

## **Bloc 6. Gasos**



## Organització del Bloc 6

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 6.1      | Gas ideal.....   | 4  |
| 6.1.1.   | Llei de Boyle i Mariotte .....                             | 4  |
| 6.1.2.   | Llei de Charles i Gay-Lussac.....                          | 4  |
| 6.1.3.   | Segona llei de Charles i Gay-Lussac o llei d'Amontons..... | 5  |
| 6.1.4.   | Llei combinada: l'equació de Clapeyron .....               | 5  |
| 6.1.5.   | Equació d'estat del gas ideal .....                        | 5  |
| 6.1.6.   | Llei d'Avogadro .....                                      | 6  |
| 6.1.7.   | Lleis per a les mescles de gasos ideals.....               | 7  |
| 6.1.7.1. | Llei de Dalton de les pressions parcials.....              | 7  |
| 6.1.7.2. | Llei d'Amagat dels volums parcials.....                    | 8  |
| 6.2      | Teoria cinètica dels gasos ideals .....                    | 8  |
| 6.2.1.   | Llei de distribució de Maxwell .....                       | 9  |
| 6.2.2.   | La llei de Graham .....                                    | 12 |
| 6.3      | Gas de Van der Waals .....                                 | 13 |
|          | APÈNDIX .....  | 16 |
|          | Què cal saber i saber fer? .....                           | 16 |
|          | Paraules clau .....  | 16 |

## 6.1 Gas ideal

Un compost en fase gas sempre ocuparà de manera uniforme qualsevol recipient que el contingui. El **gas ideal** és aquell gas hipotètic<sup>1</sup> format per partícules puntuals (no ocupen volum), amb massa i que no interaccionen entre elles. A banda de la seva composició, termodinàmicament un gas se sol caracteritzar a través de les magnituds de massa ( $m$ ), nombre de mols ( $n$ ), pressió que exerceix ( $P$ ), volum que ocupa ( $V$ ) o temperatura a la que es troba ( $T$ ). Aquestes magnituds no varien lliurement, no són totalment independents. Hi ha diverses lleis que les relacionen, les quals revisem tot seguit.

### 6.1.1. Llei de Boyle i Mariotte

En condicions de massa i temperatura constants, el producte de la pressió pel volum també es manté constant:

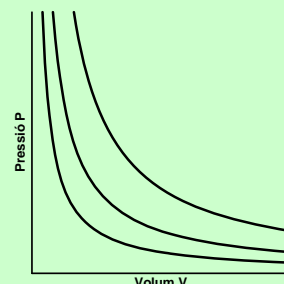
$$PV = \text{constant} \quad (\text{gas ideal a temperatura } T \text{ i massa constants})$$

on la constant depèn de la massa de gas i de la seva temperatura. D'aquesta manera les corbes  $P = \text{constant}/V$  són hipèrboles parametritzades per la temperatura i massa del gas.

**Exercici 6.1.** A la gràfica de la dreta es representen diferents hipèrboles de Boyle. En base a la teva experiència i coneixements previs, indica quines d'elles estan associades a temperatures majors.

Per què a cadascuna de les corbes de la dreta se l'anomena *isoterma*?

Quin tipus de gràfica s'obtindria si enlloc de representar (a temperatura i massa constants) la pressió enfront del volum  $V$  es representés la pressió enfront de la variable  $1/V$ ?



### 6.1.2. Llei de Charles i Gay-Lussac

En condicions de pressió constant, el volum i la temperatura del gas ideal són proporcionals:

$$V = \text{constant} \cdot T \quad (\text{gas ideal a } P \text{ i massa constants})$$

**Exercici 6.2.** En condicions de massa i pressió constants, en representar el volum d'un gas ideal enfront de la temperatura, quin tipus de funció s'obté? Quina és la menor temperatura que es pot representar a l'eix d'abscisses? Per què a aquestes funcions se les anomenen *isòbares*?

<sup>1</sup> Els gasos ideals no existeixen en realitat. El seu estudi, però, ens dona idea tant qualitativa com quantitativa de quin serà el comportament d'un gas o d'una mescla de gasos reals.

