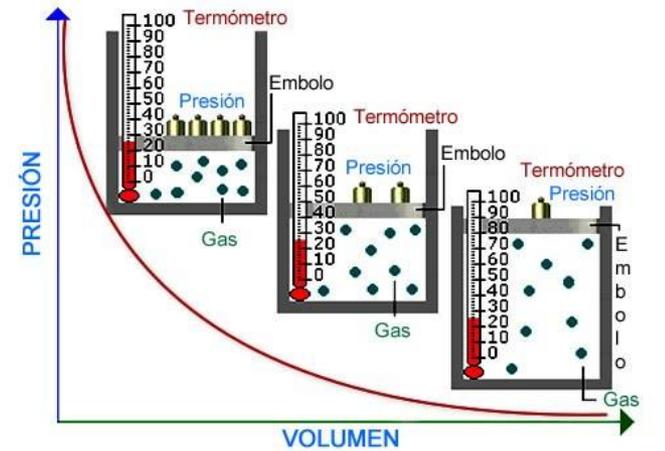
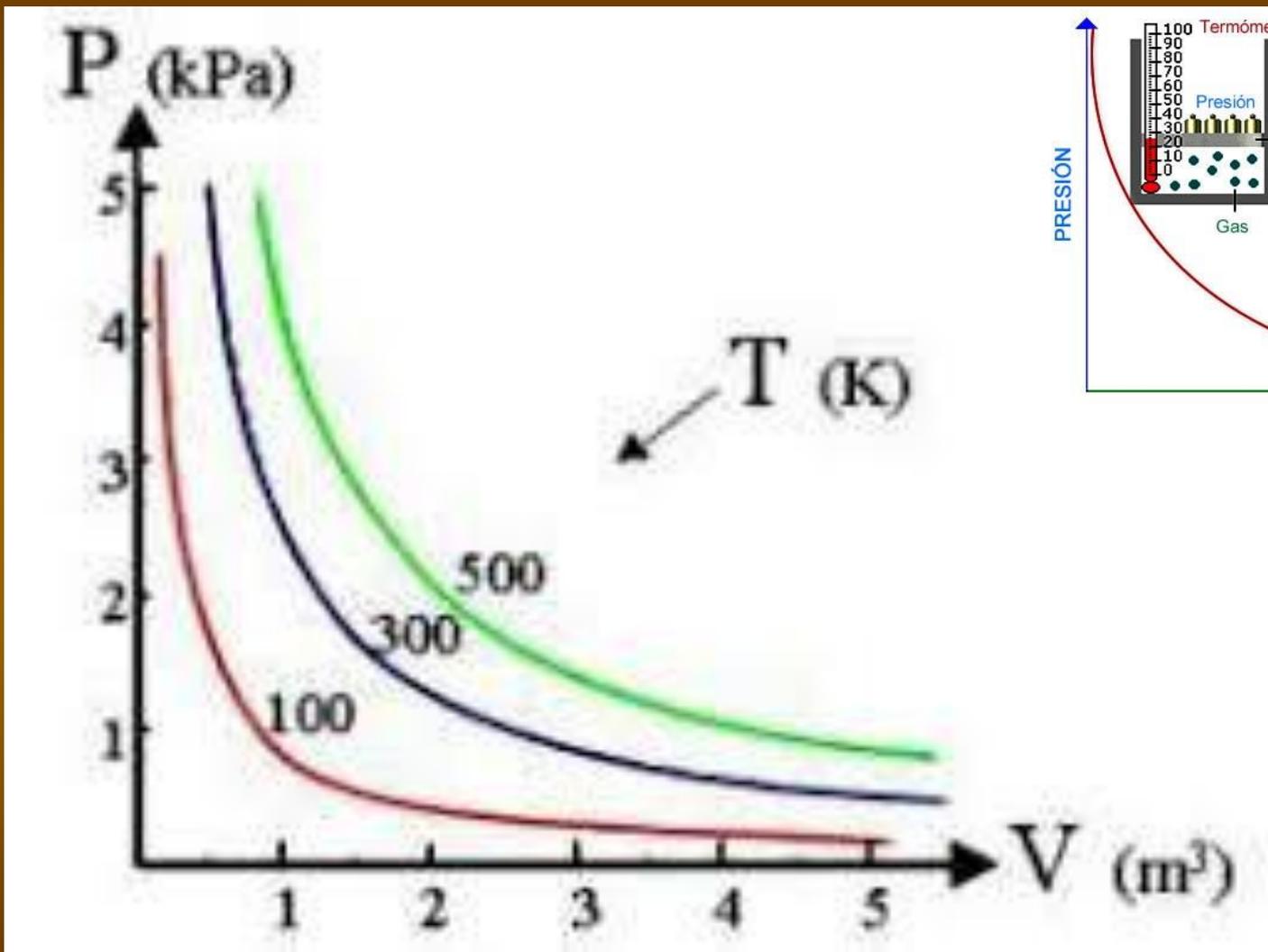


