de veure en aquest apartat que ara el factor decisiu és el coeficient b o volum inaccessible. Aquest paràmetre tant depèn del volum de la molècula com de les forces intermoleculars de repulsió. Quan predominen les forces de repulsió, en expansionar-se el gas podem recórrer, doncs, a l'esquema

$$E_p \downarrow \quad E_c \uparrow \quad T \uparrow \quad \mu_{JT} < 0$$

Això és el que sol succeir quan la pressió del gas és alta. És lògic pensar que això sigui així: en condicions de pressió alta, el volum molar pot ser petit i el terme de covolum pren molta més rellevància.

Un altra estudi en relació de l'efecte Joule-Thomson:

L'equació del coeficient de Joule-Thomson és

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{-1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{-1}{C_P} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right].$$

Si s'igualava aquesta a zero, s'obtenen els punts d'inversió. Podem resoldre això treballant de forma aproximada amb l'equació de van der Waals:

A partir de

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

tenim

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + b + \frac{ab}{PV^2}.$$

Substituint V per RT/P , de forma aproximada obtenim

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abP}{R^2T^2} \quad \text{i} \quad \frac{R}{P} = \frac{V-b}{T} + \frac{a}{RT^2} - \frac{abP}{R^2T^3}.$$

Llavors,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{T} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2T^3} \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V-b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3},$$

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V = \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}$$

i

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \left[\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2} \right].$$

D'aquí s'obté que l'equació aproximada de la corba d'inversió és

$$T_i^2 - \frac{2a}{Rb} T_i + \frac{3aP}{R^2} = 0.$$

Generalment, aquesta paràbola no s'ajusta molt bé als resultats experimentals, encara que en reproduïx bé la tendència del comportament. Això és degut a dues raons: en primer lloc, s'han fet aproximacions per obtenir aquesta equació de segon grau i, segonament, encara que obtinguéssim una equació més complicada, hem de recordar

que considerem el cas d'un gas de van der Waals. I no hi ha cap gas real que s'ajusti perfectament al comportament d'aquest gas, que també és hipotètic.

7.4.3. Altres equacions d'estat

Hi ha moltes equacions d'estat aproximades aplicables als gasos reals, a continuació segueix una taula amb algunes de les més conegudes:

Nom de l'equació	Equació	Constants crítiques		
		P_c	V_c	T_c
Gas perfecte	$P = \frac{RT}{V_m}$			
Van der Waals	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$			
	$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
	$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$			
Berthelot	$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$			
	o bé	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{\frac{1}{2}}$
	$\left(P + \frac{a}{V_m^2 T} \right) (V_m - b) = R$			
Dieterici	$P = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$			
	$P_r = \frac{e^{2T_r} e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Beattie-Bridgman	$P = \frac{(1-\gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2}$			
	amb $\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V_m} \right)$ $\beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)$ $\gamma = \frac{c_0}{V_m T^3}$			
Clausius	$\left(P + \frac{a}{(V + c)^2 T} \right) (V - b) = RT$			
Redlich-Kwong	$\left(P + \frac{a}{V(V + b)T^{\frac{1}{2}}} \right) (V - b) = RT$			

del Virial o de
Kammerlingh Onnes

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

L'equació del virial que aquí es mostra és la que es dona en funció del volum. També hi ha expressions (Beattie i Bridgeman) que l'expressen en relació a la pressió, tal i com s'ha vist més amunt.