### 6.1.3. Segona llei de Charles i Gay-Lussac o llei d'Amontons

Aquesta llei ens diu que, fixat el volum, la pressió i la temperatura del gas ideal són proporcionals:

$$P = \text{constant} \cdot T \quad (\text{gas ideal a } V \text{ i massa constants})$$

**Exercici 6.3.** Per a una determinada massa i volum d'un gas ideal, representa esquemàticament la funció pressió enfront de la temperatura. Per què a aquestes funcions se les anomenen *isocores*?

### 6.1.4. Llei combinada: l'equació de Clapeyron

La combinació de les lleis anteriors ens permet arribar a l'equació de Clapeyron aplicable a una massa fixa de gas ideal:

$$\frac{PV}{T} = \text{constant} \quad (\text{gas ideal, massa fixa})$$

### 6.1.5. Equació d'estat del gas ideal

Si es modifica l'equació de Clapeyron fent-hi intervenir el nombre de mols de gas, obtenim l'**equació d'estat** del gas ideal. Aquesta equació és la que lliga a les variables macroscòpiques del gas:

$$PV = nRT \quad (\text{gas ideal})$$

En aquesta expressió hi apareix una constant de proporcionalitat, la **constant dels gasos ideals**, que és una constant física universal. El seu valor numèric depèn de les unitats en què s'expressin les diferents magnituds que apareixen a l'equació. Els valors numèrics més emprats són els següents:

$$\begin{aligned} R &= 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 0.08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 0.08315 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 62.363 \text{ Torr L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 62363 \text{ mmHg mL K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= \dots \end{aligned}$$

**Exercici 6.4.** Té gaire sentit la pregunta següent que fan alguns alumnes?

"Quina  $R$  aplico en aquest problema de gasos?"

**Exercici 6.5.** Calcula quin volum ocupen 2 g de gas hidrogen (PM 2 uma) que es troben a 10 °C exercint una pressió de 700 mmHg.

*Resposta:*  $V=25.2 \text{ L}$

**Exercici 6.6.** Dedueix les lleis de Boyle, Gay-Lussac, Amontons i Clapeyron a partir de l'equació d'estat del gas ideal.

### 6.1.6. Llei d'Avogadro

La llei d'Avogadro expressa que, si es mantenen la pressió i la temperatura d'un gas ideal, el volum que ocupa un gas ideal és directament proporcional al seu nombre de mols.<sup>2</sup> Per fer-ho es refereix al volum que ocupa un mol de gas ideal, l'anomenat **volum molar** ( $V_m = V/n$ ):

**Llei d'Avogadro:** Tots els gasos ideals presenten el mateix volum molar si es troben en les mateixes condicions de pressió i temperatura.

o, equivalentment,

**Llei d'Avogadro:** Volums iguals de gasos ideals distints en les mateixes condicions de pressió i temperatura contenen el mateix nombre de partícules.

La llei d'Avogadro es pot justificar a partir de l'equació d'estat dels gasos ideals. Si considerem unes condicions en que les variables  $P$  i  $T$  son constants, obtenim:

$$PV = nRT$$

$$V = n (RT/P)$$

$$V = n \cdot \text{constant}$$

és a dir, el volum molar també esdevé constant:

$$V_m = V / n = \text{constant}$$

Com veiem, la llei d'Avogadro indica que el volum molar d'un gas ideal queda determinat quan es fixen la seva pressió i temperatura.

**Exercici 6.7.** Un gas ideal presenta un volum molar de  $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Quin volum ocuparan 5 mols d'un altre gas ideal que es troba en les mateixes condicions de pressió i temperatura que el primer?

*Resposta:* 500 L

<sup>2</sup> La condició que sigui proporcional al nombre de mols té més implicacions que simplement dir que és proporcional a la seva massa (la qual cosa també es compleix). Si la proporcionalitat s'estableix respecta al nombre de mols és el mateix que dir que s'estableix respecta al nombre de partícules, independentment de la seva massa (composició).