2.6 Comportamiento del gas real

M. en A. Adriana Ortiz Castro

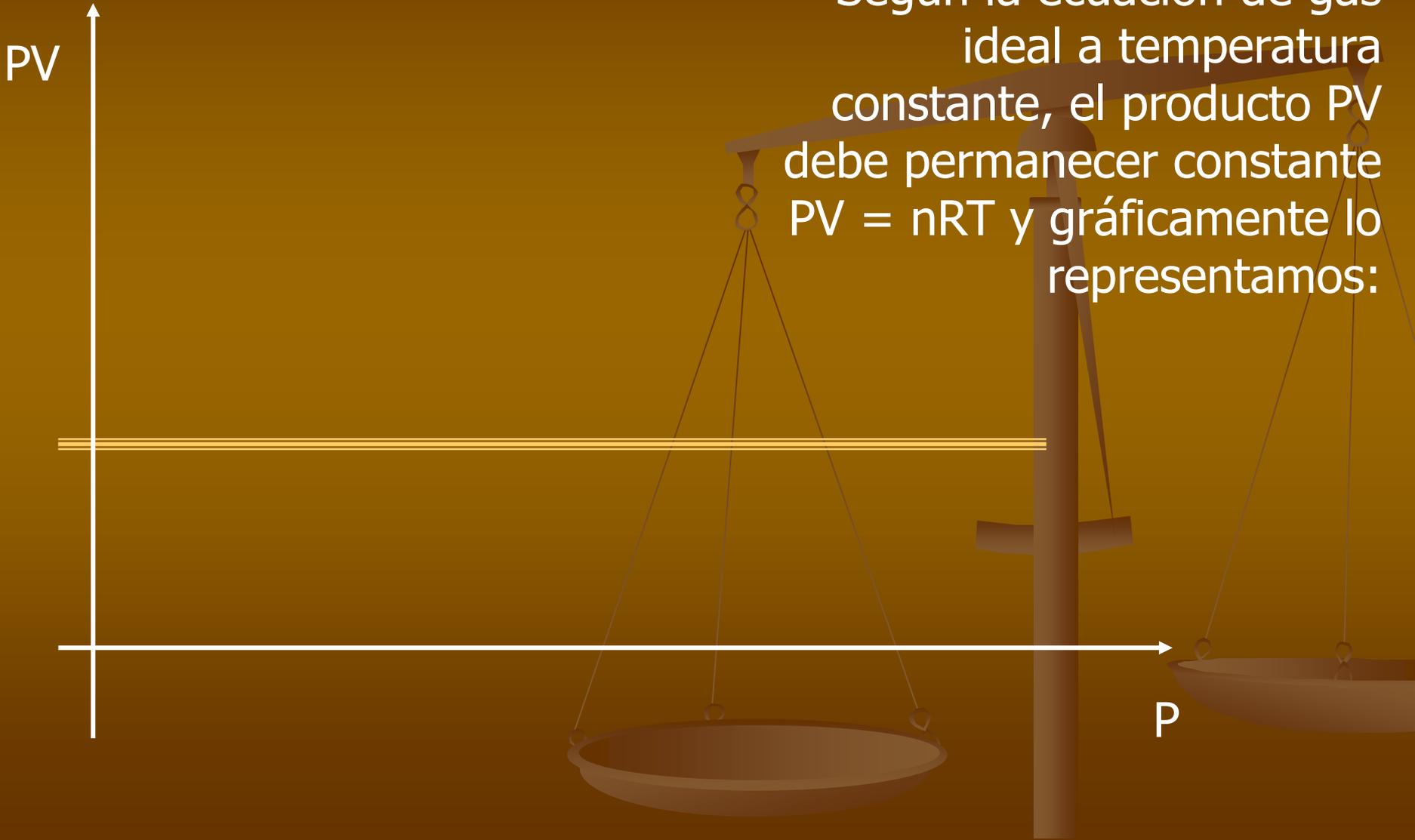


LEY DE BOYLE-MARIOTTE-GAS IDEAL



Gas Ideal

Según la ecuación de gas ideal a temperatura constante, el producto PV debe permanecer constante $PV = nRT$ y gráficamente lo representamos:



Gas Ideal

Y también la relación PV/nRT debe permanecer constante y con un valor de 1, gráficamente lo representamos:

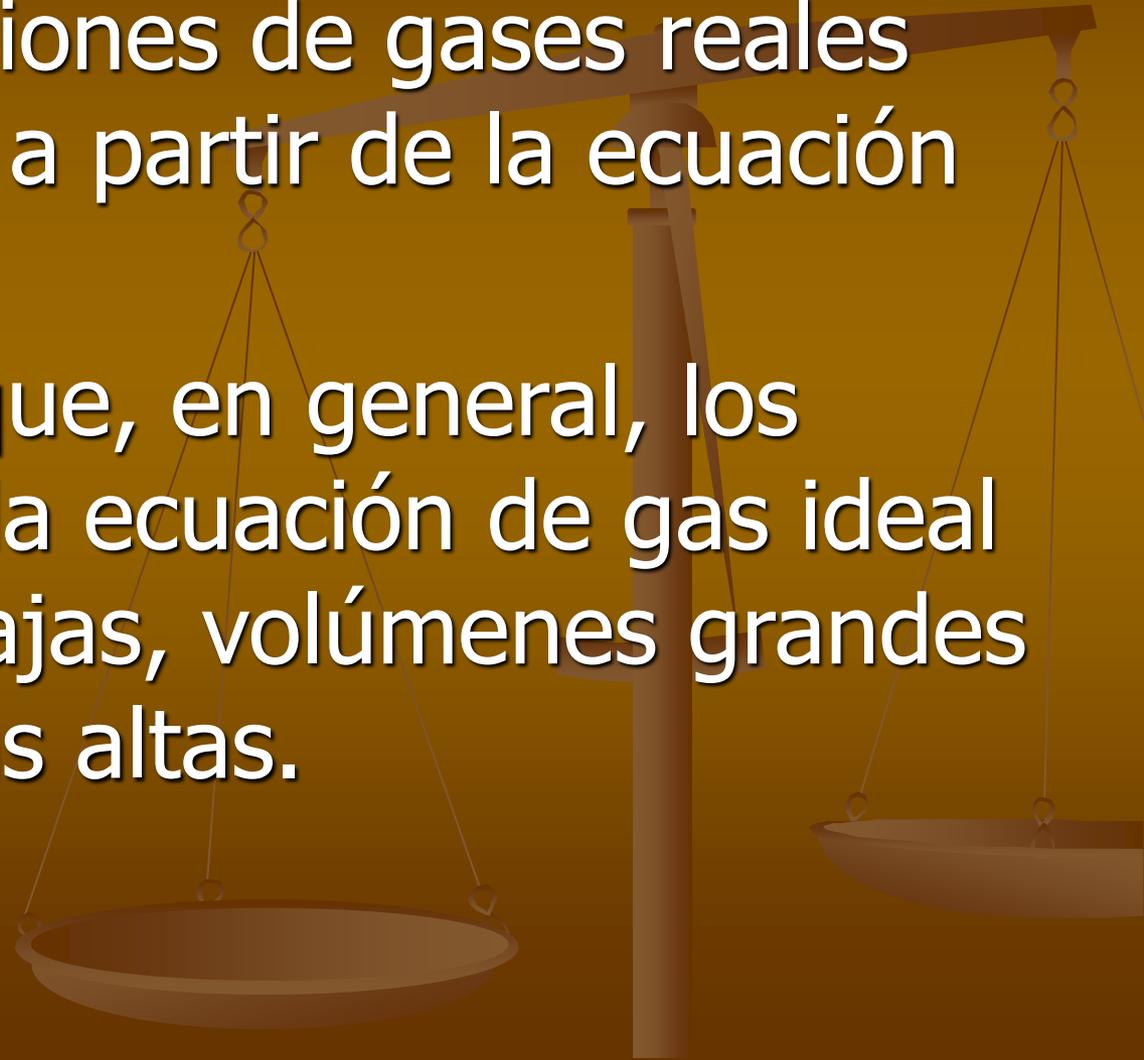
$$\frac{PV}{RT}$$

1



Desviación del Gas Ideal

- Muchas ecuaciones de gases reales se obtuvieron a partir de la ecuación de gas ideal.
- Recordemos que, en general, los gases siguen la ecuación de gas ideal a presiones bajas, volúmenes grandes y temperaturas altas.



MODELO CINÉTICO MOLECULAR (MCM)

- Los gases están formados por partículas o corpúsculos en constante movimiento.
- Estos corpúsculos son muy pequeños y están muy separados entre sí.
- Entre las partículas no hay nada.
- Dichas partículas tienen masa.
- Las partículas están sujetas a interacciones fuertes en el estado sólido, menos intensas en los líquidos y mucho menos intensas en los gases.

