

PROPUESTA DIDÁCTICA PARA EL ESTUDIO DE LOS GASES REALES.

Dr. Andrés Hassán Hernández

*Profesor Titular Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos" Carretera Varadero km 3½.
Matanzas, Cuba.*

Resumen.

Abordar el estudio de los sistemas gaseosos reales, en la Asignatura Química Física I, de la Carrera de Ingeniería Química, resulta generalmente complejo por la gran cantidad de ecuaciones de estado existentes y el tratamiento individualizado que se efectúa con las mismas, debido en ocasiones a un enfoque mecánico en su presentación por parte del profesor y un aprendizaje deficiente por parte del alumno porque no se integran y aplican los conocimientos en correspondencia con los objetivos de la Carrera. Esto trae como consecuencia que se cometan serios errores al realizar los cálculos correspondientes y a la inseguridad en el tratamiento de estos sistemas que posteriormente influyen de manera negativa en el estudio de las leyes de la Termodinámica y su aplicación consecuente, objetivos fundamentales de la Química Física para esta Carrera ya que forman parte de los requisitos básicos de numerosas asignaturas de las restantes disciplinas del Plan de Estudio del Ingeniero Químico. El presente trabajo constituye una propuesta didáctica para superar las deficiencias señaladas partiendo de un diagnóstico relacionado con los conceptos termodinámicos fundamentales relacionados con la temática y una selección cuidadosa de las ecuaciones de estado que posibiliten su aplicación exitosa, así como el empleo de cualquier ecuación de estado para un sistema particular.

***Palabras claves:** Gases reales, Ecuaciones de Estado, Van der Waals, Factor de compresibilidad, Regla de Kay.*

INTRODUCCIÓN.

El estudio de los sistemas gaseosos reales, que es abordado en el Tema I correspondiente a la Química Física I, en la Carrera de Ingeniería Química, resulta generalmente complejo por la gran cantidad de ecuaciones de estado existentes y el tratamiento individualizado que se efectúa con las mismas, debido a que en el enfoque del proceso de enseñanza aprendizaje, estas se tratan de forma mecánica y no se integran y aplican en correspondencia con los objetivos de la Carrera Ingeniería Química. Por otra parte, en muchas ocasiones el estudiante no tiene claro las limitaciones y ventajas que pueda reportar la utilización de una u otra ecuación, seleccionando de modo mecánico cualquiera de estas sin tomar en cuenta si se trata de un gas real o ideal, un gas puro o una mezcla y las condiciones de presión, temperatura y volumen a que se encuentra sometido

el sistema gaseoso. Esto trae como consecuencia que se cometan serios errores al realizar los cálculos correspondientes y a la inseguridad en el tratamiento de estos sistemas.

Un aprendizaje deficiente de la temática anterior trae implícito el incumplimiento de requisitos básicos que son necesarios para abordar las leyes y conceptos termodinámicos con la aplicación consecuente de las expresiones para el cálculo relacionado con procesos en que intervengan gases reales, que constituyen objetivos básicos en el programa de la Asignatura Química Física I, de modo que puede comprometerse el logro de los objetivos de la misma si los estudiantes no adquieren conocimientos, hábitos y habilidades que le permitan un trabajo satisfactorio con estos sistemas. Por ello los profesores de esta asignatura deben prestarle a esta temática toda la importancia requerida y resulta por lo tanto importante de mucho interés el desarrollo de estrategias que permitan un aprendizaje significativo en este sentido.

La experiencia acumulada en la Universidad Camilo Cienfuegos en esta temática permite realizar la presente propuesta didáctica para lograr un mejor desempeño en los alumnos en el estudio y trabajo con los sistemas gaseosos reales que comprende para introducir esta temática la realización de una exploración o diagnóstico del conocimiento de conceptos termodinámicos imprescindibles, que constituyen requisitos para el estudio de estos sistemas y una selección cuidadosa de aquellas ecuaciones de estado que resultan de vital interés en la práctica profesional y que en su interpretación y aplicación les prepare para la utilización de una ecuación de estado aplicable a un sistema particular.