### 6.1.7. Lleis per a les mescles de gasos ideals

Una mescla de gasos ideals es comporta com un sol gas ideal que té un número de mols igual a la suma dels mols de cada tipus de component, és a dir, als mols totals:

$$n_T = \sum_i n_i$$

Així, per a una mescla l'equació d'estat és

$$PV = n_T RT$$

#### 6.1.7.1. Llei de Dalton de les pressions parcials

En una mescla de gasos ideals, la pressió parcial d'un component  $i$ ,  $P_i$ , és la pressió que *exerciria* aquell component si ell sol ocupés tot el volum del gas trobant-se a la mateixa temperatura. Així, aquesta pressió obeeix a l'equació d'estat del gas ideal considerant només els mols de gas del component  $i$ ,  $n_i$ :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

**Exercici 6.8.** Dins un recipient de 3 L hi ha inicialment 3 mols d'un gas ideal A a 300 K. A continuació s'afegeixen 5 mols d'un altre gas ideal B diferent del primer, mantenint la temperatura. Marca les afirmacions que siguin correctes:

- ☐ Quan només hi havia el primer gas A, la pressió total del sistema era igual a la seva pressió parcial.
- ☐ La pressió total del sistema ha augmentat en afegir el segon gas B.
- ☐ Quan hi ha els dos gasos, la pressió parcial del gas A és igual a la que aquest exercia quan no hi havia el gas B.
- ☐ Quan hi ha els dos gasos, la pressió parcial de B és superior a la del gas A.

La llei de Dalton expressa que la suma de les pressions parcials de tots els gasos de la mescla és la pressió total  $P$  que la mescla exerceix.

**Llei de Dalton:** La pressió de la mescla de gasos ideals és la suma de les pressions parcials de cadascun dels seus components.

$$P = \sum_i P_i$$

**Exercici 6.9.** Una mescla de dos gasos ideals distints es troba a la temperatura de 300 K. Un dels gasos està format per 1 mol i l'altre per 2 mols. Tots ells es troben dins un recipient comú de 10 litres. Calcula la pressió parcial que exerceix cada gas. Calcula de dues maneres diferents la pressió total de la mescla.

Resposta: Les pressions que exerceixen cada gas són de 2.46 atm i 4.92 atm, respectivament. La pressió total és de 7.38 atm. Aquesta es pot calcular sumant les pressions parcials o bé tractant la barreja com un únic gas ideal constituït per 3 mols.

Es demostra de manera immediata que les fraccions molars de cada gas son equivalents als quocients de les respectives pressions parcials respecte a la pressió total:

$$x_i = \frac{P_i}{P}$$

### 6.1.7.2. Llei d'Amagat dels volums parcials

En una mescla de gasos ideals, el volum parcial d'un component  $i$ ,  $V_i$ , és el volum que aquest component *ocuparia* si ell sol exercís la mateixa pressió total de la mescla trobant-se a la mateixa temperatura. Aquest volum és igual a

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

La llei d'Amagat expressa el significat de l'additivitat d'aquests volums parcials:

**Llei d'Amagat:** El volum total de la mescla és la suma dels volums parcials dels seus components:

$$V = \sum_i V_i$$

**Exercici 6.10.** A 200 K, s'ha obtingut una mescla de dos gasos ideals barrejant 2 mols i 4 mols de cada component fins ocupar un volum de 10 L. Calcula quin és el volum parcial de cada gas. Quant sumen els volums parcials?

*Resposta:* Primer cal calcular la pressió total del gas considerant-ne 6 mols: 9.84 atm. Els volums parcials són 3.333 L i 6.667 L, respectivament. Lògicament, la seva suma és el volum total de 10 L.

És fàcil demostrar que les fraccions molars de cada gas son equivalents als quocients dels respectius volums parcials respecte al volum total:

$$x_i = \frac{V_i}{V}$$

**Exercici 6.11.** Demostra que el quocient del volum parcial d'un component entre el volum total és equivalent a la fracció molar d'aquell component. Resol el problema anterior en base a això.

*Resposta:* Es poden calcular directament els volums parcials multiplicant les respectives fraccions molars ( $1/3$  i  $2/3$ ) pel volum total.

