

## **Capítulo**

# **6**

### **Descripción termodinámica de los gases reales**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

**6.8 Solución:** De la definición de factor de compresibilidad tenemos

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{\text{ideal}}} = \bar{V} \frac{P}{RT} = P \frac{1}{RT/\bar{V}}$$

de donde deducimos que

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial Z}{\partial [RT/\bar{V}]} \right)_T = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial Z}{\partial [1/\bar{V}]} \right)_T$$

En el límite de un gas ideal,  $1/\bar{V} \rightarrow 0$ , cuando  $P \rightarrow 0$ . De forma que

$$\left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) + 2 \frac{a}{(RT)^3} \left( 2b - \frac{a}{RT} \right) P + \dots$$

y al ser solamente válida cuando  $P \rightarrow 0$ , tenemos

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right)$$

**6.9 Solución:** El comportamiento de gas ideal implica que

$$P \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad Z_{\text{vdW}} \rightarrow 1$$

según deducimos del desarrollo de  $Z_{\text{vdW}}$  en términos de  $P$ . Por tanto, en el caso de un gas de van der Waals se debe cumplir

$$\frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right) = 0$$

$$T_{\text{Boyle}} = \frac{a}{Rb}$$

Así que cuando

$T = T_{\text{Boyle}}$ , el gas se comporta como ideal

$$T > T_{\text{Boyle}} \quad b > \frac{a}{RT} \Rightarrow \left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T > 0 \text{ cuando } P \rightarrow 0$$

$$T < T_{\text{Boyle}} \quad b < \frac{a}{RT} \Rightarrow \left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T < 0, \text{ cuando } P \rightarrow 0$$

**6.10 Solución:** De la variación del factor de compresibilidad con la presión para una molécula descrita por la ecuación de van der Waals deducimos que a alta temperatura

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left\{ \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T \right\} \rightarrow \frac{b}{RT} \rightarrow 0^+$$

indicando con  $0^+$  que tiene a cero por la parte positiva modulada por  $b$ , que es una medida del volumen que pueden ocupar las moléculas. Como  $\left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T$  siempre es positiva, domina la parte repulsiva del potencial. En cambio, para temperaturas pequeñas, en relación con la temperatura de Boyle

$$\lim_{T \ll T_{\text{Boyle}}} \left\{ \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z_{\text{vdW}}}{\partial P} \right)_T \right\} \rightarrow -\frac{a}{(RT)^2} \rightarrow 0^-$$

y  $a$  es una medida de la componente atractiva del potencial intermolecular.

En cuanto al efecto de  $P$ , a partir de la definición de  $Z$ , tenemos

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \{Z\} = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P\bar{V}}{RT} > 1$$

y esta relación se cumple independientemente del valor de la temperatura, y como consecuencia la densidad del gas, concretada a través de la presión, hace que el gas se comporte como real y el parámetro que mide el volumen mínimo que ocupan las moléculas es  $b$  y se corresponde con la parte repulsiva del potencial intermolecular, que será la dominante en este caso.

**6.11 Solución:** Las variables reducidas vienen dadas por  $P_r = P/P_c$ ,  $\bar{V}_r = \bar{V}/\bar{V}_c$  y  $T_r = T/T_c$ , con lo que haciendo uso de las mismas en la ecuación de estado de van der Waals, tenemos

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

$$P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{\bar{V}_r \bar{V}_c - b} - \frac{a}{\bar{V}_r^2 \bar{V}_c^2}$$