DESARROLLO.

Es bien conocido que los alumnos frecuentemente tienen ideas previas relacionadas con conceptos fundamentales termodinámicos que les llevan a confusiones e interpretaciones erróneas de los sistemas estudiados. A continuación se ofrecen algunos de los tópicos que más frecuentemente son objetos de estos errores y que resultan fundamentales en el estudio de los gases reales.

Sistemas Termodinámicos.

Se puede iniciar la actividad con el análisis de un recipiente con agua, y se les indica a los alumnos que consideren al sistema como todo lo que contiene el recipiente. y se les pide a los alumnos que describan el sistema termodinámico y su medio ambiente a estudiar. Suele ser frecuente que identifiquen solo al líquido, sin que reconozcan la presencia del vapor de agua., siendo todo lo que le rodea el ambiente. Aquí se puede hacer referencia a un sistema común para el químico como lo puede ser la carga de un reactor. Aquí deben usarse otros ejemplos de modo que pueda establecerse claramente que se debe definir con claridad el sistema objeto de estudio para poder aplicar las leyes y conceptos termodinámicos. Por ello se define el sistema como la porción de Universo convenientemente seleccionada que será objeto de análisis, denominándose alrededor, medio o ambiente, al resto. Así, un sistema puede ser tan simple o complejo como se requiera y puede estar separada del medio por límites físicos definidos o no.

El ejemplo del recipiente con agua puede aprovecharse para analizar los conceptos relacionados con las propiedades de un sistema y su clasificación atendiendo a diferentes

factores. De modo que pueda comprender que existen propiedades que pueden o no depender de la cantidad de sustancia presente. Estas propiedades de un sistema se pueden clasificar en intensivas y extensivas. Propiedades intensivas son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia presente. Son inherentes a la naturaleza del sistema e iguales en cualquier punto. Se les pide que ejemplifiquen con propiedades que ellos conocen.

Ejemplo: presión, temperatura, índice de refracción, viscosidad, tensión superficial.

Propiedades extensivas son aquellas que dependen de la cantidad de sustancia presente en el mismo. El valor de la propiedad intensiva es la suma de las partes que componen el sistema. Ej. Masa, volumen, energía.

Ahora se les puede solicitar que digan la masa molar de alguna sustancia simple que conozcan. Se les preguntará a continuación ¿Cuál es la masa molar del oxígeno en un tanque contiene 100 m³ de oxígeno? ¿Cuál la masa molar del oxígeno que penetra en una inhalación en los pulmones?. Esto servirá para que comprendan que una propiedad extensiva se puede transformar en intensiva al ser expresada por unidad de una de ellas. Ejemplo: volumen molar, densidad, calor específico.

Los sistemas pueden ser clasificados atendiendo a múltiples factores. Es común clasificarlos en función de una cualidad que los caracteriza. Resulta conveniente desde el punto de vista termodinámico clasificarlos atendiendo a las fases presentes en el mismo o a su capacidad de intercambio con el ambiente. De este modo, atendiendo a:

- Fases presentes en el mismo. (Fase es toda porción de un sistema, separada de otra por límites físicos definidos e igualdad de propiedades intensivas en toda su masa). Los sistemas se clasifican como: homogéneos en los que existe solo una fase y heterogéneos en que el que coexisten varias fases, caracterizándose por la existencia de límites definidos entre cada fase o interfases.
- De acuerdo con su capacidad de intercambio con el medio. Se clasifican como sistemas abiertos: Aquellos que tienen la capacidad de intercambiar energía y sustancia con el medio. Cerrado: Sólo intercambian energía. Aislados. No existe intercambio con el medio. Estos últimos son prácticamente imposibles de garantizar en la práctica. Suele ser utilizado por muchos autores el criterio de considerar como sistema aislado al conjunto formado por el sistema y su recipiente térmico.

Estado Termodinámico.

