

“GASES IDEALES Y REALES”

UNIDAD 2 A Y B

BIBLIOGRAFÍA:

- **Cengel Y., Boles M., “Termodinámica”**
- **Calderón, Lisandro. Capítulo 4**



TERMODINÁMICA

UNIDAD 2: GASES IDEALES Y REALES

- **2.A. Gases Ideales y Reales. Relaciones P - V - T .** El gas ideal. Ecuación de estado del gas ideal. Gases reales. Experiencia de Andrews. Ecuación de estado de Van der Waals. Otras ecuaciones de estado para gases reales. Ecuación de estado reducida. Ley de los estados correspondientes. Factor de compresibilidad.
- **2.B. Mezclas de Gases Ideales y Reales.** Mezcla de gases ideales. Ley de Amagat y ley de Dalton. Propiedades de las mezcla de gases ideales. Mezcla de gases reales. Propiedades de las mezcla de gases reales. Parámetros pseudocríticos y pseudorreducidos. Determinación de Z_m de una mezcla de gases reales.

ECUACIÓN DE ESTADO: Es una relación entre propiedades termodinámicas que modelizan los estados de equilibrio.

**PARA SUSTANCIAS “COMPRESIBLES SIMPLES”,
INCLUYE TRES PROPIEDADES CUALESQUIERA:**

SE ELIGEN “P”, “v” Y “T”: ($v=V/m$)

Masa
conocida

$$f(P, v, T) = 0$$

Se pueden
“medir”

Entonces:

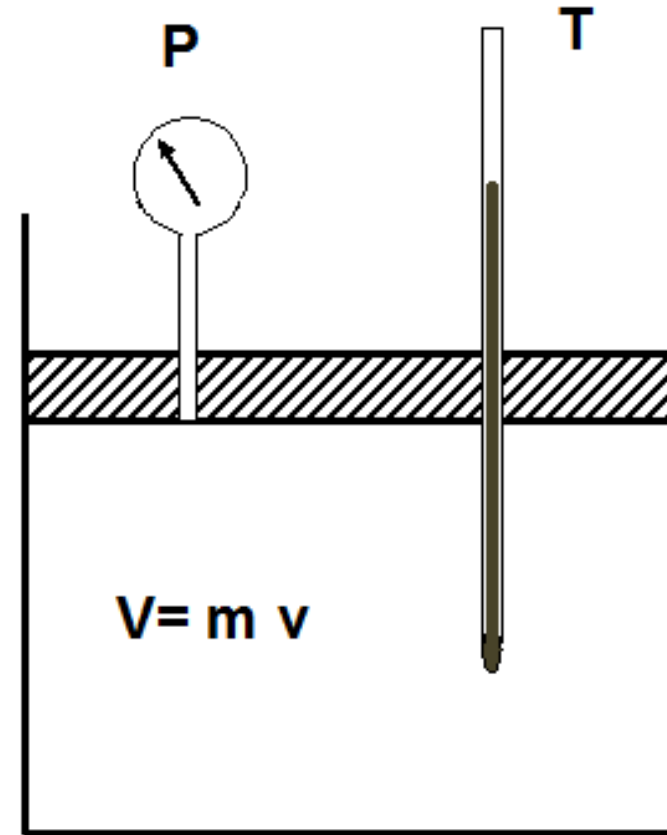
$$P = F_1(T, v)$$

$$T = F_2(P, v)$$

$$v = F_3(P, T)$$



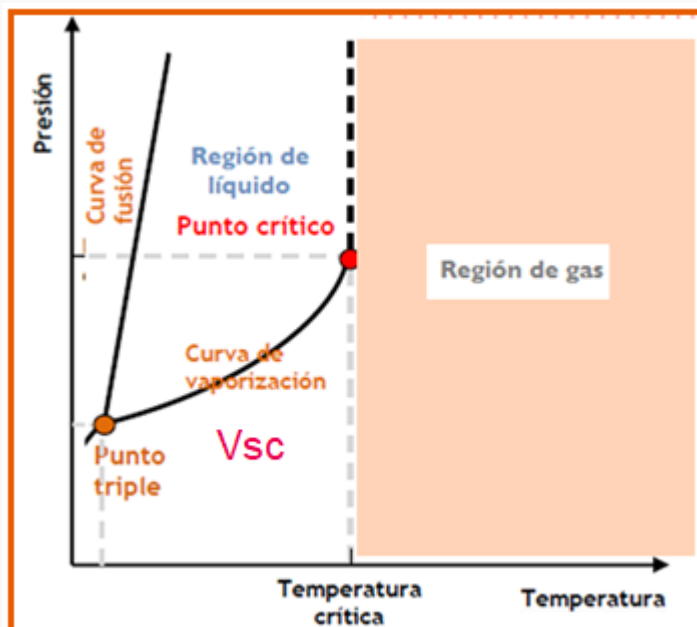
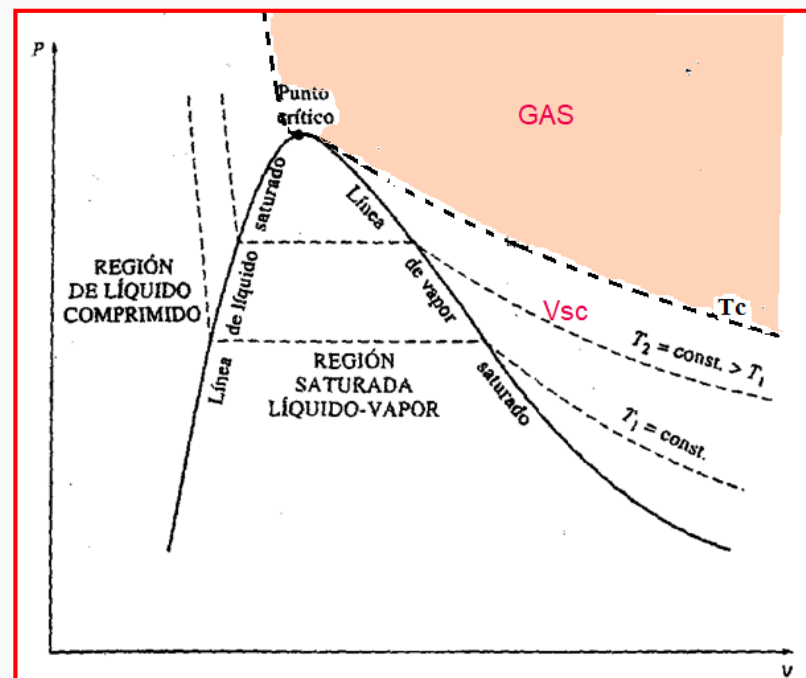
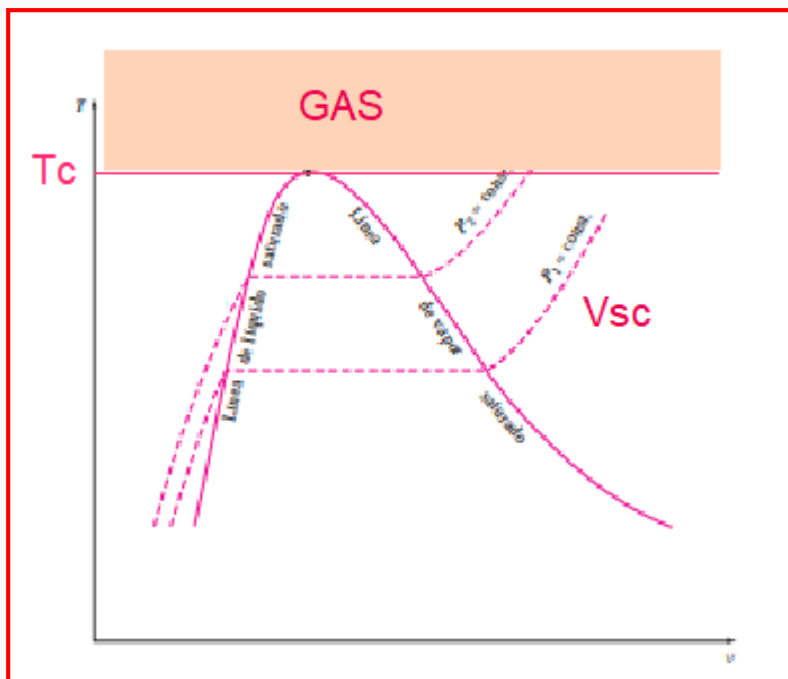
dos propiedades son independientes y la tercera queda fijada



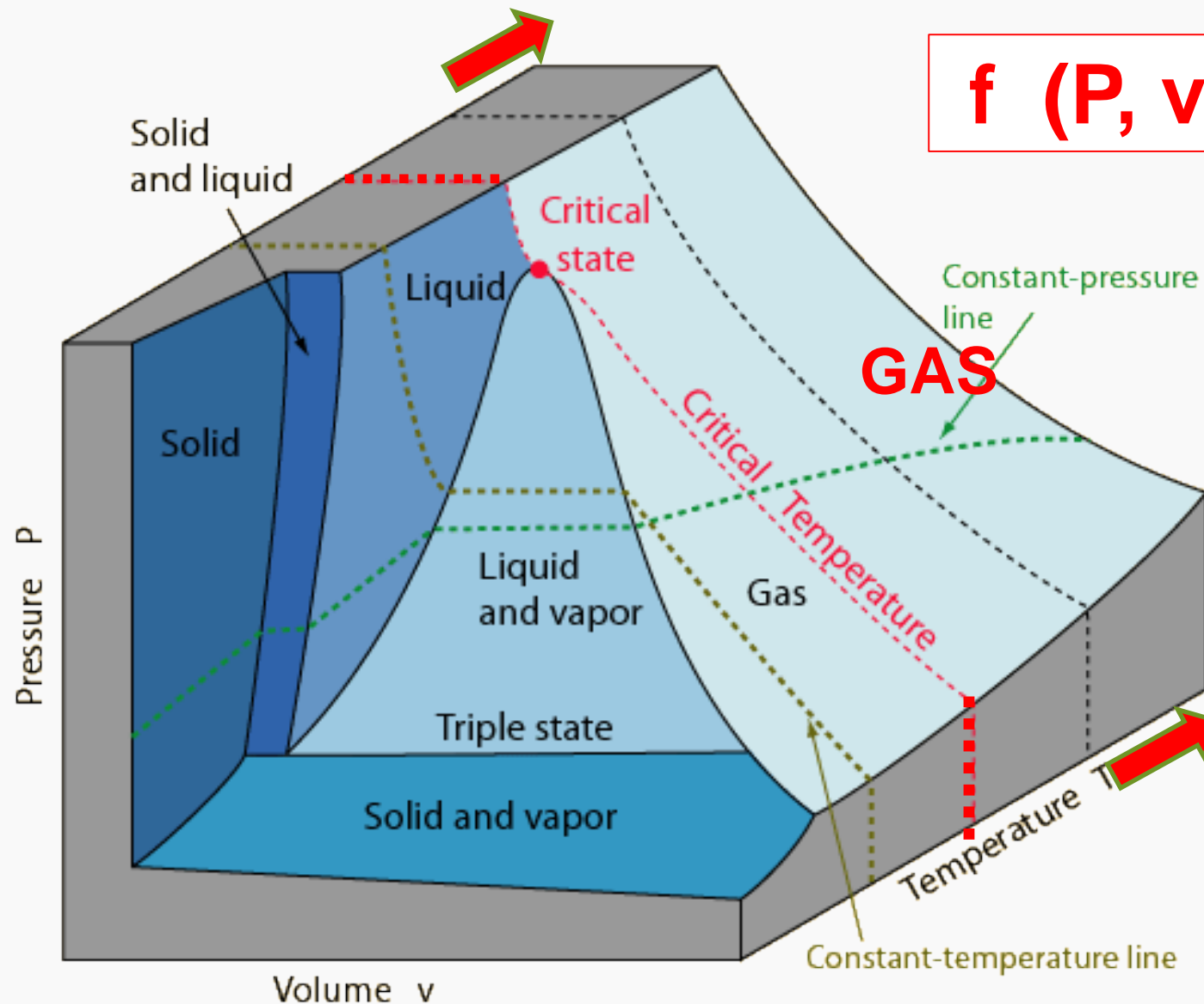
La forma de la ecuación de estado, ha sido obtenida por diferentes métodos: teóricos, empíricos o semiempíricos y se las clasifica como:

