

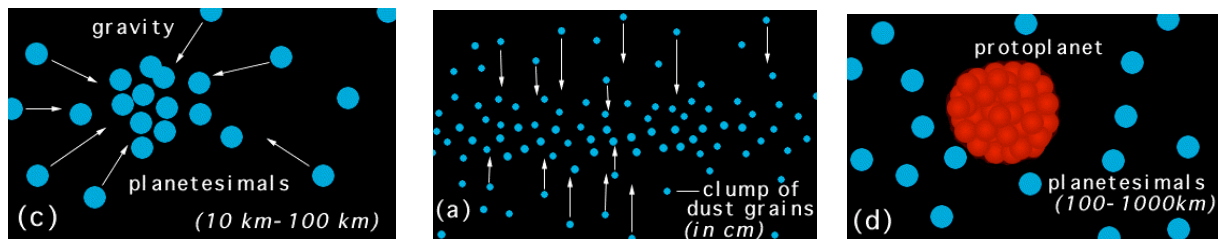
Gases Ideales y Reales

1. Introducción

Gases primordiales de nebulosa solar (H, He)



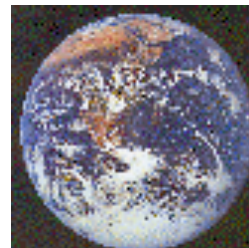
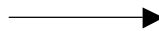
Acreción de material en rotación: formación de la Tierra
(teoría de planetesimales)



Atmósfera original primitiva: H, He → se escapan posteriormente al espacio



Enfriamiento de la Tierra: comienzo de la actividad tectónica
Volcanismo primitivo: desvolatilización inicial del planeta



Origen y evolución de la atmósfera terrestre (75% N₂ y 25% O₂):
Conjunto de procesos físicos, químicos y biogeoquímicos que dieron
origen a la actual atmósfera terrestre, apta para la vida

2. Tipos de gases de importancia geológica

- H₂O, H₂, O₂
- N₂, NH₃ (gases nitrogenados)
- CO₂, CH₄, CO (gases carbónicos)
- SO₂, H₂S, S₂ (gases sulfurados)
- HCl, HF, F₂ (gases halogenados)
- He, Ne, Ar, Xe, Rn, Kr (gases inertes o nobles)

3. Aplicaciones de interés de los gases (o “volátiles”)

- **Geología Planetaria**

¿Cuáles son los gases presentes en las atmósferas planetarias?
¿Cómo se comportan?

- **Tectónica**

¿Qué volátiles se liberan al subductarse una placa oceánica en un margen continental activo?
¿Qué rol juegan los gases o volátiles en la dinámica de placas?

- **Petrología Ígnea y Metalogénesis**

¿Cuáles son los gases disueltos en los magmas y cuál es su solubilidad?
¿Cómo influyen en procesos de formación de yacimientos?
¿Cuál es el rol de los gases en las erupciones volcánicas?

- **Petrología Metamórfica y de los Combustibles Fósiles**

¿Cómo se comportan los gases durante el metamorfismo?
¿Cómo influyen los gases en las reacciones metamórficas?
¿Qué rol juegan los gases en procesos de formación de petróleo y carbón?

- **Hidrogeología y Geología Aplicada**

¿Qué importancia tienen los gases disueltos en aguas subterráneas y superficiales?
¿Qué gases en vertederos de basura son tóxicos?
¿Cómo se contamina el ambiente y las aguas subterráneas por efecto de los gases?

3. Gases ideales

Los primeros estudios fisicoquímicos realizados a partir del siglo 17 involucraron el estudio de los gases, debido a que éstos responden en forma más dramática a cambios en el ambiente que los líquidos y los sólidos. La mayoría de estos primeros estudios estuvieron focalizados en las variaciones de presión, temperaturas y volumen de una determinada porción de gas (relaciones p-V-T). La más simple es la **Ley de Boyle-Mariotte**:

$$PV = \text{cte}$$

Análogamente, **Gay-Lussac** reportó la relación inversa entre el volumen y la temperatura:

$$V/T = \text{cte}$$

y la **Ley Combinada** es:

$$PV/T = \text{cte}$$

Necesitamos solamente determinar el valor de la constante de la ley anterior. Esto puede ser realizado midiendo el producto PV de “n” moles de un gas a muy baja presión y a una temperatura fija:

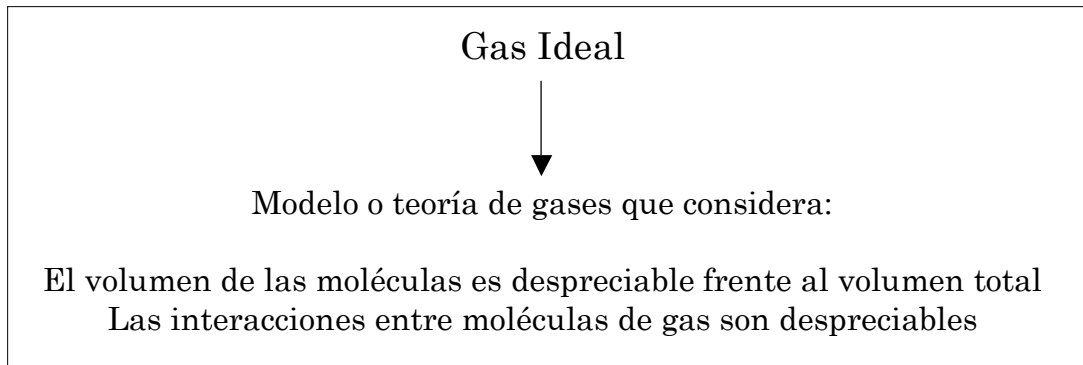
$$\lim_{P \rightarrow 0} PV/n = \theta$$

donde $\theta = RT$, y R es la “constante de los gases ideales” igual a 8.31441 [J/K/mol]. Ahora podemos enunciar la ecuación de estado para un gas ideal, también conocida como **Ley de los Gases Ideales**:

$PV = nRT$

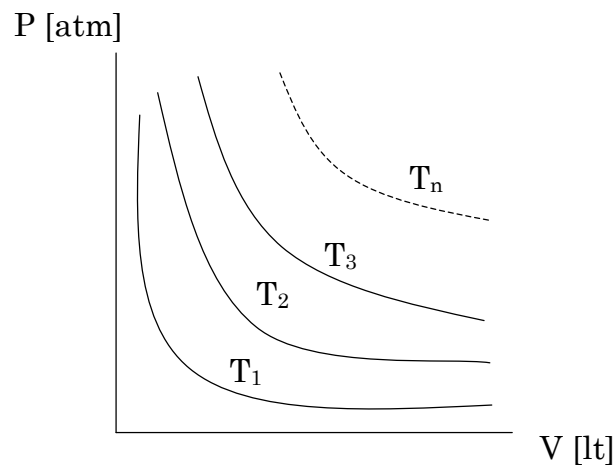
Y expresada “molarmente”, donde V -raya es el volumen molar:

$$P\bar{V} = RT$$



Importante: los gases reales pueden considerarse como ideales a bajas presiones y altas temperaturas

De esta simple ley se deducen las isotermas de un **gas ideal**:



Ley de Dalton o de las **Presiones Parciales**:

“la presión de una mezcla (o solución) de gas es igual a la suma de las presiones parciales de los gases que la componen”.

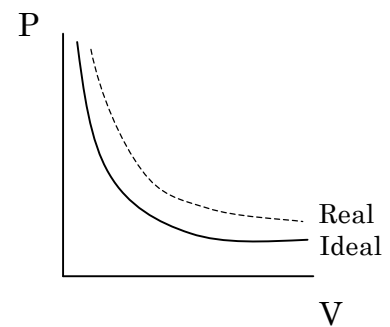
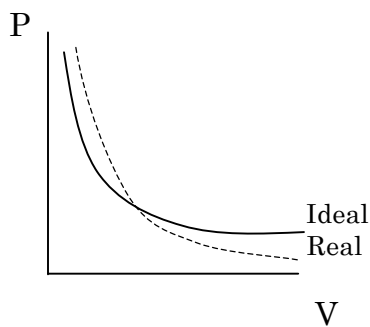
$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = \sum(P_i)$$

