

Caso Práctico de 2 de marzo do 2020: Cálculos PVT para gases reais

Anxo Sánchez

2 de marzo do 2020

Escola de Enxeñaría Industrial

Grao en Química Industrial

Enunciado do problema

Os cartuchos comerciais de CO_2 teñen un gran número de usos, incluíndo inflado de reumáticos de bicicleta e chalecos salvavidas, dispensadores de refrescos, limpadores de gas comprimido para dispositivos electrónicos e pistolas de gas. Pódense comprar a baixo custo nunha tenda de deportes i en lineais. Un tamaño de cartucho de CO_2 popular ten capacidade para 12 g de gas, contido nun volume interno de $17,6 \text{ cm}^3$. Estimar a presión dentro do cartucho nas condicións de 40°C polos seguintes métodos: E

1. Ecuación dos gases ideais.
2. Ecuación de **Van der Waals**.
3. Diagramas de compresibilidade (<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50467a036>).
4. Modelo do **Virial**.
5. Ecuación de estado de **Soave-Redlich-Kwong**.
6. Datos de referencia do **NIST Webbook**.

Comparar os resultados obtidos e os erros e responder ás seguintes cuestións:

1. Cómo depende a presión de CO_2 da temperatura no rango de 30°C a 50°C ?

2. Porque tanto erro na lei dos gases ideais?.
3. Porque os diagramas de compresibilidade funcionan tan ben neste caso?.
4. Débese esperar que funcionen tan ben en outros?.
5. Como cambiarían os cálculos se se coñecen a presión e a temperatura se debe calcular o volume molar?.

```
import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve
import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib inline
```

```
# Datos do problema
M_CO2 = 44.009          # mol-1
n_CO2 = 12 / M_CO2      # gmo1
R = 0.08206             # atm-L/mol/K
temperatura = 40 + 273.15 # K
volume = 0.0176         # L

# Datos atopados para o CO2
presion_critica = 72.83494 # atm
temperatura_critica = 304.1282 # K
factor_acentrico = 0.225    # Factor acéntirco de
Pitzer ($\omega$)

# Diccioario de datos para almacenar resultados
resultados = {}
```

Gases ideais

A ecuación dos gases ideais é a seguinte:

$$pV = nRT \quad (12)$$

onde p é a presión do gas, V o volume, n o número de moles, R a **Consante dos gases** e T a temperatura. Cando $n = 1$, V corresponde ó volume molar. Despexando p :

$$p = \frac{RT}{V} \quad (13)$$

```

p_gas_ideal = n_CO2 * R * temperatura / volume
volume_especifico = volume / n_CO2

print('Presión do gas ideal    =', p_gas_ideal, 'atm',
p_gas_ideal * 0.101325, 'Pa', 14.696 * p_gas_ideal,
'psia')
print('Volume específico molar = ', volume_especifico,
'L/gmol')
print('Densidade Molar        =', 1 / volume_especifico,
'gmol/L')
# Se quero formatealo un pouco mais "mono"
print('Presión usando o modelo de gas ideal = {:.2f} atm
ou {:.2f} Pa'.format(p_ideal, p_ideal* 0.101325) )
print('Volume específico molar          = {:.4f}
L/gmol ou {:.4f} ft3/mol'.format(volume_especifico,
volume_especifico * 454 / 28.3) )
print('Densidade molar                  = {:.4f}
L/gmol ou {:.4f} ft3/mol'.format(1 / volume_especifico, 1
/ volume_especifico / 454 * 28.3) )

resultados['Gas ideal'] = p_gas_ideal

```

```

Presión do gas ideal    = 398.11726010588734 atm
40.33923138022904 Pa 5850.73125451612 psia
Volume específico molar = 0.064546533333333335 L/gmol
Densidade Molar        = 15.492698807475326 gmol/L
Presión usando o modelo de gas ideal = 398.12 atm ou 40.34
Pa
Volume específico molar          = 0.0645 L/gmol ou
1.0355 ft3/mol
Densidade molar                  = 15.4927 L/gmol ou
0.9657 ft3/mol

```

Factor de compresibilidade

A carta de compresibilidade xeneralizada é unha ferramenta útil para predicir as propiedades dos gases ou mesturas de gas con precisión aceptable para a maioría dos casos da enxeñería química. Non obstante, o gráfico é incómodo de usar cando o volume é unha das propiedades coñecidas e non se sabe a presión nin a temperatura, porque a resposta debe ser atopada por proba e erro. Para remediar esta condición, o volume crítico ideal permite incorporar liñas de volume reducido ideais como parte do gráfico de compresibilidade. O volume crítico ideal defínese:

$$V_{ci} = \frac{RT_c}{p_c} \quad (14)$$

entón, o volume reducido ideal é:

$$v_{r'} = \frac{v_{\text{real}}}{v_{ci}} \quad (15)$$

logo:

$$V_{r'} = \frac{\frac{zRT}{p}}{\frac{RT_c}{p_c}} = Z \frac{T_r}{p_r} \quad (16)$$

onde T e p defínense do xeito habitual:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad (17)$$