- TEÓRICAS**
- EMPÍRICAS**
- GENERALIZADAS**

Denominaremos “GAS” a un vapor altamente sobrecalentado, con $T_{emp} > T_{crítica}$



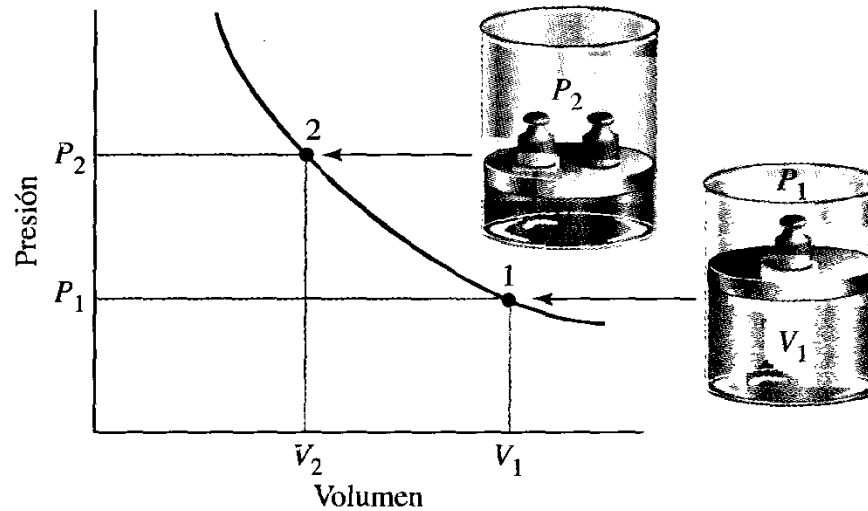
Denominaremos “GAS” a un vapor altamente sobrecalentado,
con $\text{Temp} \gg T_{\text{crítica}}$



$$f(P, v, T) = 0$$

GASES IDEALES:

LEY DE BOYLE (Por experimentación, a **bajas presiones**, en 1662)



*"T" y "n"
cttes*

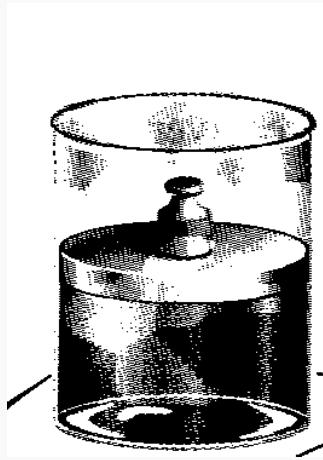
$$V \propto 1/P$$

es decir: $V = a/P$, siendo $a = \text{cte}$

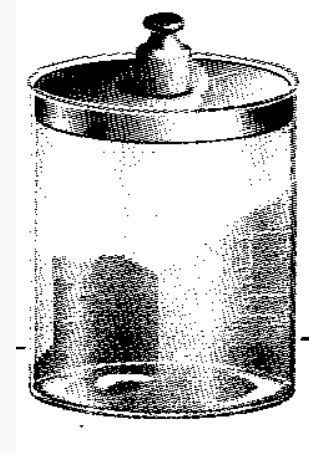
Cuando se mantienen constantes la temperatura y la masa de un gas, el volumen es inversamente proporcional a la presión

GASES IDEALES:

LEY DE CHARLES y GAY LUSSAC (Por experimentación, a bajas presiones, en 1802)



$$T_1 = T$$
$$V_1 = V$$



$$T_2 = 2 T_1 = 2 T$$
$$V_2 = 2 V_1 = 2 V$$

“P “ y “n”
cttes

$$V \propto T \quad \text{o sea: } V = b T \quad (\text{siendo } b \text{ una constante})$$

El volumen de una cantidad fija de un gas, a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta (K)

GASES IDEALES:

LEY DE AVOGADRO

A una temperatura y presión dadas, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de gas

a T y P constantes

$V \propto n$ o sea: $V = c n$ (siendo c una constante)

GASES IDEALES:

Entonces, combinando las tres leyes:

$$\text{Ley de Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \quad (n, T \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Charles: } V \propto T \quad (n, P \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Avogadro: } V \propto n \quad (P, T \text{ constantes})$$



ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS IDEAL:

$$V = R_u T n / P$$

$$P V = n R_u T$$

R_u : Ctte universal de los gases
ideales

| Unidades | Valor numérico de R_u |
|--------------------------|-------------------------|
| L-atm/mol-K | 0.08206 |
| J/mol-K | 8.314 |
| cal/mol-K | 1.987 |
| m ³ -Pa/mol-K | 8.314 |

GAS IDEAL:

$$P V = n R_u T \quad ; \quad P \underline{v} = R_u T \quad ; \quad P V = G \underline{R_p} T \quad ; \quad P \underline{v} = R_p T$$

Siendo:

R_u : Constante universal

V : Volumen total que ocupa el gas

T : Temperatura absoluta

P : Presión absoluta

n : Número de moles del gas; $n=G/M$

R_p : Constante particular de cada gas, $R_p = R_u / M$,

M : Masa molar del gas

v :Volumen por unidad de moles; $v=V/n$

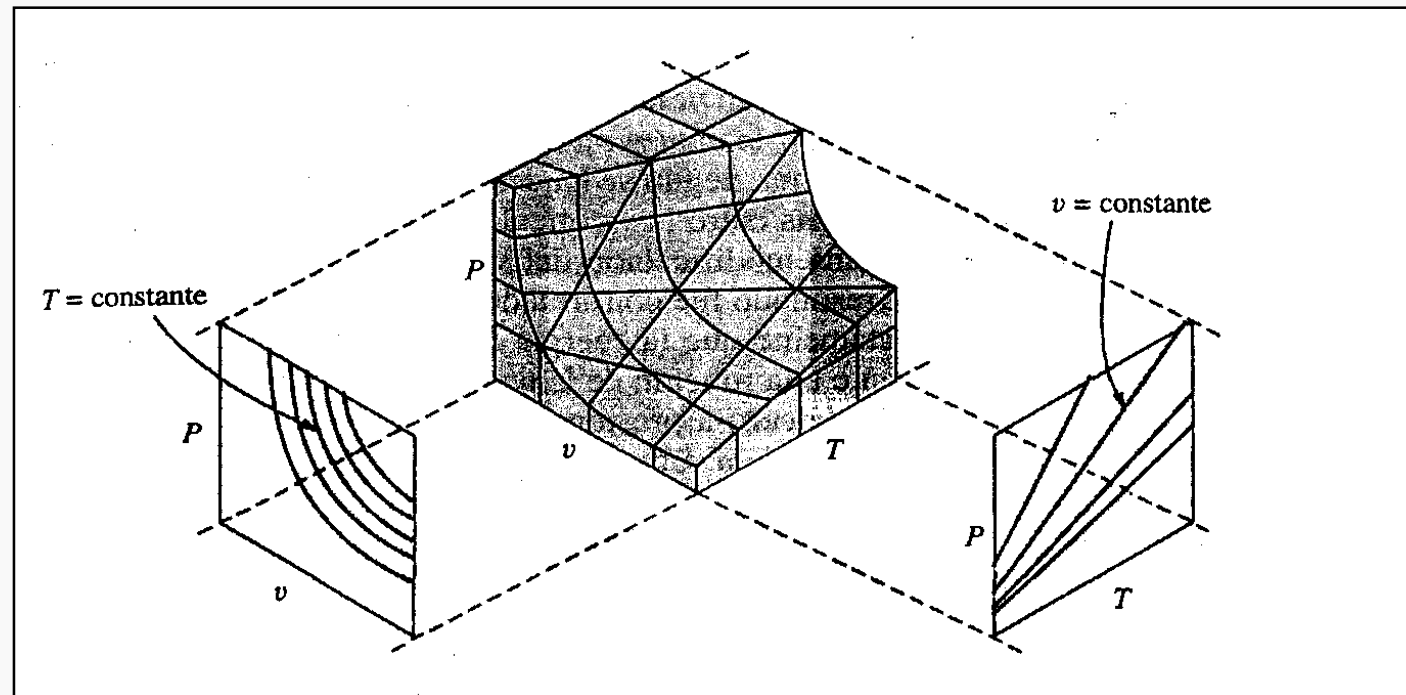
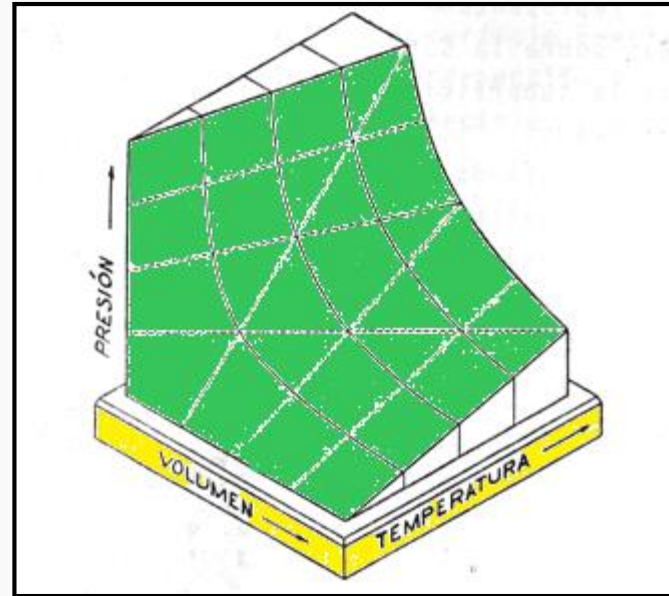
\underline{v} : Volumen por unidad de masa; $\underline{v} = V/G$

