

**GASES REALES.****Factor de compresibilidad.**

El factor de compresibilidad se define como  $z = \frac{(P\bar{V})_{real}}{(P\bar{V})_{ideal}} = \frac{(P\bar{V})_{real}}{RT}$  y es función de

la presión, la temperatura y la naturaleza de cada gas.

**Ecuación de van der Waals.**

La ecuación de van der Waals modifica a la ecuación de los gases ideales tomando en cuenta el volumen ocupado por las moléculas a 0 K, representado por la constante  $b$ ; y las atracciones moleculares representadas por la constante  $a$ :

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

**Constantes de van der Waals para varias sustancias.**

sustancia	a/dm <sup>6</sup> bar mol <sup>-2</sup>	a/dm <sup>6</sup> atm mol <sup>-2</sup>	b/dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Helio	0.034598	0.034145	0.23733
Neón	0.21666	0.21382	0.17383
Argón	1.3483	1.3307	0.031830
Kriptón	2.2836	2.2537	0.038650
Hidrógeno	0.24646	0.24324	0.026665
Nitrógeno	1.3361	1.3483	0.038577
Oxígeno	1.3820	1.3639	0.031860
Monóxido de carbono	1.4734	1.4541	0.039523
Dióxido de carbono	3.6551	3.6073	0.042816
Amoniaco	4.3044	4.2481	0.037847
Metano	2.3026	2.2725	0.043067
Etano	5.5818	5.5088	0.065144
Eteno	4.6112	4.5509	0.058199
Propano	9.3919	9.2691	0.090494
Butano	13.888	13.706	0.11641
2-metil propano	13.328	13.153	0.11645

Pentano	19.124	18.874	0.14510
Benceno	18.876	18.629	0.11974

La ecuación de van der Waals es una ecuación cúbica con respecto al volumen y al número de moles. Todas las ecuaciones de este tipo presentan un punto de inflexión cuyas coordenadas representan el punto crítico. Este punto de inflexión se puede obtener a partir del criterio de las derivadas, es decir, igualamos la primera derivada y la segunda derivada a cero y junto con la ecuación original resolvemos el sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas y obtenemos las coordenadas del punto de inflexión. De la ecuación de van der Waals se obtienen:

$$\bar{V}_c = 3b ; \quad P_c = \frac{a}{27b^2} ; \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

### Principio de los estados correspondientes.

Si dos o más gases tienen dos de sus variables reducidas iguales, se encuentran en estados correspondientes. Esto significa que su tercera variable reducida es la misma y por lo tanto tienen el mismo factor de compresibilidad.

La presión reducida se define como  $P_r = \frac{P}{P_c}$ ; la temperatura reducida como  $T_r = \frac{T}{T_c}$

y el volumen reducido como  $V_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$ . A continuación se presenta una tabla con las variables críticas de diferentes gases.

### Constantes críticas experimentales para diversas sustancias

substancia	$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$P_c/\text{atm}$	$\bar{V}_c/\text{L mol}^{-1}$	$P_c\bar{V}_c/RT_c$
Helio	5.195	2.2750	2.2452	0.05780	0.30443
Neón	44.415	26.555	26.208	0.4170	0.29986
Argón	150.95	49.288	48.643	0.07530	0.29571
Kriptón	210.55	56.618	55.878	0.09220	0.29819
Hidrógeno	32.938	12.838	12.670	0.06500	0.30470

Nitrógeno	126.20	34.000	33.555	0.09010	0.29195
Oxígeno	154.58	50.427	50.768	0.07640	0.29975
Monóxido de carbono	132.85	34.935	34.478	0.09310	0.29445
Cloro	416.9	79.91	78.87	0.1237	0.28517
Dióxido de carbono	304.14	73.943	72.877	0.09400	0.27443
Agua	647.126	220.55	217.66	0.05595	0.2295
Amoniaco	405.30	111.30	109.84	0.07250	0.2345
Metano	190.53	45.980	45.379	0.09900	0.28735
Etano	305.34	48.714	48.077	0.1480	0.28399
Eteno	282.35	50.422	49.763	0.1290	0.27707
Propano	369.85	42.477	41.922	0.2030	0.28041
Butano	425.16	37.960	37.464	0.2550	0.27383
2-metil propano	407.85	36.400	35.924	0.2630	0.28231
Pentano	469.69	33.643	33.203	0.3040	0.26189
Benceno	561.75	48.758	48.120	0.2560	0.26724