Sustituyendo los valores de las variables críticas en función de los parámetros de van der Waals, tenemos finalmente

$$P_r = \frac{8T_r}{3\bar{V}_r - 1} - \frac{3}{\bar{V}_r^2}$$

**6.12 Solución:** Los valores de  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$  para etanol, vienen dados por

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{12.56 \text{ l}^2 \text{ bar mol}^{-2}}{27 \cdot 0.0871^2 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-1}} = 61.3182 \text{ bar} \cdot 0.986923 \text{ atm bar}^{-1} = 60.5163 \text{ atm}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 12.56 \text{ l}^2 \text{ bar mol}^{-2} \cdot 0.986923 \text{ atm bar}^{-1}}{27 \cdot 0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K} \cdot 0.0871 \text{ l mol}^{-1}} = 514.24 \text{ K}$$

$$\bar{V}_c = 3b = 3 \cdot 0.0871 \text{ l mol}^{-1} = 0.2613 \text{ l mol}^{-1}$$

A partir de la ecuación de van der Waals en función de las variables reducidas, deducimos el volumen reducido resolviendo la ecuación cúbica

$$\bar{V}_r^3 - \frac{8T_r + P_r}{3P_r} \bar{V}_r^2 + \frac{3}{P_r} \bar{V}_r - \frac{1}{P_r} = 0$$

Para lo cual podemos emplear una hoja de cálculo para la que damos la secuencia de definiciones que permiten resolver la ecuación cúbica planteada. Tanto  $T_r$  como  $P_r$  pueden corresponder a dos casillas cualesquiera, por ejemplo AA1 y AB1 a las que daremos los valores de  $T_r$  y  $P_r$ , respectivamente.

$$A1 = a_2 = -\frac{8T_r + P_r}{3P_r} = -(8 * AA1 + AB1)/(3 * AB1)$$

$$B1 = a_1 = \frac{3}{P_r} = 3/AB1$$

$$C1 = a_0 = -\frac{1}{P_r} = -1/AB1$$

La secuencia de casillas siguiente contiene los elementos necesarios para obtener la solución

de la ecuación cúbica

$$\begin{aligned}
 D1 &= q = \frac{1}{3}a_1 - \frac{1}{9}a_2^2 \\
 &= 1/3 * B1 - 1/9 * POTENCIA(A1; 2) \\
 E1 &= r = \frac{1}{6}(a_1a_2 - 3a_0) - \frac{1}{27}a_2^3 \\
 &= 1/6 * (B1 * A1 - 3 * C1) - 1/27 * POTENCIA(A1; 3) \\
 F1 &= q^3 + r^2 = D1^3 + E1^2 \\
 G1 &= \left[ r + (q^3 + r^2)^{1/2} \right]^{1/3} \\
 &= \left[ E1 + (D1^3 + E1^2)^{1/2} \right]^{1/3} \\
 H1 &= \left[ r - (q^3 + r^2)^{1/2} \right]^{1/3} \\
 &= \left[ E1 - (D1^3 + E1^2)^{1/2} \right]^{1/3} \\
 I1 &= (G1 + H1) - A1/3 \\
 J1 &= -\frac{1}{2}(G1 + H1) - A1/3 \\
 K1 &= +\frac{\sqrt{3}}{2}(G1 - H1) \\
 L1 &= -\frac{1}{2}(G1 + H1) - A1/3 \\
 M1 &= -\frac{\sqrt{3}}{2}(G1 - H1)
 \end{aligned}$$

donde  $I1$ ,  $J1 + iK1$  y  $L1 + iM1$  son las tres raíces, la primera de ellas real y las otras dos contienen las partes reales en  $J1$  y  $L1$ , mientras que la componente imaginaria está contenida en  $K1$  y  $M1$ , respectivamente. La comprobación de que son las raíces responde a

$$\begin{aligned}
 z_1 + z_2 + z_3 &= -a_2 \\
 N1 &= I1 + J1 + L1 \quad \text{y debe ser igual a } -A1 \\
 z_1z_2 + z_1z_3 + z_2z_3 &= a_1 \\
 O1 &= I1 * J1 + I1 * K1 + I1 * L1 + I1 * M1 + J1 * L1 + J1 * M1 \\
 &\quad + K1 * L1 + K1 * M1 \quad \text{y debe ser igual a } A2 \\
 z_1z_2z_3 &= -a_0 \\
 P1 &= I1 * (POTENCIA(J1; 2) + POTENCIA(K1; 2)) \quad \text{y debe ser igual a } -C1
 \end{aligned}$$

En nuestro caso la raíz real es  $I1$  y es el volumen reducido. A partir de este valor calculamos el coeficiente de compresibilidad para un rango de presiones comprendido entre 0.001 y 10, cuyos valores están representados en la Figura 6.4.

