

## Clase 42-43 14-15 octubre 2015

Título de la nota

13/10/2015

### Factor de compresibilidad $Z$

$$Z \left\{ \begin{array}{l} \text{evolución ecuación de Von der Waals} \\ \text{gráfica generalizada con parámetros reducidos} \\ \frac{\bar{V}_{\text{real}}}{\bar{V}_{\text{ideal}}} = 1 \text{ (ideal)} \quad > 1 \text{ repulsión} \quad < 1 \text{ atracción} \\ \text{relaciona la ecuación virial y el coeficiente de Fugacidad } \Phi \end{array} \right.$$
$$p\bar{V} = ZRT$$

por lo tanto

$$Z = \frac{\bar{P}\bar{V}}{RT} \quad \text{si relacionamos Von der Waals}$$

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

$$Z = \frac{\bar{V}}{RT} \left[ \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right] = \frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}RT} \quad \frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} = \frac{1}{1-\frac{b}{\bar{V}}}$$

si se simplifica

$$Z = \frac{1}{1-\frac{b}{\bar{V}}} - \frac{a}{\bar{V}RT}$$

Resolviendo  $\frac{1}{1-\frac{b}{\bar{V}}} = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^3 \dots$

$$Z = 1 + \frac{b}{\bar{v}} + \left(\frac{b}{\bar{v}}\right)^2 + \dots \left[ -\frac{a}{\bar{v}RT} \right] = 1 + \frac{1}{\bar{v}} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] + \frac{b^2}{\bar{v}^2} + \dots$$

por lo tanto si

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{P}{RTZ}$$

$$Z = 1 + \frac{1}{RTZ} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] P + \left[ \frac{b^2}{R^2 T^2 Z^2} \right] P^2 + \dots$$

a presiones bajas  $Z \rightarrow 1$  (ideal) y se simplifica

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] P + \dots$$

por lo tanto  $Z = f(T, P)$

Si

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right]$$

Segundo coeficiente virial

Implicaciones  $b - \frac{a}{RT} = 0$  para originar la TB (Temp. de Boyle)

$$b - \frac{a}{RT_B} = 0 \therefore T_B = \frac{a}{bR}$$

de esta forma

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{1}{\bar{V}} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \dots \dots$$

La  $T_B$  será cuando el segundo coeficiente virial sea 0

$$P\bar{V} = RT \left\{ 1 + \frac{1}{\bar{V}} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \right\}$$

$$T_B = \frac{a}{bR} = \frac{27T_c}{8}$$

$$T_B = \frac{\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{\frac{RT_c}{8P_c} R} = \frac{27}{64} 8 T_c = T_B$$

de esta forma se obtiene  $(Z = \frac{P\bar{V}}{RT})$

$$P\bar{V} = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} \dots \right]$$

Ecuación de  
Kammerligh - Onnes

$$Z = \left[ 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} \dots \right]$$

ecuación  
Función  
de Temperatura

se transforma

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{P}{RTZ} \quad Z = 1 \text{ (ideal)}$$

$$\bar{Z} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3$$

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad D' = \frac{D - 3Bc - 2B^3}{R^3 T^3}$$

Interacciones  
moleculares

checondo unidades

$$B = \text{L/mol} \quad C = (\text{L/mol})^2 \quad D = (\text{L/mol})^3$$

$$B' = \text{atm}^{-1} \quad C' = \text{atm}^{-2} \quad D' = \text{atm}^{-3}$$

Checkando unidades

$$B' = \frac{B}{RT} = \frac{\cancel{\text{L/mol}}}{\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cancel{\text{K}}} = \text{atm}^{-1} \checkmark$$

$$C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} = \frac{(\cancel{\text{L/mol}})^2 - (\cancel{\text{L/mol}})^2}{\left(\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right)^2 \cancel{\text{K}^2}} = \text{atm}^{-2} \checkmark$$

$$D' = \frac{D - 3BC - 2B^3}{R^3 T^3} = \frac{(\cancel{\text{L/mol}})^3 - 3(\cancel{\text{L/mol}})(\cancel{\text{L/mol}})^2 - 2(\cancel{\text{L/mol}})^3}{\left(\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right)^3 (\cancel{\text{K}})^3} = \text{atm}^{-3} \checkmark$$

por lo tanto con la  $T_B$  es posible calcular  $a$  y  $b$  de Vonder Waals.