Modelo Cinético Molecular

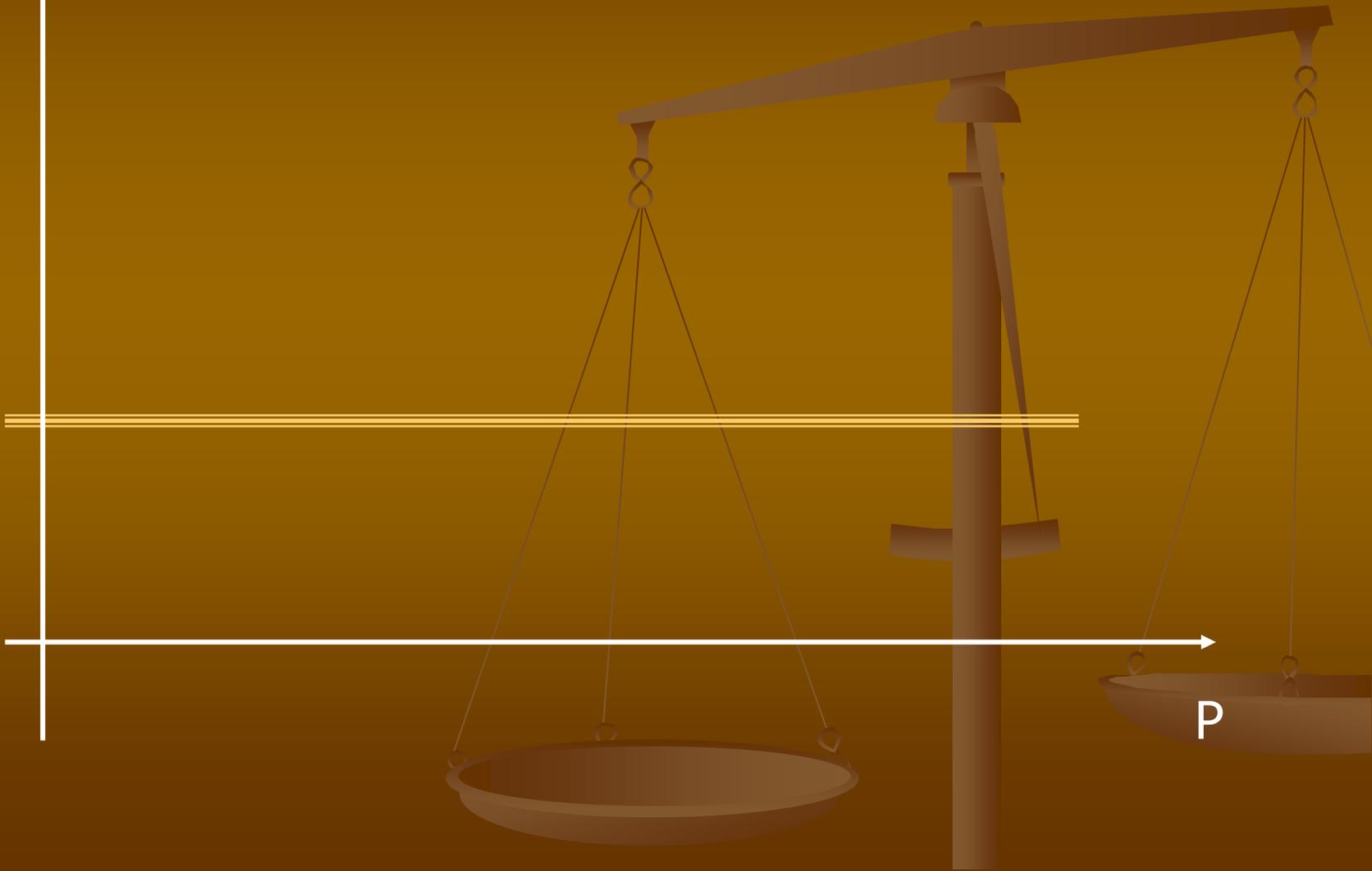
- El movimiento de las partículas está relacionado con la temperatura (a mayor temperatura, mayor movimiento). Esto explica tanto las dilataciones de los cuerpos dentro de un mismo estado, como los cambios de estado.
- La presión ejercida por un gas sobre una superficie, depende del número de partículas, de la masa y de la velocidad promedio que estas tengan.