## 6.2 Teoria cinètica dels gasos ideals



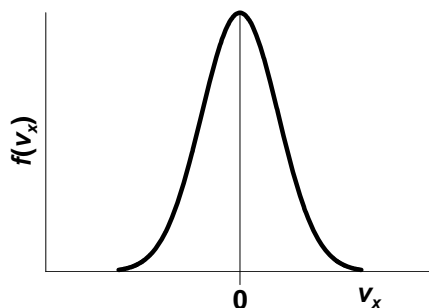
Tant en el cas dels gasos ideals com els reals és ben lògic suposar que no totes les molècules del gas es desplacen a la mateixa velocitat. En realitat tota la colla de molècules d'un gas presenten una distribució de velocitats<sup>3</sup> que depèn de la massa de les molècules gasoses i de la temperatura a la que es troben. I si bé cada molècula pot anar canviant la seva velocitat amb el temps (degut a xocs o interaccions amb les parets del recipient o amb altres molècules) s'ha comprovat que la distribució de velocitats no canvia si no varia la temperatura.<sup>4</sup>

### 6.2.1. Llei de distribució de Maxwell

Si es considera una component arbitrària del vector velocitat d'una molècula o partícula,  $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$ , per exemple  $v_x$ , la seva funció de distribució és simètrica i es correspon amb la funció gaussiana següent:

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

on  $m$  és la massa de cada partícula i  $k$  és la **constant de Boltzmann**<sup>5</sup> ( $k=1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). Aquesta funció de distribució es representa esquemàticament a la Figura 6.1. Allà, el valor de la funció,  $f(v_x)$ , en cada punt és proporcional al nombre de partícules que tenen una velocitat  $v_x$  en la component  $x$ .



**Figura 6.1.** Funció de distribució d'una component de la velocitat.

És lògic pensar que la funció de distribució és simètrica i que està centrada en el zero pel fet que les partícules del gas es poden moure indistintament cap a la dreta ( $v_x > 0$ ) com cap a l'esquerra ( $v_x < 0$ ). Si les funcions de distribució a cada banda han de ser iguals, forçosament la funció global serà simètrica.

**Exercici 6.12.** Quina creus que és la velocitat mitjana en la component  $x$  ( $v_x$ ) d'un gas? Com ho interpretes físicament? Passa el mateix per les altres components?

<sup>3</sup> En emprar el concepte estadístic de distribució es fa referència al recompte de quantes (no quines!) molècules tenen una determinada velocitat. Veurem més endavant que, en general, hi ha poques molècules que presenten velocitats molt baixes o molt altes, mentre que la majoria presenten una velocitat al voltant de la mitjana de tot el conjunt.

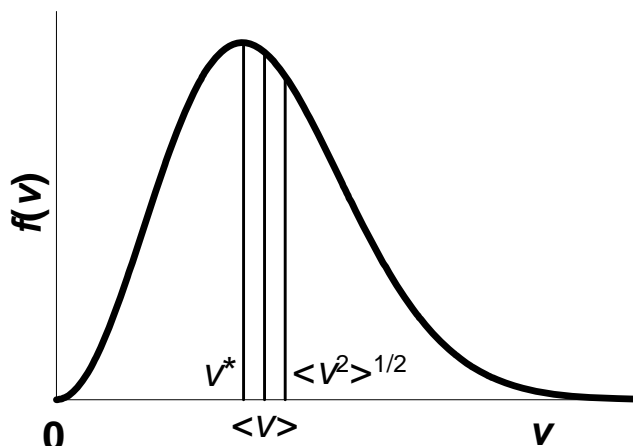
<sup>4</sup> Això vol dir que, si bé les molècules van canviant de velocitat, si es manté la temperatura llavors sempre es manté constant el nombre de molècules que presenten una determinada velocitat. Hi ha un efecte compensatori: si en alguns moments algunes molècules queden alentides, d'altres es veuran accelerades.

<sup>5</sup> La constant de Boltzmann és la constant dels gasos ideals però referida a cada partícula, és a dir  $k=R/N_A$ .

Per altra banda, el **mòdul de la velocitat** d'una partícula del gas  $v=|\mathbf{v}|=(v_x^2+v_y^2+v_z^2)^{1/2}$  sempre és una magnitud no negativa i la seva funció de distribució,  $f(v)$ , expressa l'anomenada **lleï de distribució de velocitats moleculars de Maxwell**. Es demostra que obeeix a la següent equació:

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2kT}}$$

Aquesta funció de distribució la segueixen de manera exacta els gasos ideals. S'ha comprovat experimentalment que aquesta distribució també és seguida molt fidelment per les molècules d'un gas real, sobretot si la temperatura és elevada. A la Figura 6.2 es representa de forma qualitativa la funció de distribució de Maxwell en funció de la velocitat de la partícula. A la Figura 6.2, el valor de la funció,  $f(v)$ , en cada punt és proporcional al nombre de partícules que tenen el mòdul de la seva velocitat igual a  $v$ .