G : Masa del gas

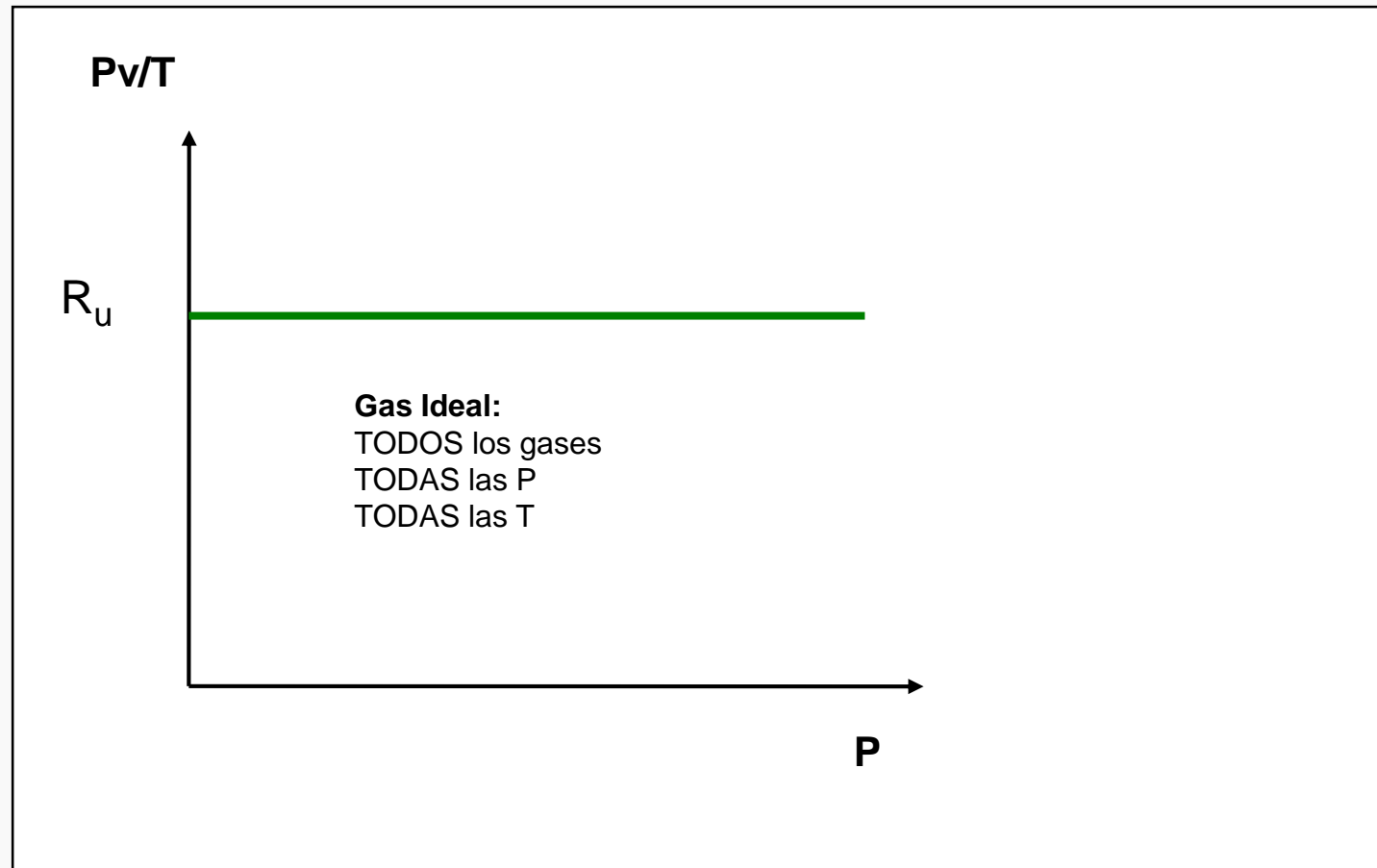
MODELO CINÉTICO-MOLECULAR DE UN GAS IDEAL: COMPORTAMIENTO MICROSCÓPICO

1. Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que están en continuo movimiento aleatorio.
2. El volumen de todas las moléculas del gas es despreciable en comparación con el volumen total en el que está contenido el gas.
3. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes (despreciables).
4. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquier temperatura dada, las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética promedio.
5. Se puede transferir energía entre las moléculas durante los choques, pero la energía cinética promedio de las moléculas no cambia con el tiempo, en tanto la temperatura del gas permanezca constante. Dicho de otro modo, los choques son perfectamente elásticos.

Superficie de estado del gas ideal



$$P v = R_u T$$



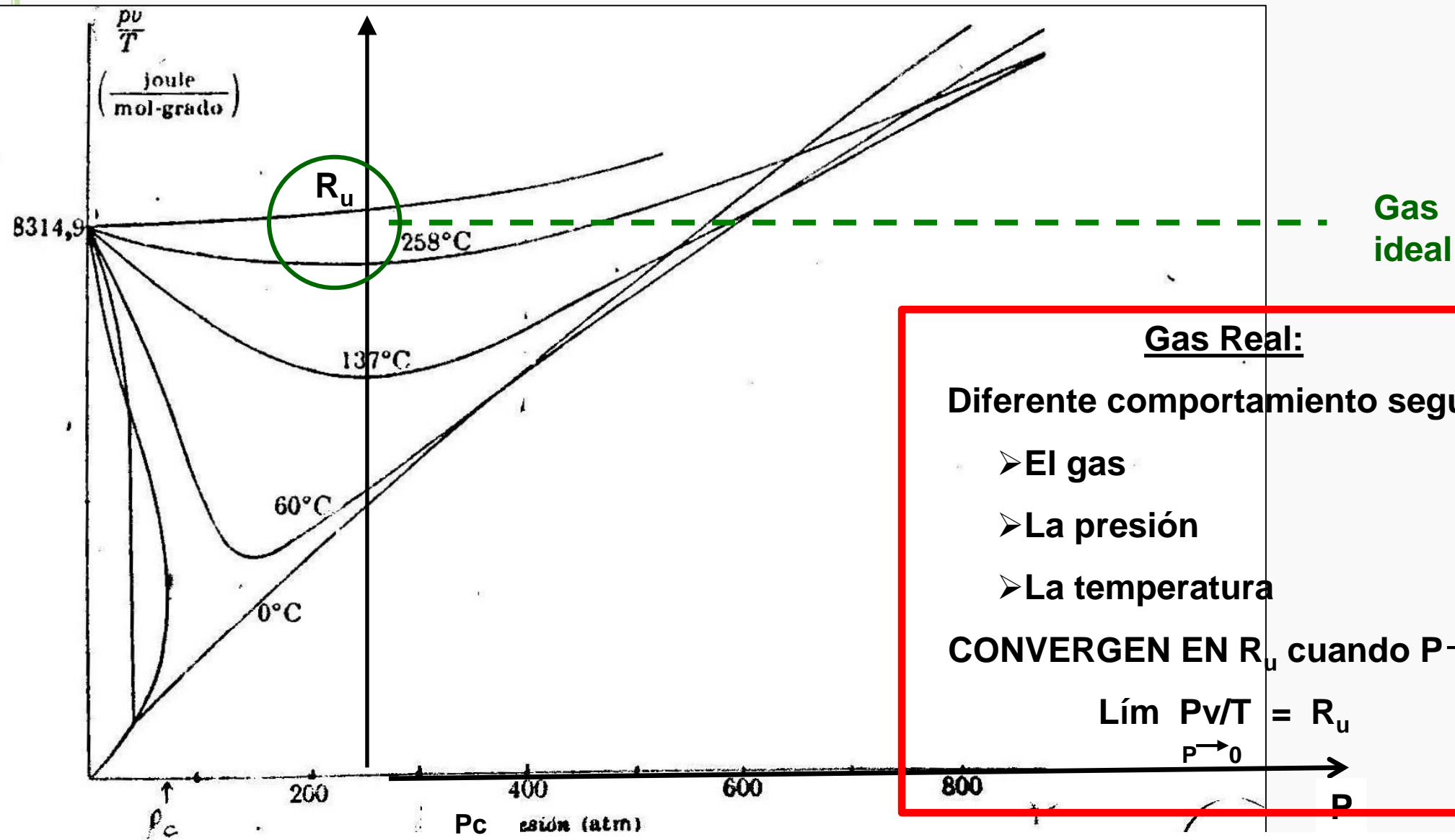
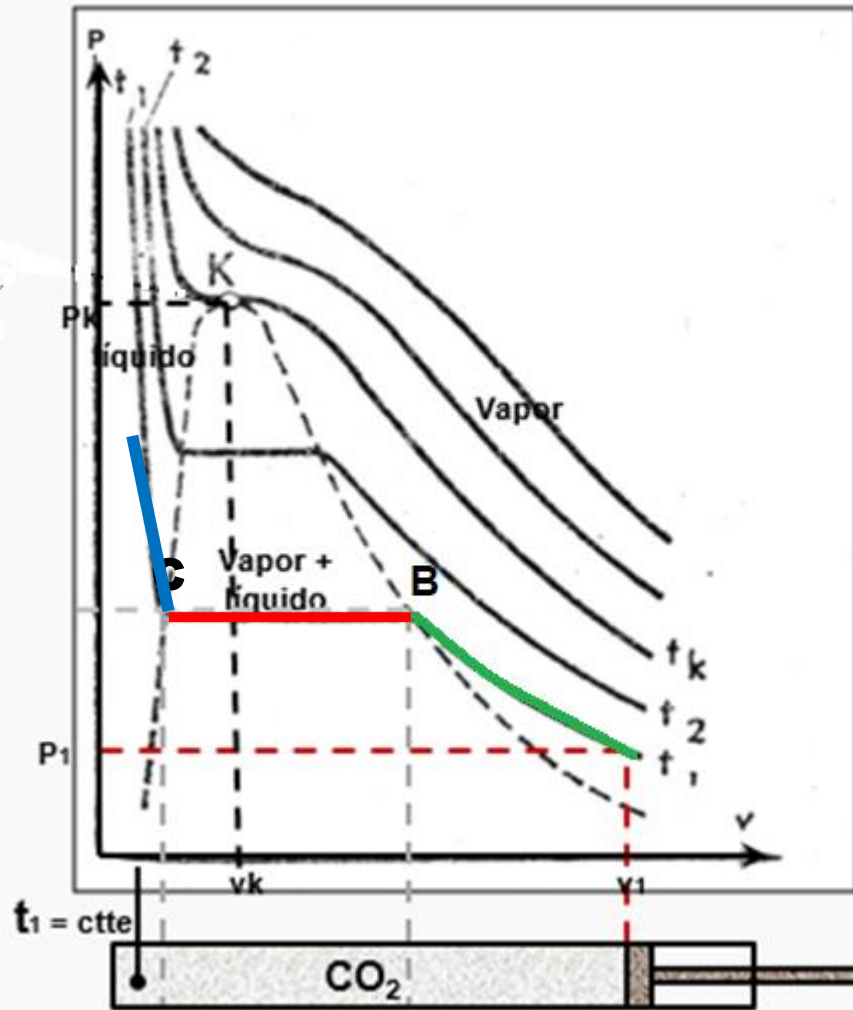


FIG. 4-1. El valor R_u Curvas experimentales para el CO_2 : GAS REAL

LOS GASES REALES SE COMPORTAN COMO IDEALES CUANDO $P \rightarrow 0$

EXPERIENCIA DE ANDREWS (1869)



En el año 1869, el físico Andrews publicó sus resultados sobre el comportamiento del CO_2 . Colocando este gas a T_1 en un dispositivo cilindro-pistón, ocupará el volumen v_1 . Si se lo comprime **isotérmicamente**, la presión irá aumentando.

Llega un momento para el cual no es posible continuar aumentando la presión, toda nueva disminución de volumen ocasiona una condensación parcial del gas (punto B). La presión se mantiene constante mientras existen en el interior del cilindro las dos fases, líquida y gaseosa.

Cuando todo el gas ha condensado (punto C), toda nueva disminución de volumen produce un aumento de presión bastante mayor que cuando se encontraba en estado gaseoso, por ser el líquido poco compresible (se aproxima a la vertical)

Andrews repitió la experiencia para varias temperaturas, encontrando que el segmento BC, inicio y fin de la condensación, era de menor longitud a medida que se incrementaba T. Llega un momento en que ambos puntos coinciden: **punto crítico K**.

A temperaturas superiores a la crítica no es posible lograr la condensación mediante compresión isotérmica.

La isoterma que pasa por K es la **isoterma crítica** (a T_k) y en el punto crítico presenta un punto de inflexión a tangente horizontal.

A medida que las temperaturas son mayores a T_k , las isothermas se **asemejan a las hipérbolas equiláteras** correspondientes al comportamiento de gas ideal.