Podemos escribir la ecuación de van der Waals introduciendo las variables reducidas y obtenemos una ecuación generalizada donde han desaparecido los parámetros que dependen de la naturaleza de cada gas:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

Se puede seguir el mismo procedimiento con otras ecuaciones de estado que contengan dos constantes

### Otras ecuaciones de estado.

Existen muchas otras ecuaciones de estado, algunas de las cuales se presentan a continuación, así como su expresión de la ley de estados correspondientes:

Ecuación	Su expresión en estados correspondientes
Dieterici $P = \frac{RTe^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V} - b}$	$P_r = \frac{T_r e^{(2-2/P_r T_r)}}{2V_r - 1}$
Berthelot $\left(P + \frac{a}{T\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$P_r = \frac{8}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r}$
<p>Ecuación virial</p> $P\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots\right)$ <p>Ecuación virial en función de la presión</p> $P\bar{V} = RT(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$	

**Problemas resueltos.**

- Para el helio  $\bar{V}_c = 0.05780 \frac{L}{mol}$  y  $P_c = 2.2452 atm$ . Calcular las constantes  $a$  y  $b$  de van der Waals y el radio de las moléculas considerándolas esféricas.

**Solución.**

$$\bar{V}_c = 3b$$

$$b = \frac{\bar{V}_c}{3} = \frac{0.05780 \frac{L}{mol}}{3} = 0.01927 \frac{L}{mol}$$

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

$$a = 27b^2 P_c = 27 \times \left(0.01927 \frac{L}{mol}\right)^2 \times 2.2452 atm = 0.02251 \frac{atm L^2}{mol^2}$$

La constante  $b$  de van der Waals es el volumen de 1 mol de moléculas a 0 K, por lo cual el volumen de una molécula de helio sería

$$V_{\text{molécula}} = \frac{0.01927 \frac{L}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 L}}{6.02 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} = 3.2 \times 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{molécula}} \times \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} = 3.2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 1.97 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.97 \text{ \AA}$$

El resultado no es bueno porque la ecuación de van der Waals no es muy precisa alrededor del punto crítico, sin embargo, tiene la gran virtud de predecir la existencia del punto crítico y además nos permite entender un poco más el proceso de licuefacción de los gases.

**Pregunta: Si se tratara de moléculas de butano, ¿sería correcto considerarlas como esféricas?**

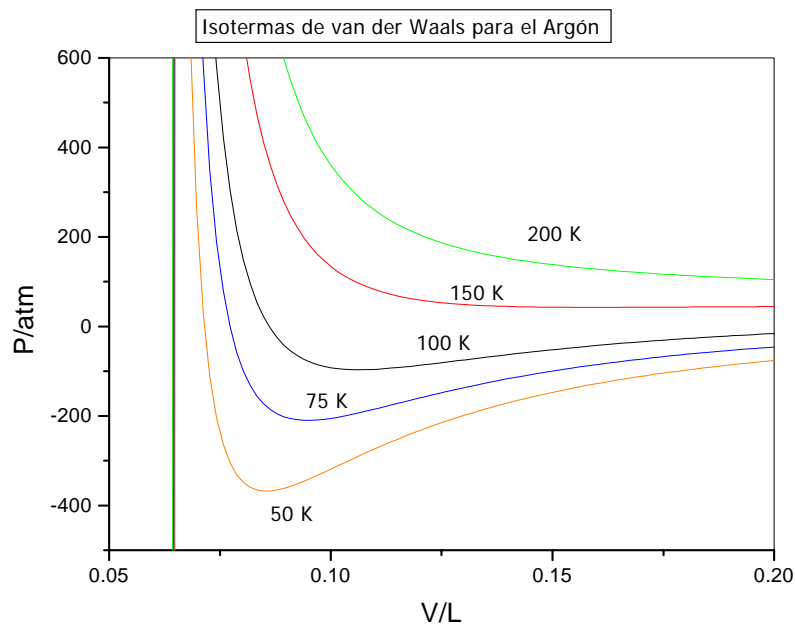
2. Para el argón las constantes de van der Waals son  $a = 1.363 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$  y  $b = 0.03219 \text{ L mol}^{-1}$ . Elaborar la gráfica  $P$  vs  $V$  a 50 K, 75 K, 100 K, 150 K y 200 K para 2 moles de argón en el intervalo de volúmenes de 0.060 L a 0.2 L usando la ecuación de van der Waals.

