II.- GASES REALES

pfernandezdiez.es

II.1.- CONCEPTO DE GAS REAL

En los gases reales las moléculas están sujetas a una interacción mutua, caracterizada por una cierta energía potencial *E(r)* función de la distancia intermolecular *r*. Esta energía suele tener la forma indicada en la Fig II.1, correspondiendo las fuerzas atractivas a las distancias grandes, y las repulsivas a las distancias pequeñas en las que, $r < r_0$, ya que dada la impenetrabilidad de las moléculas, de volumen finito, la distancia *r* no puede hacerse nunca nula.

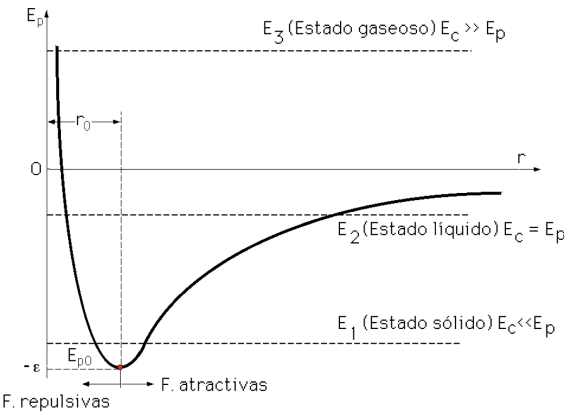

Fig II.1.- Pozo de potencial

Esta energía potencial toma la expresión aproximada siguiente, llamada de *Lennard-Jones*:

$$E_p(r) = -\varepsilon \{2 (\frac{r_0}{r})^6 - (\frac{r_0}{r})^{12} \}$$

en la que $E_p(r_0) = -\varepsilon$, es la energía potencial mínima, correspondiente a la separación de equilibrio, r_0.

En los gases, debido al reducido valor de su densidad, la separación entre moléculas suele ser grande, siendo dominante el término atractivo, (el de potencia 6).

En un gas real la presión efectiva disminuye por efecto de las interacciones moleculares siendo la desviación del comportamiento respecto a un gas perfecto, tanto mayor, cuanto mayor sea el número de moléculas por unidad de volumen $\frac{N}{V}$, ya que las fuerzas intermoleculares, de corto alcance, son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia intermolecular.

Para $r >> r_0$ se deduce:

$$F = -\frac{dE_p}{dr} = -12\, E_p(r_0)\, \frac{r_0^6}{r^7} = -12\, e\, \frac{r_0^6}{r^7}$$

En general, se puede pensar en la existencia de una ecuación de estado de la forma:

$$p = f(\frac{N}{V}, T) \quad con: \quad \lim_{N/V \to 0} \frac{p\,V}{N} = k\,T$$

ya que en el campo de densidades muy bajas se tiene que obtener de nuevo la ecuación de los gases perfectos, por lo que conviene realizar el siguiente desarrollo en serie de potencias de $\frac{N}{V}$:

$$p = k\,T\,\frac{N}{V} + A\,\frac{N^2}{V^2} + B\,\frac{N^3}{V^3} + ...$$

donde los coeficientes *A(T), B(T)*, etc, son los denominados coeficientes del virial que pueden determinarse experimentalmente; así se tiene que, cuando:

$A = B = ... = 0$ *(Hipótesis de gas perfecto)*
$B = C = ... = 0$ *(Hipótesis de gas de Van der Waals)*

Como el número de moles correspondientes al número total de moléculas N del sistema viene dado por $n = \frac{N}{N_0}$ siendo N_0 el número de Avogadro, de valor $N_0 = 6,023.10^{23}\ \frac{moléculas}{mol}$, podemos definir de nuevo la constante R de los gases mediante la expresión:

$$p = k\,T\,n\,\frac{N_0}{V} \quad \Rightarrow \quad p\,V = n\,(k\,N_0)\,T = n\,R\,T$$

en donde se ha considerado que:

$$R = k\,N_0 = (1,38.10^{-23}\ \frac{Joules}{^oK})\,(6,023.10^{23}\ \frac{moléculas}{mol}) = 8,317\ \frac{Joules}{^oK\,mol}$$

II.2.- ECUACIONES DE ESTADO DE LOS GASES REALES

La expresión E_p puede ser todo lo complicada que se quiera, pero cuando la forma del pozo de potencial es sencilla, pueden obtenerse por métodos estadísticos las ecuaciones de estado de los gases reales en ciertas condiciones de presión y temperatura. Si suponemos que el pozo del potencial es cuadrado, siendo *d* el diámetro molecular (esferas rígidas impenetrables) y *(α d)* el alcance de las fuerzas intermoleculares, podemos tomar como expresión para el pozo de potencial la siguiente:

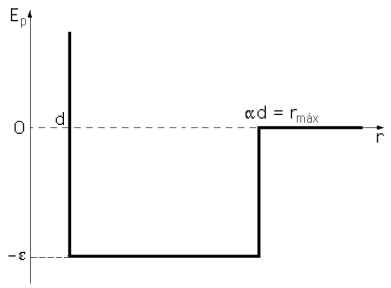

Fig II.2.- Pozo de potencial para la ecuación de Van der Waals

$$E_p = \begin{cases} +\infty\ , para: r < d \\ -\varepsilon\ , para: d \le r \le \alpha\ d \\ 0\ , para: r > \alpha\ d \end{cases}$$

que se corresponde con un pozo de potencial cuadrado, Fig II.2.

Este tipo de pozo de potencial (cuya resolución se estudia en Mecá-

nica Estadística) conduce a la ecuación de *Van der Waals*, de la forma:

$$(p + \frac{a}{v^2})\,(v - b) = R\,T$$

en la que a y b son las constantes de Van der Waals, ecuación de la que se pueden extraer dos tipos de conclusiones:

a) Todo sucede como si el volumen disponible para el movimiento de las moléculas fuese (v - b) debido al volumen no despreciable de las mismas

b) La presión efectiva p se reduce en $\frac{a}{v^2}$ *ya que las moléculas próximas al contenedor experimentan una fuerza hacia el interior del gas originada por la atracción intermolecular que reduce la intensidad del choque de las moléculas con la pared*

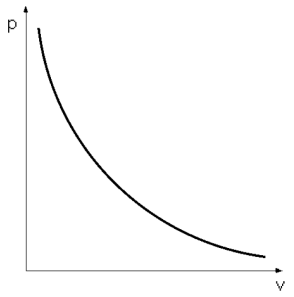

Fig II.3.- Isoterma de un gas ideal

La energía interna U de un gas de Van der Waals viene dada por $U = E_c + E_p$, en la que la energía interna ya no es función sólo de la temperatura, como sucedía en los gases ideales, sino también del volumen.

Conocidas a y b para un fluido particular, se puede calcular p en función de v para varios valores de T; la Fig II.4 es un diagrama *(p, v)* esquemático que muestra tres de esas isotermas.

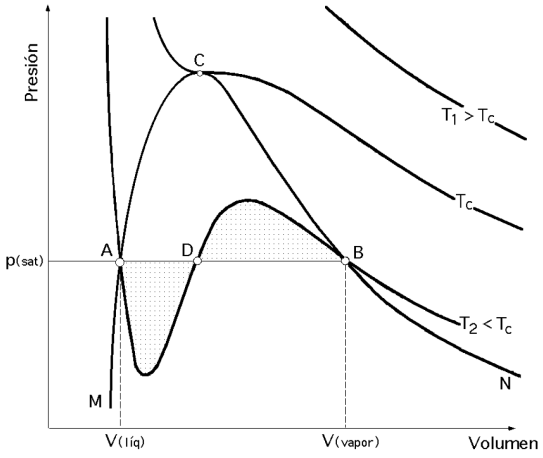

Fig II.4.- Isotermas de un gas de Van der Waals

Para la isoterma $(T_1 > T_c)$ la presión es una función monótona decreciente al aumentar el volumen molar; la isoterma crítica T_c presenta una inflexión horizontal en C, característica del punto crítico.