Ejercicio

Calcular  $a$  y  $b$  de un gas real a  $0^\circ\text{C}$  y  $1\text{atm}$  si la  $T_B = 107\text{K}$ , bajo estas

condiciones  $Z = 1.00054$

Respuesta : utilizar

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] p \quad T_B = \frac{a}{bR}$$

$$a = T_B b R$$

$$a = (107\text{K}) \left( \frac{0.082 \text{ atm L}}{\text{mol K}} \right) (b)$$

$$a = 8.774 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} b$$

Substituer

$$1.00054 = 1 + \frac{1}{\left( \frac{0.082 \text{ atm L}}{\text{mol K}} \right) (273.15\text{K})} \left[ b - \frac{8.774 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} b}{\left( \frac{0.082 \text{ atm L}}{\text{mol K}} \right) (273.15\text{K})} \right] \text{ latm}$$

despejando  $b$  y realizando análisis dimensional (2 adimensional)

$$1.00054 = 1 + \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\cancel{\text{atm L}}}{\cancel{\text{mol K}}}\right) \cancel{(\text{K})}} \left[ \frac{\cancel{L}}{\cancel{\text{mol}}} - \frac{\cancel{\text{atm L}^2}}{\cancel{\text{mol}^2 \text{K}}} \right] \cancel{\text{atm}} \right\}$$
$$\left\{ \frac{\text{atm mol L}}{\text{atm L mol}} - \frac{\text{atm}^2 \text{K}^2 \text{L}}{\text{atm}^2 \text{K}^2 \text{L}} \right\} \text{OK}$$

adimensional

de la ecuación despejar b

$$Z = 1 + \frac{1}{R_T} \left[ b - \frac{a}{R_T} \right] P$$

$$Z - 1 = \frac{1}{R_T} \left[ b - \frac{a}{R_T} \right] P$$

$$\text{si } a = T_B b R$$

$$\left( \frac{Z-1}{P} \right) R_T = b - \frac{a}{R_T}$$

$$\left( \frac{Z-1}{P} \right) R_T = b - \frac{T_B b R}{R_T}$$

$$\left(\frac{z-1}{p}\right)RT = b - \frac{bT_B}{T}$$

$$\left(\frac{z-1}{p}\right)RT = b\left(1 - \frac{T_B}{T}\right)$$

$$b = \frac{\left(\frac{z-1}{p}\right)RT}{\left(1 - \frac{T_B}{T}\right)} = \frac{\frac{1}{\text{atm}} \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{(1 - \text{cte})} = \text{L/mol correcto}$$

Resolviendo

$$b = 0.01988 \text{ L/mol}$$

por lo tanto  $a = T b R$

$$a = (107 \text{ K})(0.01988 \text{ L/mol})\left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right)$$

$$a = 0.1744 \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2}$$

Se pueden evaluar otras temperaturas para determinar como cambia  $Z$

$T(K)$

$Z$

53

0.995388

107

1.0000

190

1.00055

273.15

1.00054

546

1.00038

La  $T_c$  del gas debe ser  $< T_B$  ✓

Se observa que a  $T < T_B$

el gas posiblemente  
comienza a condensar ✓

El gas a medida que aumenta  $T$   
tiene un valor máximo alrededor de

190 K ✓

Se puede evaluar  $Z$  a diferentes presiones

$p$ (atm)	$Z$	
0.1	1.000054	Se observa que el gas se comportará de forma ideal si $T = cte$ a presiones bajas. ✓
1	1.00054	
10	1.0054	
100	1.054	
1000	1.34	

Otra ecuación de estado (evolución de la ecuación de  
Vonder Waals

Dietterici (1899)

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

$$a = 2RTc\bar{V}_c \quad b = \frac{\bar{V}_c}{2}$$

Unidades de ✓

$$a = \left( \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} \text{K} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) = \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{\text{L/mol}}{2} = \text{L/mol} \quad \checkmark$$

## Ejercicio

Calcular la  $p$  de un sistema que contiene propano y n-butano en relación equimolar ocupando un volumen de 100 L a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . La mezcla tiene 10 moles totales; ocupar el modelo ideal, Von der Waals, Berthelot, Redlich-Kwong, Dieterici y con la gráfica de  $Z$ . Concluir con los resultados

Los datos de parámetros críticos se presentan en la siguiente tabla:

	Datos críticos		
	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ (L/mol)
n-propano	369.85	41.922	0.203
n-butano	425.16	37.464	0.255