

Relación entre los elementos críticos y la atomicidad en los cuerpos. Verificación en 58 cuerpos de atomicidades 1 a 26. Exactitud de la ley.

(A la memoria del sabio profesor de la Universidad de Chile, don Alberto Obrech)

UNA RELACIÓN ENTRE LOS ELEMENTOS CRÍTICOS Y LA ATOMICIDAD

EN algunos trabajos de Termodinámica, publicados por los ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS, en 1929, y otros, presentados a la Sociedad Científica de Chile, yo había hecho notar la influencia del índice atómico en las ecuaciones de estado en los gases. De mis estudios posteriores voy a indicar en esta Memoria * algunas relaciones nuevas que yo he obtenido entre los elementos críticos y la atomicidad de un cuerpo.

Sean T la temperatura crítica absoluta, p la presión crítica expresada en atmósferas, i la atomicidad del cuerpo (número de átomos en la molécula). Yo he establecido y verificado en 58 cuerpos de atomicidades 1 a 26 la relación siguiente:

$$1) \quad \frac{T}{p} + 0,1 p = 1 + i + \frac{(3i - 2) T}{i^2 T_1}$$

En esta fórmula, T_1 es una constante que tiene muy aproximadamente el mismo valor en todos los cuerpos: $T_1 = 31$. Si reemplazamos en fórmula 1) los datos experimentales, ** obtenemos los resultados indicados en las dos últimas columnas del cuadro a continuación.

* Este trabajo es un resumen de mi Memoria enviada, recientemente, a la Sociedad Científica de Chile.

** La mayor parte de los datos experimentales son tomados de las obras: «Memento du Chimiste» por M. Boll y P. Baud, edición de 1927 y del «Tratado de Física» de Chwolson.

	i	T	p	$\frac{T}{p} + 0,1 p$	$1 + i + \frac{(3i-2)T}{31i^2}$
Helio	1	5	2,3	2,404	2,16
Argón	1	155,6	50,6	8,14	7,02
Neón	1	44,65	26,86	4,35	3,44
Mercurio.....	1	1370,0	456,0	48,6	46,20
Xenón	1	258,3	57,2	10,24	10,33
Kriptón.....	1	211,0	54,3	9,32	8,81
Hidrógeno.....	2	33,1	12,8	3,87	4,07
Oxígeno.....	2	154,2	50,8	8,12	7,97
Aire	2	133	39,0	7,31	7,29
Azoe	2	127	34,0	7,14	7,097
Oxido de carbono.....	2	132	36	7,27	7,258
Acido azótico.....	2	179,5	71,2	9,64	8,79
Acido clorhídrico.....	2	324	86	12,37	13,45
Cloro	2	419	76,1	13,09	16,5
Acido carbónico.....	3	303	73	11,45	11,60
Se H ₂	3	411	91	13,62	14,31
Acido sulfuroso.....	3	373,2	92	13,32	14,76
Acido sulfhídrico.....	3	546	72,8	13,26	13,36
Sulfuro de carbono.....	3	429	78,9	14,78	17,70
Agua.....	3	638	200,5	23,24	20,01
Protóxido de ázoe.....	3	309,5	71,9	11,50	11,77
Amoníaco.....	4	403	115	15,00	13,13
Acetileno.....	4	309,5	61,6	11,18	11,24
Cianógeno.....	4	401,1	59,6	12,69	13,08
Metano.....	5	191	54,1	8,94	9,20
Cloroformo.....	5	533	54,9	15,20	14,94
Si FI ₃	5	271,5	50,0	10,43	10,56
Tetracloruro de carbón.....	5	556,15	47,98	16,39	15,33
Etileno.....	6	282,2	58	10,67	11,05
Alcohol metílico.....	6	513,0	78,63	14,38	14,36
Acido acético.....	8	516	63	14,49	14,72
Cloruro de etileno.....	8	561,4	53	15,89	15,23
Cloruro de etilene.....	8	523	50	15,46	14,80
Formiato de metilo.....	8	487	59,25	14,15	14,40
Alcohol etílico.....	9	517	62,7	14,52	15,15