Carta ou diagrama de Compresibilidade

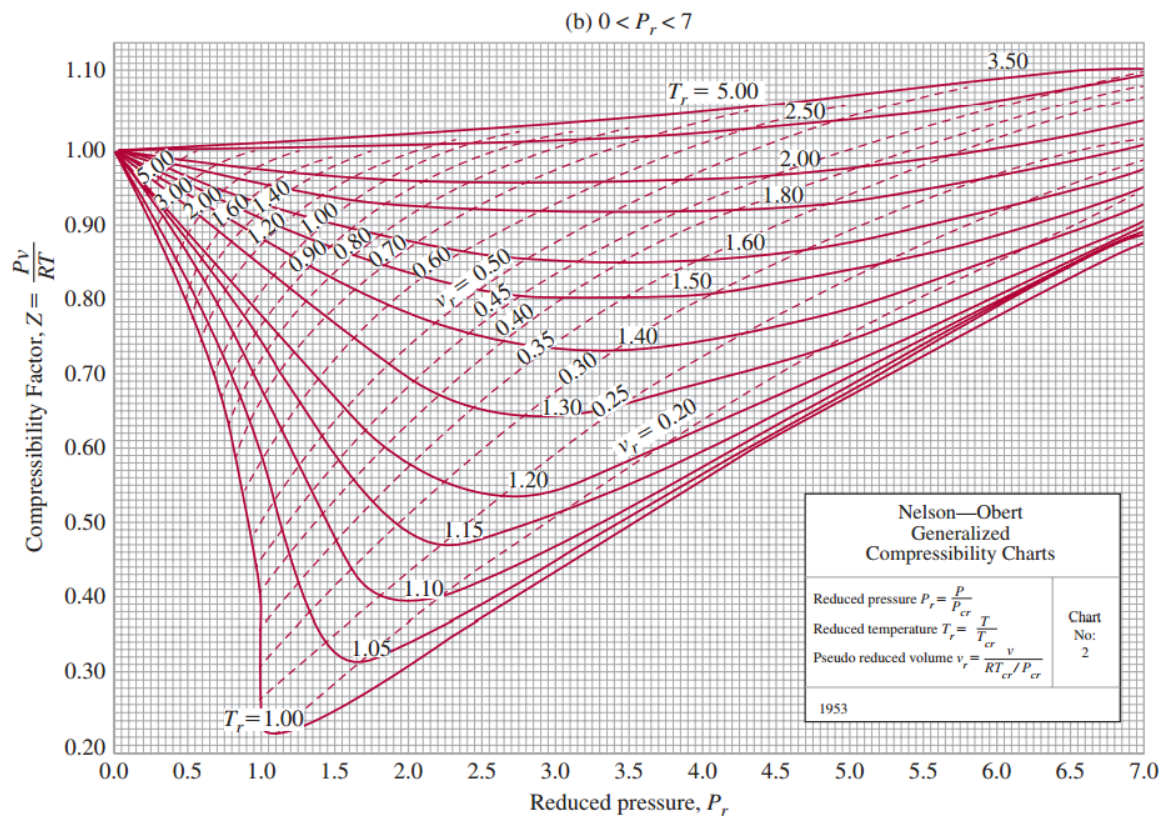
A ompresibilidade defínese como:

$$\begin{equation} z = \frac{P\hat{V}}{RT} \end{equation}$$

o que, por definición, ten nun valor de $z = 1$ para o gas ideal. Os gases reais amosan unha significativa desviación de 1, xenerlmente incrementándose esta a medida que aumentan a presión e a temperatura do gas, ou seña, que as moñéculas do mesmo se xuntan cada vez mais, e debece ca temperatura.

$$\begin{aligned} T_r &= \frac{T}{T_c} \\ P_r &= \frac{P}{P_c} \\ \end{aligned}$$

A [Carta de compresibilidade](#) representa o factor de compresibilidade medido para un número de especies químicas. Dados os valores da presión reducida e a temperatura reducida, T_r and p_r , se pode localizar o valor de z , que logo se pode usar para calcular o valor do volume molar \hat{V} .



Para o caso de que \hat{V} é unha das variables coñecidas é convinte definir un **volume reducido ideal**. Primeiro hai que definir un volume crítico ideal:

$$\begin{aligned} \hat{V}_c^{\text{ideal}} &= \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned}$$

A razón do subíndice 'ideal' é porque é ficticio (os gases reais non son ideais).