Para la isoterma $(T_2 < T_c)$ la presión disminuye rápidamente al aumentar v en la región líquida; se hace mínima después de cruzar la linea de líquido saturado y aumenta hasta un máximo, para luego disminuir, cruzar la línea de vapor saturado y continuar en la región de vapor. Las isotermas experimentales no ofrecen esta transición suave de la región líquida a la de vapor, ya que presentan un segmento horizontal dentro de la región donde coexisten las fases de líquido y de vapor saturado en proporciones variables), que va de una a otra línea de saturación, recta AB.

Este comportamiento no se puede representar analíticamente y hay que aceptar como inevitable el comportamiento poco realista de la ecuación de estado de Van der Waals en la citada región. Sin embargo el comportamiento *(p,v)* predicho en esta región por una ecuación de estado cúbica apropiada, no es del todo falso, ya que cuando la presión en un líquido saturado exento de zonas de nu-

cleación de vapor tiende a disminuir, en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste aún a presiones muy por debajo de su presión de vapor.

En forma similar, elevando la presión en un vapor saturado, en un experimento controlado, no se produce condensación y el vapor persiste a presiones bastante superiores a la presión de vapor. Estos estados de no equilibrio o metaestables en el líquido sobrecalentado o vapor subenfriado están próximos a los descritos por aquellas porciones de las isotermas que están situadas en la región bifásica adyacente a los estados de líquido y vapor saturados, en el diagrama *(p,υ)*.

Los parámetros a y b de la ecuación de Van der Waals se determinan por métodos experimentales para cada gas, cuando se aplica la ecuación de estado a casos concretos, viniendo algunos valores representados en la Tabla II.1. La ecuación de Van der Waals permite justificar los cambios de estado, cuya razón debe buscarse en la tendencia general de la Naturaleza a las configuraciones de estado de energía potencial mínima, compatible con las condiciones impuestas a los sistemas, puesto que en cualquier otra ocasión existe un trabajo útil que se puede desarrollar.

Tabla II.1.- Valor de los parámetros a y b

Gas	*a, atm (litro)²*	*b (litros)*
Hidrógeno	*0,245*	*0,0267*
Helio	*0,034*	*0,0236*
Nitrógeno	*1,38*	*0,0394*
Oxígeno	*1,32*	*0,0312*
Dióxido de Carbono	*3,6*	*0,0428*
Cloruro de Hidrógeno	*3,8*	*0,041*
Amoníaco	*4*	*0,036*
Etileno	*4,4*	*0,056*

Así, en la licuación, un gas tendería a aproximar sus moléculas, realizando un trabajo positivo, y reduciendo en consecuencia su energía potencial E_p, por lo que, a medida que se enfría el gas, su energía de atracción intermolecular llega a ser dominante permitiendo un cambio de fase, con un brusco salto o discontinuidad en las magnitudes características de la materia. Según ésto, un gas perfecto no puede licuarse, por cuanto por definición, tiene una energía potencial interna $E_p = 0$, no existiendo por lo tanto ninguna tendencia a la licuación, ya que debería disminuir aún más su energía potencial, y ésto ya no es posible por ser $E_p = 0$.

Fluidos condensables.- En las regiones bifásicas se presentan dos fases en equilibrio, líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor; las dos fases pueden coexistir durante los cambios de estado tales como la vaporización, fusión y sublimación. Dentro de las regiones bifásicas, la presión y la temperatura no son independientes, por lo que una no puede cambiar sin cambiar la otra también, es decir, a una presión se corresponde una y solo una temperatura, y viceversa. En estas regiones el estado no se puede fijar por la temperatura y la presión, sino que queda fijado con el volumen específico y la presión o la temperatura. En la *línea triple* pueden coexistir en equilibrio las tres fases.

Un estado en el que empieza o termina un cambio de fase se denomina estado de saturación. La región con forma de campana compuesta de estados bifásicos líquido-vapor recibe el nombre de campana de Andrews. Las líneas que conforman la campana de vapor se llaman líneas de líquido saturado y de vapor saturado. En el máximo de la campana, donde se unen las líneas de líquido saturado y de vapor saturado, está el punto crítico.

La temperatura crítica T_c de una sustancia pura es la temperatura máxima en la que pueden coe-xistir las fases de líquido y vapor en equilibrio. La presión del punto crítico se llama presión crítica p_c, y el volumen específico en este estado es el volumen específico crítico v_c.

La superficie tridimensional *(p,v,T)* es útil para destacar las relaciones generales entre las tres fases de la sustancia pura en estudio. Sin embargo es conveniente trabajar con proyecciones bidimensionales de la superficie, que se estudian a continuación.

PROYECCIONES DE LA SUPERFICIE (p,v,T)

Diagrama de fases (p,T).- Si la superficie *(p,v,T)* se proyecta sobre el plano (presión-temperatura), resulta un diagrama de fases, en el que las regiones bifásicas se reducen a líneas. Un punto de cualquiera de estas líneas representa todas las mezclas bifásicas a la temperatura y presión correspondientes a ese punto.

El término *temperatura de saturación* designa la temperatura a la que el cambio de fase tiene lugar para una presión determinada, llamada presión de saturación a dicha temperatura. Como resulta evidente en el diagrama de fases, para cada presión de saturación hay una única temperatura de saturación, y viceversa.

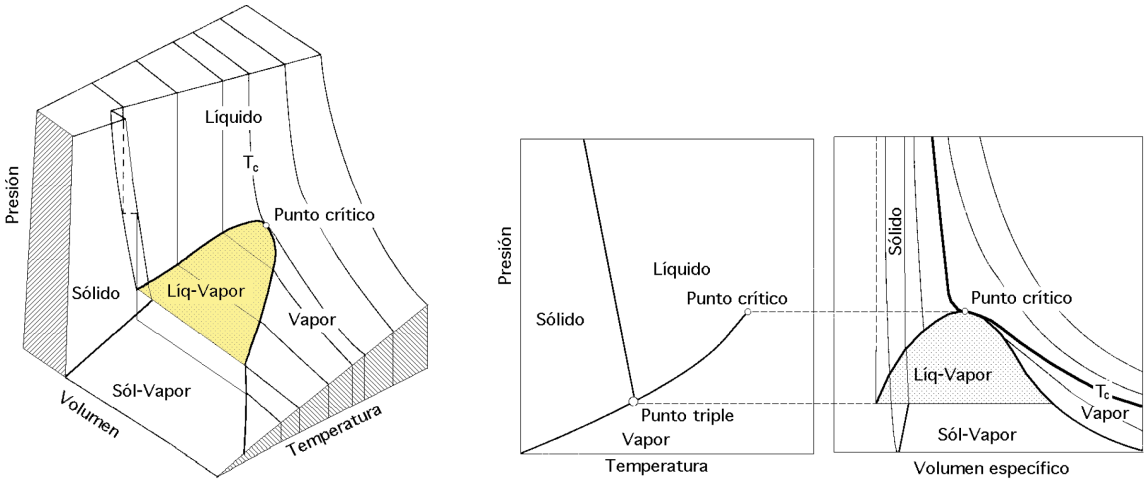

Fig II.5.- Superficie (p,v,T) para una sustancia que se expande al congelarse. Diagrama de fases y diagrama (p,v)

La *línea triple* de la superficie tridimensional *(p,v,T)* se proyecta en un punto sobre el diagrama de fases. Este punto se llama *punto triple*; el del agua se ha utilizado como estado de referencia a la

hora de definir las escalas de temperaturas; por convenio, la temperatura asignada al punto triple del agua es 273,16°K; la presión medida en el punto triple del agua es 0,6113 kPa (0,00602 atm).

