

# ANALES

DEL INSTITUTO DE INGENIEROS DE CHILE

Calle San Martín N.º 352 - Casilla 487 - Teléf. 88841 - Santiago - Chile

COMISIÓN DE REDACCIÓN:

Don Raúl Simon (Presidente de la Comisión),  
Don Marcos Orrego P., Don Carlos Krumm,  
Don Walter Müller y Don Luis Ruiz Fernández.

---

Año XXXI

✽

Mayo de 1931

✽

Núm. 5

---

M. Pedrero

## Una ecuación de estado en los gases \*

**P**ARA interpretar los fenómenos en los gases, han sido propuestas un gran número de ecuaciones de estado. Entre ellas las más conocidas son las de Clausius y Van der Waal.

$$1) \quad \left( p + \frac{\mu}{T(v+c)^2} \right) (v-b) = R'T \quad \text{Clausius}$$

$$2) \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = R'T \quad \text{Van der Waal}$$

Demos a estas ecuaciones otra forma, introduciendo en ellas la presión interior  $p_i$ ; si  $U$  es la energía interna se tiene

$$A p_i = \left( \frac{\delta U}{\delta v} \right)_T$$

siendo  $A$  una constante igual a  $\frac{1}{E}$  y  $E$  el equivalente mecánico del calor. Según los principios fundamentales de Termodinámica

---

\* La ecuación de estado que voy a establecer en este artículo puede presentar cierto interés, no solamente por dar resultados de acuerdo con los experimentales sino también por haber sido deducida considerando la fórmula de Plank de la radiación. Se adjunta un cuadro que da los valores comparativos con las fórmulas de Clausius y Van der Waal; se comprueba que sus resultados son intermedios entre ambas fórmulas.

$$3) \quad P_i = T \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_v \quad \text{---} \quad P = T^2 \left( \frac{\delta \frac{P}{T}}{\delta T} \right)_v$$

Aplicando esta relación, obtenemos para la ecuación de Clausius

$$P_i = \frac{2\mu}{T(v+c)^2}$$

para la de Van der Waal

$$P_i = \frac{a}{v^2}$$

emplazando ahora en las ecuaciones (1) y (2) obtenemos

$$1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( p + \frac{P_i}{2} \right) (v-b) = R'T \quad \text{Clausius} \\ (p + P_i) (v-b) = R'T \quad \text{Van der Waal} \end{array} \right.$$

ecuaciones que difieren en el coeficiente de la presión interior  $P_i$ ; para Clausius es  $\frac{1}{2}$ , para Van der Waal es la unidad.

Imaginemos que se trata de saber cuál es el verdadero coeficiente de  $P_i$ . Uno podría proceder a hacer experiencias para resolver la cuestión; otro aceptaría un coeficiente medio entre 1 y  $\frac{1}{2}$ , es decir,  $\frac{3}{4}$  y entonces tendrá

$$\left( p + \frac{3}{4} P_i \right) (v-b) = R'T$$

Pero ahora habría que determinar la forma de  $P_i$ . La ecuación anterior nos da

$$) \quad P_i = \frac{4}{3} \left[ \frac{R'T}{v-b} - p \right]$$

según los dos principios fundamentales de Termodinámica (ecuación 3)

$$P_i = T^2 \left( \frac{\delta \frac{P}{T}}{\delta T} \right)_v$$

Reemplazando en (5) la integración se hace fácilmente tomando como variables  $T$  y la razón  $\frac{P}{T}$ . Se llegará así a la ecuación de estado

$$\left( p + \frac{f}{T^{\frac{1}{3}}} \right) (v-b) = R'T$$

siendo  $\frac{1}{3}$  el exponente de la temperatura y  $f$  una función del volumen específico  $v$ , para la cual se aceptaría

$$f = \frac{\mu}{(v+c)^2}$$

Naturalmente que esta manera de resolver el problema podría hacer sonreír a más de algún matemático.