Presión parcial es la presión que ejercería un gas si estuviese solo ocupando todo el volumen de la mezcla a la misma temperatura:

$$P_i = X_i P_T$$

3. Gases Reales

El modelo de “gas ideal” permite definir un marco de referencia para estudiar el comportamiento de los gases. En algunas ocasiones, podremos modelar los gases geológicos utilizando Leyes Ideales; sin embargo, es de gran importancia tener una noción de las desviaciones que sufren éstos bajo determinadas condiciones de temperatura, presión y volumen. Los gases naturales o reales presentan las siguientes desviaciones del comportamiento ideal:



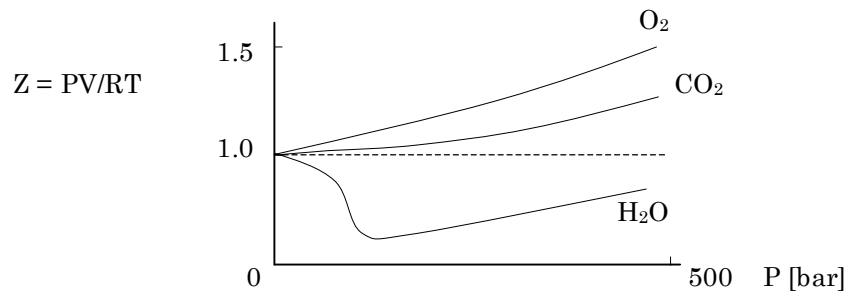
- para altas presiones: $V_{\text{real}} > V_{\text{ideal}}$
- para moderadas presiones: $V_{\text{real}} < V_{\text{ideal}}$
- para moderadas temperaturas: $V_{\text{real}} > V_{\text{ideal}}$

Estas desviaciones aparecen producto de la diferencia de volumen, por lo que definiremos el **factor de compresibilidad (Z)**, que corresponde a una medida de la “no-idealidad” en el comportamiento de un gas:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

$$Z = V_{\text{real}} / V_{\text{ideal}}$$

Para un Gas Ideal, el factor de compresibilidad es unitario, mientras que para Gases Reales es mayor o menor que 1. Ejemplos para el H₂O, CO₂ y O₂ gaseosos:



- Ecuación de Van der Waals

Es la ecuación de estado “por excelencia” de los Gases Reales. Van der Waals atribuyó las desviaciones de los gases de la idealidad debido a:

- El volumen de las moléculas sí importa, no es despreciable
- Las fuerzas de interacción entre moléculas de los gases influye

Efecto del Volumen de las Partículas

b = covolumen (volumen efectivo ocupado por 1 mol de gas)

V = volumen total (ocupado por el gas)

$$V_{\text{disponible}} = (V_{\text{real}} - nb) \quad nb = \text{volumen ocupado por "n" moles de gas}$$

Reemplazando en la Ley Ideal:

$$P = nRT/(V - nb)$$

Efecto de las Fuerzas de Interacción

Preg: ¿Qué pasará con la presión total si las moléculas interactúan?

Resp: La presión disminuye en un factor proporcional a la densidad de moléculas

a = parámetro de interacción, que indica cuan fuertes son las atracciones

$$P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$$

Con lo que se llega a la **Ecuación de Van der Waals**, para **Gases Reales** con desviaciones moderadas de la Idealidad:

$$\underbrace{[P + an^2/V^2]}_{P_{\text{real}}} \underbrace{(V - nb)}_{V_{\text{real}}} = nRT$$

donde a y b son las “constantes de Van der Waals”, conocidas para los distintos gases.