### Solución

Los cálculos se muestran en la siguiente tabla realizada en Excel y las gráficas se muestran adelante realizadas con Origin.

Observamos que la ecuación de van der Waals para el argón a bajas temperaturas no predice adecuadamente el comportamiento del argón pues: a) obtenemos presiones negativas, b) en una región se predice que el volumen aumenta al aumentar la presión.

V/L	P/atm a 50K	P/atm a 100 K	P/atm a 150 K	P/atm a 200K
0.060	-3672.3	-5830.2	-7988.1	-10146.0
0.070	209.9	1532.5	2855.1	4177.7
0.075	-237.1	495.0	1227.2	1959.3
0.080	-345.7	160.5	666.6	1172.8
0.085	-367.8	19.0	405.8	792.6
0.090	-360.1	-47.1	265.8	578.8
0.095	-341.3	-78.5	184.4	447.2
0.100	-318.7	-92.2	134.4	360.9
0.105	-295.5	-96.5	102.6	301.6
0.110	-273.1	-95.6	81.9	259.4
0.115	-252.1	-91.9	68.2	228.4
0.120	-232.7	-86.8	59.1	205.0
0.125	-214.9	-81.0	53.0	187.0
0.130	-198.7	-74.9	49.0	172.9
0.135	-184.0	-68.8	46.4	161.5
0.140	-170.6	-62.9	44.7	152.3
0.145	-158.3	-57.3	43.6	144.6
0.150	-147.2	-52.1	43.1	138.2
0.155	-137.0	-47.1	42.8	132.7
0.160	-127.7	-42.5	42.7	128.0
0.165	-119.2	-38.2	42.8	123.9
0.170	-111.4	-34.2	43.0	120.2
0.175	-104.3	-30.5	43.2	116.9
0.180	-97.7	-27.1	43.4	114.0
0.185	-91.6	-24.0	43.7	111.3
0.190	-86.0	-21.1	43.9	108.9
0.195	-80.9	-18.4	44.1	106.6
0.200	-76.1	-15.9	44.3	104.5



**Pregunta:** Dado que la ecuación de van der Waals es cúbica con respecto al volumen, tiene tres raíces. ¿Qué sucede a altas temperaturas con estas tres raíces?

3. Utilizar la ecuación de van der Waals para elaborar la gráfica de  $Z$  vs  $P$  para el  $\text{CO}_2$  entre 0 y 1000 atm a 300K, 500 K y a 2000 K. Para el  $\text{CO}_2$   $a = 3.64 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$  y  $b = 0.04267 \text{ L mol}^{-1}$

**Solución.**

Por definición  $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ . Calculamos la presión a diferentes volúmenes (como lo hicimos en el problema anterior utilizando la ecuación de van der Waals) y obtenemos  $Z$ . Por ejemplo, tomamos  $V=0.081 \text{ L mol}^{-1}$  y calculamos  $P$ :

$$P = \frac{0.082 \frac{L \text{ atm}}{K \text{ mol}} 300K}{0.081 \frac{L}{\text{mol}} - 0.04267 \frac{L}{\text{mol}}} - \frac{3.64 \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^{-2}}}{\left(0.081 \frac{L}{\text{mol}}\right)^2} = 87.0014621 \text{ atm} \text{ y luego calculamos}$$

$$Z = \frac{(P\bar{V})_{\text{van der Waals}}}{(P\bar{V})_{\text{ideal}}} = \frac{(P\bar{V})_{\text{van der Waals}}}{RT} = \frac{87.0014621 \text{ atm} \cdot 0.081 \frac{L}{\text{mol}}}{0.082 \frac{L \text{ atm}}{K \text{ mol}} 300 K} = 0.28646823$$