Pero vamos a seguir otro procedimiento. Designemos

$$6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{p(v-b)}{R'T} = Y \\ \frac{p_i}{p} = Z \end{array} \right.$$

y entonces las ecuaciones (4) se escriben

$$7) \quad \left\{ \begin{array}{ll} Y \left(1 + \frac{1}{2} Z\right) = 1 & \text{Clausius} \\ Y (1 + Z) = 1 & \text{Van der Waal} \end{array} \right.$$

Si estudiamos las diversas ecuaciones de estado que han sido propuestas en los gases, llegaremos a la conclusión que la energía interna puede expresarse por la relación:

$$8) \quad U = c'T (1 - K Z Y)$$

siendo  $c'$  una constante aproximadamente igual al calor específico a volumen constante del gas cuando este se aproxima al estado perfecto, pues se sabe que entonces el calor específico tiene muy aproximadamente un valor constante.

Aceptaremos además para los gases la ecuación muy conocida de Plank

$$9) \quad U = \frac{a e}{e^{\frac{\epsilon}{RT}} - 1}$$

y suponemos que  $a$  es una constante, que sólo depende del volumen específico. Las ecuaciones (8) y (9) nos dan aplicando los dos principios de Termodinámica

$$10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1+Z}{1-ZY} = Z(1+Y) \\ \frac{e}{RT} = Z(1+Y) \end{array} \right.$$

y para la constante  $K$  de ecuación (8)  $K=1$ . Debemos observar que  $R$  es la constante de Plank y tiene por valor

$$R = 1,346 \times 10^{-16} \left[ \frac{\text{erg}}{\text{grado}} \right]$$

en la primera ecuación (10)  $L$  designa un logaritmo neperiano.

Es muy fácil verificar ahora que de (8) y (10) se obtiene una expresión idéntica a la ecuación (9) de Plank. En efecto, hagamos

$$x = L \frac{1+Z}{1-ZY} = Z(1+Y)$$

de donde se deduce

$$\left\{ \begin{array}{l} e^x = \frac{1+Z}{1-ZY} \\ x = Z(1+Y) \end{array} \right.$$

\* Si se analizan las diversas ecuaciones de estado propuestas en los gases, empleando ecuaciones (3) se llega a la conclusión que la presión interior tiene por expresión

$$a) \quad p_i = \frac{f(T)}{(v+m)^n}$$

siendo  $f(T)$  una función de la temperatura,  $m$  y  $n$  constantes. Aun la ecuación propuesta por Reiganun, a pesar de ser tan compleja pertenece, no rigurosamente sino muy aproximadamente, al tipo a. Por otra parte

$$A p_i = \left( \frac{\delta U}{\delta v} \right)_T \quad U = \int A p_i \delta v + \varphi(T)$$

\*\* Si  $E$  en ecuación (9) dependiera no solamente del volumen específico sino también de la temperatura y fuera de la forma  $\frac{f}{T^\alpha}$  siendo  $f$  una función del volumen se obtiene entonces como solución

$$A) \quad L \frac{1+KZ}{1-KZ} = KZ(1+Y)$$

siendo  $K$  la constante de ecuación (8). Además debe verificarse entre  $\alpha$  y  $K$  la relación

$$(\alpha + 1)K = 1$$

Se comprueba análogamente que de ecuación (A) y ecuación (8) se obtiene la ecuación (9).

De estas dos ecuaciones obtenemos

$$ZY = 1 - \frac{x}{e^x - 1}$$

y reemplazando en (8) para  $K=1$  llegamos a la ecuación

$$U = \frac{c' T x}{e^x - 1}$$

Pero como se comprende esto es una simple verificación después de haber resuelto el problema directamente.

La ecuación

$$11) \quad L \frac{1+Z}{1-ZY} = Z(1+Y)$$

nos da desarrollando en serie \* la ecuación aproximada

$$12) \quad Y \left( 1 + \frac{2}{3} Z \right) = 1$$

es decir, una ecuación intermedia entre la de Clausius y Van der Waal.

A continuación damos un cuadro comparativo de ecuación (11) con las ecuaciones de Clausius y Van der Waal (ecuaciones 7). Se adjunta además un gráfico.