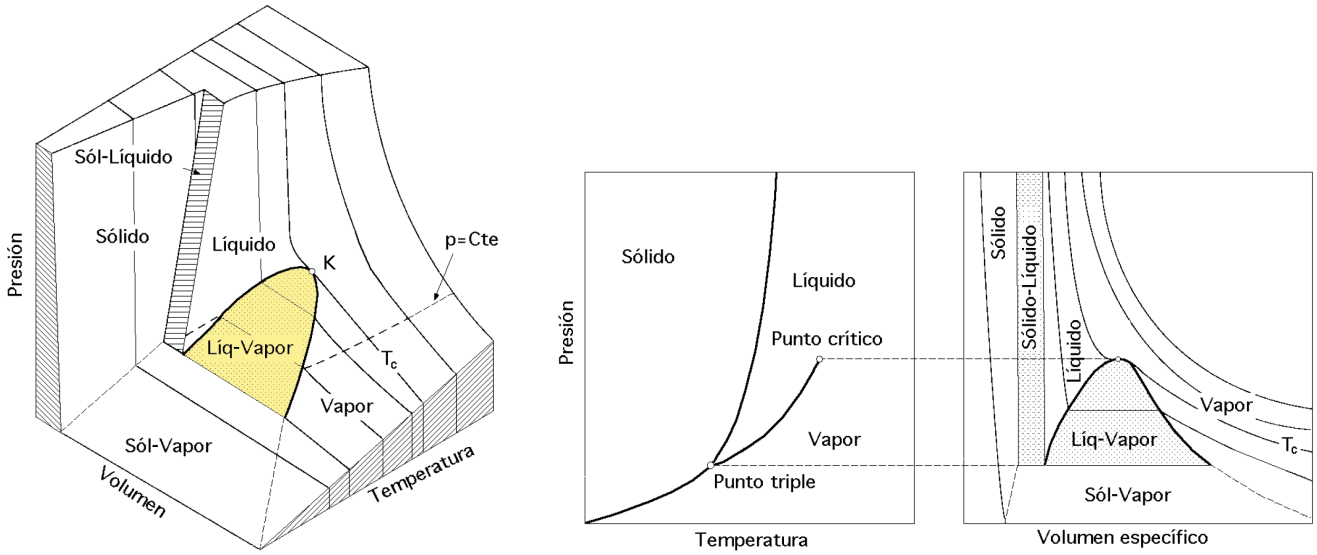

Fig II.6.- Superficie (p,v,T) para una sustancia que se comprime al congelarse. Diagrama de fases y diagrama (p,v)

La línea que representa la región bifásica (sólido-líquido) sobre el diagrama de fases se inclina a la izquierda para sustancias que se expanden al congelarse, Fig II.5, y a la derecha para aquellas que se contraen, Fig II.6. Aunque en los diagramas de fases se muestra una sola región para la fase sólida, los sólidos pueden existir en diferentes fases sólidas. Por ejemplo, para el agua en estado sólido (hielo) se han identificado siete formas cristalinas diferentes.

Diagrama (p,v).- Proyectando la superficie *(p, v, T)* sobre el plano (presión-volumen específico) se obtiene el diagrama *(p, v)*. Se puede observar que para cualquier temperatura menor que la temperatura crítica la presión permanece constante mientras se atraviesa la región bifásica líquido-vapor, (vapor húmedo), pero en las regiones de fase líquida o fase vapor la presión disminuye para una temperatura dada cuando el volumen específico aumenta.

Para temperaturas mayores o iguales a la temperatura crítica, la presión disminuye continuamente para una temperatura dada cuando aumenta el volumen específico; en este caso no se atraviesa la región bifásica (líquido-vapor).

La isoterma crítica presenta un punto de inflexión en el punto crítico y su pendiente es cero.

Isotermas.- En los fluidos condensables, las isotermas de Van der Waals en un diagrama *(p,v)* vienen representadas en las Fig II.4, definiéndose un punto crítico en el que las isotermas tienen un punto de inflexión horizontal, por lo que tiene que cumplir las siguientes condiciones:

$$\textit{Tangente horizontal: } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad ; \quad \textit{Punto de inflexión: } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

que junto con la ecuación de estado: $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = R\,T$, determinan un cierto *estado crítico* del gas, de variables termodinámicas p_c, v_c, T_c.

Los valores de estas constantes críticas son: $p_c = \frac{a}{27\,b^2}$; $T_c = \frac{8\,a}{27R\,b}$; $v_c = 3\,b$

Ley de estados correspondientes.- El principio de los estados correspondientes expresa que el comportamiento *(p, v, T)* de todas las sustancias es similar cuando queda expresado en una forma referencial común adimensional, es decir, las gráficas *(p, v, T)* de todos los gases tienden a coincidir si se reducen a una escala apropiada.

La referencia elegida en los valores de *(p, v, T)* es el punto crítico C, siendo las variables reducidas:

$$p_r = f(v_r, T_r) \;, \quad con: \; p_r = \frac{p}{p_c} \;;\; v_r = \frac{v}{v_c} \;;\; T_r = \frac{T}{T_c}$$

Para gases cuánticos: $p_r = \frac{p}{p_c + 8}$; $T_r = \frac{T}{T_c + 8}$

La ecuación reducida de Van der Waals es de la forma: $(p_r + \frac{3}{v_r^2})(3\,v_r - 1) = 8\,T_r$

Factor de compresibilidad.- Si en la *ecuación* de estado para un gas perfecto, se introduce un cierto coeficiente corrector *Z*, se puede extender su aplicación a un gran número de gases reales.

El factor corrector es de la forma:

$$Z = \frac{\text{Volumen del gas a } T \text{ y } p}{\text{Volumen del gas perfecto a } T \text{ y } p} = \frac{v}{v^*} = f(p, T)$$

$$Z(p, T) = \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + B'\,p + C'\,p^2 + \ldots = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots$$

La ecuación, $p\,v = Z\,R\,T$, recibe el nombre de *Ecuación Técnica de Estado*; para un número *n* de moles toma la forma: $p\,V = Z\,n\,R\,T$.

La relación $Z = \frac{p\,v}{R\,T}$ se conoce como factor de compresibilidad, y proporciona una idea de la discre-pancia entre un gas perfecto y un gas real.

En la Fig II.7 se ha representado el diagrama del factor de compresibilidad generalizado de Nelson-Obert para altas presiones, y en la Fig II.8 para presiones medias.

Para presiones bajas existe para *Z* un límite general, para cualquier sustancia y temperatura, de la forma $\lim_{p \to 0} Z = 1$

Si se acepta como válido el postulado de la Ley de estados correspondientes, es lógico pensar en la existencia de una correlación general para el factor de compresibilidad Z en términos de T_r y p_r, es decir, $Z = Z\,(T_r\,,\,p_r\,)$. Los gráficos de Obert dan errores menores del 6% salvo en el punto crítico.

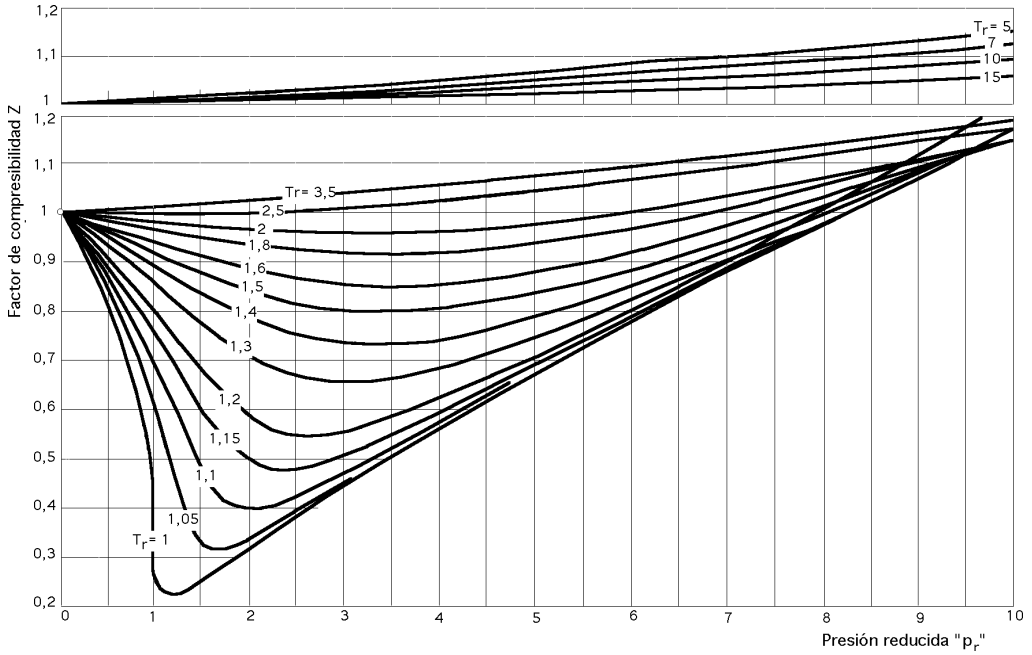

Fig II.7.- Diagrama del factor de compresibilidad generalizado de Nelson-Obert (presiones altas)