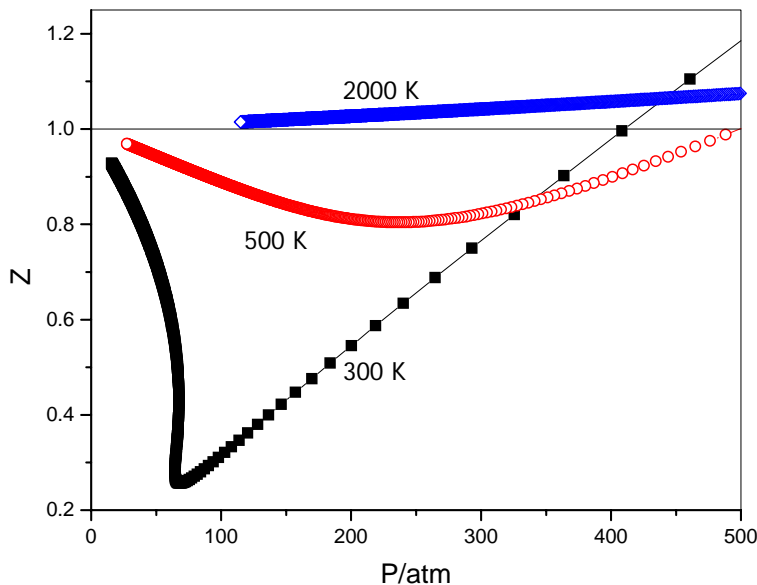
A continuación se muestra una parte de la hoja de cálculo hecha en Excel para la temperatura de 1000 K y posteriormente las gráficas en Origin a todas las temperaturas que se desea hacer el cálculo.

V/L mol <sup>-1</sup> dado	P/atm calculada	$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$ calculado con V dado y P calculada
0.081	87.0014621	0.28646823
0.082	84.1322975	0.28044099
0.083	81.5891914	0.27528061
0.084	79.3362752	0.27090435
0.085	77.3418935	0.26723825
0.086	75.5780565	0.26421597
0.087	74.0199712	0.26177795
0.088	72.64564	0.25987058
0.089	71.4355142	0.25844556
0.09	70.3721963	0.25745925
0.091	69.4401812	0.25687221
0.092	68.6256326	0.25664871
0.093	67.9161884	0.25675632
0.094	67.3007904	0.25716562
0.095	66.7695368	0.25784984
0.096	66.3135521	0.25878459
0.097	65.9248734	0.25994767

Observamos que la ecuación de van der Waals reproduce cualitativamente el comportamiento de un gas real. A bajas presiones, el factor de compresibilidad tiende a la unidad. A bajas temperaturas (en este caso por ejemplo 300 K) y



bajas presiones, el factor de compresibilidad es menor que la unidad, lo cual indica que el efecto que determina el comportamiento del gas son las atracciones moleculares. Al aumentar la presión, entran en juego las repulsiones moleculares y el factor de compresibilidad crece y llega a ser mayor que la unidad. Si la temperatura aumenta, las atracciones moleculares son vencidas por la energía térmica y el factor de compresibilidad crece más rápidamente e incluso habrá temperaturas a las cuales el factor de compresibilidad sea siempre mayor que la unidad (en este caso 2000K).



**Pregunta:** ¿Presentarán todos los gases un comportamiento similar al del  $\text{CO}_2$ ?

4. Calcular el volumen que ocupa un mol de oxígeno a 100 atm y 298 K considerando que se comporta como un gas de van der Waals.  $a= 1.36 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ ;  $b= 0.0318 \text{ L mol}^{-1}$ .