Gas Ideal

$T = \text{cte}$

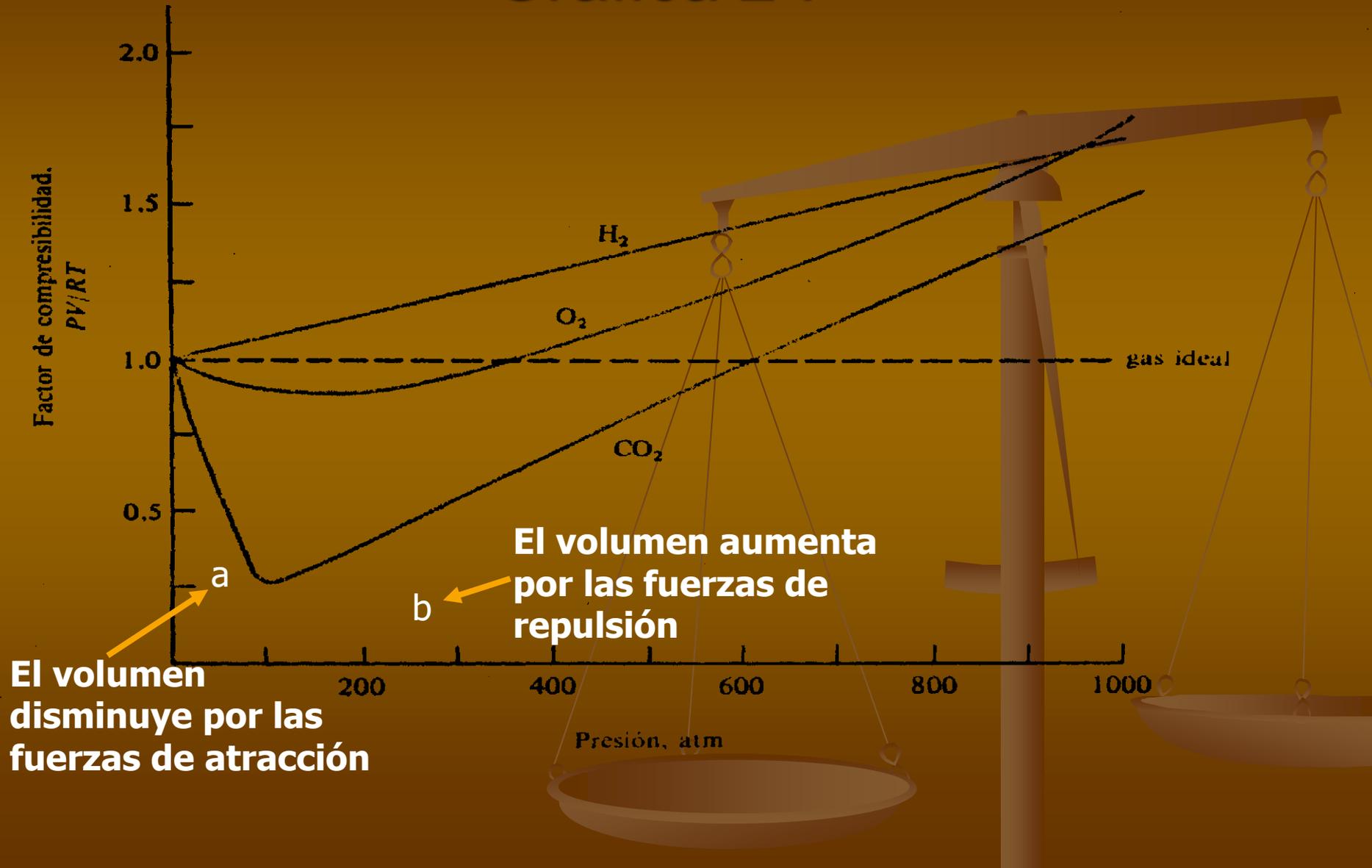
\overline{PV}/RT

1



Desviación del Gas Ideal

Gráfica z-P



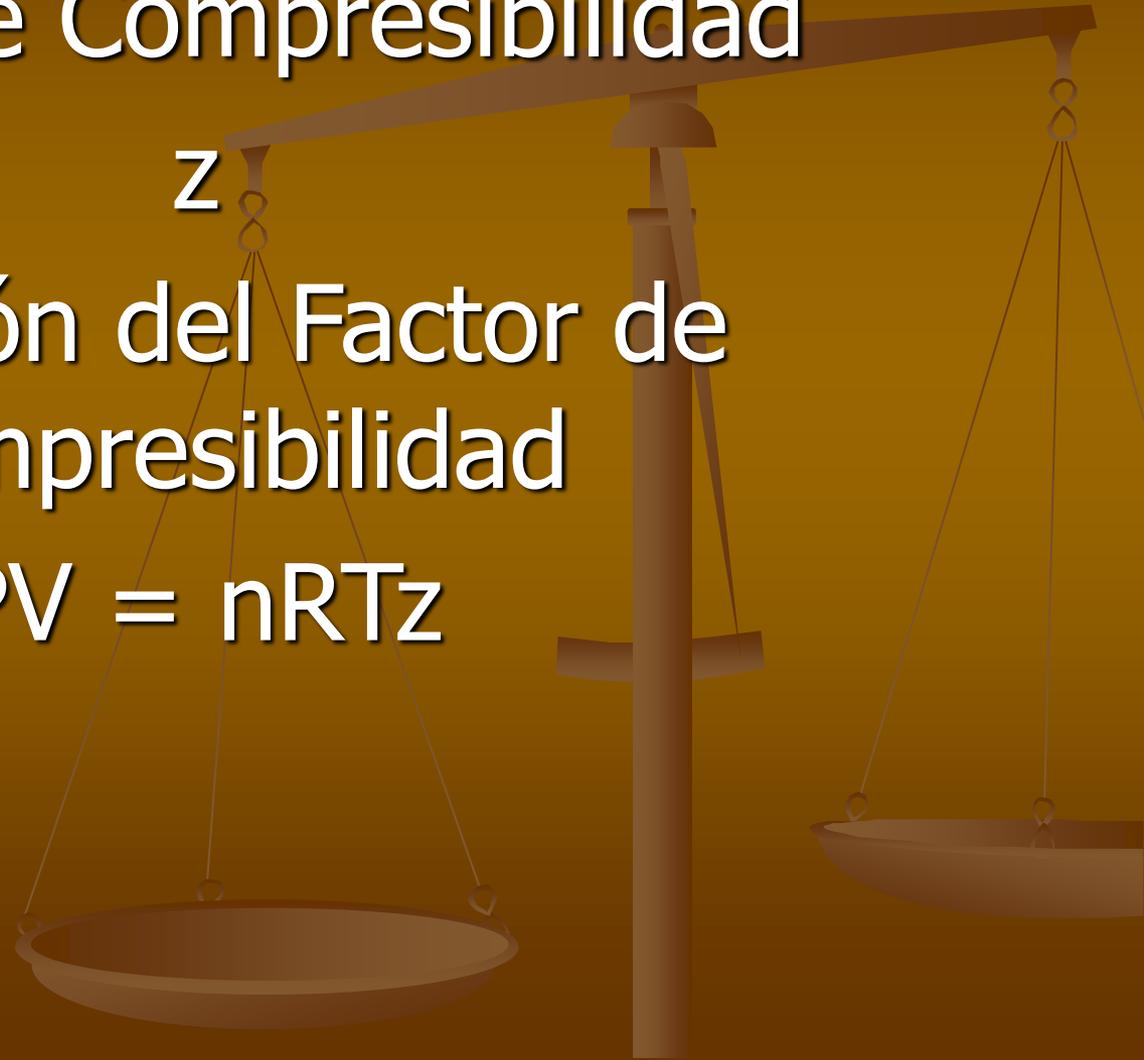
Desviación del Gas Ideal

Factor de Compresibilidad

z

Ecuación del Factor de
Compresibilidad

$$PV = nRTz$$



Ecuación del Factor de Compresibilidad

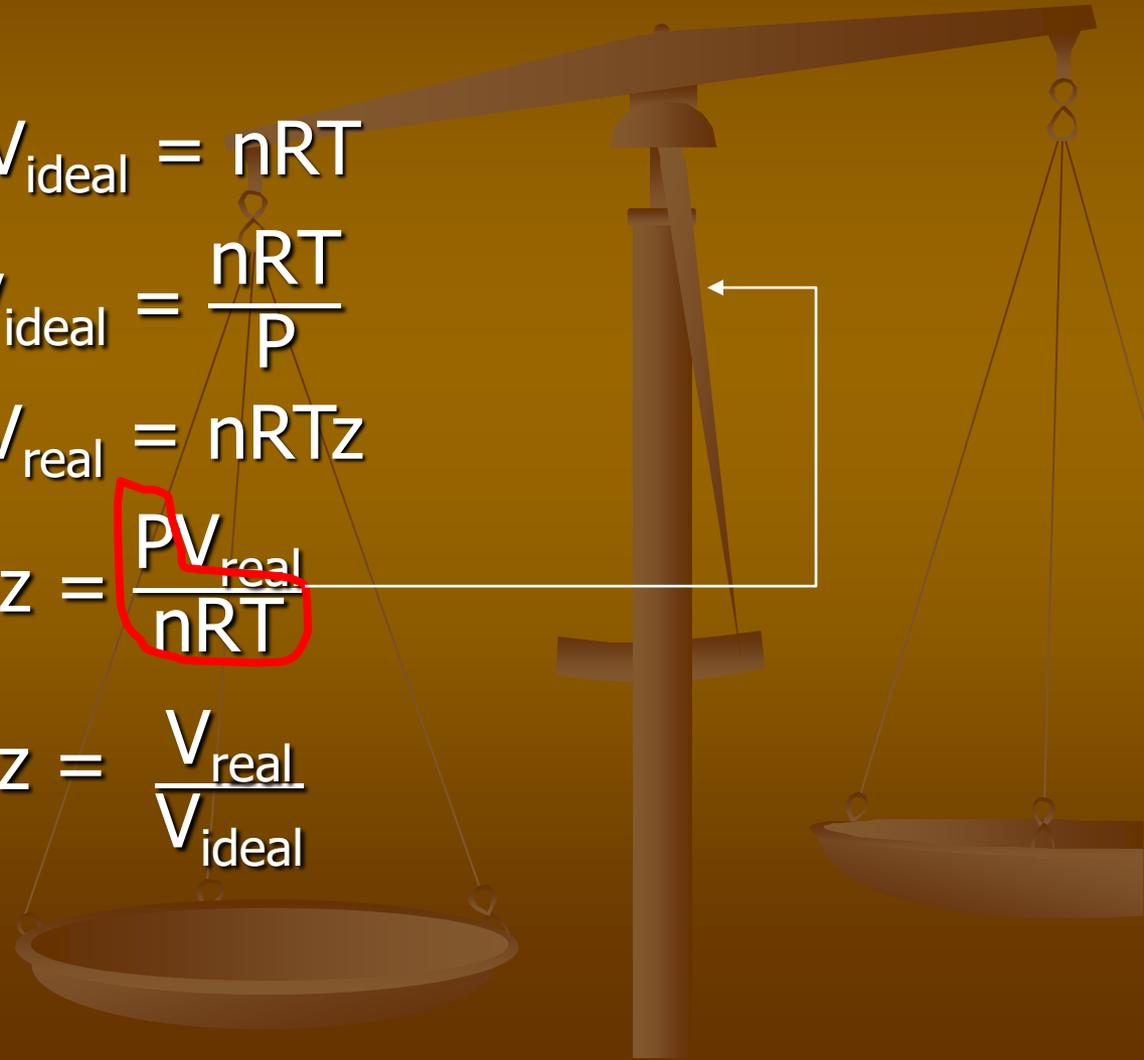
$$PV_{\text{ideal}} = nRT$$

$$V_{\text{ideal}} = \frac{nRT}{p}$$

$$PV_{\text{real}} = nRTz$$

$$z = \frac{PV_{\text{real}}}{nRT}$$

$$z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}}$$