Para definir el estado termodinámico de un sistema se requiere de las llamadas propiedades termodinámicas. Para ello no es necesario describir todas las propiedades del mismo, sino un número determinado de ellas que se conocen como variables de estado. Así, con cuatro variables se puede definir el estado termodinámico de cualquier sistema, como son su composición, temperatura, presión y volumen. En caso de que se trate de una sustancia pura su composición esta fijada y es posible describir su estado termodinámico solo con dos de las restantes variables que pueden ser comúnmente presión y temperatura, quedando ya determinados el resto de sus propiedades las que

pueden ser: densidad, viscosidad, índice de refracción y constante dieléctrica (propiedades intensivas).

Equilibrio termodinámico.

Para el sistema estudiado como puede ser una masa dada de un gas encerrado en un cilindro a una temperatura y presión dadas, el valor de las variables de estado no varía con el tiempo y se considera que el sistema está en equilibrio termodinámico. Si el valor de cualquiera de estas variables cambia, se rompe el equilibrio. De aquí el equilibrio termodinámico implica tres tipos diferentes de equilibrio: equilibrio térmico, equilibrio químico y equilibrio mecánico.

Ecuación de Estado.

A medida que un sistema se hace menos complejo, se puede establecer su estado termodinámico como ya se vio con menos variables de estado. Así para una masa dada de una sustancia pura existe una relación entre el resto de las variables de estado, como son P, T y V que permite describir en general el comportamiento termodinámico del sistema con dos de estas variables, mediante su ecuación de estado. La ecuación de estado de un sistema es la expresión matemática que establece la relación entre sus variables de estado que puede ser obtenida experimentalmente, aunque es posible emplear consideraciones de la teoría cinética o molecular para su deducción y que una vez demostrada su validez en un determinado rango de sus variables de estado (P,V,T), puede aplicársele las leyes y conceptos termodinámicos con buenos resultados.

Ecuaciones de Estado en Sistemas Reales.

Para líquidos y sólidos no se dispone de una ecuación satisfactoria que relacione T,P,V sin embargo para sistemas gaseosos se han propuesto varias ecuaciones relativamente sencillas.

Para un gas con comportamiento ideal fue establecida la ecuación de estado:

$$PV = n(x)RT$$

Que pone de manifiesto el cumplimiento de las leyes de Boyle, Gay Lussac, Avogadro.

Gases Reales.

En los diferentes sistemas gaseosos existentes, el comportamiento puede alejarse un mayor o menor grado en dependencia de cuanto se aleje del modelo ideal. Las desviaciones ocurren por diferentes factores siendo las fundamentales:

- Las partículas constituyentes del sistema gaseoso interactúan entre sí, en dependencia de su naturaleza.
- Estas partículas poseen un volumen determinado por lo que realmente los gases reales pueden ocupar un volumen inferior al que predice el modelo ideal.

Factor de Compresibilidad.

El factor de compresibilidad se define para medir la desviación del comportamiento ideal de un gas real como:

$$Z(P, T) \equiv PV_m/RT$$

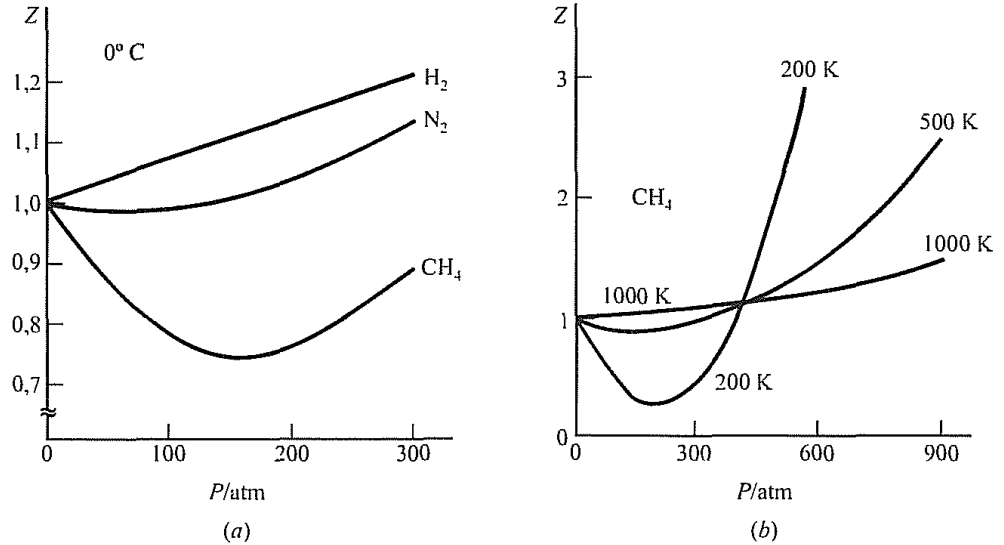


Fig.1. a. Factores de compresibilidad de algunos gases a $0^\circ C$. b. Factores de compresibilidad del metano a diferentes temperaturas.

Se puede expresar como $Z = V_m/V_m(\text{ideal})$ o $Z = P/P_{\text{ideal}}$

Note que la presión de un gas real puede ser menor o mayor que la de un gas ideal en dependencia de Z .

Un gas real tiende a comportarse como ideal cuando su T tiende a infinito o su presión a cero. De modo que en cualquiera de estos límites la densidad de una masa dada del gas tiende a cero, por lo que su volumen tiende a infinito de modo que se puede despreciar el volumen de sus moléculas pues están muy alejadas y puede despreciarse las interacciones existentes entre ellas, lo que se corresponde con el modelo ideal.

La Ecuación de Van der Waals presupone un ajuste de la ecuación del gas ideal a un gas real. Se incluye un término, a/V_m^2 relacionado con las fuerzas intermoleculares (presión interna) como corrección a la presión y un término, b , relacionado con el volumen excluido por la repulsión entre las moléculas.

Una ecuación de estado para gases de dos parámetros bastante exacta en un amplio intervalo de T y P es la de Redlich-Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}}$$

Donde a y b son parámetros propios para esta ecuación diferentes de los correspondientes a la ecuación de Van der Waals. Esta ecuación en estudios realizados mostró ser la mejor ecuación de estado de dos parámetros.

Ecuación de Estado del Virial.

A partir de la mecánica estadística es posible desarrollar una ecuación de estado para un gas real a presiones muy elevadas a partir de un desarrollo en serie de potencias $1/V_m$ según:

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

Donde los coeficientes B,C,... son los coeficientes del virial, dependientes de la temperatura y se determinan experimentalmente. Generalmente la precisión de las mediciones permiten el cálculo de los dos primeros.

Otra forma equivalente de la ecuación del virial, se expresa como un desarrollo en serie de potencias de P:

$$PV_m = RT [1 + B^\dagger(T)P + C^\dagger(T)P^2 + D^\dagger(T)P^3 + \dots]$$

Las Ecuaciones del virial no ofrecen buenos resultados a presiones elevadas. A presiones menores de 10 atmósferas, es posible despreciar los términos superiores al segundo y puede aplicarse con buenos resultados;

$$V_m = RT/P + B \quad P \text{ baja}$$

Mezcla de gases.

Cuando se trata de una mezcla de gases reales, además de las P,V,T se debe considerar la composición de la mezcla. Tanto para la ecuación de Van de Waals como para la de Redlich-Kwong es posible lograr buenos resultados si se expresan los parámetros a y b como función de la composición. De este modo tomando en cuenta que **b** está relacionado con el tamaño molecular, es posible considerarlo como la media ponderada de ambos componentes:

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2$$

Mientras que a al relacionarse con las interacciones intermoleculares entre ambos componentes se estima como interacciones entre ambos componentes según:

$$a = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} + x_2^2 a_2$$

Condensación.

La compresión de un gas real, es decir, cuando se incrementa su presión a una temperatura dada, da lugar a la condensación siempre que este se encuentre a una temperatura inferior a su T_c .

La figura 2 muestra las isotermas para el agua. La línea punteada divide al gráfico en dos regiones, donde la parte exterior se corresponde con sistemas en que está presente una sola fase, vapor, a bajas presiones y líquida a las presiones más altas. Su interior corresponde a la región donde coexisten en equilibrio las ambas fases. La isoterma crítica toca el máximo la línea punteada, por lo que a temperaturas por encima de la T_c no puede formarse fase líquida.