Unidades de los parámetros de Van der Waals:

a [atm l²/mol²]

b [l/mol]

Ejemplo

	a [atm l ² /mol ²]	b [l/mol]
NH ₃	4.17	0.037
H ₂	1.39	0.039
CH ₄	2.25	0.043

Nota los valores grandes de “a” indican gran interacción entre las moléculas

A parte de la ec. de Van der Waals, existen una serie de ecuaciones de estado que definen el comportamiento de los **Gases Reales** para determinadas condiciones:

- Ecuación de Redlich-Kwong

Difiere de la ec. de Van de Waals al expresar el potencial de atracción (o de interacción) como una función más complicada de la temperatura y el volumen molar:

$$[P + an^2 / (T^{1/2}V(V+b))] (V - nb) = nRT$$

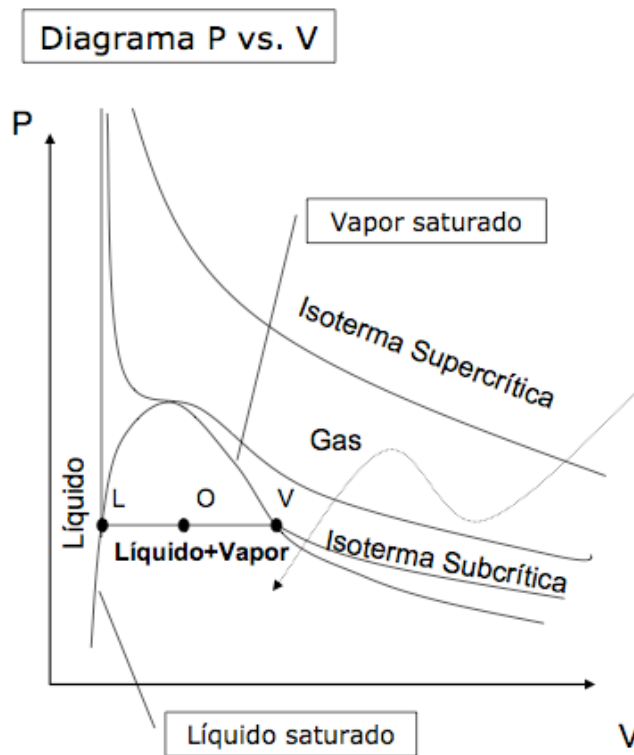
- Ecuación Virial

Es un tipo distinto de ecuación de estado para Gases Reales, en la cual se expresa el factor de compresibilidad (Z) como una serie de potencias escrita en términos del volumen:

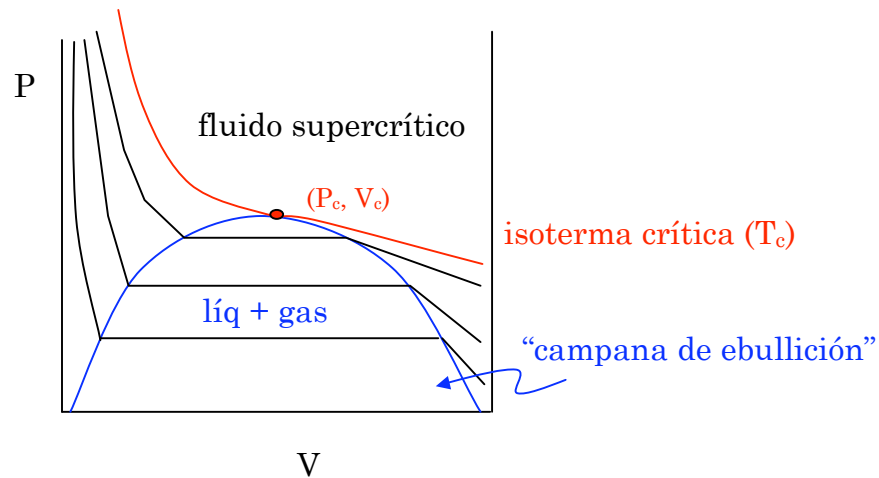
$$PV/nRT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots$$

donde B, C y D son los Segundo, tercero y cuarto **coeficientes viriales**, que deben ser determinados empíricamente. Esta ecuación tiene importancia termodinámica debido a que es la única ecuación de estado para gases que tiene una formulación teórica basada en la Mecánica Estadística. Por ejemplo, B, C y D representan las desviaciones de la idealidad producto de la interacción entre 2, 3 y 4 moléculas, respectivamente.