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS (1873)

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) * (v - b) = R_u * T$$

R_u : Constante universal

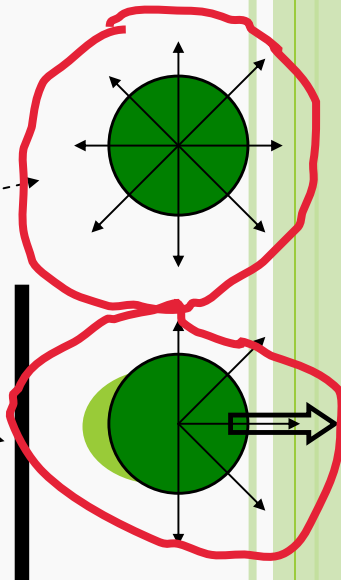
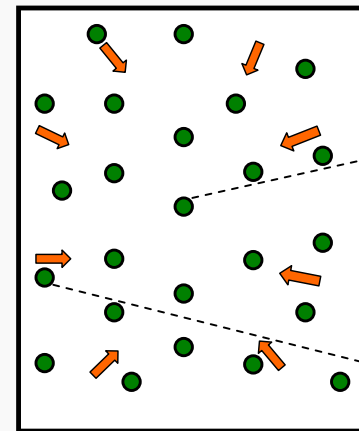
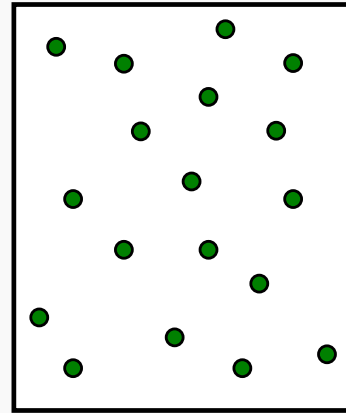
a ; b : Constantes con valores particulares para cada gas

ECUACIÓN VAN DER WAALS:

b :Volumen molecular
o co-volumen

$\left(\frac{a}{v^2} \right)$.Presión
interna

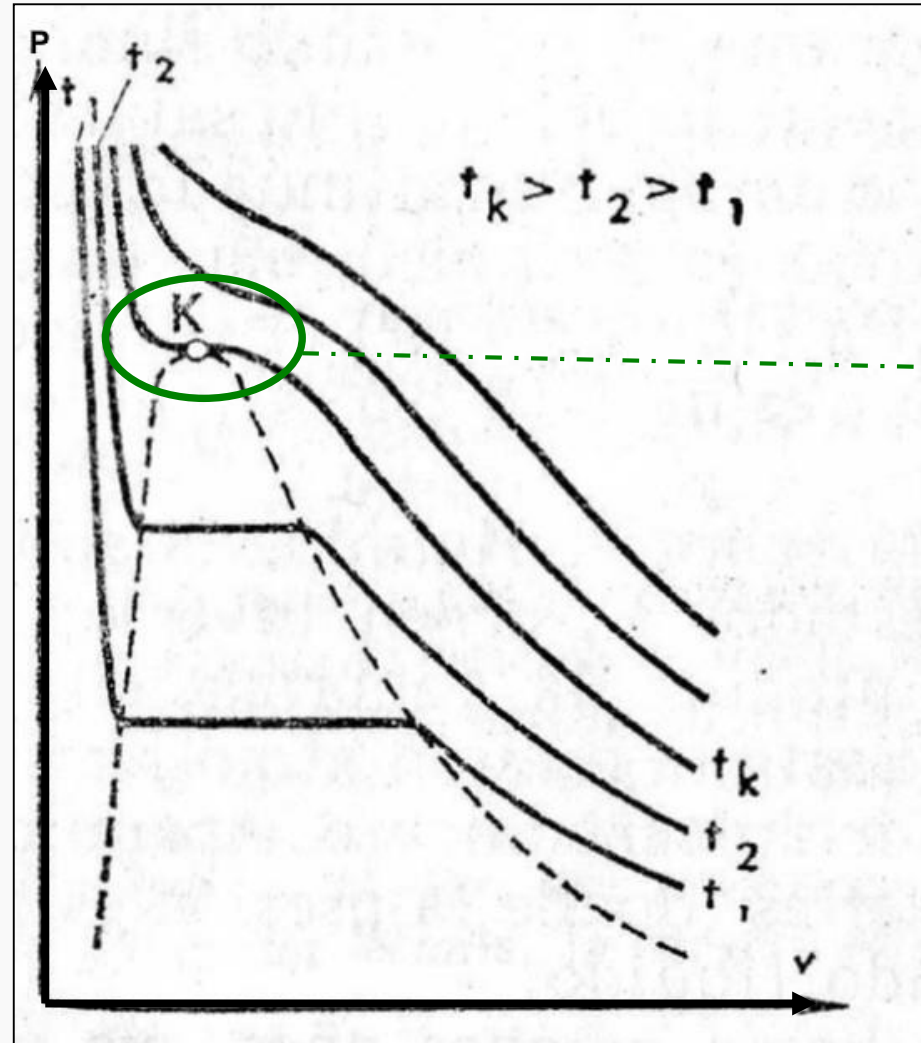
$$\left(\textcircled{P} + \frac{a}{v^2} \right) * (v - b) = R_u * T$$



ECUACIÓN VAN DER WAALS:

“**a**” y “**b**” ??? : Por ajuste de
datos experimentales

VAN DER WAALS: → Experiencia de
ANDREWS (1869)



En el punto crítico "K" :

Punto de inflexión con
tangente horizontal



$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

ISOTERMAS DE ANDREWS

Despejando P :

$$P = \frac{R_u T}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

Derivando, igualando a cero y reemplazando por los valores críticos:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial v} &= -\frac{R_u T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} &= -\frac{2R_u T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \end{aligned} \right\}$$

Resolviendo el sistema:

$$a = \frac{27}{64} * \left(\frac{R_u^2 * T_c^2}{P_c} \right) = 3P_c v_c^2$$

$$b = \left(\frac{R_u * T_c}{8 * P_c} \right) = \frac{v_c}{3}$$

CONSTANTES DE VAN DER WAALS

| 3. Van der Waals; a está en bar (m ³ /kmol) ² , b está en m ³ /kmol | | | | | |
|--|-------|--------|--|--------|--------|
| Sustancia | a | b | Sustancia | a | b |
| Acetileno (C ₂ H ₂) | 4,410 | 0,0510 | Etileno (C ₂ H ₄) | 4,563 | 0,0574 |
| Aire (equivalente) | 1,358 | 0,0364 | Helio (He) | 0,0341 | 0,0234 |
| Amoníaco (NH ₃) | 4,223 | 0,0373 | Hidrógeno (H ₂) | 0,247 | 0,0265 |
| Benceno (C ₂ H ₆) | 18,63 | 0,1181 | Metano (CH ₄) | 2,285 | 0,0427 |
| <i>n</i> -Butano (C ₄ H ₁₀) | 13,80 | 0,1196 | Nitrógeno (N ₂) | 1,361 | 0,0385 |
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 3,643 | 0,0427 | Oxígeno (O ₂) | 1,369 | 0,0315 |
| Monóxido de carbono (C) | 1,463 | 0,0394 | Propano (C ₃ H ₈) | 9,315 | 0,0900 |
| Refrigerante 134a (C ₂ F ₄ H ₂) | 10,05 | 0,0957 | Dióxido de azufre (SO ₂) | 6,837 | 0,0568 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 5,575 | 0,0650 | Agua (H ₂ O) | 5,507 | 0,0304 |

FUENTE: Calculados a partir de los valores críticos.

Teniendo en cuenta que:

$$b = \left(\frac{R_u * T_c}{8 * P_c} \right) = \frac{v_c}{3}$$

Resulta:

$$\frac{R_u T_c}{v_c P_c} = \frac{8}{3} = 2,667$$

Lo que no se cumple experimentalmente

“La ecuación de Van der Waals es aplicable a densidades bajas (bajas presiones y altas temperaturas)”

Distinto de
2,667

| CUERPO | Peso Mole- cular | I temperatu- ra crítica T°Kelvin | II presión crítica Kg/cm ² | III Volumen crítico m ³ /Kg | IV R | $\frac{RT_c}{p_c v_c}$ |
|--|---------------------|---|--|---|---------|------------------------|
| Amoníaco NH ₃ | 17 | 405,6 | 108 | 0,00424 | 49,8 | 4,4 |
| Argon A | 40 | 151 | 46,5 | 0,00188 | 21,2 | 3,67 |
| Benceno C ₆ H ₆ | 78 | 561,7 | 46,6 | 0,00330 | 10,8 | 3,94 |
| Bromobenceno C ₆ H ₅ Br | 157 | 670 | 43,6 | 0,00206 | 5,4 | 4,02 |
| Anhidrido Carbó- nico CO ₂ | 44 | 304,3 | 70,5 | 0,00217 | 19,3 | 3,84 |
| Sulfuro de Car- bono CS ₂ | 76 | 546 | 73,4 | 0,00227 | 11,2 | 3,67 |
| Oxido de Carbo- no CO | 28 | 134 | 33,8 | 0,00302 | 30,2 | 4,00 |
| Tetracloruro de Carbono CCl ₄ | 154 | 556 | 43,5 | 0,00179 | 5,5 | 3,9 |
| Cloro Cl ₂ | 71 | 417 | 73,4 | 0,00174 | 11,9 | 3,82 |
| Ciclohexano C ₆ H ₁₂ | 84 | 654 | 39,5 | 0,00370 | 10,3 | 4,6 |
| Freón-12 CCl ₂ F ₂ | 121 | 384,5 | 38,2 | 0,00180 | 7 | 3,9 |
| Etano C ₂ H ₆ | 30 | 305,2 | 47,8 | 0,00476 | 28,2 | 3,85 |
| Acetato de etilo CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 88 | 523,1 | 37 | 0,00325 | 9,6 | 4,21 |
| Alcohol etílico C ₂ H ₅ .OH | 46 | 516,2 | 62 | 0,00363 | 18,4 | 4,24 |
| Ether etílico (C ₂ H ₅) ₂ O | 74 | 467 | 34,6 | 0,00381 | 11,4 | 4,05 |
| Helio H _e | 4 | 5,2 | 2,21 | 0,01443 | 212 | 3,43 |
| Hidrógeno H ₂ | 2 | 33,2 | 12,5 | 0,03226 | 424 | 3,5 |

ECUACIÓN DE REDLICH – KWONG

$$P = \frac{R_u * T}{v - b} - \left(\frac{a}{T^{1/2} * v * (v + b)} \right)$$

- **Semiempírica**
- **Dos (2) constantes: a y b (Además de R_u)**
- **Da buenos resultados para presiones bajas, moderadas y altas y para temperaturas superiores a la crítica**

Constantes de Redlich – Kwong

$$a = 0.42748 * \left(\frac{R_u^2 * T_c^{5/2}}{P_c} \right) \quad a = (\text{Bar} * K^{0.5}) * \left(\frac{m^3}{Kmol} \right)^2$$

$$b = 0.08664 * \left(\frac{R_u * T_c}{P_c} \right) \quad b = \left(\frac{m^3}{Kmol} \right)$$

ECUACIÓN DE BEATTIE BRIDGEMAN

$$P * v^2 = R_u * T * \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] * \left(1 - \frac{c}{v * T^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

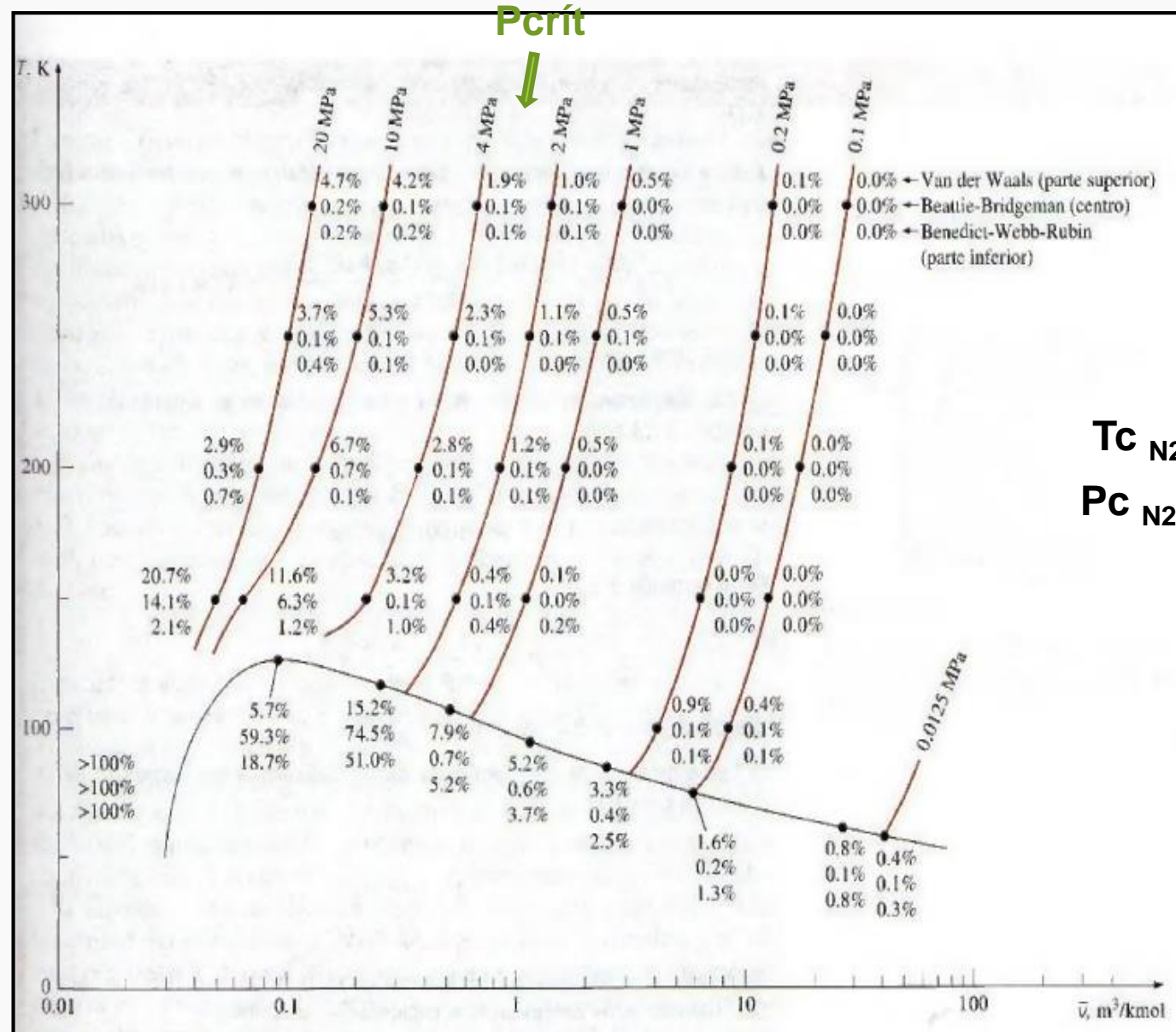
- **Semiempírica**
- **Cinco (5) constantes, además de R_u : A_0 , B_0 , a , b , c**
- **Da muy buenos resultados y puede ser usada cuando $v > 1,25 v_c$**
- **Es de aplicación engorrosa**