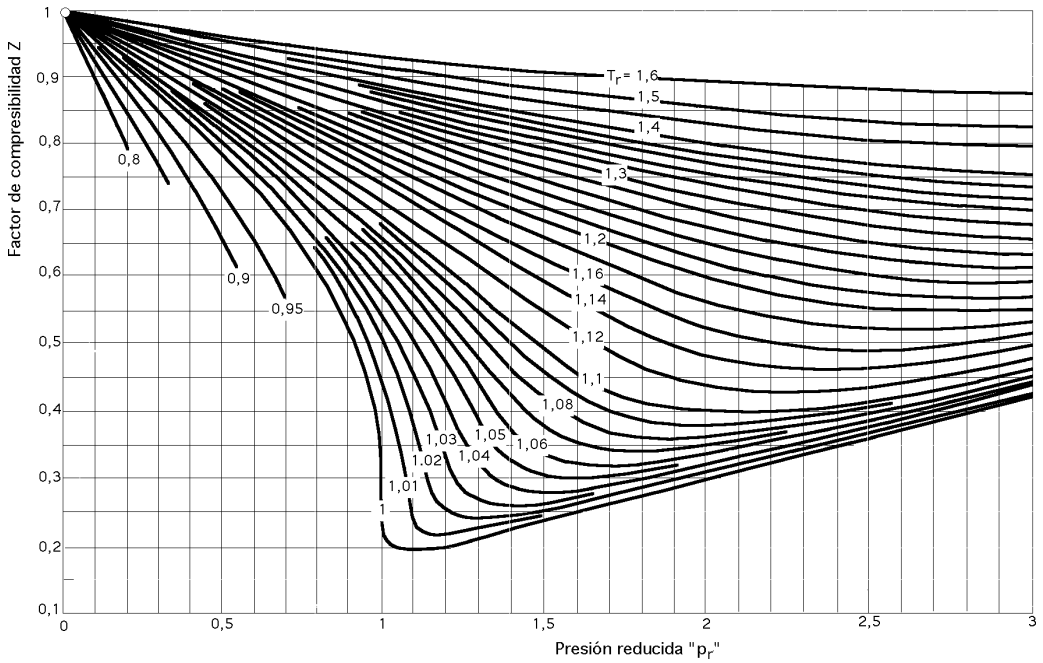

Fig II.8.- Diagrama del factor de compresibilidad generalizado de Nelson-Obert (presiones medias)

Curva y temperatura de Boyle.- *La curva de Boyle es el lugar geométrico de los puntos mínimos de las curvas (Z, p) a cada temperatura*, Fig II.9, por lo que:

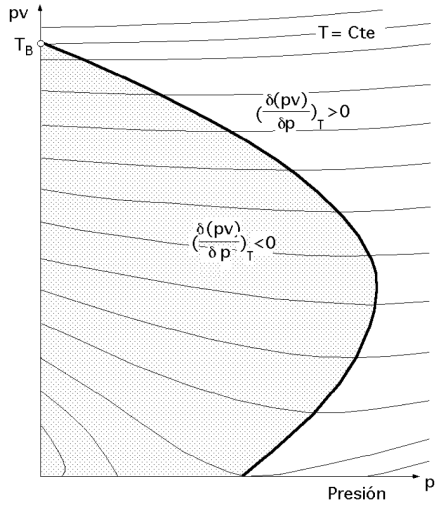

Fig II.9.- Curva de Boyle

$$\left.\frac{\partial Z}{\partial p}\right|_T = 0 \quad ó \quad \left.\frac{\partial (v, T)}{\partial P}\right|_T = 0$$

La temperatura de Boyle es aquella para la cual $\lim_{p \to 0} \left.\frac{\partial Z}{\partial p}\right|_T = 0$, es decir, es el límite de las T de las curvas de Boyle a temperaturas muy bajas.

A la temperatura de Boyle se anula el primer coeficiente del virial:

$$\left.\frac{\partial Z}{\partial p}\right|_T = B' + 2\,C'\,p + \ldots \quad ; \quad \lim_{p \to 0} \left.\frac{\partial Z}{\partial p}\right|_T = B'$$

El interés de la curva de Boyle radica en que expresa la máxima discrepancia del comportamiento del gas perfecto, mientras que en las proximidades de la temperatura de Boyle el comportamiento del gas es similar al de un gas perfecto.

El cociente $\frac{T_{Boyle}}{T_C}$ suele estar comprendido entre 2 y 3

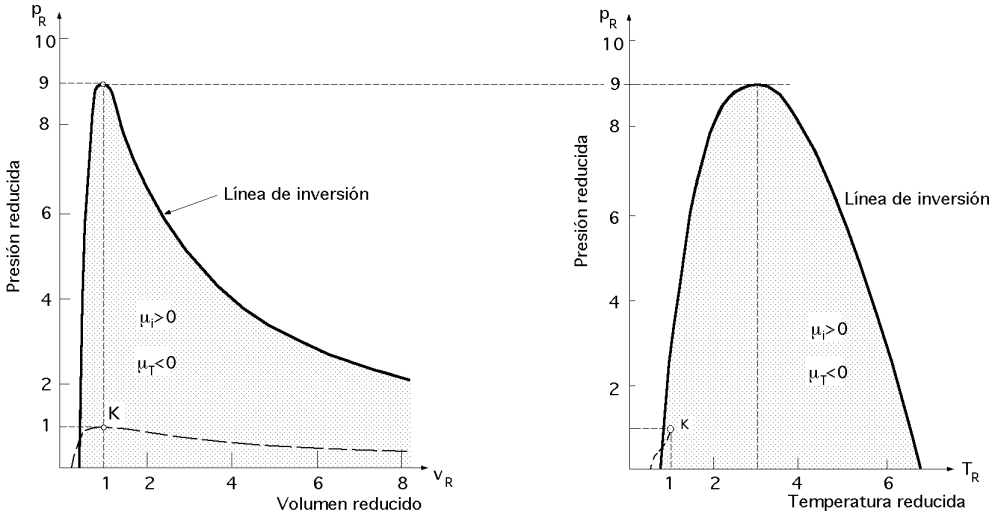

Fig II.10.- Línea de inversión en función de las variables reducidas

II.3.- OTRAS ECUACIONES DEL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES REALES

Clausius: $\left(p + \frac{a}{T\,(v + c)^2}\right)(v - b) = R\,T$

Berthelot (para altas presiones): $\left(p + \frac{a}{T\,v^2}\right)(v - b) = R\,T$

Dieterici (para altas presiones): $p = \frac{R\,T}{v - b}\,e^{(-a/RTv)}$

Todas las ecuaciones se pueden ajustar a la de Kammerling y Onnes, que es de la forma:

$$p\,v = R\,T\,(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + ...)$$

Si en la ecuación de Van der Waals multiplicamos los dos términos por v y despejamos *(p v), se tiene*:

$$(p\,v + \frac{a}{v})\,(v - b) = v\,R\,T$$

$$p\,v = \frac{v\,R\,T}{v - b} - \frac{a}{v} = \frac{R\,T}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v} = R\,T\,(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + ...) - \frac{a}{v} = R\,T\,(1 + \frac{b - \frac{a}{R\,T}}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + ...)$$