Ecuación del Factor de Compresibilidad

$$PV = nRTz$$

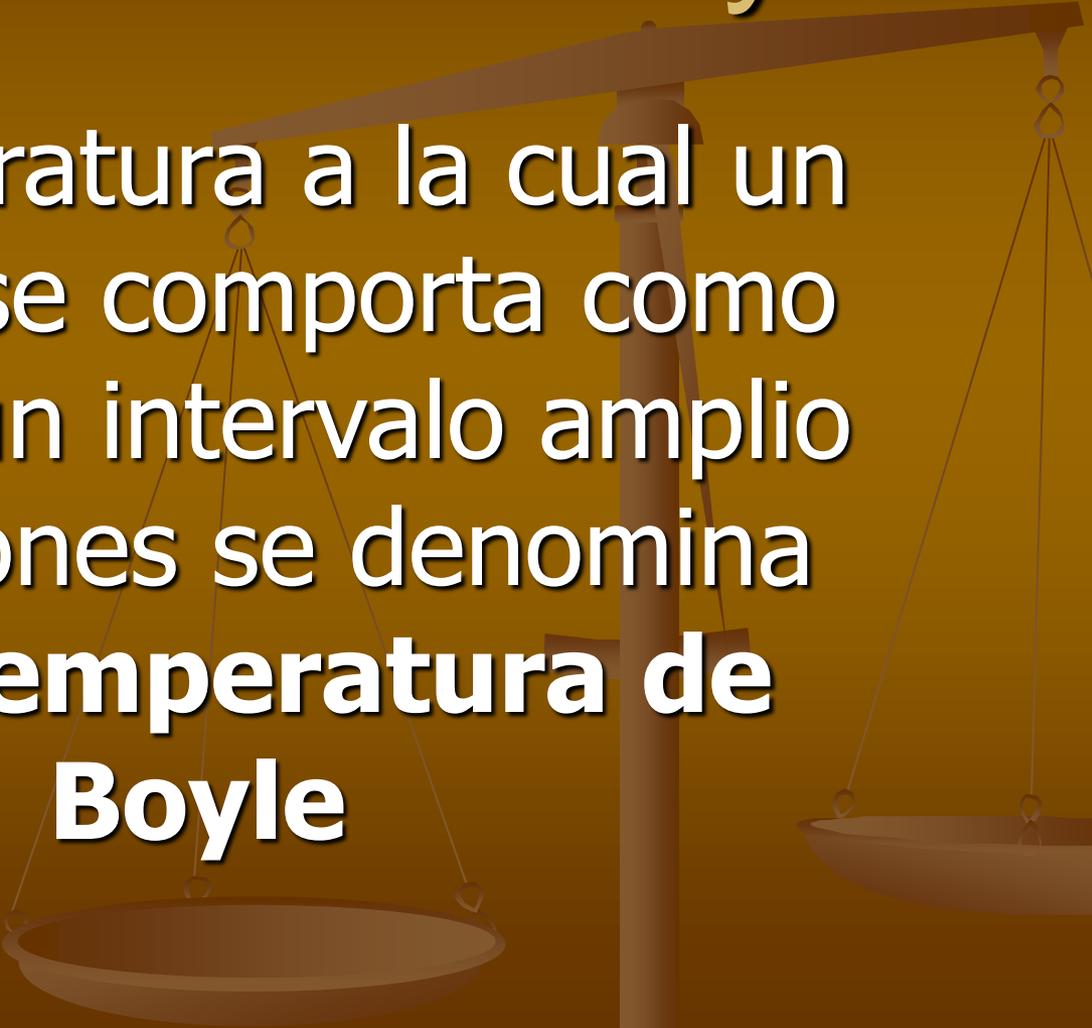
z varía con la temperatura y la presión

El valor se obtiene de tablas o gráficas

¿Cuánto vale **z** para un gas ideal?

Sí **z** está más alejado de este valor, es menos ideal, es decir, se aleja más del comportamiento de la ecuación de gas ideal

Temperatura de Boyle



La temperatura a la cual un gas real se comporta como ideal en un intervalo amplio de presiones se denomina como **Temperatura de Boyle**

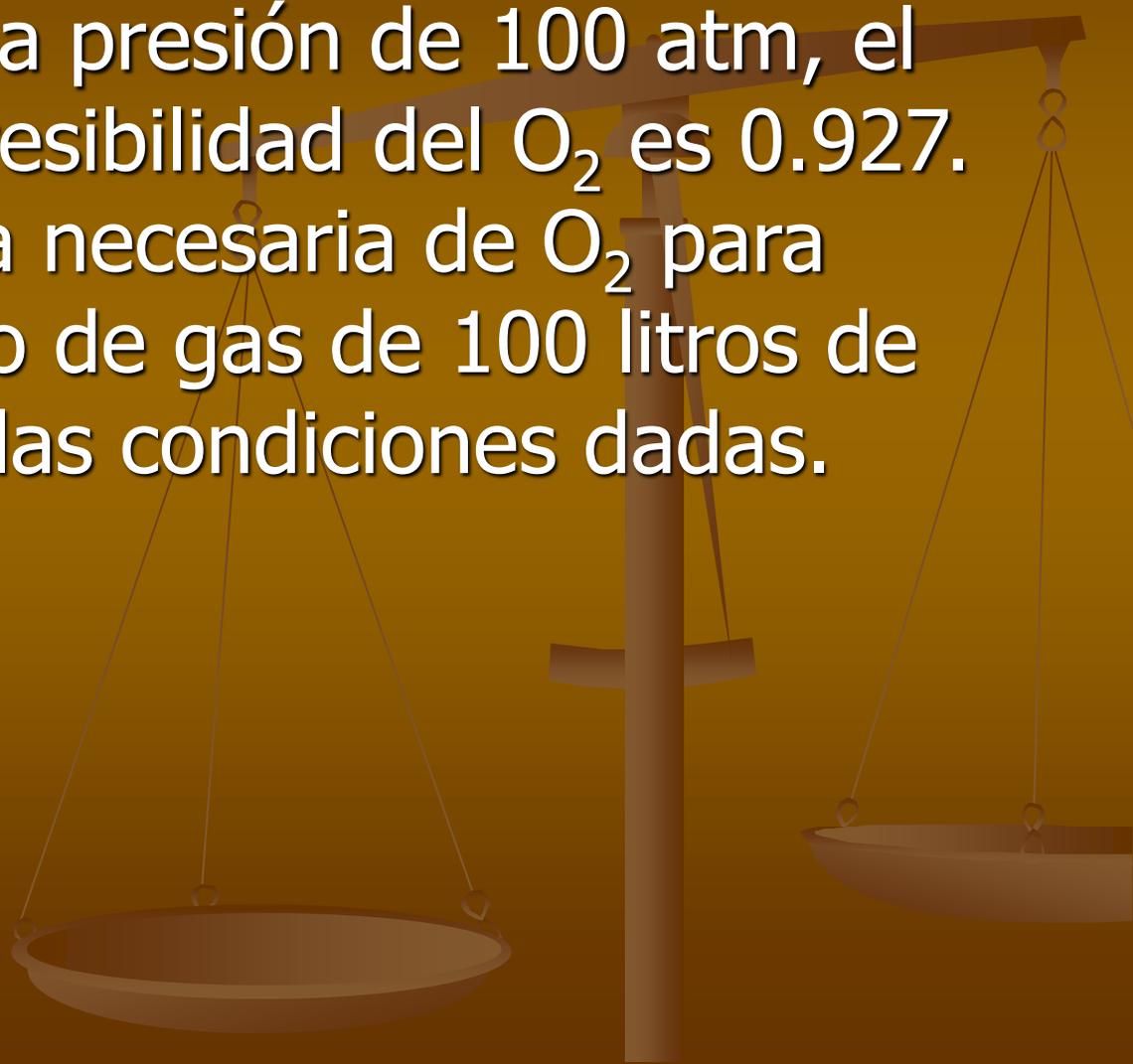
$$P \checkmark V = n R T \textcircled{Z}$$