**Solución:**

La ecuación de van der Waals es cúbica con respecto al volumen. Para resolver este problema utilizamos los métodos numéricos. El objetivo del análisis numérico es resolver problemas numéricos complejos utilizando solamente

operaciones simples de la aritmética, con el fin de desarrollar y evaluar métodos para calcular resultados numéricos a partir de los datos proporcionados. Los métodos de cálculo se llaman algoritmos.

El método que vamos a utilizar para obtener el volumen de un gas de van der Waals es el Método de Newton Raphson.

a) Escribimos la ecuación de van der Waals de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

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

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a\bar{V}}{\bar{V}^2} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT$$

$$P\bar{V}^3 - P\bar{V}^2b + a\bar{V} - ab = RT\bar{V}^2$$

$$P\bar{V}^3 - (Pb + RT)\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab = 0$$

Esta última ecuación la tomamos como  $f(x) = 0$

b) Obtenemos:

$$\left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T = 3P\bar{V}^2 - 2(Pb - RT)\bar{V} + a = 0$$

c) Aplicamos:

$$x_i = x_{i-1} - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

d) Podemos empezar a probar con el volumen que queramos, pero es más conveniente hacer una estimación utilizando la ecuación del gas ideal:

$$\bar{V}_1 = \frac{RT}{P} = 0.24436 L$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_{i-1} - \frac{f(\bar{V}_i)}{f'(\bar{V}_i)}$$

$$\bar{V}_2 = 0.24436 - \frac{3.0168}{29.661} = +0.1426$$

e) Calculamos la tolerancia como

$$|\bar{V}_2 - \bar{V}_1| = |0.1426 - 0.24436| = 0.10$$

f) Seguimos aplicando el algoritmo hasta cumplir con la tolerancia fijada.

$$\bar{V}_3 = 0.1426 - \frac{0.8726}{13.522} = 0.0645$$

$$|0.0645 - 0.1426| = 0.078$$

$$\bar{V}_4 = 0.0645 - \frac{0.15975}{5.3501} = 0.0346$$

$$|0.03456 - 0.0645| = 0.0299$$

$$\bar{V}_5 = 0.0346 - \frac{0.0333}{3.1891} = 0.0242$$

$$|0.0242 - 0.0346| = 0.0104$$

g) Si estamos conformes con esta tolerancia, podemos decir que el volumen ocupado por este gas de van der Waals en las condiciones dadas es

$$\bar{V} = 0.0242 \text{ L mol}^{-1}$$

**Pregunta: ¿Qué otro método numérico se recomendaría para resolver este problema?**

5. Una muestra de hidrógeno se encuentra a 25.34 atm y 34.585 K. a) ¿En qué condiciones de temperatura y presión debe estar una muestra de cloro para estar en estados correspondientes con el hidrógeno? b) ¿Cuál es el factor de compresibilidad de cada uno de estos gases? c) ¿Cuál es el volumen molar de cada uno de estos gases? d) ¿Cuál es el volumen reducido de cada uno de estos gases?

**Solución.**

a)

Para que dos o más gases se encuentren en estados correspondientes, deben estar en las mismas condiciones reducidas. Para el hidrógeno:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{25.34 \text{ atm}}{12.67 \text{ atm}} = 2 \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{34.585 \text{ K}}{32.938 \text{ K}} = 1.05.$$