Dieterici: $p\,v = \frac{v\,R\,T}{v - b}\,e^{\frac{-a}{R\,T\,v}} = R\,T\,(\frac{v}{v - b})\,e^{\frac{-a}{R\,T\,v}} =$

$$= R\,T\,(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + ...)\,\{1 - \frac{a}{R\,T\,v} + \frac{1}{2!}\,(\frac{a}{R\,T\,v})^2 - \frac{1}{3!}\,(\frac{a}{R\,T\,v})^3 + ...\} =$$

$$= R\,T\,(1 + \frac{b - \frac{a}{R\,T}}{v} + \frac{\frac{1}{2!}\,(\frac{a}{R\,T})^2 + b^2 - \frac{a\,b}{R\,T}}{v^2} + \frac{b^3 - \frac{1}{3!}\,(\frac{a}{R\,T})^3 + (\frac{a}{R\,T})^2 - \frac{a\,b^2}{R\,T}}{v^3} + ...)$$

en la que se observa que los dos primeros términos del desarrollo coinciden con los de la ecuación de Van der Waals.

II.4.- APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DEL VIRIAL

La ecuación del virial se puede expresar en la forma:

$$Z = \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + B'\,p + C'\,p^2 + D'\,p^3 + ... = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + ...$$

que son series infinitas. En ingeniería resultan prácticas sólo cuando convergen muy rápidamente, por lo que no se requieren más de dos o tres términos para que las series proporcionen valores razonablemente aproximados, lo que es posible en gases y vapores a presiones bajas o moderadas.

Los valores del factor de compresibilidad Z calculados por las ecuaciones anteriores a partir de los datos *(p, v, T)* se expresan en función de la presión, para varias temperaturas constantes, pudiéndose considerar dos tipos de ecuaciones, cuadradas y cúbicas, dependiendo de la presión

Ecuaciones de estado de segundo grado, p < 15 atm.- Todas las isotermas se originan en el valor $Z = 1$, para, $p = 0$, y son casi líneas rectas a baja presión; la tangente de una isoterma a $p = 0$, es una buena aproximación de la isoterma para un intervalo de presiones finito.

La diferenciación de la ecuación anterior para una temperatura dada, conduce a:

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2\,C'\,p + 3\,D'\,p^2 + ...$$

$$\left(\frac{dZ}{dp}\right)_{p=0} = B' \xrightarrow{Integrando} Z = B'\,p + Cte = \left| 1 = 0 + Cte \right| = B'\,p + 1$$

por lo que la ecuación de la tangente: $Z = 1 + B'\,p$, coincide con la ecuación que define Z en sus dos primeros términos.

Es posible utilizar la relación aproximada $B' = \frac{B}{p\,v} = \frac{B}{RT}$, para expresar el valor de Z en términos del coeficiente B en la forma:

$$Z = \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + \frac{B}{v} \quad \Rightarrow \quad p = R\,T\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2}\right)$$

que representan satisfactoriamente el comportamiento *(p, v, T)* para muchos vapores a temperaturas subcríticas y hasta presiones cercanas a 15 atm; a temperaturas mayores son apropiadas para gases dentro de un intervalo de presiones creciente, p < 30 atm, a medida que aumenta la temperatura. Los valores de B, (segundo coeficiente del virial), dependen de la naturaleza del gas y de la temperatura, existiendo valores experimentales para un cierto número de gases.

Ecuaciones de estado de tercer grado.- Para presiones comprendidas entre 30 y 50 atm, se puede utilizar la ecuación del virial reducida a sus tres primeros términos, de la forma:

$$Z = \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad \Rightarrow \quad p = R\,T\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3}\right)$$

que proporciona excelentes resultados.

Los valores de B y C dependen de la naturaleza del gas y de la temperatura. Sin embargo, se sabe poco de los terceros coeficientes del virial, por lo que ecuaciones viriales con más de tres coeficientes se usan muy raramente, utilizándose otros tipos de ecuaciones como las que se describen a continuación.

II.5.- ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS

Para poder estudiar el comportamiento *(p, v, T)* de determinados fluidos en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, se requiere de una ecuación más extensiva que la ecuación del virial. Esta ecuación debe ser lo suficientemente general como para poder aplicarse tanto a líquidos como a gases y vapores, y no ser tan compleja a la hora de su utilización.

Las ecuaciones polinomiales, que son cúbicas respecto al volumen molar, son las más simples y las que mejor representan el comportamiento tanto de líquidos como de vapores.

La primera ecuación cúbica general de estado es la de Van der Waals $p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$, en la que a y b son constantes positivas; si son iguales a cero, se obtiene la ecuación del gas ideal.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado se inició con la publicación de la ecuación de Redlich / Kwong de la forma:

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\; v\,(v + b)}$$

que tiene tres raíces para el volumen, de las que dos pueden ser complejas; físicamente, los valores significativos de v siempre son reales, positivos y mayores que la constante b.

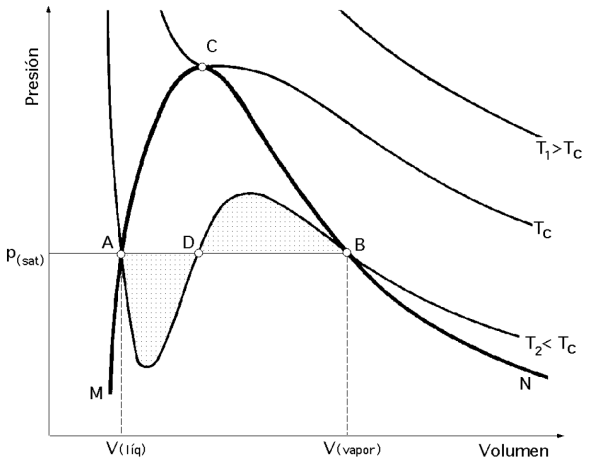

Fig II.11.- Isotermas para una ecuación cúbica de estado

En la Fig II.11 se observa que:

- Cuando $T > T_c$ cualquier valor positivo de p conduce a una solución con una sola raíz real positiva

- Cuando $T = T_c$ lo antes dicho sigue siendo verdad, excepto a la presión crítica donde existe una raíz triple v_c

- Cuando $T < T_c$ a presiones elevadas solo existe una raíz real positiva, pero en el intervalo de presiones bajas se tienen tres raíces reales positivas (puntos A, D, B; en este caso, la raíz intermedia no tiene significado físico, la raíz menor es un volumen líquido o cuasilíquido y la raíz mayor es un volumen de vapor o cuasivapor.

Los volúmenes de líquidos y vapores saturados están dados por la raíz menor y mayor, respectivamente, cuando p es la presión de saturación o presión de vapor. Aunque las raíces de una ecuación cúbica de estado se pueden encontrar explícitamente, es más frecuente que se empleen técnicas iterativas, que resultan prácticas solamente si convergen en la raíz deseada.

No se puede dar una seguridad absoluta a este respecto, pero con frecuencia, las consideraciones que presentamos a continuación resultan efectivas en la ecuación de Redlich/Kwong.