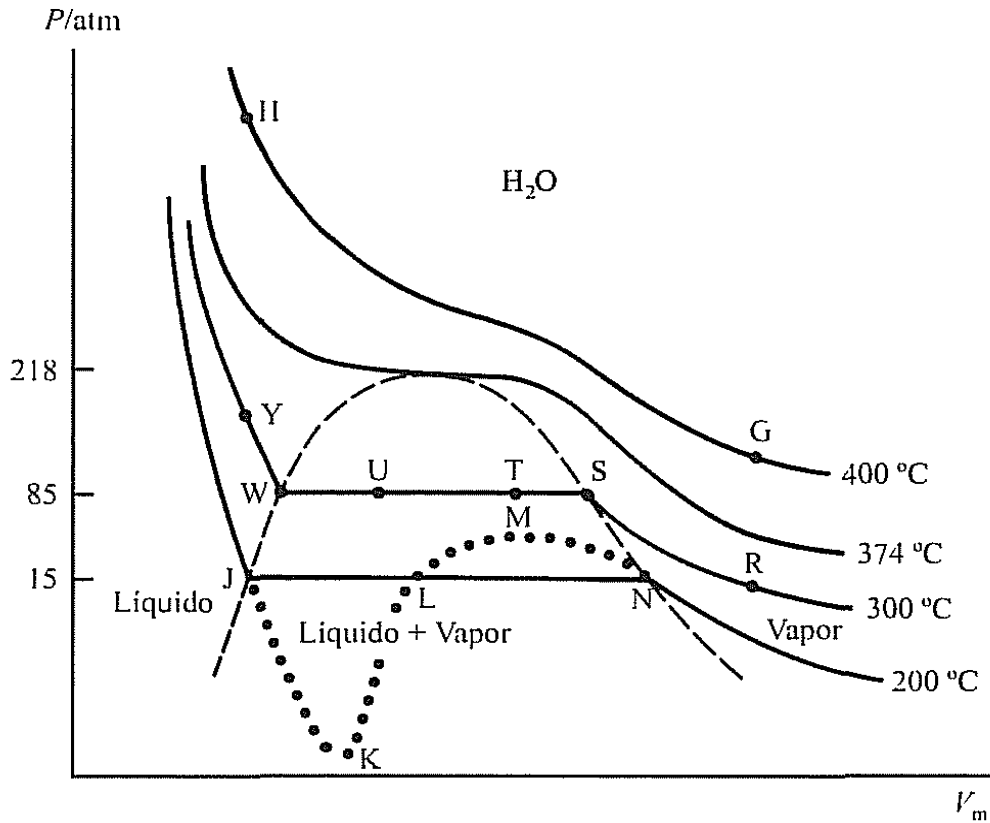


Fig. 2. Isotermas del Agua.

De acuerdo al diagrama representado en la fig. 2, el agua en la isoterma a 300K y en el punto R se encuentra en forma de vapor. De modo que si se comprime mediante un pistón a temperatura constante en un termostato, siguiendo esta isoterma, cuando alcanza el punto S el gas comienza a condensarse, estableciéndose el equilibrio líquido-vapor en estas condiciones. Si se sigue empujando el pistón, manteniendo la T constante, se continúa reduciendo el volumen de gas, aumentando la masa de líquido sin que aumente la presión del sistema. De modo que en el segmento SW de la isoterma coexisten en equilibrio a T y P constantes las dos fases que suelen denominarse como vapor saturado y líquido saturado hasta que al llegar al punto W, prácticamente casi todo el sistema corresponde a agua en la fase líquida (queda sólo una burbuja de vapor). Al seguir comprimiendo el sistema de W a Y, desaparece la fase vapor y se aprecia que la isoterma asciende de forma vertical prácticamente, ya que los líquidos son prácticamente incompresibles, de modo que un cambio significativo de la presión no provoca un cambio apreciable en el volumen del líquido. Como se observa en la fig. 2 la isoterma crítica solo toca en un punto al domo de condensación. Esto le confiere propiedades especiales al sistema al encontrarse en el estado crítico. Las propiedades del gas en el estado crítico se corresponden con su presión crítica P_c , temperatura crítica T_c , y su volumen molar crítico V_{mc} . En general, se cumple que la T_c es aproximadamente 1,6 veces su temperatura de ebullición normal. El V_{mc} es aproximadamente 2,7 el que se corresponde con el volumen molar en el punto de ebullición normal y P_c oscila entre 10 y 100 atm.