\* Desarrollando en serie, tenemos

$$L \frac{1+Z}{1-ZY} = Z - \frac{Z^2}{2} + \frac{Z^3}{3} - \frac{Z^4}{4} + \frac{Z^5}{5}$$

$$i. (1-ZY) = -Zy - \frac{Z^2 y^2}{2} - \frac{Z^3 y^3}{3} - \frac{Z^4 y^4}{5} - \frac{Z^5 y^5}{5}$$

y entonces

$$L \frac{1+Z}{1-Zy} = Z + Zy - \frac{Z^2}{2} (1-y^2) + \frac{Z^3}{3} (1+y^3) - \frac{Z^4}{4} (1-y^4) + \frac{Z^5}{5} (1+y^5)$$

Reemplazando en (11) obtenemos:

$$y^2 = 1 - \frac{2}{3} Z (1+y^3) + \frac{1}{2} Z^2 (1-y^4)$$

Siempre que el gas no esté muy próximo al punto crítico, podemos reemplazar  $y$  por la unidad; extrayendo raíz cuadrada obtenemos la relación aproximada (12).

	Z	Y	Z	Y	Z	Y	Z	Y	Z	Y
Clausius.....	0,01	0,995	0,10	0,95	1	0,66	2	0,50	3	0,40
van der Waal.....	0,01	0,990	0,10	0,91	1	0,50	2	0,33	3	0,25
Fórmula (11).....	0,01	0,993	0,10	0,93	1	0,60	2	0,40	3	0,31

Se ve entonces por el cuadro que los resultados de fórmula (11) quedan comprendidos entre los de Clausius y Van der Waal.

Se ha observado que en los gases en el punto crítico la cantidad  $\frac{P_c v_c}{R' T_c}$  está comprendido entre  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{1}{3,75}$

Sabemos que Y tiene por expresión

$$Y = \frac{p(v-b)}{R'T}$$

Suponiendo que la razón entre la constante b y el volumen crítico sea  $\frac{1}{3}$  (es el valor dado por ecuación de Van der Waal), obtenemos entonces

$$Y_c = \frac{P_c v_c}{R' T_c} \left( 1 - \frac{b}{v_c} \right)$$

emplazando para  $\frac{P_c v_c}{R' T_c}$  los valores de  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{1}{3,75}$  obtenemos para el punto crítico

$$Y_1 = \frac{1}{3} \times \frac{2}{3}$$

$$Y_2 = \frac{1}{3,75} \times \frac{2}{3}$$

emplazando estos valores en ecuación (11) deducimos

$$Z_1 = 4,42$$

$$Z_2 = 5,55$$

Según ecuación (3) tenemos para el punto crítico

$$\frac{T_c}{P_c} \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_c = \frac{p_i}{P_c} + 1 = Z_c + 1$$

luego

y rer

1

fico :  
da un  
gráfico  
de la  
valor  
la or  
a 2 c  
fico :

Según experiencias de Dieterici, se tiene para el punto crítico

$$\left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_c = \frac{2R'}{V_c} \left[ \text{Chwolson, Vol. III, pág. 867} \right]$$

luego 
$$Z_c + 1 = \frac{2R' T_c}{p_c V_c}$$

y reemplazando los valores experimentales  $\frac{p_c V_c}{R' T_c}$  de  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{1}{3,75}$  obtenemos

$$Z_c = 5$$
$$Z_c = 6,5$$

La ecuación de Van der Waal da en el punto crítico

$$Z_c = 3$$

$$\frac{p_c V_c}{R' T_c} = \frac{1}{2,67}$$

Indicaremos ahora algunas particularidades de las curvas trazadas en el gráfico adjunto. La curva logarítmica (ecuación 10), para valores elevados de  $Z$  nos da un producto  $ZY$  igual a la unidad con gran aproximación. Se nota esto en el gráfico ya para  $Z=5$ . La diferencia entre las ordenadas de la curva logarítmica y de la curva de Van der Waal es igual muy aproximadamente a la unidad para valores de  $Z$  elevados. Análogamente se deduce que la diferencia entre el duplo de la ordenada de la curva logarítmica y la ordenada de la curva de Clausius es igual a 2 con gran aproximación para valores de  $Z$  elevados (los valores de  $Z$  en el gráfico son pequeños y no se puede verificar esta propiedad).