II.6.- CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA GASES.- *TÉCNICAS DE ITERACCIÓN*

Volúmenes de vapor.- Si la ecuación $p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\; v\,(v + b)}$, se multiplica por $\frac{v - b}{p}$ se obtiene:

$$v = b + \frac{R\,T}{p} - \frac{a\,(v - b)}{\sqrt{T}\; p\, v\,(v + b)} \xrightarrow{\text{y por iteración}} v_{i+1} = b + \frac{R\,T}{p} - \frac{a\,(v_i - b)}{\sqrt{T}\; p\, v_i\,(v_i + b)}$$

Para el valor inicial se toma $v_0 = \frac{R\,T}{p}$

Volúmenes líquidos.- La ecuación: $p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\; v\,(v + b)}$, se presenta en la forma polino-

mial:

$$v^3 - \frac{R\,T}{p}\,v^2 - \left(b^2 + \frac{b\,R\,T}{p} - \frac{a}{p\,\sqrt{T}}\right) v - \frac{a\,b}{p\,\sqrt{T}} = 0$$

resultando el siguiente esquema de iteración: $v_{i+1} = \dfrac{v_i^3 - \dfrac{R\,T}{p}\,v_i^2 - \dfrac{a\,b}{p\,\sqrt{T}}}{b^2 + \dfrac{b\,R\,T}{p} - \dfrac{a}{p\,\sqrt{T}}}$

Para el valor inicial se toma, $v_0 = b$

Si se utiliza la ecuación de Van der Waals, los valores de las constantes a y b son:

$$a = \frac{27\,R^2\,T_c^2}{64\,p_c} \quad ; \quad b = \frac{R\,T_c}{8\,p_c}$$

Si se utiliza la ecuación de Redlich/Kwong, los valores de las constantes a y b son:

$$a = \frac{0{,}42748\,R^2\,T_c^{2,5}}{p_c} \quad ; \quad b = \frac{0{,}08664\,R\,T_c}{p_c}$$

Pese a que estas ecuaciones no dan los mejores resultados, sí proporcionan valores razonables que pueden determinarse casi siempre, ya que generalmente los datos de temperatura y presión críticas son conocidos, en contraste con los datos extensivos *(p, v, T)*.

Factor de compresibilidad.- Para la determinación del factor de compresibilidad Z por técnicas de iteración, se puede utilizar una forma alternativa de la ecuación de Redlich/Kwong

$$p = \frac{R\,T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\;v\,(v + b)}$$

que consiste en multiplicarla por $\dfrac{v}{R\,T}$, lo que permite obtener:

$$Z = \frac{p\,v}{R\,T} = \frac{R\,T}{v - b}\,\frac{v}{R\,T} - \frac{a}{\sqrt{T}\;v\,(v + b)}\,\frac{v}{R\,T} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\;v\,(v + b)}\,\frac{v}{R\,T} =$$

$$= \left| \; h = \frac{b}{v} = \frac{b}{\dfrac{Z\,R\,T}{p}} = \frac{b\,p}{Z\,R\,T} \;;\; v = \frac{b}{h} \; \right| = \frac{\dfrac{b}{h}}{\dfrac{b}{h} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\;\dfrac{b}{h}\left(\dfrac{b}{h} + b\right)}\,\frac{\dfrac{b}{h}}{R\,T} =$$

$$= \frac{1}{1 - h} - \frac{a}{b\,R\,\sqrt{T^3}}\,\frac{h}{1 + h} = \left| \begin{array}{l} a = \dfrac{0{,}42748\,R^2 T_c^{2,5}}{p_c} \\ b = \dfrac{0{,}08664\,R\,T_c}{p_c} \end{array} \right| = \frac{1}{1 - h} - \frac{4{,}934}{T_r^{1,5}}\,\frac{h}{1 + h}$$

en la que $h = \dfrac{0{,}08664\,p_r}{Z\,T_r}$, con T_r y p_r temperatura y presión reducidas, respectivamente.

Estas ecuaciones facilitan la determinación de la solución del factor de compresibilidad Z mediante iteración para cualquier gas y para cualquier valor de T_r y p_r.

Para un valor inicial de $Z = 1$, se tiene: $h = \frac{0{,}08664\, p_r}{T_r}$, y con el valor de h así obtenido, la ecuación:

$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{4{,}934}{T_r^{1{,}5}} \left(\frac{h}{1 + h}\right)$$

proporciona un nuevo valor de Z que se sustituye en la ecuación $h = \frac{0{,}08664\, p_r}{Z\, T_r}$, y así se continúa hasta que se llega a un valor Z con un error menor que un cierto valor preestablecido.

Esta técnica iterativa no es convergente para líquidos.

Cuando se requiere una mejor precisión se recurre a ecuaciones más complejas, como la propuesta por Benedict / Webb / Rubin, de la forma:

$$p = \frac{R\,T}{v} + \frac{B_0\, R\,T - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{v^2} + \frac{b\,R\,T - a}{v^3} + \frac{a\,\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3\, T^2}\left(1 + \frac{g}{v^2}\right) e^{(-\gamma / v^2)}$$

en la que A_0, B_0, C_0, a, b, c, α y γ, son constantes para un fluido determinado.

Esta ecuación y sus modificaciones a pesar de su complejidad, tienen gran uso para hidrocarburos ligeros y algunos otros componentes gaseosos comúnmente empleados, tanto en la industria del petróleo como en la del gas natural.

Factor acéntrico.- Para emplear la ecuación generalizada de Redlich/Kwong sólo se necesitan la temperatura y la presión críticas del gas, que es el fundamento del teorema de estados correspondientes con dos parámetros: *Todos los gases, comparados a la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento de gas ideal en grado semejante.*

A pesar de que el uso de la ecuación basada en el teorema de estados correspondientes con dos parámetros conduce a resultados mucho mejores que la ecuación de gas ideal, aún se tienen desviaciones considerables respecto a la experiencia, salvo para fluidos simples como el argón, criptón y xenón. Los resultados se mejoran notablemente con la introducción de un tercer parámetro de estados correspondientes, característico de la estructura molecular; de estos parámetros, el más popular es el factor acéntrico w, introducido por Pitzer.

El factor acéntrico de un componente químico puro se define con referencia a su presión de saturación reducida: $w = f(p_r^{sat})$.

Como el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal respecto

a la inversa de la temperatura absoluta, si llamamos x a la pendiente de $log\ p_r^{sat}$ en función de $\frac{1}{T_r}$ se puede poner: $x = \frac{d(log\ p_r^{sat})}{d(\frac{1}{T_r})}$

Si el teorema de estados correspondientes con dos parámetros tuviera validez general, la pendiente x sería la misma para todos los fluidos puros; se ha observado que ésto no es verdad, por cuando cada flui-do tiene su propio valor característico de $\boldsymbol{x}$, el cual, en principio, puede servir como un tercer parámetro de la ley de estados correspondientes.

Pitzer comprobó que todos los datos de presión de vapor de fluidos simples *Ar, Kr, Xe,* estaban contenidos sobre la misma línea en el diagrama $(log\ p_r^{sat}\ ,\ \frac{1}{T})$ y que dicha línea pasaba por el punto P definido por: $\begin{cases} T_r = 0,7 \\ log_r^{sat} = -1 \end{cases}$, como se indica en la Fig II.12 .

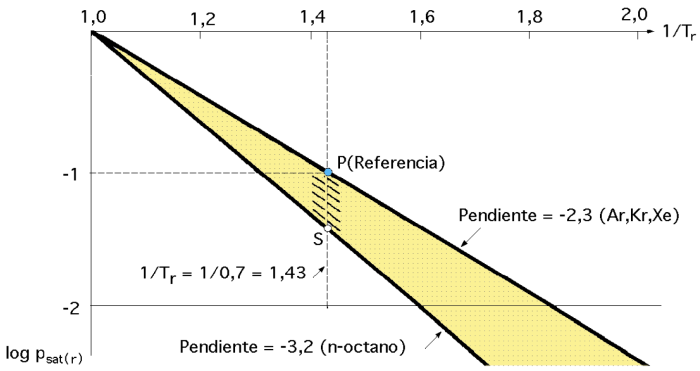

Fig II.12.- Dependencia de la presión de saturación reducida respecto a la temperatura reducida

Los datos correspondientes a otros fluidos definen otras líneas cuya localización se fija en relación con la de los fluidos simples (FS) mediante la diferencia:

$log_r^{sat}\ (FS) - log_r^{sat} = w = (PS)$

El factor acéntrico se define como esta diferencia logarítmica evaluada a la temperatura $T_r = 0,7$

Por definición, el valor del factor acéntrico w es cero para el argón, criptón y xenón; los datos experimentales que permiten calcular el factor de compresibilidad Z para estos tres fluidos se correlacionan por la misma curva cuando Z se representa como función de T_r y p_r.