Se suele interpretar que la condensación de un vapor implica una discontinuidad, dado que como se ve en el diagrama, los volúmenes molares para el gas y el líquido son diferentes como se aprecia en los puntos S y W, sin embargo, tomando en cuenta que las variables P,V, T son funciones de estado, independientes del camino seguido para el cambio, pudiera pensarse en un proceso en que desaparezcán las discontinuidades, como sería un proceso hipotético que contemple una etapa en que el vapor R pase a G, mediante un calentamiento isocórico de 300°C a 400°C y mediante un proceso isotérmico llevarlo a H, para de aquí someterlo a un enfriamiento isocórico hasta la temperatura inicial (300°C), punto Y, en que el sistema se encuentra en estado líquido. Luego de este proceso se aprecia que existe una continuidad entre el estado gaseoso y líquido, por lo que se suele emplear indistintamente el término fluido para referirse tanto al estado gaseoso como al estado líquido, de modo que si existe una interfase se distingue claramente la coexistencia de ambas fases, mientras que de existir una sola, un fluido se define como líquido siempre que cumpla con dos condiciones: 1) su temperatura debe estar por debajo de la T_c , mientras que 2) su volumen molar tiene que ser menor que V_{mc} . Si no se cumplen ambas condiciones el fluido se nombra como gas.

Existe un caso particular conocido como fluido supercrítico que es aquel cuya T y P están por encima de la T_c y P_c , presentando un comportamiento no esperado, de modo que su densidad es típica de los líquidos, mientras que su viscosidad es mucho menor y su coeficiente de difusión mucho mayor que en los líquidos, lo que le confiere propiedades especiales. Pueden alcanzar este estado supercrítico sustancias como el dióxido de

carbono y el agua. Así el CO₂ supercrítico se utiliza como disolvente para obtención de café descafeinado. También se ha encontrado que los compuestos orgánicos muestran una buena solubilidad en el agua supercrítica o cercana al estado crítico. Por ello es que estas condiciones especiales ofrecen un campo promisorio para su empleo lo que evitaría el significativo impacto ambiental de los disolventes orgánicos.

Ecuación de Van der Waals. Ecuación de estado reducida. Ley de los estados correspondientes.

Johannes Van der Waals. Científico holandés (1837-1923), propuso una de las ecuaciones más útiles para predecir el comportamiento de los gases reales. La ecuación de Van der Waals plantea una corrección del modelo ideal. Consiste en considerar que un gas real ejerce una presión inferior a la que plantea el modelo ideal debido a fuerzas no compensadas en las cercanías de las paredes del recipiente en que está contenido. Por otra parte, el volumen en que se mueven las moléculas de cualquier gas es inferior al volumen ideal, pues ellas mismas poseen un volumen dado, por lo que es necesario modificar la ecuación del gas ideal si se quiere aplicar a estos sistemas.

Se debe tener presente que la ecuación de Van der Waals no es exacta, pero conlleva a una simplificación respecto a otras ecuaciones que a pesar de ofrecer resultados más cercanos a los experimentales, resultan de tratamiento matemático muy complejo para la aplicación de las leyes y expresiones termodinámicas en general aplicables a los sistemas gaseosos.