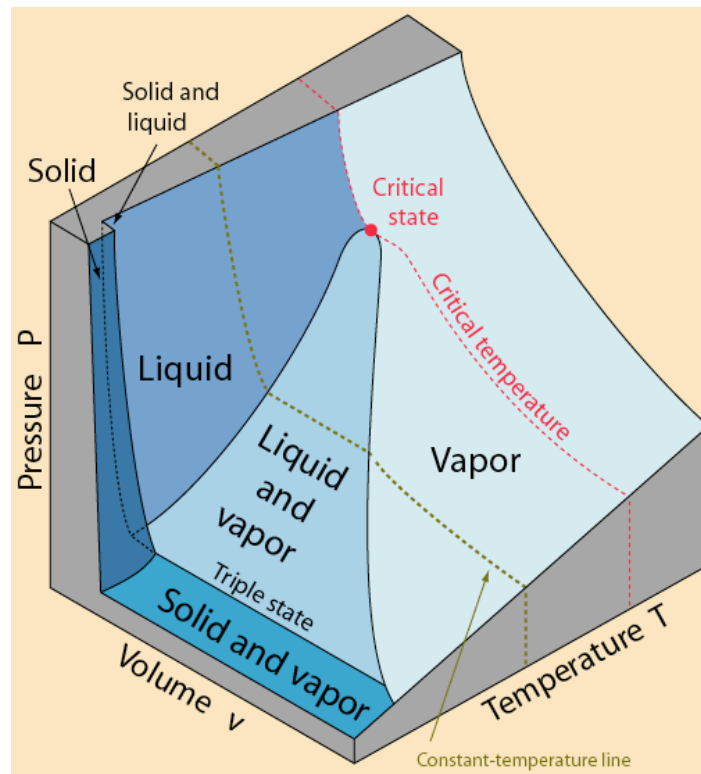
- Isotermas PV de los gases reales puros: estado crítico



“Estilizando” un poco el diagrama anterior, podemos generalizar las isothermas PV para un gas real (nótese que a altas, T extremo superior derecho, el gas real se aproxima al comportamiento ideal):

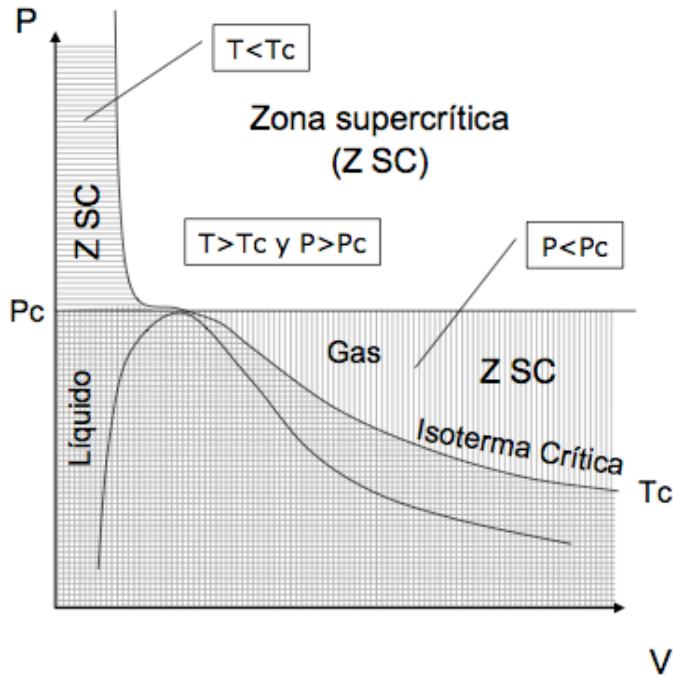


Si llenamos una olla a presión con agua pura y calentamos lentamente, pasaremos de agua líquida (1 fase) a la “campana de ebullición”, donde coexistirán agua líquida y vapor de agua en equilibrio (2 fases). Si la temperatura y presión siguen aumentando, llegaremos a un punto superior de la campana denominado **punto crítico**, sobre el cual el líquido y el gas pierden sus límites de fase y se transforman en una sola fase, denominada **fluido supercrítico**. Este estado de la materia es muy importante en Geología. En espacio PVT, diagrama de fases tiene el siguiente aspecto:



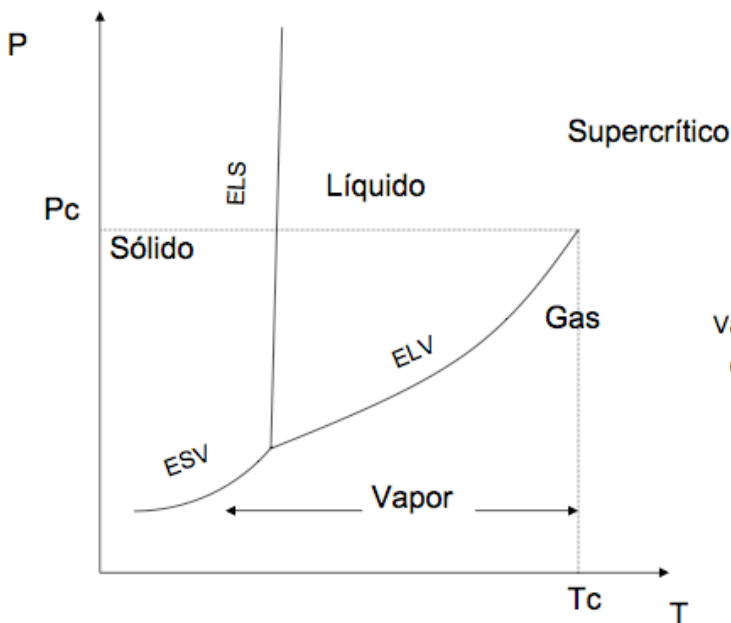
El diagrama PVT en 3 dimensiones nos permite observar el estado crítico en los espacios PV y PT:

Zonas Sub y Supercríticas



- Zona supercrítica:
 - $T > T_c$ ó $P > P_c$
- Compuestos puros:
 - No puede darse coexistencia de fases ni a $T > T_c$ ni a $P > P_c$.
- Mezclas :
 - Puede darse coexistencia de fases a $T > T_c$, a $P > P_c$ o ambas: «Comportamiento retrógrado»

Diagrama P vs. T



Vapor:
Condensación por enfriamiento a P cte o compresión a T cte

Por fortuna, las ecuaciones termodinámicas de estado para gases reales también pueden utilizarse para los fluidos supercríticos. Cada especie de gas puro (agua, dióxido de carbono, oxígeno, etc.) tiene un único **punto crítico**, sobre el cual desaparecen los límites entre el líquido y el vapor. Para el punto crítico se tiene que:

$$(\partial p / \partial V)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad (\partial^2 p / \partial V^2)_{T_c} = 0$$

Si aplicamos estas condiciones a la Ecuación de Van der Waals, podremos expresar las constantes a y b en función de la presión y temperatura críticas (variables conocidas y tabuladas para cada especie):

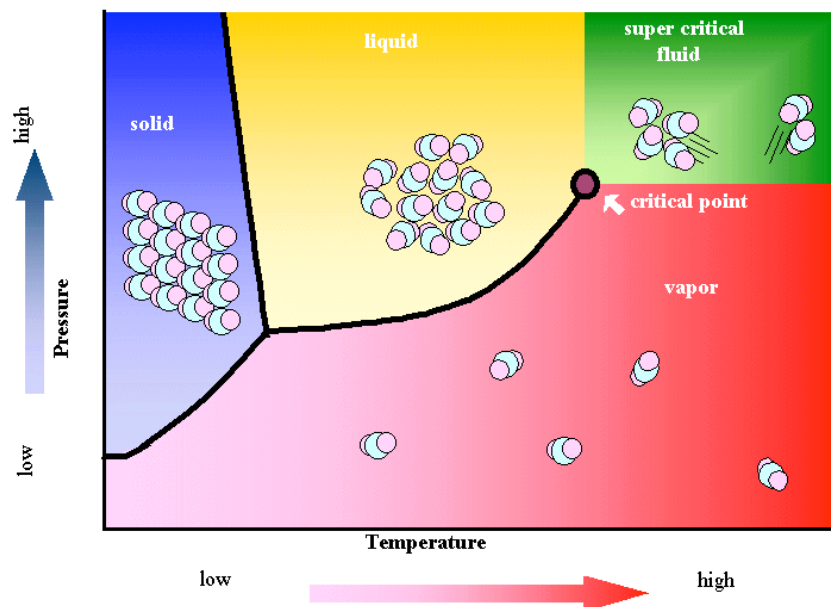
$$a_{\text{vdW}} = 0.4219 (R^2 T_c^2) / P_c$$