$$P \checkmark M = \rho R T \textcircled{Z}$$

$$\checkmark P \checkmark \bar{V} = R T \textcircled{Z}$$

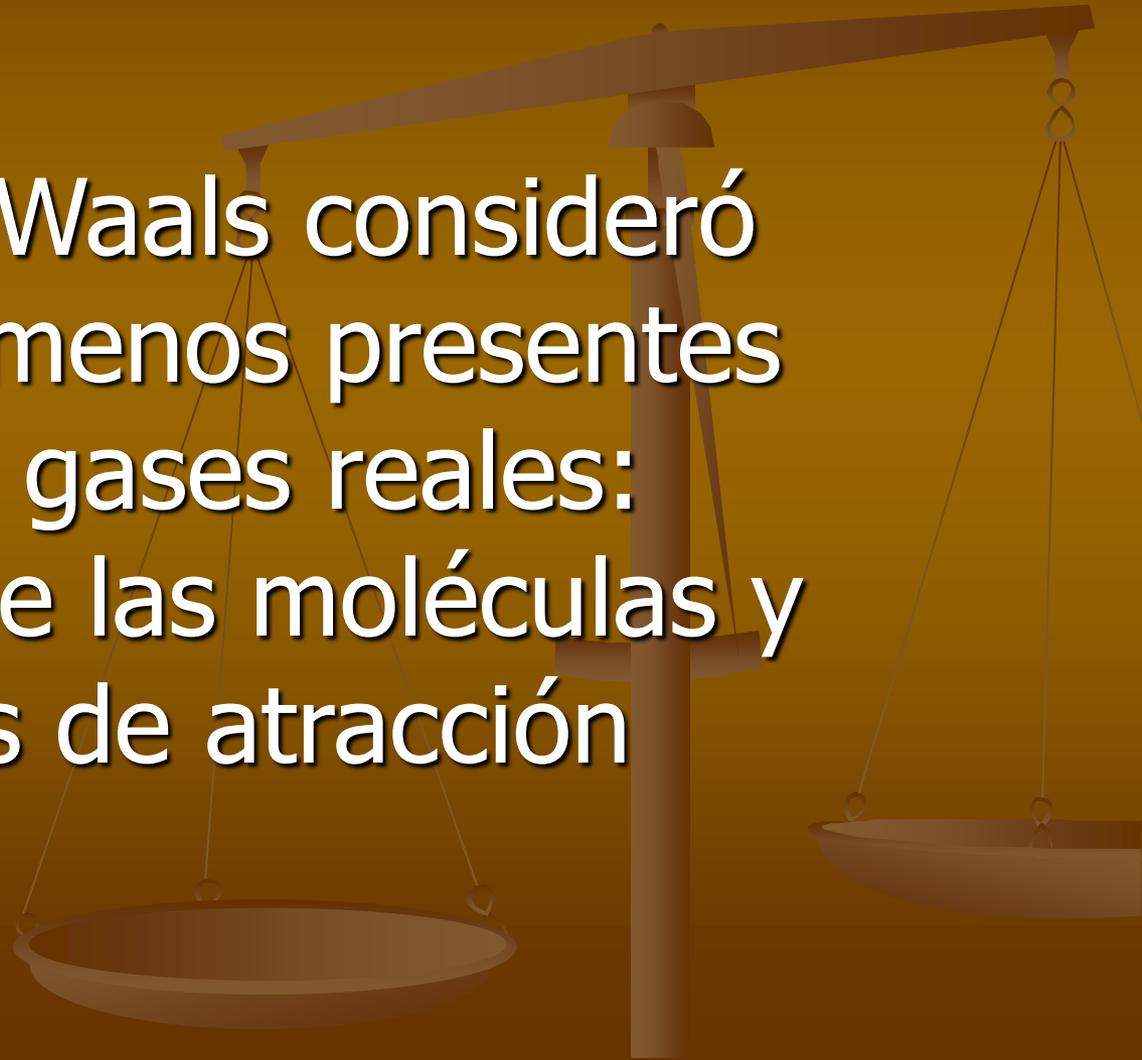
Problema

- A 0°C y bajo una presión de 100 atm, el factor de compresibilidad del O_2 es 0.927. Calcular la masa necesaria de O_2 para llenar un cilindro de gas de 100 litros de capacidad bajo las condiciones dadas.



Ecuación de Van der Waals

Van der Waals consideró dos fenómenos presentes en los gases reales: tamaño de las moléculas y fuerzas de atracción



Ecuación de Van der Waals

Corrección al Volumen

Considera el espacio que ocupa las moléculas y los espacios entre ellas, además del espacio ocupado por el propio gas