Entón, o **volume reducido ideal** \hat{V}_r^{ideal} é:

$$\hat{V}_r^{ideal} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c} = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c}$$

A representación da compresibilidade se reforza con curvas de \hat{V}_r^{ideal} constante. Dados os valores de \hat{V}_r^{ideal} e ben P_r ou T_r , se localiza un valor de z . A definición de compresibilidade se usa, entón, para resolver a ecuación de unha incógnita.

Polo tanto, o **volume reducido ideal** \hat{V}_r^{ideal} é:

$$\hat{V}_r^{ideal} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c} = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c}$$

temperatura_reducida = temperatura / temperatura_critica
volume_reducido_ideal = presion_critica *
volume_especifico / (R * temperatura_critica)

```
temperatura_reducida = temperatura / temperatura_critica  
volume_reducido_ideal = presion_critica *  
volume_especifico / (R * temperatura_critica )
```

```
print('Tempertura reducida =', temperatura_reducida)  
print('volume reducido ideal          =',  
volume_reducido_ideal)
```

```
# ou
```

```
print('Tempertura reducida  =  
{:.4f}'.format(temperatura_reducida) )  
print('volume reducido ideal =  
{:.4f}'.format(volume_reducido_ideal) )
```

```
# Buscando valores en
```

```
(https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50467a036)
```

```
z = 0.28
```

```
# Cálculo da presión
```

```
presion_compresibilidade = z * R * temperatura /  
volume_especifico
```

```
resultados['Compresibilidade'] = presion_compresibilidade
```

```
print('Presión de CO2 =', round(presion_compresibilidade,  
3), 'atm', 14.696 * presion_compresibilidade, 'psia')
```

```
print('Presión calculada por carta de compresibilidade
{:.4f} atm ou {:.4f}
psia'.format(presion_compresibilidade,14.696 *
presion_compresibilidade))
```

```
Temperatura reducida = 1.02966446386754
volume reducido ideal = 0.18837552892325715
Temperatura reducida = 1.0297
volume reducido ideal = 0.1884
Presión de CO2 = 111.473 atm 1638.2047512645136 psia
Presión calculada por carta de compresibilidade 111.4728
atm ou 1638.2048 psia
```

Modelo do Virial

A serie de expansión do virial foi proposta por primeira vez por **Kamerlingh Onnes**, un físico que gañou o premio **Nobel** en 1911 polo seu traballo sobre superconductividade e o helio líquido. Tamé acuñou a palabra *enthalpía*).

A idea central era crear unha serie infinita de aproximación para o factor de compresibilidade:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = A + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} \cdots$$

onde A , B , C son os valores dependentes da temperatura coñecidos como o primeiro, segundo, e terceiro coeficientes do virial respectivamente. O caso $A = 1$ e $B = C = D = \cdots = 0$ corresponde ó gas ideal.

Unhe versión usada habitualmente desta serie de expansión supón $A = 1$, $B(T)$, e $C = D = \cdots = 0$, ca conseguinte aproximación de $\hat{V} = \frac{RT}{P}$. Entón:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

O que se pode simplificar para dar:

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - B}$$

O valor dependente da temperatura B estímase por:

$$\begin{aligned} B_0 &= 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \\ B_1 &= 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \\ B &= \frac{RT_c}{P_c} \left(B_0 + \omega B_1 \right) \end{aligned}$$

ω é o **factor acéntrico de Pitzer**, cuxos valores están en varias táboas de datos químicos de sustancias.

```
temperatura_reducida = temperatura / temperatura_critica
B0 = 0.083 - 0.422 / temperatura_reducida ** 1.6
B1 = 0.139 - 0.172 / temperatura_reducida ** 4.2
B = (R * temperatura_critica / presion_critica) * (B0 +
factor_acentrico * B1)
print('B =', B)

presion_virial = R * temperatura / ( volume_especifico -
B)

resultados['virial'] = presion_virial

print('presión de CO2 =', round(presion_virial, 2), 'atm',
round(14.696*presion_virial, 2), 'psia')
print('presión de CO2 calculada polo virial = {:.2f} atm
ou {:.2f} psia'.format(presion_virial, 14.696 *
presion_virial))
```

```
B = -0.1105622768302878
presión de CO2 = 146.75 atm 2156.63 psia
presión de CO2 calculada polo virial = 146.75 atm ou
2156.63 psia
```