ECUACIÓN DE BENEDICT – WEBB - RUBIN

$$P = \frac{R_u * T}{v} + \left[\frac{R_u * T * B_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{v^2} \right] + \left(\frac{R_u * T * b - a}{v^3} \right) + \frac{a * \alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3 * T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{\frac{-\gamma}{v^2}}$$

- **Semiempírica**
- **Ocho (8) constantes, además de R_u : A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α , γ**
- **Da muy buenos resultados y puede ser usada cuando $v > 0,4 v_c$**
- **Es de aplicación muy engorrosa**

NITRÓGENO



$T_{c, N_2} = 126,2 K$
 $P_{c, N_2} = 3,39 MPa$

Error relativo porcentual en el volumen
 calculado con cada ecuación de gas real

ECUACIÓN DEL VIRIAL

Es teórica o semiteórica

$$P * v = f(P, T)$$

Variable dependiente

Serie de potencias en P:

$$P * v = A + (B * P) + (C * P^2) + \dots$$

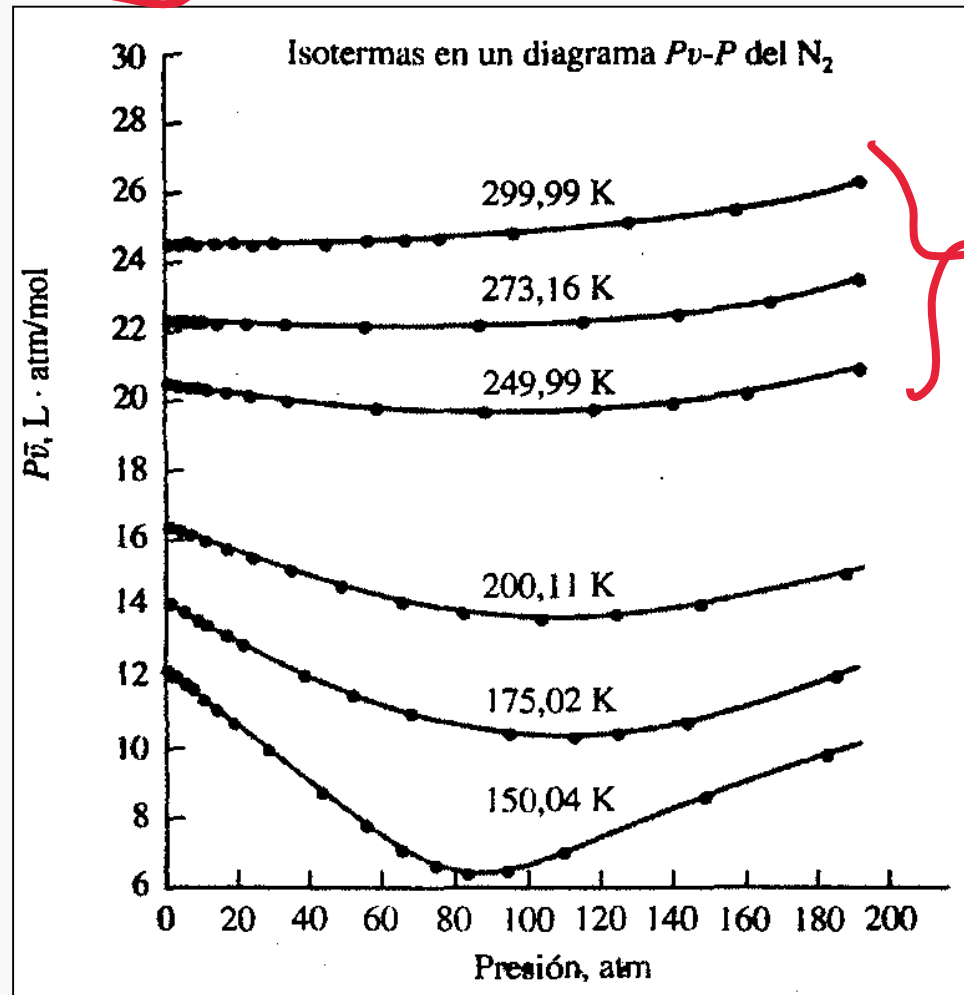
Siendo $A = f_1(T)$; $B = f_2(T)$; $C = f_3(T)$; ... “coeficientes del virial”

Estos coeficientes se relacionan con las fuerzas de atracción entre moléculas y grupos de moléculas. Su valor puede obtenerse a partir de la mecánica estadística y/o mediciones microscópicas.

Cuando $P \rightarrow 0$ $A=R_u T$



$$P \cdot v = R_u \cdot T + (B \cdot P) + (C \cdot P^2) + \dots$$



$T_{c \text{ N}_2} = 126,2 \text{ K}$

Entre 0 y 40 atm, las isotermas son rectas: Pueden considerarse sólo los dos primeros términos de la ecuación.

A temperaturas cercanas o mayores que el doble de la temperatura crítica se vuelven horizontales.

Volviendo a las ecuaciones con DOS constantes, por ejemplo la de Van der Waals, si se reemplazan en la ecuación los valores de “a” y “b” por sus expresiones en función de los parámetros críticos, es decir:

$$a = \frac{27}{64} * \left(\frac{R_u^2 * T_c^2}{P_c} \right) = 3P_c v_c^2 \quad \text{y} \quad b = \left(\frac{R_u * T_c}{8 * P_c} \right) = \frac{v_c}{3}$$

Se reemplazan en:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) * (v - b) = R_u * T$$

Se obtiene:

$$\left[\frac{P}{P_c} + \frac{3}{(v/v_c)^2} \right] * \left[\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{8T}{3T_c}$$

Si se denominan “Presión reducida”, “Temperatura reducida” y “Volumen reducido” a las siguientes relaciones:

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$v_r = \frac{v}{v_c}$$

La ecuación anterior queda:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) * \left(v_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

Independiente de las
constantes “a” y “b”



Válida para todos los gases

Una ecuación de estado en función de los parámetros reducidos se denomina “ECUACIÓN REDUCIDA”

En general: $f(P_r, T_r, v_r) = 0$

Si dos gases tienen iguales P_r y T_r , dado que $v_r = f(P_r, T_r)$, tendrán también igual v_r → EN ESTADOS “CORRESPONDIENTES”



LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Ejemplo:

Si se tiene agua a $P=10 \text{ atm}$; $v=0,22 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $T=230^\circ\text{C}$

¿Cuál sería el “estado correspondiente” para acetileno y para hidrógeno?

Los parámetros críticos son:

para el agua: $p_c = 225 \text{ atm}$; $v_c = 0,0031 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 647^\circ\text{K}$

„ „ acetileno: $p_c = 64 \text{ atm}$; $v_c = 0,0043 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 309^\circ\text{K}$

„ „ hidrógeno: $p_c = 13,2 \text{ atm}$; $v_c = 0,0323 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 33^\circ\text{K}$

Partiendo de los datos suministrados para el vapor de agua encontramos como coordenadas reducidas:

$$p_R = \frac{10}{225} = 0,0445$$

$$v_R = \frac{0,22}{0,0031} = 71$$

$$T_R = \frac{230 + 273}{647} = 0,78$$

Luego obtenemos como estados correspondientes:

Para el C_2H_2 .

$$p = p_R \cdot p_c = 0,0445 \times 64 = 2,85 \text{ atm}$$

$$v = v_R \cdot v_c = 71 \times 0,0043 = 0,305 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T = T_R \cdot T_c = 0,78 \times 309 = 241^\circ\text{K} = -32^\circ\text{C}$$

Para el H_2 :

$$p = p_R \cdot p_c = 0,0445 \times 13,2 = 0,586 \text{ atm}$$

$$v = v_R \cdot v_c = 71 \times 0,0323 = 2,29 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T = T_R \cdot T_c = 0,78 \times 33 = 25,7^\circ\text{K} = -247,5^\circ\text{C}$$

En
estados
correspon-
dientes

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD “Z”

$$P v = z R_u T$$

(Ecuación de Gou Yen Su)

“z” mide la desviación de la conducta del gas real respecto a la del gas ideal

$$z = \frac{Pv}{R_u T} = \frac{v}{\frac{R_u T}{P}} = \frac{v}{v_{id}}$$

$Z = 1$: Gas ideal

$Z > 1$: Menos compresible que el ideal

$Z < 1$: Más compresible que el ideal

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

En función de los parámetros reducidos:

$$P = P_r P_c ; T = T_r T_c \quad y \quad v = v_r v_c$$

$$Z = \frac{Pv}{R_u T}$$

$$\text{Queda: } Z = \frac{P_r P_c * v_r v_c}{R_u * T_r T_c} = \frac{P_r v_r}{T_r} * \frac{P_c v_c}{R_u T_c}$$

Z_c

Además, como

$$v_r = f(P_r, T_r)$$

$$Z = f(P_r, T_r, Z_c)$$

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

Para todos los gases se cumple que: $0,25 < Z_c < 0,31$

Si se adopta $Z_c = 0,27$;

Luego:

$$Z = f(P_r, T_r)$$


LOS GASES QUE TIENEN IGUALES P_r y T_r , ES DECIR, ESTÁN EN “ESTADOS CORRESPONDIENTES”, SE APARTAN EN IGUAL MEDIDA DEL COMPORTAMIENTO DEL GAS IDEAL (TIENEN IGUAL Z)

Recordando
el ejemplo
anteriormente
visto

Si se tiene agua a $P=10 \text{ atm}$; $v=0,22 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $T=230^\circ\text{C}$

¿Cuál sería el “estado correspondiente” para acetileno y para hidrógeno?