$$V_R = V_i + bn$$

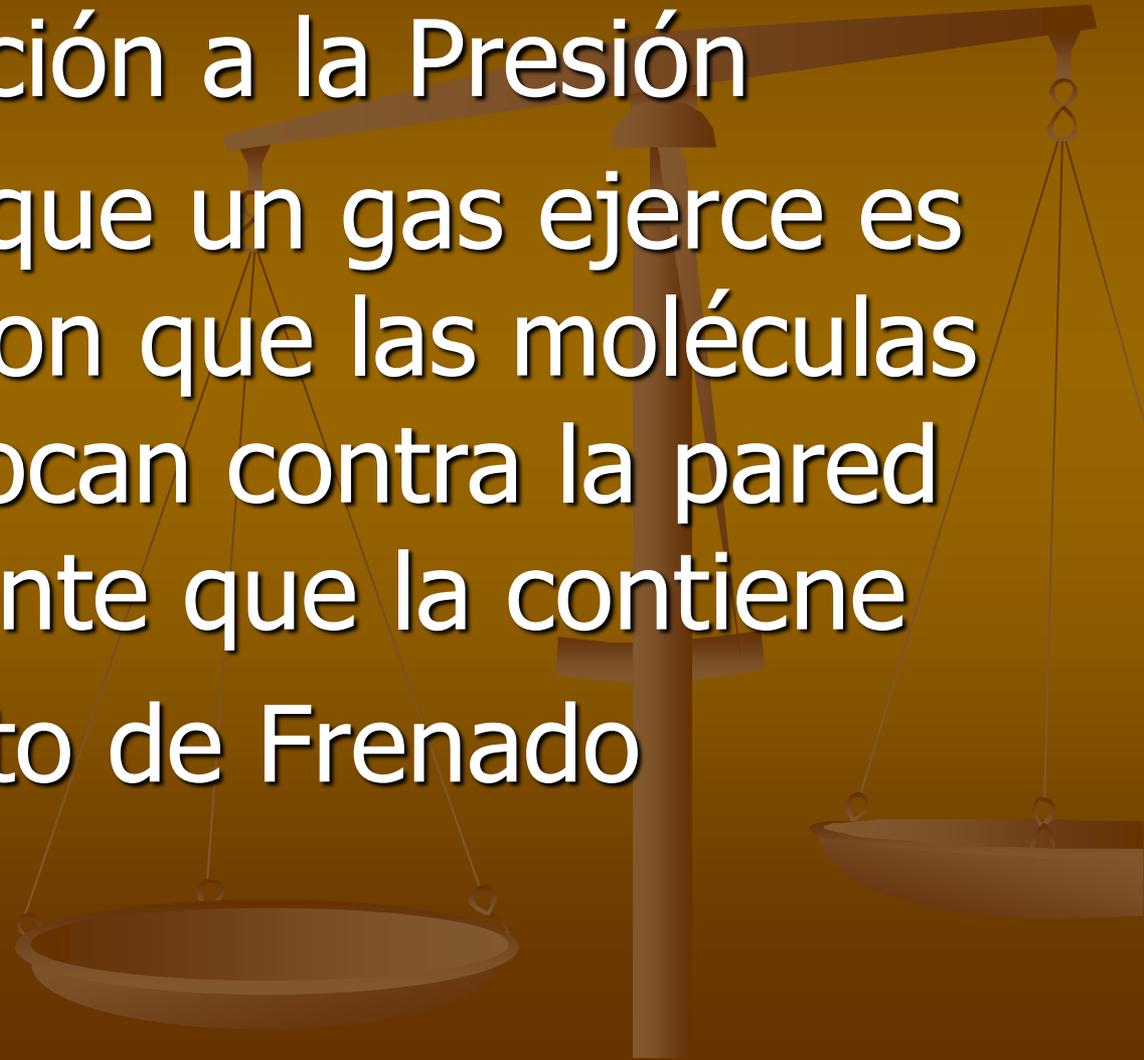
$$b = \text{Covolumen}$$

Ecuación de Van der Waals

Corrección a la Presión

La presión que un gas ejerce es la fuerza con que las moléculas de éste chocan contra la pared del recipiente que la contiene

Efecto de Frenado



P

$$V = nRT$$

V_{der W}

$$V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} + bn$$

$$V_i = V_{\text{real}} - bn$$

$$(V_r - bn) = nRT$$

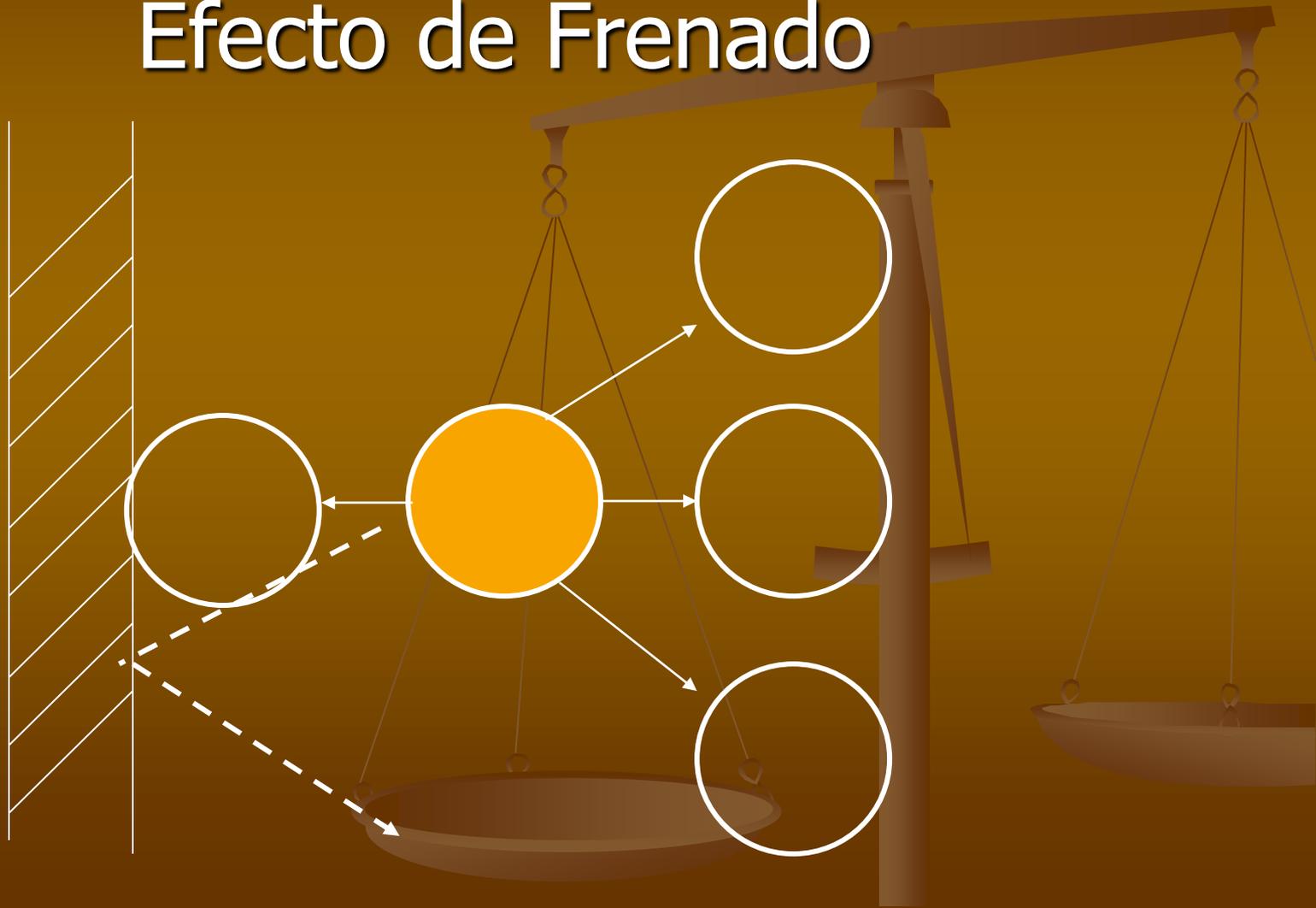
Correcceion
al

Volumen

P

Ecuación de Van der Waals

Efecto de Frenado



Ecuación de Van der Waals

Efecto de Frenado

Este efecto es proporcional al número de moles o masa en un volumen determinado: las moléculas que sienten el efecto; y es proporcional al número de moles o masa en un volumen determinado: las moléculas que jalan.

$$f \propto \rho^2$$

$$f \propto \frac{n n}{v v} ;$$

$$f \propto \frac{n^2}{v^2} \quad \text{Correction} \\ \text{in} \\ \text{precision}$$

$$f' = c \frac{n^2}{v^2}$$

$$P_{\text{real}} = P_{\text{id}} - f'$$

$$P_{\text{real}} = P_{\text{id}} - \left(\frac{c n^2}{v^2} \right) ; P_{\text{id}} = P_{\text{real}} + \frac{c n^2}{v^2}$$

$$\left(P_r + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

P_{ideal}

V_{ideal}

E.C.