Así se introducen dos constantes a y b en la ecuación como se muestra: a continuación:

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

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

Estas constantes dependen de las unidades de las variables de estado aunque realmente son parámetros ajustables que dependen de la temperatura. Las ventajas de esta ecuación es que ofrece resultados satisfactorios en las cercanías del punto crítico. Así tomando en cuenta lo anterior, las constantes a y b se calculan a partir de los valores experimentales obtenidos en estas condiciones. Por otra parte, es de tratamiento relativamente sencillo y aunque sus resultados cuantitativamente pueden desviarse de los valores experimentales, resultan cualitativamente correctos.

Esta ecuación es cúbica respecto al volumen, por lo que para valores dados de presión y temperatura se obtiene tres valores para el volumen, cuando se trata de la zona de liquefacción del gas. A temperaturas elevadas dos de las raíces son imaginarias, dando un solo valor real. En la temperatura crítica estos valores coinciden. Se puede aplicar con

precisión moderada en sus resultados empleando las constantes a y b de la tabla 2.4 de la p. 28 del texto. Analizar ejercicios ilustrativos 2.9 y 2.10 p.31.

Para el cálculo de presiones y temperaturas la ecuación es muy sencilla. Para el cálculo de volúmenes es algo más complicada. Un método factible consiste en expresar la ecuación en la forma de $f(p, V, T) = 0$. Evaluar la ecuación para las condiciones de presión y temperatura en que se desea calcular el volumen. Queda entonces la expresión sólo como función del volumen tal que: $f(V) = 0$. Se evalúa entonces la ecuación para el volumen calculado a partir de la ecuación para gas ideal. A partir de aquí, se van dando valores de volumen, hasta que cambie el signo de la función, graficándose $f(V) - v$. Se traza el gráfico correspondiente y se determina el valor del volumen cuando $f(V) = 0$, como se observa en la fig. 2.10.

Ecuación reducida de Van der Waals. Ley de los estados correspondientes.

Fue deducida en 1881 por este científico. Tomando en cuenta la dificultad que entraña determinar el valor de las constantes a y b para los diferentes gases, se introdujo el concepto de variable reducida de modo que:

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad ; \quad P_R = \frac{P}{P_C} \quad ; \quad V_R = \frac{V}{V_C}$$

Son sustituidos los valores de las constantes a y b en función de las variables críticas en la ecuación de Van der Waals y los términos p,V,T en función de las variables reducidas obteniéndose la ecuación reducida aplicable a los gases que cumplen Van der Waals:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (V_r - 1) = 8T_r$$

La aplicación de esta ecuación permite enunciar la **ley de los estados correspondientes**. Cuando dos o más gases poseen el valor de dos variables reducidas iguales, la tercera variable reducida también coincide en magnitud. La ecuación anterior no ofrece una relación cuantitativa correcta y los estudios experimentales han mostrado que esta ley es válida sólo de modo aproximado, indicando esto que para obtener una ecuación más exacta son necesarias más de tres constantes empíricas. (a, b, R en el caso que nos ocupa).

Ecuación del factor de compresibilidad.

Se puede emplear una ecuación general para los gases reales (excepto los fácilmente licuables) para describir el comportamiento p,V,T haciendo uso de la ley de los estados correspondientes.

Se definió el factor de compresibilidad:

$$\frac{pV}{RT} = z \quad \text{Para un mol de gas ideal}$$

Recordando que fue deducido de la ecuación de Van der Waals:

$$V_c = 3b \quad ; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{de modo que } z_c = \frac{3}{8}$$

Por ello para todos los gases debe tomar un valor constante (3/8). De modo que por la ley de los estados correspondientes los gases con igual reducida y Treducida poseen igual valor de z . Ha sido comprobado que el valor de z_c para un 60% de los compuestos estudiados oscila entre 0,26 y 0,28 por lo que asumiendo un valor promedio de 0,27. Tomando esto en consideración se construyen las llamadas curvas de compresibilidad generalizadas, que aparecen en el texto en las fig. 2.11 y 2.12 p. 36 y 37, donde a partir de datos experimentales se han obtenido los valores de z medios a diferentes temperaturas y presiones, graficándose $z - pr$ a una Treducida dada. Así si se conoce la presión y temperatura en que se encuentra un gas, se calcula su reducida y Treducida a partir de sus parámetros críticos, determinándose el valor de z correspondientes. De modo que aplicando la ecuación del factor de compresibilidad se determina el volumen según:

Otras ecuaciones de estado.