Por ésto, el teorema de estados correspondientes con tres parámetros indica que todos los fluidos que tienen el mismo valor de w, poseen el mismo valor de Z cuando se comparan a las mismas T_r y p_r. En la Tabla II.2 se presentan los valores del factor acéntrico w y de las constantes críticas T_c, p_c y v_c para algunos fluidos.

Método gráfico.- La correlación para Z desarrollada por Pitzer es de la forma:

$Z = Z^0 + w\ Z^1$

donde Z^1 y Z^0 son funciones complejas tanto de T_r como de p_r.

La ecuación $Z = Z^0 + w\ Z^1$ es una relación lineal simple entre Z y w para valores dados de T_r y p_r

Tabla II.2.- Valores de T_c, p_c, v_c, Z_c y w

Líquidos	T_c (°K)	p_c (bar)	$v_c.10^6$ (m^3/mol)	Z_c	w
Metano	190,60	46,00	99,00	0,29	0,01
Etano	305,40	48,80	148,00	0,29	0,10
Propano	369,80	42,50	203,00	0,28	0,15
n-Butano	425,20	38,00	255,00	0,27	0,19
Isobutano	408,10	36,50	263,00	0,28	0,18
n-Pentano	469,60	33,70	304,00	0,26	0,25
Isopentano	460,40	33,80	306,00	0,27	0,23
Neopentano	433,80	32,00	303,00	0,27	0,20
n-Hexano	507,40	29,70	370,00	0,26	0,30
n-Heptano	540,20	27,40	432,00	0,26	0,35
n-Octano	568,80	24,80	492,00	0,26	0,39
Etileno	282,40	50,40	129,00	0,28	0,09
Propileno	365,00	46,20	181,00	0,28	0,15
l-Buteno	419,60	40,20	240,00	0,28	0,19
l-Penteno	464,70	40,50	300,00	0,31	0,25
Ácido acético	594,40	57,90	171,00	0,20	0,45
Acetona	508,10	47,00	209,00	0,23	0,31
Acetonitrilo	547,90	48,30	173,00	0,18	0,32
Acetileno	308,30	61,40	113,00	0,27	0,18
Benceno	562,10	48,90	259,00	0,27	0,21
1-3-Butadieno	425,00	43,30	221,00	0,27	0,20
Clorobenceno	632,40	45,20	308,00	0,27	0,25
Ciclohexano	553,40	40,70	308,00	0,27	0,21
Freón-12	385,00	41,20	217,00	0,28	0,18
Éter dietílico	466,70	36,40	280,00	0,26	0,28
Etanol	516,20	63,80	167,00	0,25	0,64
Oxido de etileno	469,00	71,90	140,00	0,26	0,20
Metanol	512,60	81,00	118,00	0,22	0,56
Cloruro de metilo	416,30	66,80	139,00	0,27	0,16
Tolueno	591,70	41,10	316,00	0,26	0,26
Freón-11	471,20	44,10	248,00	0,28	0,19
Freón-113	487,20	34,10	304,00	0,26	0,25
Argón	150,80	48,70	74,90	0,29	0,00
Bromo	584,00	103,00	127,00	0,27	0,13
Cloro	417,00	77,00	124,00	0,28	0,07
Helio 4	5,20	2,27	57,30	0,30	-0,39
Hidrógeno	33,20	13,00	65,00	0,31	-0,22
Criptón	209,40	55,00	91,20	0,29	0,00
Neón	44,40	27,60	41,70	0,31	0,00
Nitrógeno	126,20	33,90	89,50	0,29	0,04
Oxígeno	154,60	50,50	73,40	0,29	0,02
Xenón	289,70	58,40	118,00	0,29	0,00
Amoniaco	405,60	112,80	72,50	0,24	0,25
Dióxido de carbono	304,20	73,80	94,00	0,27	0,22
Disulfuro de carbono	552,00	79,00	170,00	0,29	0,11
Monóxido de carbono	132,90	35,00	93,10	0,30	0,05
Tetracloruro de carbono	556,40	45,60	276,00	0,27	0,19
Ácido clorhídrico	324,60	83,00	81,00	0,25	0,12
Ácido cianhídrico	456,80	53,90	139,00	0,20	0,41
Ácido sulfhídrico	373,20	89,40	98,50	0,28	0,10
Oxido nítrico (NO)	180,00	65,00	58,00	0,25	0,61
Oxido nitroso (N_2O)	309,60	72,40	97,40	0,27	0,16
Dióxido de azufre	430,80	78,80	122,00	0,27	0,25
Trióxido de azufre	491,00	82,00	130,00	0,26	0,41
Agua	647,30	220,50	56,00	0,23	0,34

Cuando $w = 0$, (fluidos simples), el segundo término desaparece y Z^0 se hace igual a Z, de donde se deduce que una correlación generalizada para Z como función de T_r y p_r obtenida con datos del *Ar, Kr, Xe*, conduce a la relación:

$$Z^0 = f^0 (T_r , p_r)$$

que viene representada en las Fig II.13 y 14, y está basada en datos de fluidos simples, proporcionando una correlación de estados correspondientes, completa para Z, con dos parámetros.