**Figura 6.2.** Funció de distribució del mòdul de la velocitat de les partícules d'un gas ideal. Les tres línies verticals senyalen, de forma respectiva i d'esquerra a dreta, la posició de la velocitat més probable,  $v^*$ , la velocitat mitjana  $\langle v \rangle$  i l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana,  $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ , de les partícules.

**Exercici 6.13.** La funció de distribució  $f$  està normalitzada estadísticament. Digues quan val la integral  $\int_0^{\infty} f(v) dv$ .

**Exercici 6.14.** A partir de la funció de distribució de velocitats, com es faria per saber quina fracció de molècules d'un gas tenen una velocitat superior o igual a un valor prefixat  $v'$ ?

**Exercici 6.15.** Quina integral caldria resoldre per calcular, per a 25 °C, quin percentatge de molècules de gas oxigen (O<sub>2</sub>, PM=32 uma) tenen una velocitat compresa entre 1080 i 1800 km/h?

*Resposta:* La massa de l'oxigen diatòmic és de 32 uma = 5.313·10<sup>-26</sup> kg. La temperatura és de 298 K i les velocitats en el SI són de 300 i 500 m/s, respectivament. Posant els factors numèrics a la funció de distribució, la integral que caldria calcular és la següent:

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_1}^{v_2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 3.7029 \cdot 10^{-8} \int_{300}^{500} v^2 e^{-6.4564 \cdot 10^{-6} v^2} dv$$

Aquesta integral val 0.4044 (consulteu per exemple a <http://www.wolframalpha.com> - accedit el 30/9/2015)<sup>6</sup>. El percentatge és doncs del 40.44%

Conèixer la funció de distribució estadística permet calcular paràmetres mitjans del gas com són la **velocitat mitjana** i la **velocitat quadràtica mitjana** de les seves partícules. Aquestes velocitats es calculen a partir de les integrals següents:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad , \quad \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

i valen

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad i \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} ,$$

respectivament. També es pot igualar a zero la derivada de la funció de distribució per trobar quin és el seu màxim, el qual ens informa de quina és la **velocitat més probable d'una partícula**:

$$v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}} .$$

Aquestes tres velocitats estan representades a la Figura 6.2. Cap d'aquestes tres velocitats coincideixen. Això és degut al fet que la funció de distribució de la Figura 6.2 no és simètrica. Si es tractés d'una funció simètrica (per exemple una funció gaussiana), les magnituds velocitat mitjana i velocitat més probable coincidirien.

**Exercici 6.16.** Calcular, a 20 °C, quines són la velocitat mitjana, l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana i la velocitat més probable de les molècules del gas oxigen.

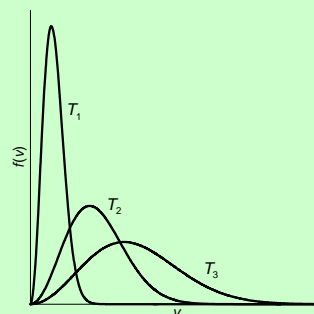
*Resposta:* 440 m/s=1580 km/h, 477 m/s i 390 m/s. Cal notar que aquestes velocitats són supersòniques.

Es pot comprovar fàcilment que la velocitat més probable, la velocitat mitjana de les partícules i l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana sempre es troben en proporcions invariants, per exemple:

<sup>6</sup> En aquesta plana web només cal introduir la comanda intuïtiva següent: `integrate 3.7029E-8 * x^2 * exp(-6.4564E-6*x^2) from x=300 to 500`

$$v^* : \langle v \rangle : \langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.000 : 1.128 : 1.225$$

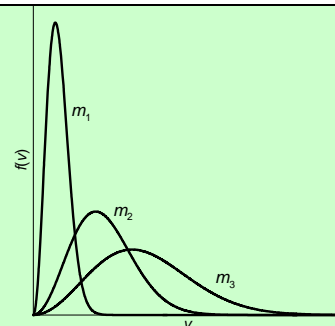
**Exercici 6.17.** A la figura adjunta de la dreta s'han representat tres funcions de distribució de velocitat per a un mateix gas ideal però que es troba a tres temperatures diferents,  $T_1$ ,  $T_2$  i  $T_3$ . En base a la figura, ordena aquestes temperatures de menor a major. Justifica qualitativament quina distribució té major dispersió.