Puede ser muy útil en el trabajo ingenieril el empleo de otras ecuaciones de estado que ofrezcan mejores resultados. En el texto aparece la ecuación de Berthelot y las ecuaciones viriales que son ecuaciones polinomiales en p ó en V de la forma:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$
$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Los coeficientes variables son determinados empíricamente.

Existen otras ecuaciones, unas muy exactas que incorporan gran número de constantes empíricas que pueden ser consultadas en la literatura especializada.

Mezclas de gases reales.

Pueden ser empleadas la ley de las presiones aditivas. Similar a la ley de Dalton, considera que:

Sólo que las presiones parciales son las presiones reales de cada gas a la temperatura y volumen de la mezcla de modo que:

$$pt = z_m \frac{RT}{V} \text{ donde } z_m = \sum y_i z_i$$

Ley de los volúmenes aditivos.

Similar a la extensión de Amagat para gas ideal.

$$Vt = z_m \frac{RT}{pt} \text{ donde } z_m = \sum y_i z_i$$

Regla de Kay o método pseudocrítico.

La existencia de cartas generalizadas da la posibilidad de emplearlas en mezclas gaseosas reales. La dificultad estriba en que no es posible definir variables críticas para las mezcla pues esto es propiedad individual de cada componente. Sin embargo, W.B. Kay en 1936 ideó un método que ofrece resultados muy satisfactorios para hidrocarburos gaseosos. A partir de definir los llamados parámetros pseudocríticos, que obtiene a partir de los parámetros críticos individuales y en dependencia de la composición de la mezcla gaseosa. Así se definen como:

$$T_{sc} = \sum y_i T_{c_i}$$
$$p_{sc} = \sum y_i p_{c_i}$$

Con estos parámetros se procede igual que si se tratase de gases puros y el procedimiento de calculo de z y la determinación de p, T, V se realiza de la forma habitual, sólo que en este caso se refieren a la mezcla. Este método ofrece buenos resultados para mezclas a altas presiones, entre 50 y 300 atm, cuando el método de las presiones aditiva o de volúmenes aditivos no ofrece buenos resultados. Es muy común su utilización en el trabajo ingenieril.

CONCLUSIONES

- Se abordan los contenidos que deben ser objeto de análisis en el tratamiento de los sistemas reales en la Química Física I correspondiente a la Carrera de Ingeniería Química.
- Resulta fundamental en el tratamiento de estos sistemas que el estudiante se familiarice con el empleo de los diagramas de compresibilidad, y el uso de las tablas de parámetros críticos y constantes de Van der Waals y la interpretación de sus resultados.

- Aplicar la Ecuación de Van der Waals..para el cálculo del volumen de un gas, aplicando un método numérico y gráfico.
- Interpretar las ecuaciones de estado aplicables a mezclas de gases reales, rango de utilización y limitaciones fundamentales.

BIBLIOGRAFÍA:

Matos R.T., Hing R.C.(1988). Aspectos fundamentales de la Química Física. Tomo II. Edit. Pueblo y Educación. La Habana.

Atkins P.W.(1994) Physical Chemistry. Fifth Rdition.Oxford University Press, London.

Levine I.N.(2004). Físicoquímica. Edit MackGraw-Hill Interamericana de España. 5ta Edición. Vol. 1. España.

http://www.fisicanet.com.ar/fisica/gases/ap05_gases_reales.php

Kyle B.,1992,"Chemical and Process Thermodynamics", 2° Ed., Ed. Prentice Hall, USA, Pág. 38-52.

Castellan G., 1987, "Físico Química", 2° Ed., Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, México,

Balzhiser R., Samuels M., Eliassen J., 1974, "Termodinámica Química para Ingenieros", Ed. Prentice Hall,

Smith J., Van Ness H., 1989, "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", 4° Ed., McGraw-Hill, México,