	i	T	P	$\frac{T}{p} \div 0,1 p$	$1 + i + \frac{(3i-2)T}{31i^2}$
Acetona.....	10	505	52,2	14,91	15,57
Propano.....	11	370	44	12,82	15,06
Formiato de etilo.....	11	508,3	46,76	15,55	16,20
Acetato de metilo.....	11	506,7	46,33	15,57	16,19
Benzeno.....	12	561,5	47,9	16,51	17,27
Bromobenzeno.....	12	670,0	44,64	19,47	18,10
Diphenyle.....	12	768	31,8	27,23	18,85
Yodobenzeno.....	12	721	44,64	20,79	18,49
Fenol.....	13	692,2	45,9	19,67	18,89
Benzonitrile.....	13	699,2	41,6	20,96	19,94
Anilina.....	13	698	52,35	18,57	19,59
Acetato de etilo.....	14	523,1	38,0	17,56	18,37
Eter (ordinario).....	15	467	35,6	16,68	18,89
Tolueno.....	15	593,6	41,0	18,56	19,66
Butirato de metilo.....	17	554,3	34,28	19,60	21,03
Pentano.....	17	470,2	33,04	17,53	20,57
Naftaleno.....	18	741,2	39,2	22,83	22,85
Dimethylanilina.....	20	687,4	35,75	22,81	24,21
Hexano.....	20	507,8	29,62	20,04	23,38
Acetato de butilo.....	20	561,3	31,4	21,02	23,63
Diphenylmetano.....	23	770	28,2	30,12	27,15
Heptano.....	23	539,85	26,88	22,77	26,53
Düsobutilo.....	26	549,8	24,55	24,85	28,99

OTRAS RELACIONES MÁS EXACTAS ENTRE LOS ELEMENTOS CRÍTICOS Y LA ATOMICIDAD

Un estudio más detenido de los datos experimentales me permitió establecer relaciones más exactas.

Si por K designamos una constante característica del cuerpo, yo he establecido la relación siguiente:

$$2) \quad \frac{2T}{p} + 0,1 p = \frac{2,9 i^2 (I+K)}{3 i-2} + \frac{(3 i-2) T}{i^2 T_1}$$

Si reemplazamos en esta fórmula los datos experimentales, podemos determinar la constante característica K . Se observa entonces que para un gran número de cuerpos, K difiere poco de la unidad.

Pero es necesario establecer una nueva relación entre K , T , p , i . Para $i \geq 13$, yo he obtenido la relación siguiente:

$$3) \quad K \left(\frac{p}{T} \right)^2 = 0,121 \frac{(3i-2)^2}{i^2}$$

y para las atomicidades comprendidas entre $i \geq 5$ e $i \leq 11$.

$$4) \quad \frac{200}{K} + \frac{K p}{T} \times 10^4 = 4164 \frac{(3i-2)}{i^2}$$

Si eliminamos K entre las ecuaciones 2) y 3) obtenemos:

$$5) \quad \frac{2T}{p} + 0,1 p = \frac{2,9 i^2}{3i-2} + \frac{3i-2}{i^2} \left[\frac{T}{T_1} + 0,3509 \left(\frac{T}{p} \right)^2 \right]$$

Se puede apreciar la exactitud de esta relación por los resultados siguientes:

	i	$\frac{2T}{p} + 0,1 p$	Segundo miembro de (5)
Fenol	13	34,75	34,74
Benzonitrile.....	13	37,78	39,87
Anilina.....	13	31,90	31,84
Acetato de etilo.....	14	31,33	31,21
Eter (ordinario)	15	29,80	29,61
Tolueno	15	33,06	32,91
Butirato de metilo.....	17	35,77	35,68
Pentano.....	17	31,76	31,71
Naftaleno.....	18	41,74	42,05
Dimethylanilina.....	20	42,035	42,031
Hexano	20	37,25	37,33
Acetato de butilo.....	20	38,90	38,89
Diphenylmetano.....	23	57,42	59,15
Heptano	23	42,85	43,02
Düsobutilo.....	26	47,245	47,245

Si eliminamos K entre las ecuaciones 2) y 4) se obtiene una relación muy exacta para atomicidades comprendidas entre $i \geq 5$ e $i \leq 11$.