Los parámetros críticos son:

para el agua: $p_c = 225 \text{ atm}$; $v_c = 0,0031 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 647^\circ\text{K}$

„ „ acetileno: $p_c = 64 \text{ atm}$; $v_c = 0,0043 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 309^\circ\text{K}$

„ „ hidrógeno: $p_c = 13,2 \text{ atm}$; $v_c = 0,0323 \text{ m}^3/\text{kg}$; $T_c = 33^\circ\text{K}$

Partiendo de los datos suministrados para el vapor de agua encontramos como coordenadas reducidas:

$$p_R = \frac{10}{225} = 0,0445$$

$$v_R = \frac{0,22}{0,0031} = 71$$

$$T_R = \frac{230 + 273}{647} = 0,78$$

Luego obtenemos como estados correspondientes:

Para el C_2H_2 .

$$p = p_R \cdot p_c = 0,0445 \times 64 = 2,85 \text{ atm}$$

$$v = v_R \cdot v_c = 71 \times 0,0043 = 0,305 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T = T_R \cdot T_c = 0,78 \times 309 = 241^\circ\text{K} = -32^\circ\text{C}$$

Para el H_2 :

$$p = p_R \cdot p_c = 0,0445 \times 13,2 = 0,586 \text{ atm}$$

$$v = v_R \cdot v_c = 71 \times 0,0323 = 2,29 \text{ m}^3/\text{kg}$$

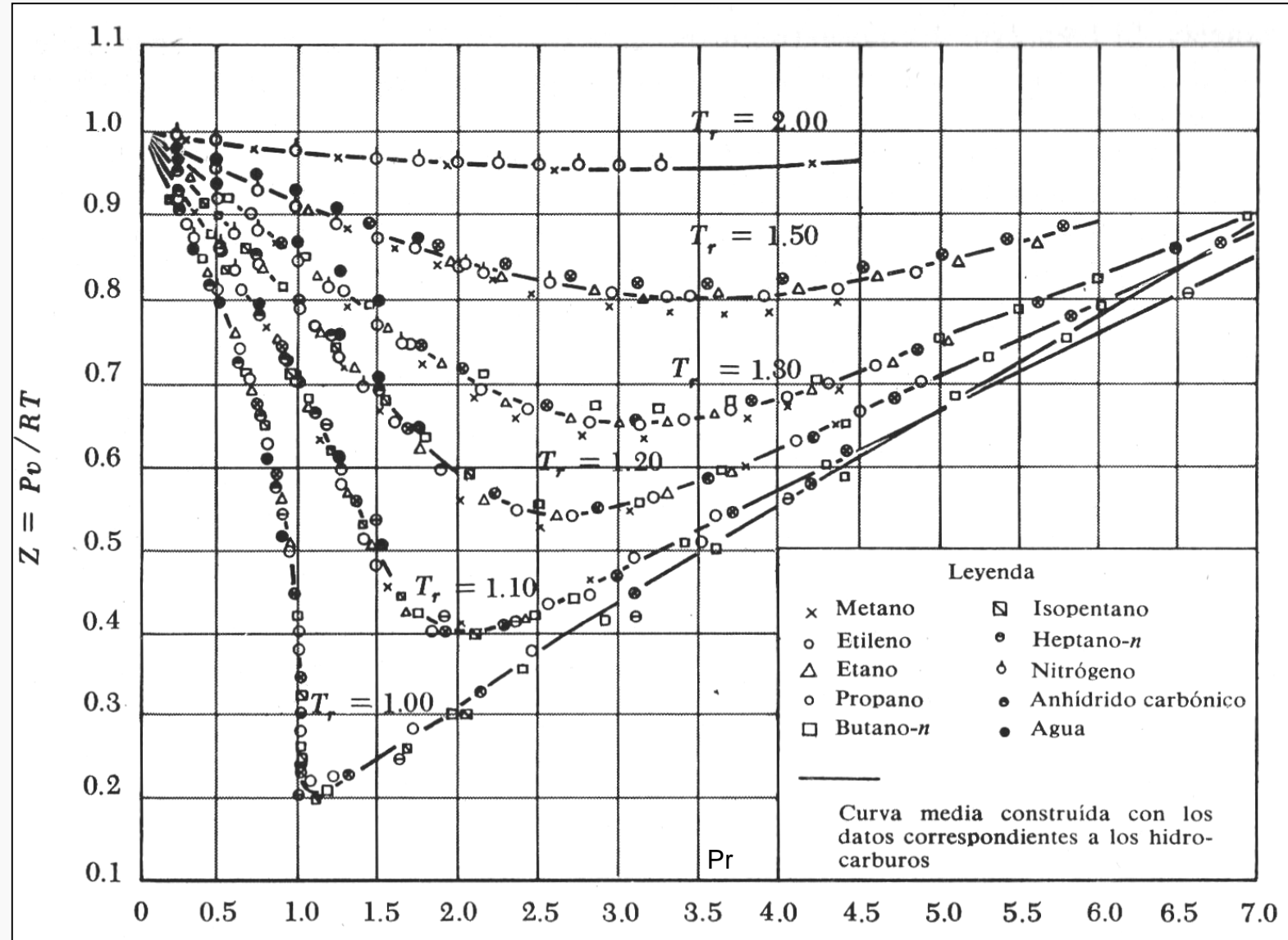
$$T = T_R \cdot T_c = 0,78 \times 33 = 25,7^\circ\text{K} = -247,5^\circ\text{C}$$

En
estados
correspon-
dientes

Se
apartan
en igual
medida
del
comporta-
miento de
gas ideal

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

Experimentalmente se obtiene:



FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

Recordando la expresión desarrollada anteriormente pero reagrupando de diferente forma:

$$Z = \frac{Pv}{R_u T}$$

$$Z = \frac{P_r P_c * v}{R_u * T_r T_c} = \frac{P_r}{T_r} * \frac{P_c v}{R_u T_c} = \frac{P_r}{T_r} * v * \frac{P_c}{R_u T_c}$$

$$Z = \frac{P_r}{T_r} * \frac{v}{\frac{R_u T_c}{P_c}} = \frac{P_r}{T_r} * \frac{v}{v_{cid}} = \frac{P_r}{T_r} * v_{rid}$$

$$Z = f(P_r, T_r, v_{rid})$$

DIAGRAMA “GENERALIZADO” DE COMPRESIBILIDAD

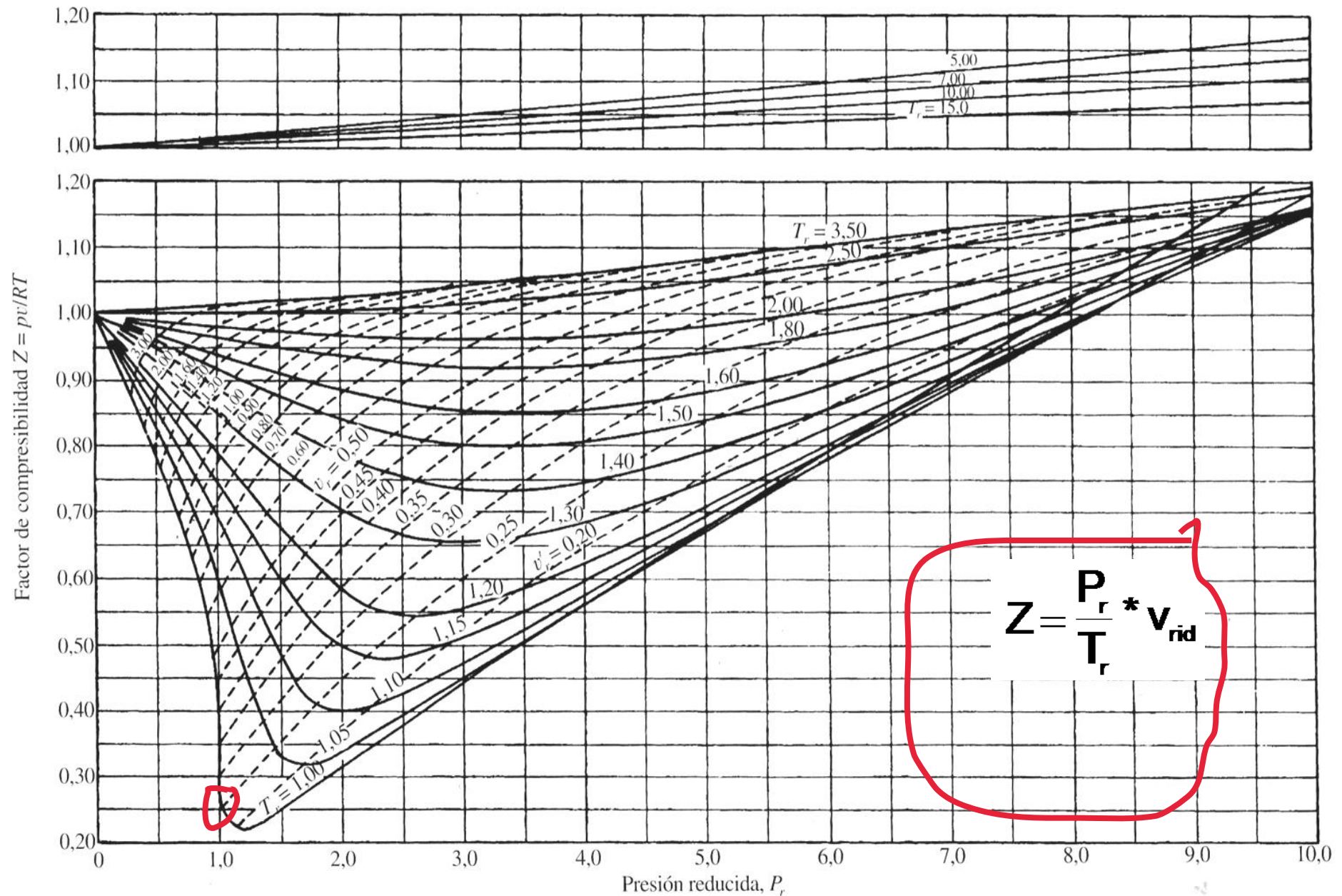
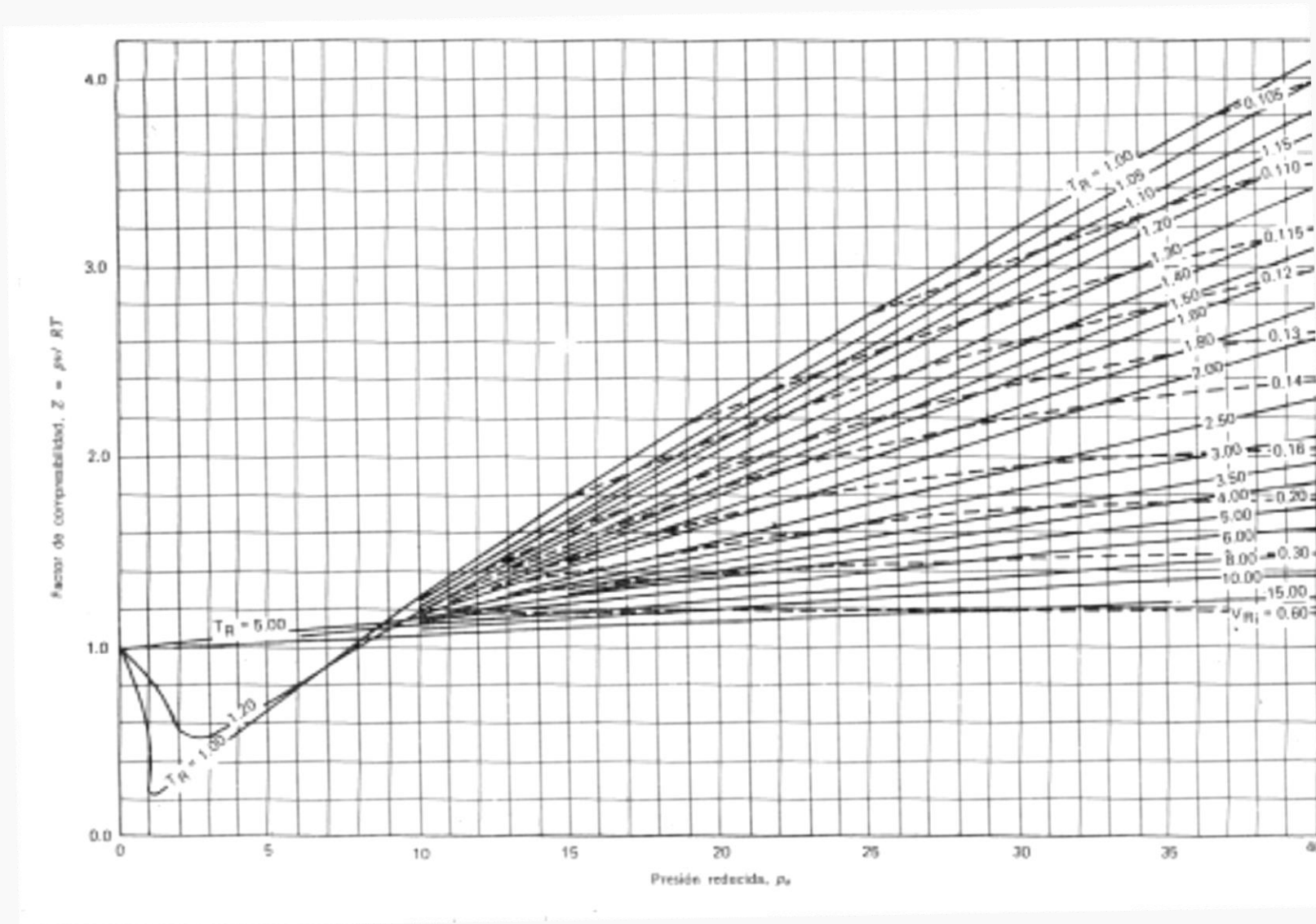