Hem vist a dalt que les velocitats més probable, mitjana i quadràtica mitjana augmenten amb l'arrel quadrada de la temperatura. Per a un mateix gas, en augmentar la temperatura les velocitats augmenten en general i, consegüentment, també ho fa l'**energia cinètica** de les molècules que constitueixen el gas. És per aquesta raó que es diu que la temperatura d'un gas és una mesura de la quantitat d'energia cinètica que tenen les seves partícules.

En mantenir la temperatura fixada, la funció de distribució s'eixampla en disminuir la massa de les partícules que formen el gas. Aquest resultat també és del tot lògic: donada una temperatura, les molècules o àtoms dels gasos més lleugers poden assolir velocitats més grans.

**Exercici 6.18.** A la figura adjunta de la dreta s'han representat tres funcions de distribució de velocitat per a tres gasos de diferent massa molecular ( $m_1$ ,  $m_2$  i  $m_3$ ) però que es troben a la mateixa temperatura. Ordena les masses moleculars de menor a major.



*Resposta:* Les gràfiques que es trobem més a la dreta es corresponen amb gasos més lleugers.

### 6.2.2. La llei de Graham

El 1831 el químic escocès T. Graham va demostrar una llei que permetia veure com el quocient de les velocitats mitjanes de difusió (uniformització d'una mescla de gasos) o d'efusió (capacitat d'escapar per un petit orifici) de dos gasos ideals era inversament proporcional a les arrels quadrades de les seves densitats o masses moleculars:

$$\frac{\langle v_1 \rangle}{\langle v_2 \rangle} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad \text{o bé} \quad \frac{\langle v_1 \rangle}{\langle v_2 \rangle} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

**Exercici 6.19.** En base a la llei de Graham, indicar quin gas de l'aire, el  $N_2$  o el  $O_2$ , té més capacitat de difusió en un medi comú i inert respecte a ells.

*Resposta:* El  $N_2$  perquè és el que té menor massa, amb la qual cosa la seva velocitat mitjana és superior. A aquest resultat s'hi arriba emprant la llei de Graham o, equivalentment, interpretant la gràfica de l'exercici anterior.

En aquestes fórmules es pot substituir el quocient de velocitats per l'invers del quocient de temps de difusió o d'efusió:

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad \text{o bé} \quad \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

**Exercici 6.20.** Un gas desconegut compost per carboni i hidrogen efusiona a través d'una membrana en 1.50 minuts. En les mateixes condicions de pressió i temperatura el vapor de  $Br_2$  tarda 4.73 minuts en fer-ho per la mateixa membrana. Quin pot ser aquest gas desconegut?

*Resposta:* Aplicant la llei de Graham  $1.50/4.73 = (M/159.8 \text{ uma})^{1/2}$  d'on  $M=16.1 \text{ uma}$ . Atesa aquesta massa molecular, aquest gas podria ser el metà.

## 6.3 Gas de Van der Waals

El comportament d'un gas real es pot descriure d'una manera més realista emprant equacions d'estat més complicades que la del gas ideal. Una de les equacions més senzilles i útils per tractar gasos reals és l'equació de van der Waals. L'equació de van der Waals sorgeix en modificar hipòtesis de la teoria cinètica dels gasos ideals. En particular es considera que:

- Les molècules dels gasos reals no són puntuals, tenen un volum propi: Això vol dir que, respecte al volum total, hi ha un volum exclòs per la presència del propi gas en el recipient que el conté. El volum exclòs per 1 mol de molècules de gas real s'anomena **covolum** del gas i es designa amb la lletra  $b$ . Es considera que el volum molar ideal,  $V_{m(\text{ideal})}$ , que disposa el gas és el volum físic del recipient que el conté ( $V_m$ ) menys el covolum:  $V_{m(\text{ideal})} = V_m - b$ .
- Existeixen forces intermoleculars d'atracció entre les molècules del gas de tal manera que, generalment, la pressió exercida pel gas real,  $P$ , és més petita que la pressió ideal,  $P_{\text{ideal}}$ , que hi hauria si no existissin interaccions. La diferència de pressions és igual a  $\Delta P = P_{\text{ideal}} - P$ . La pressió real mesurada és la deguda al xoc de les molècules amb les parets del recipient. Aquesta pressió és inferior a la d'un gas ideal degut al fet que les molècules que xoquen contra les parets del recipient ho fan amb menys energia cinètica perquè estan atretes per la resta de partícules que es troben a l'interior del recipient. Aquest dèficit