Ecuación de Van der Waals

A ecuación de estado de **Van der Waals** ven dad por:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (18)$$

onde

$$a = \frac{27}{64} \left(\frac{R^2 T_C^2}{p_c} \right) \quad (19)$$

$$b + \frac{RT_C}{8p_C} \quad (20)$$

A presión reducida defínese como:

$$p_r = \frac{p}{p_C} \quad (21)$$

e o factor de compresibilidade, z , ven dado por:

$$z = \frac{pV}{RT} \quad (22)$$

```
a = ( (27 / 64 ) * R ** 2 * temperatura_critica ** 2 ) /  
presion_critica  
b = ( R * temperatura_critica ) / ( 8 * presion_critica)
```

```
presion_vanderwaals = R * temperatura / (  
volume_especifico - b ) - a / volume_especifico ** 2  
  
resultados['van der waals'] = presion_vanderwaals  
  
print('Presión de CO2 por van der waals =',  
presion_vanderwaals, 'atm', 14.696 *  
presion_vanderwaals, 'psia')  
print('Presión de CO2 por van der waals = {:.2f} atm ou  
{:.2f} psia'.format(presion_vanderwaals, 14.696 *  
presion_vanderwaals, 'psia'))
```

```
Presión de CO2 por van der waals = 317.43819738541583 atm  
4665.071748776071 psia  
Presión de CO2 por van der waals = 317.44 atm ou 4665.07  
psia
```

Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong

A EOS de Soave-Redlich-Kwong é unha das ecuacións de estado mais usadas porque é aplicable a unha ampla variedade de sistemas. A expresión xeral da ecuación é:

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

onde os parámetros da mesma veñen dados por:

$$\begin{aligned} a &= 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \\ b &= 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \\ m &= 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2 \\ T_r &= \frac{T}{T_c} \\ \alpha &= \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \end{aligned}$$

```
from math import sqrt

a = 0.42747 * ( R * temperatura_critica) ** 2 /
presion_critica
b = 0.08664 * R * temperatura_critica / presion_critica
m = 0.48508 + 1.5517 * factor_acentrico - 0.1561 *
factor_acentrico ** 2
temperatura_reducida = temperatura / temperatura_critica
alpha = ( 1 + m * ( 1 - sqrt ( temperatura_reducida ) ) )
**2

presion_srk = R * temperatura / ( volume_especifico - b )
- alpha * a / volume_especifico / ( volume_especifico + b
)

resultados['SRK'] = presion_srk

print('Presión de CO2 por Soave-Redlich-Kwong =',
presion_srk, 'atm', 14.696 * presion_srk, 'psia')
```

```
print('Presión de CO2 por Soave-Redlich-Kwong = {:.2f} atm  
ou {:.2f} psia'.format(presion_srk, 14.696 * pression_srk)  
)
```

```
Presión de CO2 por Soave-Redlich-Kwong =  
150.71148961601057 atm 2214.8560513968914 psia  
Presión de CO2 por Soave-Redlich-Kwong = 150.71 atm ou  
2214.86 psia
```

Datos de referencia do NIST Webbook

O NIST (National Institute of Standards and Technology) mantén unha base de datos accesible por web que contén datos de referencia. O [Webbook do NIST](#) é un sitio moi fiable donde se poden atopar datos fiables e contrastados de mais de 7000 compostos químicos orgánicos e inorgánicos.

Datos de Propiedades do fluído do NIST Fluid para o CO_2

```
densidade = 1 / volume_especifico  
print('Densidade = {:.2f} mol/L'.format(densidade))  
# puntos a interpolar  
pb = 118.43  
db = 16.309  
pa = 105.27  
da = 15.139  
  
pression_nist = pa + ( densidade - da ) * ( pb - pa ) / ( db - da )  
print(pression_nist)  
  
resultados['NIST Webbook'] = pression_nist  
  
print('Presión CO2 NIST webbok =', pression_nist, 'atm',  
14.696 * pression_nist, 'psi')  
print('Presión CO2 NIST webbok = {:.3f} atm ou {:.3f} psi'.format(pression_nist, 14.696 * pression_nist))
```

Densidade = 15.49 mol/L

109.24835581741479

Presión CO2 NIST webbok = 109.24835581741479 atm

1605.5138370927277 psi

Presión CO2 NIST webbok = 109.248 atm ou 1605.514 psi

```
print('{0:15s} {1:9s} {2:5s}'.format('EOS', 'Presión',  
'Error'))
```

```
for key,val in resultados.items():  
    err = 100 * ( ( val - presion_nist ) / presion_nist )  
    print('{0:18s} {1:5.1f} atm {2:5.1f}%'.format(key,  
val, err))
```

EOS	Presión	Error
Gas ideal	398.1 atm	264.4%
Compresibilidade	111.5 atm	2.0%
virial	146.7 atm	34.3%
Van der waals	317.4 atm	190.6%
SRK	150.7 atm	38.0%
NIST webbook	109.2 atm	0.0%