DIAGRAMA “GENERALIZADO” DE COMPRESIBILIDAD

Pr elevadas

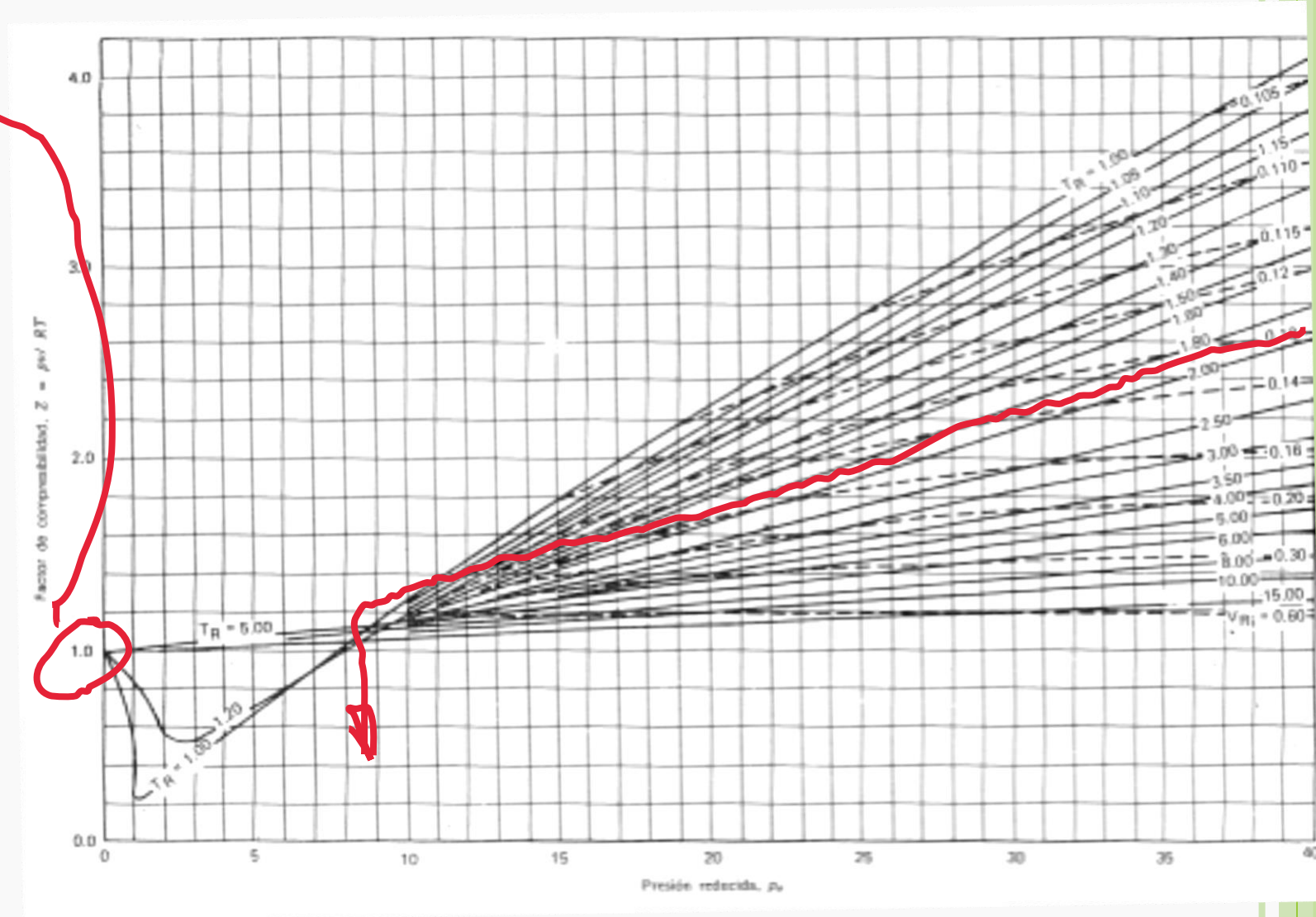


Menos compresibles que si fueran ideales

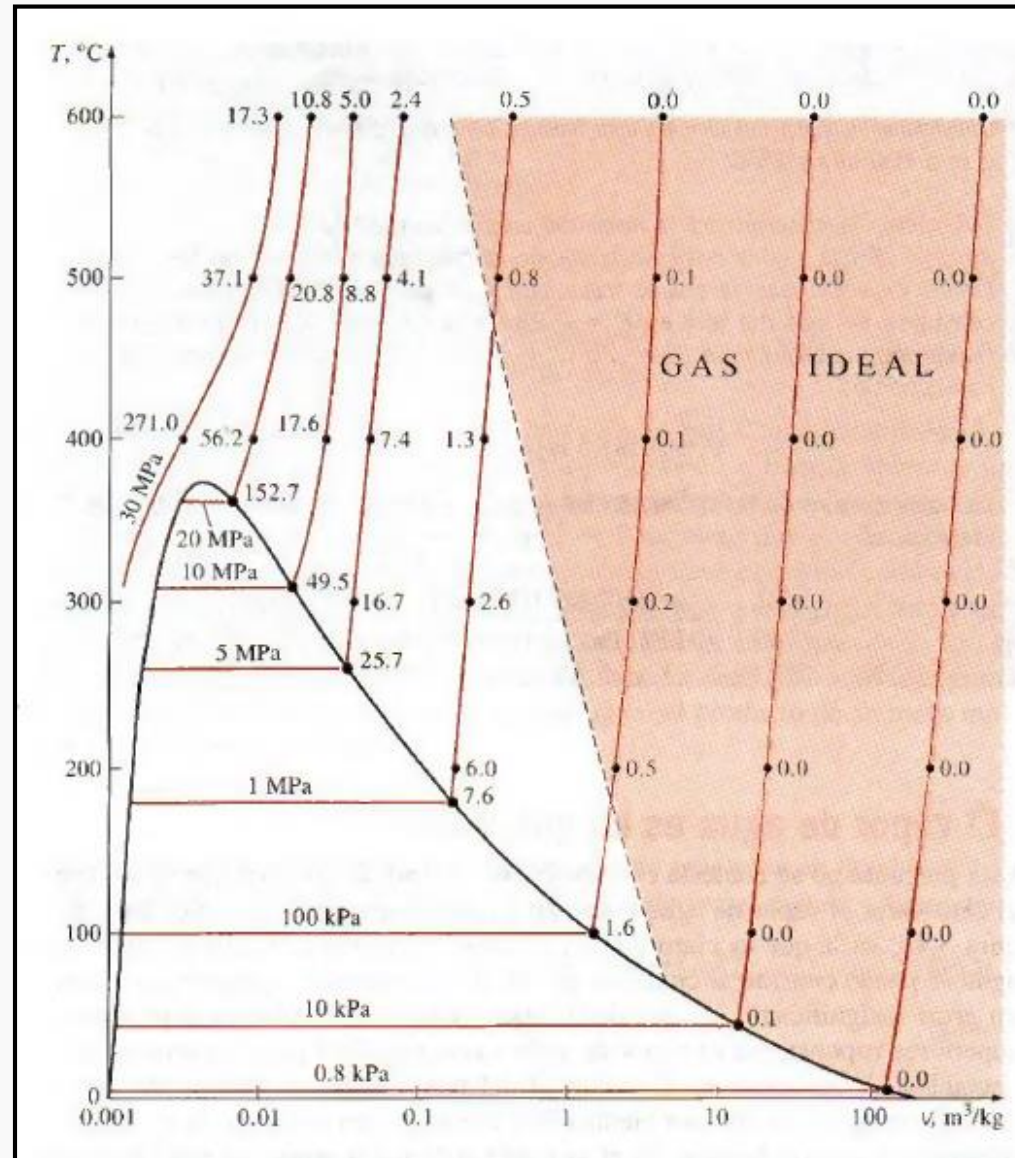
FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

¿CUÁNDO UN GAS REAL PUEDE CONSIDERARSE COMO IDEAL?

1. SI $P_R < 0,05$ SE COMPORTA COMO GI SIN IMPORTAR LA T
2. SI $T_R > 2$ SE COMPORTA COMO GI SIN IMPORTAR P (EXCEPTO A $P_R \gg 1$)
3. SI $T_R > 15$ SE COMPORTA COMO GI SIN IMPORTAR P
4. LA DESVIACIÓN ES MAYOR CERCA DEL PUNTO CRÍTICO
5. CUANDO $P_R > 10$ LA DESVIACIÓN ES MAYOR QUE 100%



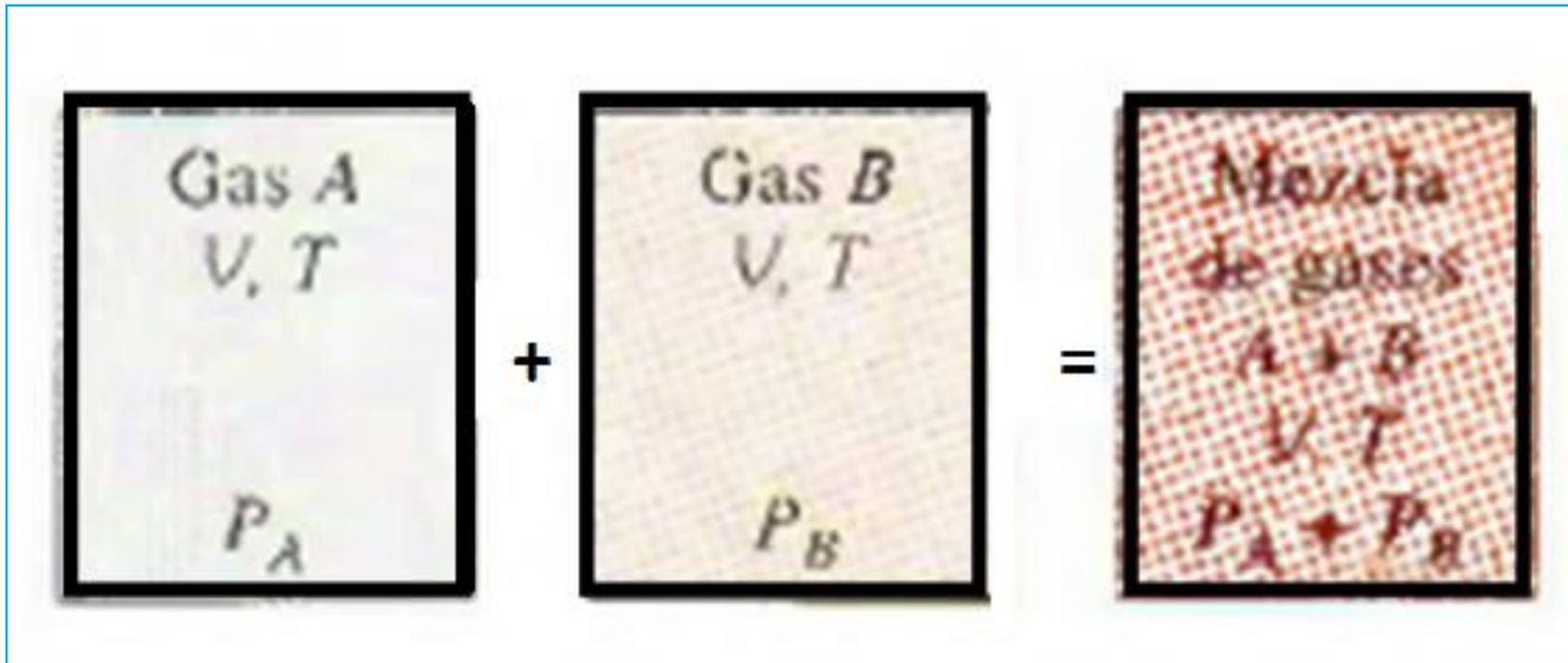
VAPOR DE AGUA SOBRECALENTADO: ¿Cuándo se comporta como gas ideal?