de pressió és inversament proporcional al quadrat del volum molar del gas:  $\Delta P = \frac{a}{V_m^2}$  i s'anomena **pressió interna** del gas.

Considerant aquests efectes i substituint les dues expressions corregides del volum i la pressió a l'equació del gas ideal, obtenim la

**Equació de van der Waals:** 
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

Aquí  $V_m$  és el volum molar del gas i les constants  $a$  i  $b$  són pròpies de cada gas. Alguns dels seus valors es mostren a la Taula 6.1

| Gas              | $T_c / K$ | $a / \text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$ | $b / 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|------------------|-----------|-------------------------------------|--|
| He               | 6.        | 0.0346                              | 23.6                                     |
| Ne               | 44.4      | 0.0208                              | 16.72                                    |
| H <sub>2</sub>   | 33.23     | 0.025                               | 26.51                                    |
| O <sub>2</sub>   | 154.59    | 0.1382                              | 31.86                                    |
| N <sub>2</sub>   | 126.21    | 0.14                                | 39.                                      |
| CO               | 132.91    | 0.1472                              | 39.48                                    |
| HCl              | 324.6     | 0.365                               | 40.6                                     |
| H <sub>2</sub> O | 647.14    | 0.55                                | 30.49                                    |
| CO <sub>2</sub>  | 304.19    | 0.3658                              | 42.86                                    |

**Taula 6.1.** Alguns paràmetres de Van der Waals.<sup>7</sup>

Per a  $n$  mols de gas, escrivim

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

**Exercici 6.21.** Les constants de van der Waals del neó són  $a=0.2053 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$  i  $b=0.01672 \text{ L mol}^{-1}$ . Un mol de neó es troba ocupant un volum de 0.5 L a 50 K de temperatura. Quina pressió exerciria el gas si fos un gas ideal? Quina pressió exerceix el corresponent gas de van der Waals? Expressa el percentatge d'error del model ideal respecte al model de van der Waals.

*Resposta:* 8.2 atm (ideal), 7.66 atm (van der Waals). Els valors difereixen en un +7% d'error respecte al valor del gas de van der Waals.

**Exercici 6.22.** És exacte per a un gas real el resultat que prové de la seva equació de van der Waals?

Podem definir un nou tipus de gas idealitzat, el **gas de van der Waals**, que és aquell gas hipotètic que sempre satisfà exactament l'equació de van der Waals.

<sup>7</sup> Taula extreta de E. Besalú. Termodinàmica Química. Un llibre d'autoaprenentatge (2a. edició). UdG Publicacions, Quaderns, 9. Edicions a Petició SL, Girona, 2009.

No hi ha cap gas real que sigui un gas de van der Waals però en emprar l'equació de van der Waals per a un gas real normalment en fem una millor descripció en comparació al model del gas ideal.

## APÈNDIX

### Què cal saber i saber fer?

- Aplicar les lleis de Boyle, Charles-Gay-Lussac i Amontons.
- Comprendre les definicions de gas ideal i de gas de van der Waals.
- Aplicar les equacions dels gasos ideals i de van der Waals, emprant les unitats correctament
- Resoldre problemes elementals de gasos ideals.
- Saber interpretar les funcions de distribució de velocitats.
- Entendre la diferència entre velocitat més probable, mitjana i quadràtica.
- Comprendre la llei de Graham i saber-la aplicar.

### Paraules clau

Gas ideal, Llei de Boyle-Mariotte, de Charles i Gay-Lussac, equació d'estat dels gasos ideals, Llei d'Avogadro, Llei de les pressions parcials de Dalton i Llei dels volums parcials d'Amagat.

Funció de distribució de velocitats. Velocitats més probable, mitjana i quadràtica. Llei de Graham.

Equació de van der Waals, covolum, pressió interna.