

ALGUNAS ECUACIONES DE ESTADO.

- Robert Boyle : $P = \frac{f}{V}$ (1662) a bajas presiones el volumen de un gas es proporcional a su temp.

ECUACIÓN DE ESTADO DE GAS IDEAL.

$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{T} \right) = \text{CONSTANTE}$

donde c es independiente del gas en cuestión y se denomina c universal de los gases (R_u)

- * R_u
 - 0,08314 bar·m³/kmol·K
 - 8314,51 J/kmol·K
 - 8,314 kJ/kmol·K
 - 8,314 kPa·m³/kmol·K
 - 1,545 pie²·lbf/lbmol·°R
 - 0,730 atm·pie³/lbmol·°R
 - 1,986 Btu/lbmol·°R

- * V es el volumen específico v o el volumen molar v_m como el volumen entre el número de moles de materia.
- * P es la presión absoluta.
- * T es la temp absoluta.

Si nos limitamos a trabajar con gases a bajas presiones el límite se

expresan como

$PV = n R_u T$ ECUACIÓN DE GAS IDEAL.

cuando ecuación de gas ideal se usa con unidades de masa en la ecuación de gas ideal se emplea R .

$R = R_u / M$

continuación

DIFERENTES SENCILLAS Y ALGUNAS COMPLEJAS.

ECUACIONES DE ESTADO.

- Ecuación matemática que relaciona la presión, temperatura y volumen específico $f(P, v, T) = 0$.

- Permite la descripción de los estados Termodinámicos de una sustancia.

$\% \text{error} = \frac{|v_{\text{Tabla}} - v_{\text{ideal}}|}{v_{\text{Tabla}}} \times 100$

LO GASES QUE CUMPLEN ESTA ECUACIÓN SE DENOMINAN GASES IDEALES

este particular gases.

continuación Ecuación DE ESTADO DE GAS IDEAL

= EXPRESIONES EQUIVALENTES

$P \cdot V = n R T$ donde $v =$ volumen

$P \cdot V = \frac{R_u}{M} T = R T$ $R =$ cte específica gases

$\rho = \frac{m}{V}$

$P \cdot V = n R_u T$

$\rho \cdot V = n (R_u \cdot M) \cdot T$

$P \cdot V = \left(\frac{m}{M}\right) (R_u \cdot T \cdot M)$

$P \cdot V = R T$

$P = \frac{R T \rho}{M} \Rightarrow P = \rho \cdot R \cdot T$

SUPOSICIONES PARA APLICAR LA ECUACIÓN DE GASES IDEALES.

* Se debe suponer que las partículas no interactúan entre sí, excepto cuando chocan, siendo estos choques elásticos.

* Se debe suponer que las partículas no tienen volumen.

ENTONCES LA ECUACIÓN DE ESTADO SE APLICA SÓLO

A SISTEMAS MUY POCOS DENSOS EN LOS CUALES

las distancias intermoleculares son muchísimo

mayores que los diámetros moleculares además

elimina la posibilidad de aplicar la misma a líquidos y sólidos, pues en estos hacen

Las partículas están lo suficientemente juntas para interactuar mutuamente.

ESTAS DOS RESTRICCIONES LIMITA LA APLICACIÓN DE DICHA ECUACIÓN DE ESTADO A GASES

DE BAJAS PRESIONES (fuerzas entre partículas se hacen despreciables)

BAJAS PRESIONES (fuerzas entre partículas se hacen despreciables)

ESPECIFICAMENTE:

si

$P < P_{CRITICA}$
 $T > 1,4 T_{CRITICA}$

$P < 10 P_{CRIT}$
 $T > 10 T_{cr}$

- Regiones supercríticas.

- Temp $> T_{CRITICA}$ EN COND AMBIENT

- CO, N, O₂, y los gases nobles (He, Ar, Ne, Xe)

Recuerdos

A medidos que la $P \downarrow P \downarrow$

¿el vapor de agua es un gas ideal?

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD, UNA MEDIDA DE LA DESVIACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE GAS IDEAL.