**6.13 Solución:** Aplicamos la definición de factor de compresibilidad a los valores de las variables en el punto crítico, de forma que tenemos

$$Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{\frac{a}{27b^2} \cdot 3b}{R \frac{8a}{27Rb}} = \frac{3}{8}$$

que, por tanto, es independiente del gas de que se trate.

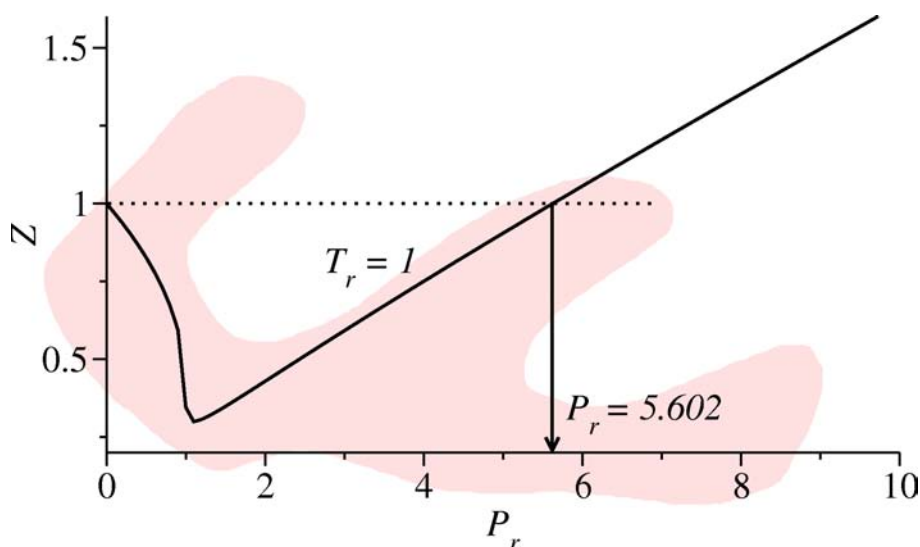


Figura 6.4

**6.14 Solución:** A partir de la densidad determinamos el volumen molar que viene dado por

$$\bar{V} = \frac{M}{\rho} = \frac{18.02 \text{ gr mol}^{-1}}{191.90 \text{ gr l}^{-1}} = 0.093901 \text{ mol}^{-1}$$

El factor de compresibilidad es

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{441.28 \text{ bar} \cdot 0.086923 \text{ atm bar}^{-1} \cdot 0.093901 \text{ mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 776.57 \text{ K}} = 0.642$$

**6.15 Solución:** A partir del coeficiente de compresibilidad tenemos

$$\bar{V} = \frac{ZRT_c}{P_c} = \frac{0.229 \cdot 0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 647.14 \text{ K}}{220.64 \text{ bar}} = 0.0551 \text{ mol}^{-1}$$

Por tanto, la densidad viene dada por

$$\rho = \frac{1}{\bar{V}} = 18.1566 \text{ mol l}^{-1}$$

**6.16 Solución:** Dado que el potencial químico de un gas ideal viene dado por

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

donde  $P^0$  es la presión del estado de referencia, el análogo para gases reales viene dada por