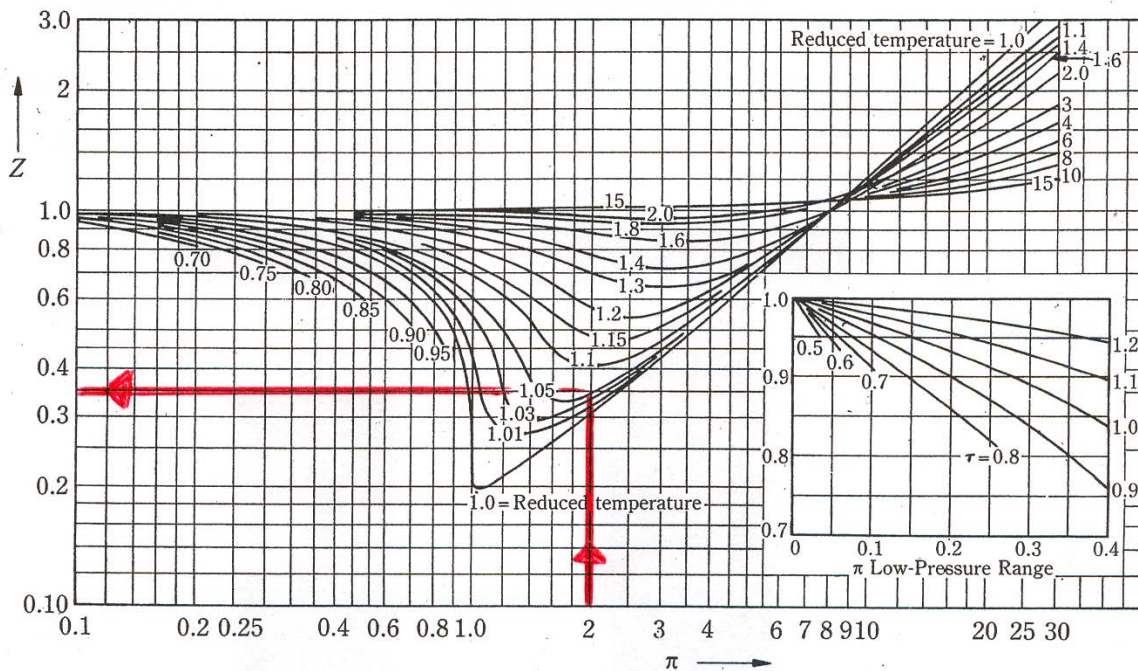
Por lo tanto, el cloro debe tener la misma presión reducida y la misma temperatura reducida que el hidrógeno para estar en estados correspondientes, es decir, la presión y la temperatura a las que debe estar el cloro son:

$$P = P_r P_c = 2 \times 78.87 \text{ atm} = 157.74 \text{ atm}$$

$$T = T_r T_c = 1.05 \times 416.9 \text{ K} = 437.745 \text{ K}$$

b)

El factor de compresibilidad ( $Z$ ) puede obtenerse de la gráfica del factor de compresibilidad generalizado como se muestra en la figura siguiente, de donde  $Z = 0.35$  y por lo tanto



The compressibility factor as a function of the reduced pressure and the reduced temperature. (From O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, part II. New York: John Wiley and Sons, 1947.)

c)

El volumen molar de cada uno de los gases es:

$$\bar{V}_{hidrogeno} = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.35 \times 0.082 \frac{L}{K mol} \times 34.585 K}{25.34 atm} = 0.039 L mol^{-1}$$

$$\bar{V}_{cloro} = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.35 \times 0.082 \frac{L}{K mol} \times 437.745 K}{157.74 atm} = 0.0796 L mol^{-1}$$

d)

Y sus volúmenes reducidos pueden obtenerse como:

$$\bar{V}_{r hidrogeno} = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} = \frac{0.039 \frac{L}{mol}}{0.06500 \frac{L}{mol}} = 0.6$$

$$\bar{V}_{r cloro} = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} = \frac{0.0796 \frac{L}{mol}}{0.1237 \frac{L}{mol}} \approx 0.6$$

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

	P / atm	T / K	V / L mol <sup>-1</sup>	P <sub>r</sub>	T <sub>r</sub>	$\bar{V}_r$	Z
Hidrógeno	25.34	34.585	0.039	2.0	1.05	0.6	0.35
Cloro	157.74	437.745	0.0796	2.0	1.05	0.6	0.35

Concluimos diciendo que el hidrógeno (a 25.34 atm y 34.585 K) y el cloro (a 157.74 atm y 437.745 K) se encuentran en estados correspondientes, es decir, tienen la misma tercera variable reducida ( $\bar{V}_r$ ) y por lo tanto el mismo factor de compresibilidad.

**Pregunta: ¿Qué ventaja tiene el hecho de que los gases sigan el Principio de los Estados Correspondientes?**