Una relación más general que las anteriores entre K , T , p , i y que yo he verificado con buenos resultados en 58 cuerpos de atomicidades 1 a 26 es, la siguiente:

$$6) \quad K \left(\frac{p}{T} \right)^2 = \left[0,1247 + \left(0,42 \frac{p}{T} - 0,1447 - \frac{3i-2}{i^2} \right) m \right] \frac{(3i-2)^2}{i^4}$$

Si eliminamos K entre esta ecuación y la relación 2) y hacemos $m=1$ para $i=1$ e $i=2$ y $m=1,5$ para $i > 2$ obtenemos los resultados siguientes, reemplazando en seguida los datos experimentales:

	i	$\frac{2T}{P} + 0,1p$	Segundo miembro de (2)
Helio	1	4,578	5,426
Argón	1	11,22	11,12
Neón	1	6,006	6,20
Mercurio	1	51,6	50,23
Xenón	1	14,76	15,55
Kriptón	1	13,21	13,57
Hidrógeno	2	6,452	6,569
Oxígeno	2	11,16	11,036
Aire	2	10,72	10,67
Azoe	2	10,88	10,74
Oxido de carbono	2	10,94	10,73
Acido azótico	2	12,162	11,58
Acido clorhídrico	2	16,14	17,11
Cloro	2	18,57	21,28
Acido carbónico	3	15,60	15,51
Se H ₂	3	18,14	18,43
Acido sulfhídrico	3	17,32	17,217
Sulfuro de carbono	3	22,28	22,49
Acido sulfuroso	3	18,75	19,27
Agua	3	26,41	23,25
Protóxido de ázoe	3	15,80	15,77
Amoníaco	4	18,50	16,52
Acetileno	4	16,208	16,10
Cianógeno	4	19,42	19,51
Metano	5	12,49	12,37
Cloroformo	5	24,91	25,42
Si Fl ₄	5	15,86	15,82
Tetracloruro de carbón	5	27,978	28,36

	i	$\frac{2T}{p} + 0,1 p$	Segundo miembro de (2)
Etileno	6	15,54	15,39
Alcohol metílico.....	6	20,90	20,72
Acido acético	8	22,68	22,64
Cloruro de etileno.....	8	26,48	26,94
Cloruro de etilenede.....	8	25,92	26,25
Formiato de metilo.....	8	22,365	22,36
Alcohol etílico	9	22,77	22,68
Acetona.....	10	24,60	24,74
Propano	11	21,22	24,53
Formiato de etilo.....	11	26,42	26,68
Acetato de metilo.....	11	26,51	26,77
Benzeno	12	28,23	28,51
Bromobenzeno	12	34,48	35,17
Diphenile	12	51,48	58,16
Yodobenzeno.....	12	36,76	37,84
Fenol	13	34,75	35,31
Benzonitrile.....	13	37,78	39,75
Anilina	13	31,90	32,88
Acetato de etilo.....	14	31,33	31,80
Eter	15	29,80	30,44
Tolueno	15	33,06	33,53
Butirato de metilo.....	17	35,77	36,72
Pentano	17	31,76	32,82
Naftaleno	18	41,74	42,41
Dimethylanilina	20	42,04	42,79
Hexano	20	37,25	38,43
Acetato de butilo.....	20	38,90	39,88
Diphenylmetano.....	23	57,42	55,82
Heptano.....	23	42,85	44,13
Düsobutilo.....	26	47,245	49,71

CONCLUSIÓN.—Como resultado de este estudio se puede, entonces, enunciar la ley siguiente: «*existe una relación general,*

$$f(p, T, i) = 0$$

entre la temperatura crítica, la presión crítica y el índice atómico i, válida para todos los cuerpos».