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{f^0}$$

donde  $f$  es la fugacidad del gas y el estado estándar se define como el valor que tendría la fugacidad si el gas se comportara como un gas ideal a 1 bar de presión. A temperatura constante

para cualquier gas, ideal o real podemos escribir

$$d\bar{G} = \bar{V}dP$$

$$d\mu_{\text{gas ideal}} = \bar{V}_{\text{ideal}}dP$$

$$d\mu_{\text{gas real}} = \bar{V}_{\text{real}}dP$$

por tanto,

$$RT \ln \frac{f}{f^0} - RT \ln \frac{P}{P^0} = (\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{ideal}})dP$$

y como  $f^0 = P^0$ , si  $P = 0$  (límite de los gases ideales), tenemos

$$\ln \frac{f}{f^0} - \ln \frac{P}{P^0} = \frac{1}{RT}(\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{ideal}})dP$$

Integrando tenemos

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{ideal}})dP'$$

Ahora bien

$$\frac{\bar{V}_{\text{real}} - \bar{V}_{\text{ideal}}}{RT} = \frac{\bar{V}_{\text{real}} - \frac{RT}{P}}{RT} = \frac{\bar{V}_{\text{ideal}}}{RT} - \frac{1}{P} = \left( \frac{P\bar{V}_{\text{real}}}{RT} - 1 \right) \frac{1}{P} = \frac{Z - 1}{P}$$

Por tanto

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z - 1}{P'}dP'$$

Calculamos el valor de la integral haciendo uso del método numérico de los trapecios, consistente en suponer descrita el área bajo la curva formada por trapecios que tienen de bases dos valores consecutivos de  $\frac{Z-1}{P}$  y por altura la diferencia entre dos valores sucesivos de la presión. La fórmula a aplicar viene dada por

$$\int_{x_0}^{x_n} y(x)dx = h \left[ \frac{y_0}{2} + y_1 + \dots + y_{n-1} + \frac{y_n}{2} \right]$$

que es equivalente a sumar las áreas de todos los trapecios en que hemos dividido todo el intervalo, es decir

$$\int_{x_0}^{x_n} y(x)dx = h \left[ \frac{y_0 + y_1}{2} + \frac{y_1 + y_2}{2} + \dots + \frac{y_{n-2} + y_{n-1}}{2} + \frac{y_{n-1} + y_n}{2} \right]$$

El error cometido viene dado por  $-\frac{nh^3}{12}y''(\xi)$ . En nuestro caso  $y(x) = \frac{Z-1}{P}$  y haciendo uso de una hoja de cálculo definimos los siguientes elementos

$$A(1 : 10) = P_1 - P_{10}$$

$$B(1 : 10) = Z_1(P_1) - Z_1(P_{10})$$

$$C(1 : 10) = (B(1 : 10) - 1)/500$$

$$D2 = (C1 + C2)/2 * 50$$

$$D(3 : 10) = D(I - 1) + (C2 + C3)/2 * 50$$

donde, a modo de aclaración, hemos indicado con  $B(1 : 10)$  a los elementos desde la fila 1 a la 10 para la columna  $B$ . De esta forma completamos la fórmula de la integral correspondiente a la regla de los trapecios, que nos da el valor de la integral en la casilla  $D10$ . Ahora solamente queda completar el cálculo, para lo cual

$$E1 = LN(500) + D10$$

$$F1 = EXP(E1)$$

Los valores obtenidos son

$$D10 = -0.4$$

$$E1 = 5.82$$

$$F1 = 335.86$$

con lo que la fugacidad a 500 K es  $f = 335.86$  atm.