Van der Waals

$$P \checkmark \quad (P + \frac{Q}{\sqrt{V}})(\sqrt{V} - b) \in \mathbb{R} \text{ (I)}$$

T =

$$T = \frac{(P + \frac{Q}{\sqrt{V}})(\sqrt{V} - b)}{R}$$

Despejar $V \Rightarrow \mathbb{E} \in \mathbb{C}$ cúbica

Método numérico \rightarrow Iterativo

Despejar

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

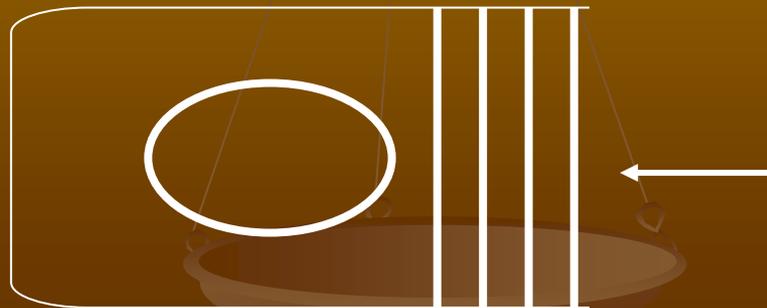
$$V = \frac{RT}{(P + \frac{a}{V^2})} + b$$



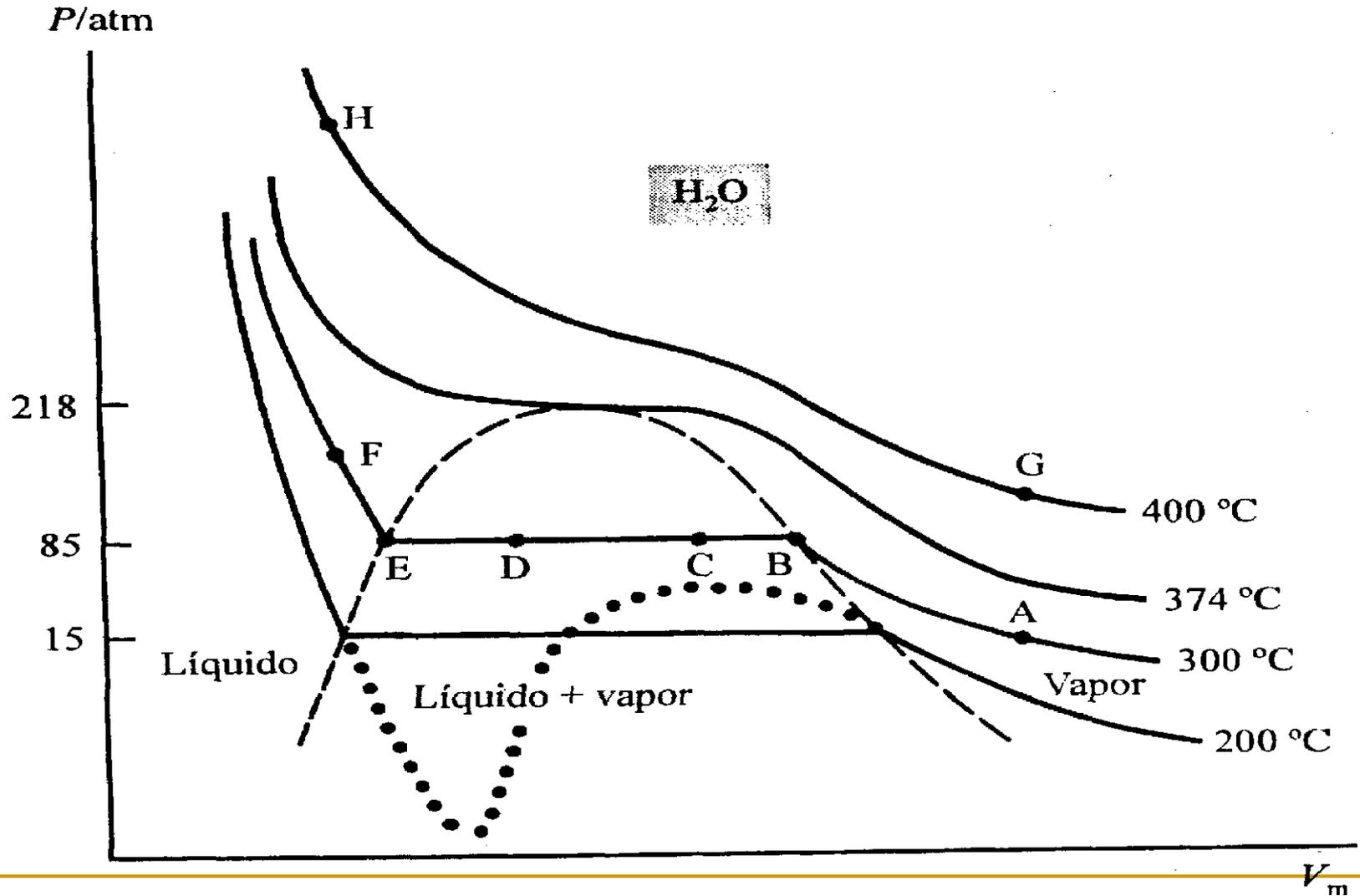
→ Ina aproximación
Gas Ideal

Licuefacción de los gases y el estado crítico

Supongamos un pistón con una pared móvil que se mantiene a T cte. Se comprime la pared disminuyendo el volumen y aumentando la presión hasta que aparece la primera gota de líquido. Se va formando más líquido a presión constante hasta que desaparece la última burbuja de gas. Después la presión aumenta de forma pronunciada ya que el líquido es una fase



Curvas de Andrews

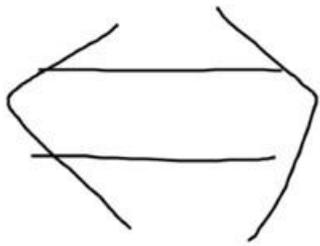


$$\bar{V}^3 + \bar{V}^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + \bar{V} \left(\frac{a}{p} \right) - \frac{ab}{p} = 0$$

P_c

T_c

\bar{V}_c



a

b

critical van der Waals

$$\underline{a} = 3 \sqrt[3]{V_c P_c}$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{V_c}}{3}$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_c \sqrt[3]{V_c}}{T_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Sustituyendo las constantes de Van der Waals con las relaciones

Propiedades Reducidas

$$\left\{ \begin{array}{l} P_R = \frac{P}{P_c} ; T_R = \frac{T}{T_c} ; V_R = \frac{V}{V_c} \end{array} \right.$$

→ E.c. Van der Waals

→ E.c. reducida Estado

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R}\right)(3V_R - 1) = \frac{8}{3}TR$$

Ecuaación Reducida de Estado



Ley de los Estados
Correspondientes

El teorema de los estados correspondientes o principio de los estados correspondientes, establecido por van der Waals en 1873,¹ indica que todos los fluidos, cuando se comparan con la misma temperatura reducida y presión reducida, tienen aproximadamente idéntico factor de compresibilidad y se desvían del comportamiento de gas ideal en, más o menos, el mismo grado