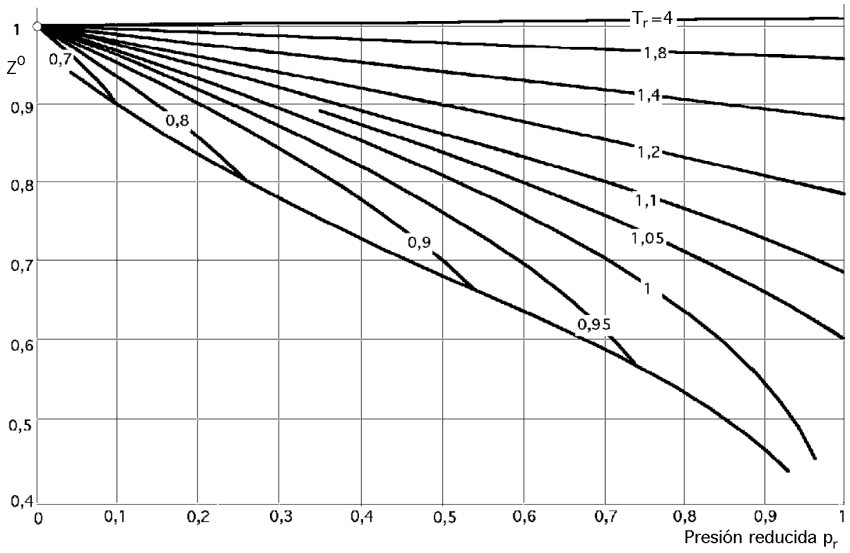

Fig II.13.- Correlación generalizada para Z^0, p_r <1

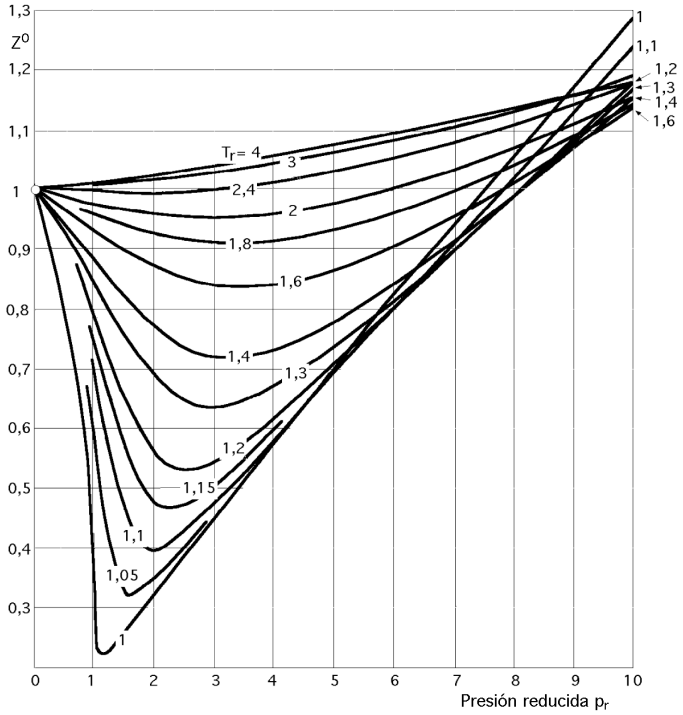

Fig II.14.- Correlación generalizada para Z^0, p_r > 1

Como el segundo término de la ecuación: $Z = Z^0 + w\,Z^1$, es una corrección relativamente pequeña para esta correlación de dos parámetros, su omisión no causa errores grandes, por lo que, basta con emplear las Fig II.13 y 14, para estimaciones de Z rápidas, pero menos precisas que las que se obtendrían de la correlación completa con tres parámetros.

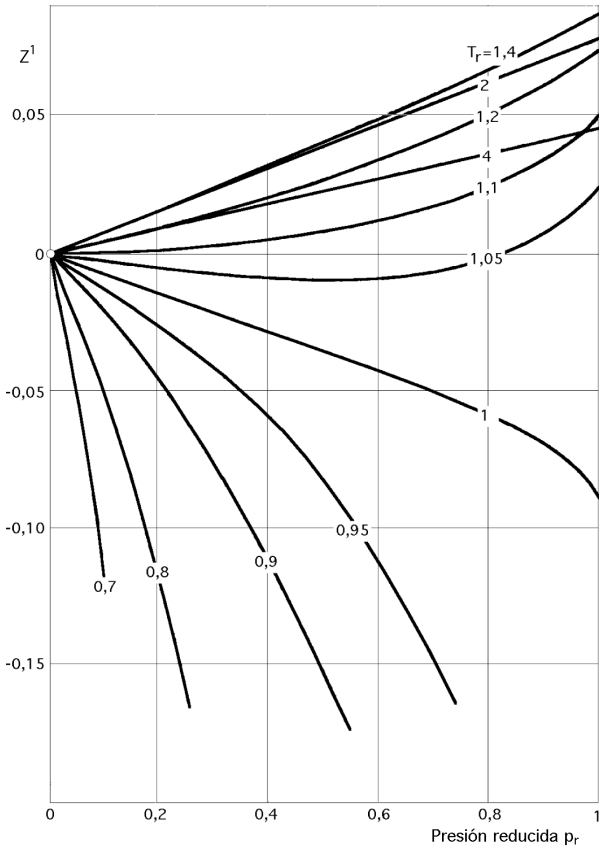

Fig II.15 Correlación generalizada para Z^1, $p_r < 1$

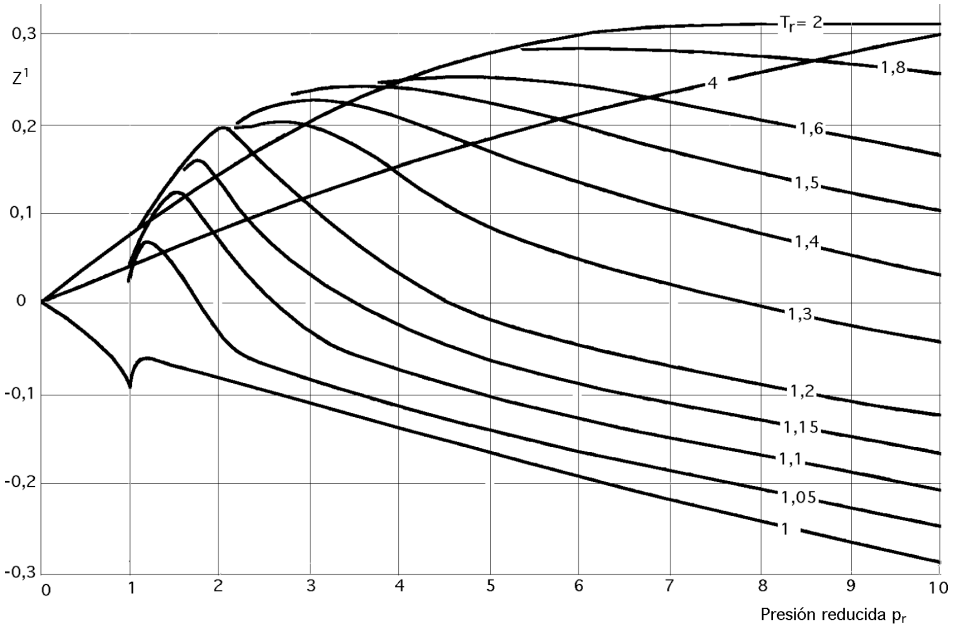

Fig II.16 Correlación generalizada para Z^1, $p_r > 1$

Los datos experimentales de Z para fluidos no simples, representados en función de w, a T_r y p_r constantes, dan líneas rectas, cuyas pendientes conducen a los valores de Z^1, a partir de los cuales se construye la función generalizada $Z^1 = f^1(T_r, p_r)$ cuyos resultados se presentan en las Fig II.15 y 16. La correlación de Pitzer da buenos resultados cuando se emplea en gases no polares o levemente polares, donde se han encontrado errores menores al 2% ó 3%; si se aplica a gases altamente polares los errores son mayores.

Método analítico.- Una desventaja de la correlación generalizada del factor de compresibilidad, es su naturaleza gráfica, y de ahí el que se puedan presentar para estas funciones otras expresiones ana-líticas aproximadas, dentro de un intervalo limitado de presiones, basadas en la forma más simple de la ecuación del virial, en la forma:

$$Z = \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + \frac{B}{v} = 1 + \frac{B\,p}{R\,T} = 1 + \left(\frac{B\,p_c}{R\,T_c}\right)\frac{p_r}{T_r} = \left| \frac{B\,p_c}{R\,T_c} = B^0 + w\,B^1 \right| = 1 + B^0\frac{p_r}{T_r} + w\,B^1\frac{p_r}{T_r}$$

que identificada con: $Z = Z^0 + w\,Z^1$, permite obtener:

$$Z^0 = 1 + B^0\frac{p_r}{T_r} \quad ; \quad Z^1 = B^1\frac{p_r}{T_r}$$

siendo los valores de B^0 y B^1, función únicamente de la temperatura reducida, de la forma:

$$B^0 = 0{,}083 - \frac{0{,}422}{T_r^{1{,}6}} \quad ; \quad B^1 = 0{,}139 - \frac{0{,}172}{T_r^{4{,}2}}$$

La forma más simple de la ecuación del virial sólo tiene validez a presiones bajas y moderadas donde Z es lineal con la presión. La correlación generalizada de coeficientes viriales es apropiada solamente a presiones reducidas, bajas o moderadas, cuando Z^0 y Z^1 son, al menos, funciones aproximadamente lineales de la presión reducida. Esta correlación se recomienda por su simplicidad relativa y por el hecho de que las temperaturas y presiones en muchos procesos caen dentro de la región donde ésta no se desvía significativamente de la correlación del factor de compresibilidad.

II.7.- CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA LÍQUIDOS

Aunque los volúmenes molares de los líquidos se pueden obtener por medio de las ecuaciones cúbicas de estado, los resultados no son muy exactos; existen ecuaciones generalizadas para el cálculo de volúmenes molares de líquidos saturados, como la propuesta por Rackett:

$$v^{sat} = v_c\ Z_c^{(1 - T_r)^{0{,}2857}}$$

en la que los únicos datos requeridos son las constantes críticas que se encuentran en la Tabla II.2; los resultados tienen una precisión entre el 1%÷2%.