**6.17 Solución:** La fugacidad viene dada por la expresión

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP'$$

Como a bajas presiones el integrando es prácticamente constante, tenemos

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP' = \ln P + \frac{Z - 1}{P} P$$

de donde deducimos

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{Z - 1}{P} P = Z - 1$$

Ahora bien, dado que en estas condiciones la fugacidad debe ser muy próxima a la presión, el argumento de la función  $\ln$  es muy pequeño, con lo que podemos desarrollar en serie  $\ln$  y retener el primer término, es decir

$$\ln \frac{f}{P} \approx \frac{f}{P} - 1$$

Combinando esta expresión con la obtenida anteriormente, tenemos

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{f}{P} - 1 = Z - 1 \Rightarrow \frac{f}{P} = Z$$

y haciendo uso de la definición de  $Z$ , tenemos, finalmente

$$f = Z \cdot P = \frac{PV}{RT} P$$

que nos dará la fugacidad del vapor de etanol a la temperatura y presión elegida, que consideraremos que es la fugacidad del líquido con el que el vapor está en equilibrio en esas condiciones. Por tanto,

$$\begin{aligned} f = \frac{PV}{RT} P &= \frac{7.87 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (101325)^{-1} \frac{\text{atm}}{\text{Pa}} \cdot 0.4205 \text{ l mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \cdot 7.87 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (101325)^{-1} \frac{\text{atm}}{\text{Pa}} \\ &= 1.0376 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$

**6.18 Solución:** En las condiciones del enunciado tenemos

$$f = Z \cdot P = \frac{PV}{RT} P$$

La presión en estas condiciones viene dada por

$$\ln P = 20.729 - \frac{2.5782 \cdot 10^3}{T - 51.77} = 20.729 - \frac{2.5782 \cdot 10^3}{298.15 - 51.77} = 10.26$$

de donde  $P = 0.2832$  atm. Por tanto,

$$f = \frac{PV}{RT} P = \frac{0.2832 \text{ atm} \cdot 0.1271 \text{ l mol}^{-1}}{0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \cdot 0.2832 \text{ atm} = 4.1662 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

El coeficiente de fugacidad viene dado por

$$\phi = \frac{f}{P} = \frac{4.1662 \cdot 10^{-4} \text{ atm}}{0.2832 \text{ atm}} = 1.44711 \cdot 10^{-3}$$

**6.19 Solución:** A partir de la relación entre la fugacidad y el factor de compresibilidad tenemos

$$\begin{aligned} \ln f &= \ln P + \int_0^P \frac{Z-1}{P'} dP' = \ln P + \int_0^P \frac{(1 - 7.25 \cdot 10^{-3} P' + 2.36 \cdot 10^{-5} P'^2) - 1}{P'} dP' \\ &= \ln P + \int_0^P [-7.25 \cdot 10^{-3} + 2.36 \cdot 10^{-5} P'] dP' \end{aligned}$$

Precisamos el valor de  $P$  que supone que  $\phi = \frac{f}{P} > 1$ , con lo que precisamos una  $P$  tal que

$$\int_0^P [-7.25 \cdot 10^{-3} + 2.36 \cdot 10^{-5} P'] dP' = -7.25 \cdot 10^{-3} P + 2.36 \cdot 10^{-5} \frac{P'^2}{2} > 0$$

de donde deducimos que

$$P > \frac{2 \cdot 7.25 \cdot 10^{-3}}{2.36 \cdot 10^{-5}} = 614.40 \text{ bar}$$

**6.20 Solución:** El coeficiente de fugacidad viene dado por

$$\ln \phi = \ln f - \ln P$$

dado que la fugacidad es

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z-1}{P'} dP'$$

y por tanto tenemos

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P'} dP' = \int_0^P \left[ \frac{Z}{P'} - \frac{1}{P} \right] dP'$$

A partir de la ecuación de estado tenemos

$$\frac{Z}{P} = \bar{V} RT = \frac{1}{P} + A + BP$$

que sustituido en la ecuación del factor de compresibilidad

$$\begin{aligned} \ln \phi &= \int_0^P \left[ \left( \frac{1}{P'} + A + BP' \right) - \frac{1}{P} \right] dP' \\ &= \int_0^P A dP' + \int_0^P BP' dP' = AP + B \frac{P^2}{2} \end{aligned}$$

de donde, finalmente

$$\phi = \exp \left( AP + \frac{1}{2} BP^2 \right)$$