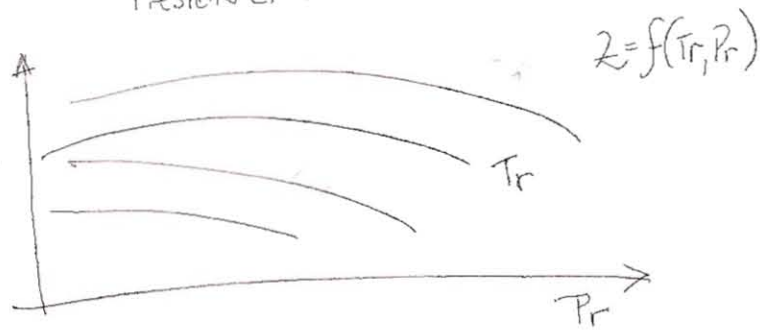
Los gases se desvían de manera importante el comportamiento de gas ideal en estados cercanos a la región de saturación y punto crítico. Esto se explica con exactitud mediante la introducción de un factor de corrección llamado **FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (Z)** definido como

$$Z = \frac{PV}{Rt} \quad \text{o bien} \quad PV = ZRT$$

Z (ES ADIMENSIONAL)

DIAGRAMA DE COMPRESIBILIDAD GENERALIZADA (NELSON OBERT)

$P_r = \frac{P}{P_c}$ y $T_r = \frac{T}{T_c}$
 ↓ Presión crítica ↓ Temp crítica



El hecho de que las sustancias presenten comportamientos cuantitativamente similares al expresar sus propiedades en términos de propiedades críticas se denomina:

PRINCIPIOS DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES.

OBSERVACIÓN EXPERIMENTAL QUE SE CUMPLE DE MANERA APROXIMADA PARA ALGUNAS SUSTANCIAS.

Z = 1 GAS COMPORTAMIENTO IDEAL

Z ≠ 1 GAS NO TIENE COMPORTAMIENTO IDEAL.

CUANTO MÁS LEJOS ESTE Z DE LA UNIDAD MAYOR ES LA DESVIACIÓN DE LA REALIDAD y la idealidad.

Su uso más frecuente será el siguiente:

1. Dado presión y temperatura se calcula la presión y temp reducida. (no nulo) según sustancia.
2. Se evalúa en el diagrama el valor del factor de compresibilidad.

3. Se calcula la propiedad deseada por ejemplo.

$$V = \frac{ZRT}{P}$$

Ecuación de Van der Waals (1873)

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

P = Presión
 T = Temp
 R = este gases

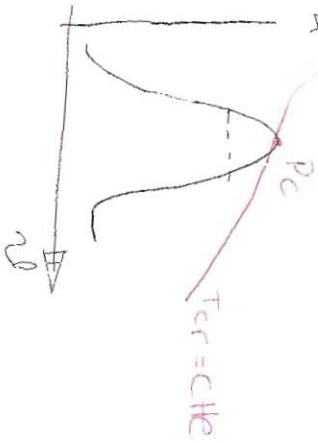
o alternativamente

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

donde a y b son ctes. particulares para cada compuesto

a: llamado parámetro de cohesión, toma en cuenta el hecho de que las partículas si interactúan y por eso afectan la presión

b: ó covolumen toma en cuenta que las partículas tienen un volumen finito



la determinación de los dos ctes que aparecen en esta ecuación se basan en las observación de que la vótema crítica en un diagrama P no tiene pto de inflexión horizontal en el pto crítico.

De modo que la primera y la segunda derivadas de P respecto a x en el pto crítico debe ser cero.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T=T_{cr}=cHe} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right)_{T=T_{cr}=cHe} = 0$$

1) efectuar la diferenciación y eliminar bc . se determina que a y b son

$$a = \frac{21 R^2 T_{cr}^2}{64 R_{cr}}$$

$$y \quad b = \frac{R T_{cr}}{8 R_{cr}}$$

$$y^3 - \left(b + \frac{R T_{cr}}{P}\right) y^2 + \left(\frac{a}{P}\right) y - \left(\frac{a b}{P}\right) = 0$$

Resolviendo
ecuación
cúbica