$$b_{\text{vdW}} = 0.1250 (R T_c) / P_c$$

Y para el caso de la Ecuación de Redlich-Kwong, también es válido expresar los parámetros a y b en función de las propiedades críticas:

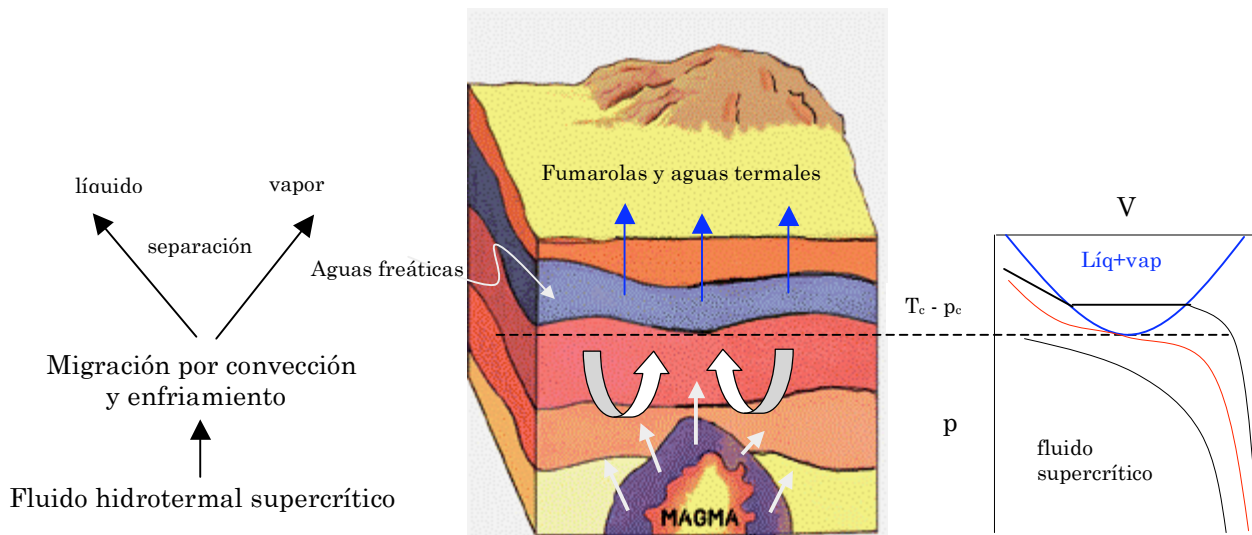
$$a_{\text{R-K}} = 0.4275 (R^2 T_c^{2.5}) / P_c$$

$$b_{\text{R-K}} = 0.0866 (R T_c) / P_c$$



- **Aplicaciones: Petrología Ígnea y Metalogénesis**

Al cristalizar los magmas intrusivos en la corteza terrestre, los “volátiles” o “gases” disueltos en los magmas se “exsuelven” (separan) de éstos no como gases, ni como líquidos ni como sólidos, sino como fluidos supercríticos ricos en H₂O. En general, los magmas al emplazarse en la corteza definen condiciones de presión y temperatura sobre el punto crítico del agua:



- **Tectónica**

Al subductarse una placa oceánica bajo una continental, ésta aumenta su temperatura y presión. Se producen una serie de cambios metamórficos en estado sólido, hasta que la placa liberan por deshidratación los volátiles que formaban parte de la estructura mineral (grupos [OH]). El resultado es un fluido supercrítico, de origen metamórfico, que migra hacia el manto y tiene un rol activo en la generación de magmas.