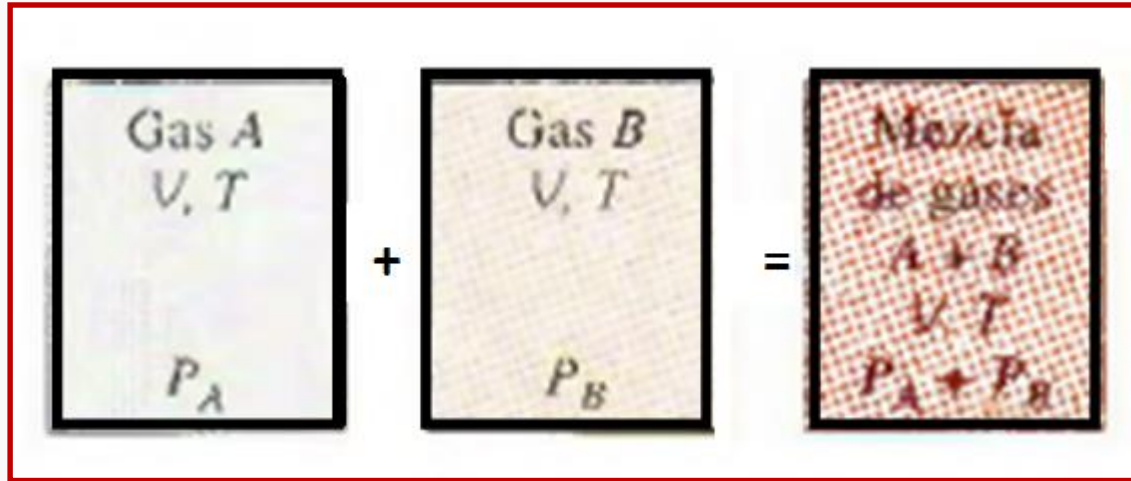
Error relativo porcentual en el volumen
calculado con la ecuación de gas ideal

MEZCLAS DE GASES IDEALES

Ley de Dalton de presiones aditivas: La presión de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si existiera solo a la temperatura y volumen de la mezcla.



Ley de Dalton de presiones aditivas para GI



$$P_m = \sum_{i=1}^k P_i(T_m, V_m)$$

$$P_m = \frac{N_m R_u T_m}{V_m} \quad (1)$$

$$P_i = \frac{N_i R_u T_m}{V_m} \quad (2)$$

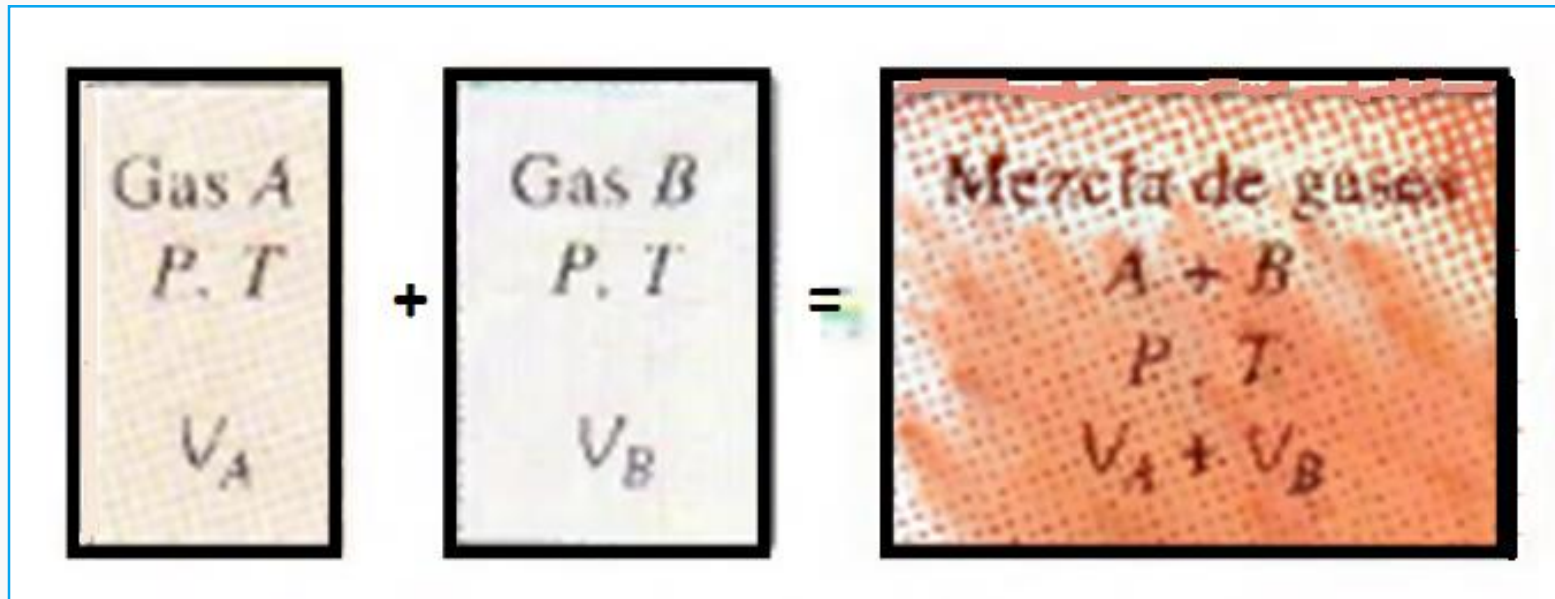
Haciendo el cociente (2)/(1):

$$\frac{P_i}{P_m} = \frac{\frac{N_i R_u T_m}{V_m}}{\frac{N_m R_u T_m}{V_m}} = \frac{N_i}{N_m} = x_i$$

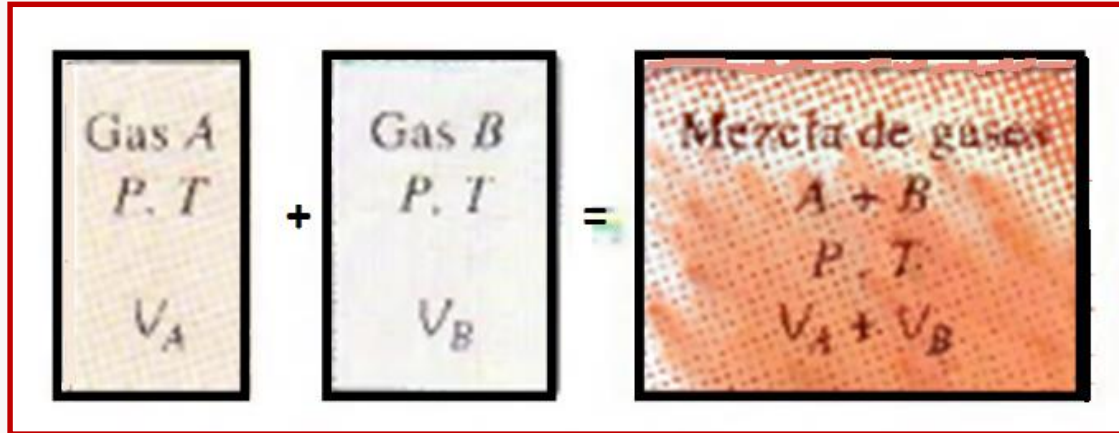
$P_i = x_i P_m$

MEZCLAS DE GASES IDEALES

Ley de Amagat de volúmenes aditivos: El volumen de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía si existiera solo a la temperatura y presión de la mezcla.



Ley de Amagat de volúmenes aditivos para GI



$$V_m = \sum_{i=1}^k V_i(T_m, P_m)$$

$$V_m = \frac{N_m R_u T_m}{P_m} \quad (3)$$

$$V_i = \frac{N_i R_u T_m}{P_m} \quad (4)$$

Haciendo el cociente (4)/(3):

$$\frac{V_i}{V_m} = \frac{\frac{N_i R_u T_m}{P_m}}{\frac{N_m R_u T_m}{P_m}} = \frac{N_i}{N_m} = x_i$$

$$V_i = x_i V_m$$

MEZCLAS DE GASES IDEALES

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ley de Dalton:} \\ \text{ley de Amagat:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} P_m = \sum_{i=1}^k P_i(T_m, V_m) \\ V_m = \sum_{i=1}^k V_i(T_m, P_m) \end{array}$$

Ley de Dalton

$$\frac{P_i(T_m, V_m)}{P_m} = \frac{N_i R_u T_m / V_m}{N_m R_u T_m / V_m} = \frac{N_i}{N_m} = x_i$$

Ley de Amagat

$$\frac{V_i(T_m, P_m)}{V_m} = \frac{N_i R_u T_m / P_m}{N_m R_u T_m / P_m} = \frac{N_i}{N_m} = x_i$$

➤ Masa molar de la mezcla (M_m)

Para el número de moles de la mezcla, se cumple que:

$$n_m = m_m / M_m = \sum n_i = \sum m_i / M_i$$

Para la masa de la mezcla, se cumple que:

$$m_m = \sum m_i$$

$$n_m M_m = \sum n_i M_i$$

$$M_m = \sum n_i / n_m M_i = \sum x_i M_i$$

$$\boxed{M_m = \sum x_i M_i}$$

➤ Constante particular de la mezcla (R_{Pm})

$$\boxed{R_{Pm} = R_U / M_m}$$

MEZCLAS DE GASES REALES



- ✓ NO EXISTEN TABLAS DE PROPIEDADES P-v-T
- ✓ NO EXISTEN TABLAS CON VALORES DE LAS CTES PARTICULARES DE LAS DIVERSAS ECUACIONES DE ESTADO DE GASES REALES.

APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

MEZCLAS DE GASES REALES

$$P_M * V_M = \underset{?}{Z_M} * n_M * R_u * T_M$$

1 – MÉTODO DE AMAGAT →

$$V_M = V_{1P_M T_M} + V_{2P_M T_M} + V_{3P_M T_M}$$

$$V_M = Z_M * n_M * R_u * \frac{T_M}{P_M}$$

$$V_1 = Z_1 * n_1 * R_u * \frac{T_M}{P_M}$$

$$V_2 = Z_2 * n_2 * R_u * \frac{T_M}{P_M}$$

$$V_3 = Z_3 * n_3 * R_u * \frac{T_M}{P_M}$$

Sumando:

$$Z_M * n_M * R_u * \frac{T_M}{P_M} = Z_1 * n_1 * R_u * \frac{T_M}{P_M} + Z_2 * n_2 * R_u * \frac{T_M}{P_M} + Z_3 * n_3 * R_u * \frac{T_M}{P_M}$$

$$Z_M = \sum x_i * \underset{?}{Z_i}$$

→ Calculados a $P_{ri} = P_M / P_{ci}$ y $T_{ri} = T_M / T_{ci}$

MEZCLAS DE GASES REALES

2 – LEY PSEUDOCRÍTICA O REGLA DE KAY

Se definen:

$$P_{SCM} = \sum x_i * P_{ci} \quad \text{y} \quad T_{SCM} = \sum x_i * T_{ci}$$

Luego:

$$P_{SRM} = \frac{P_M}{P_{SCM}} \quad \text{y} \quad T_{SRM} = \frac{T_M}{T_{SCM}}$$

Entonces:

$$Z_M = f(P_{SRM}, T_{SRM})$$

FIN