



## IDEALIDAD Y NO IDEALIDAD

**Salvador Pérez Cárdenas**  
*Instituto Politécnico Nacional*  
[aspcardenas@hotmail.com](mailto:aspcardenas@hotmail.com)

**Adelina Rosas Mercado**  
*Instituto Politécnico Nacional*  
[adealnitak@hotmail.com](mailto:adealnitak@hotmail.com)

**Fabián David Martínez Valdés**  
*Instituto Politécnico Nacional*  
[fabianmarv@hotmail.com](mailto:fabianmarv@hotmail.com)

### Resumen

*Entre las moléculas de una sustancia pura o de una mezcla, existen siempre fuerzas de carácter electroestático, tanto de atracción como de repulsión. En el caso de un gas ideal, tipo de gas que en sentido estricto no existe, estas fuerzas no están presentes. Para un gas real, entonces, estas fuerzas son según las circunstancias en que se encuentra el gas, ya sea ignoradas (generalmente cuando la presión es baja) o bien son consideradas y debe entonces tomarse en cuenta su efecto en el comportamiento del gas. Tales fuerzas, de atracción y repulsión actúan simultáneamente y, dependiendo de cuál de ellas predomine se tienen diferentes consecuencias:*

Palabras clave: Idealidad, no idealidad, factor de compresibilidad, ecuación de estado *virial*<sup>1</sup> (o de Kammerlingh-Onnes),

#### a) Factor de compresibilidad

Una forma de medir la discrepancia con la idealidad del comportamiento de un gas es mediante el factor de compresibilidad, definido por el científico francés **Emile Clapeyron** (1799-1864), como:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad \dots (1)$$



$$\text{Si } Z \begin{cases} > 1 : \text{predominan las fuerzas de repulsión, esto ocurre a altas presiones} \\ = 1 : \text{idealidad, o bien, equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión} \\ < 1 : \text{predominan las fuerzas de atracción; ello ocurre a bajas presiones} \end{cases} \quad \dots (2)$$

Para calcular  $Z$  puede utilizarse la ecuación de estado llamada *virial*<sup>1</sup> (o de Kammerlingh-Onnes),

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{CP^2}{(RT)^2} + \dots \quad \dots (3)$$

Si la expresión anterior se trunca en el segundo sumando:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{BP_C}{RT_C} \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad \dots (4)$$

Donde  $B$  es el llamado segundo coeficiente virial que puede ser calculado mediante la correlación generalizada de Pitzer o alguna otra de ese tipo,  $T_r$  es la temperatura reducida y  $P_r$  la presión reducida, definidas como:

$$T_r = \frac{T}{T_C} \text{ y } P_r = \frac{P}{P_C} \quad \dots (5)$$

En el Punto Crítico ( $PC$ ), el factor de compresibilidad tiene algunos valores característicos:

$$Z_C \begin{cases} \approx 0.3 : \text{moléculas esféricas} \\ \approx 0.23 : \text{moléculas polares} \\ \approx 0.27 : \text{hidrocarburos} \end{cases} \quad \dots (6)$$

### b) Coeficiente de fugacidad

Definido matemáticamente por el norteamericano Gilbert Newton Lewis (1875-1946) como:

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \frac{BP}{RT} \quad \dots (7)$$



$$\text{Si } Z \begin{cases} < 1, B < 0, \phi < 1 \text{ (bajas presiones)} \\ = 0, B = 0, \phi = 1 \text{ (idealidad o equilibrio de fuerzas)} \\ > 1, B > 0, \phi > 1 \text{ (altas presiones)} \end{cases} \quad \dots (8)$$

La relación entre el coeficiente de fugacidad ( $\phi$ ) y el factor de compresibilidad ( $Z$ ), está dada por:

$$\ln \phi = Z - 1 \quad \dots (9)$$

Obsérvese la íntima relación entre  $\phi$  y  $Z$ ; esa relación explica por qué, con respecto a la fugacidad:

$$\text{Si } \phi \begin{cases} > 1, f > P: \text{ predominan las fuerzas de repulsión (altas presiones)} \\ = 1: f = P: \text{ idealidad, o bien, las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran} \\ < 1: f < P: \text{ predominan las fuerzas de atracción (bajas presiones)} \end{cases} \quad \dots (10)$$

Como un ejemplo de lo planteado, se presenta en la Fig. 1 el diagrama de  $Z$  vs  $P$  para el nitrógeno molecular a  $0^\circ\text{C}$ : A presiones bajas,  $Z$  es menor que 1; a altas presiones,  $Z$  es mayor que 1, de acuerdo con lo establecido anteriormente.

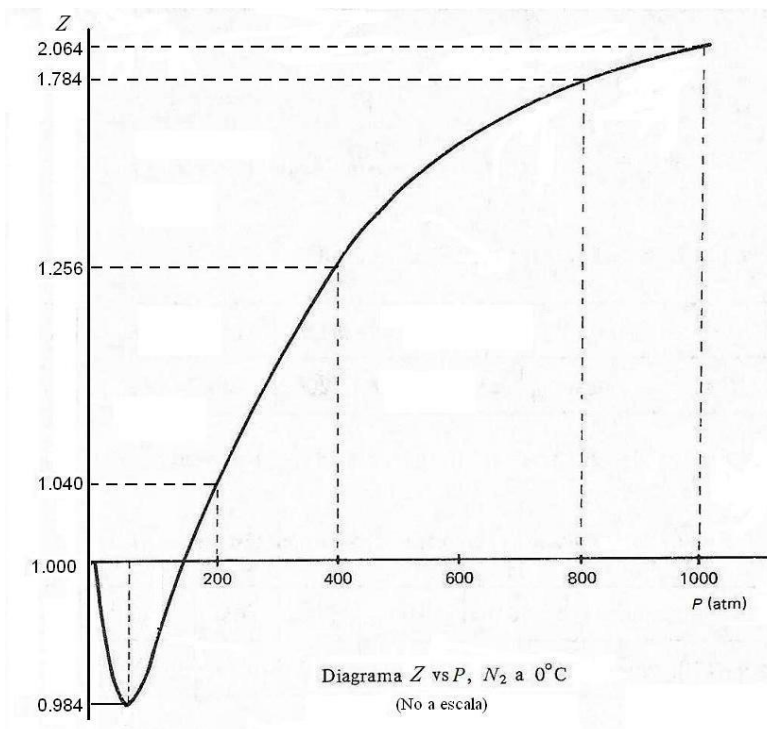


Fig. 1. Diagrama de  $Z$  en función de la presión para el  $N_2$  a  $0^\circ\text{C}$



Obsérvese en la Fig. 1 que, a unas 140 atmósferas,  $Z = 1$ ; a esa presión no es posible considerar idealidad, lo que ocurre es que, para el  $N_2$  a 140 atm y  $0^\circ C$ , las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran. Abajo de esa presión  $Z < 1$ , lo que implica que las fuerzas que predominan son de atracción, lo que puede coadyuvar, eventualmente, al paso de gas a líquido (siempre y cuando la temperatura sea inferior a la crítica, desde luego, que no es el caso<sup>2</sup>). Lo contrario ocurre a presiones mayores a las 140 atmósferas: las fuerzas que predominan son de repulsión ( $Z > 1$ ) y por eso el gas tiende a ocupar todo el volumen de que dispone para la expansión provocada por la fuerza de repulsión dominante. Por supuesto, conforme el volumen crece, se incrementa la distancia entre moléculas y entonces las fuerzas de carácter electroestático, que siguen la *Ley de Coulomb*<sup>3</sup>, se van debilitando en proporción inversa al cuadrado de la distancia entre ellas.

\*\*\*

**1 Virial proviene del latín vis, fuerza**, por lo que el nombre de la ecuación de estado de Kammerlingh-Onnes lleva también ese nombre, dado que toma en cuenta las fuerzas intermoleculares y su efecto. **Heike Kammerlingh-Onnes** (1853-1926) fue un físico holandés, que además de obtener la ecuación de estado que lleva su nombre, fue el primero en lograr la licuefacción del helio y descubrió la superconductividad, entre otras cosas.

**2** Para el  $N_2$  se tiene que:  $T_c = 126.2 K$

**3 Charles Augustin de Coulomb** (1736-1806) científico francés, en 1784 descubrió la ley que lleva su nombre y que plantea que “la fuerza entre dos partículas cargadas es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa”. Esta ley es análoga a la de gravitación universal de Isaac Newton (1642-1727).

Octubre de 2024

Referencias bibliográficas

Abe, S., Martínez, S., Pennini, F., & Plastino, A. (2000). Ideal gas in nonextensive optimal Lagrange multipliers formalism. *arXiv preprint arXiv:cond-mat/0006109*. Recuperado de <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0006109>

Díaz, B., & Ramírez, J. E. (2020). Adiabatic lapse rate of non-ideal gases: The role of molecular interactions and vibrations. *arXiv preprint arXiv:2007.13896*. Recuperado de <https://arxiv.org/abs/2007.13896>

Hosseini, S. A., & Karlin, I. V. (2023). Lattice Boltzmann for non-ideal fluids: Fundamentals and Practice. *arXiv preprint*

*arXiv:2301.02011*. Recuperado de <https://arxiv.org/abs/2301.02011>

Li, Y., & Wu, J. (2023). Re-recognition of the ideal gas and real gas. *arXiv preprint arXiv:2303.01305*. Recuperado de <https://arxiv.org/abs/2303.01305>