

# Tema-09: EC. ESTADO TÉRMICA DE SUSTANCIAS PURAS

## 9.1 GENERALIDADES

- 9.1.1 Magnitudes de uso frecuente
- 9.1.2 Representación de Amagat
- 9.1.3 Haz de isothermas de Andrews. Punto Crítico

## 9.2 EC. ESTADO TÉRMICAS ANALÍTICAS

- 9.2.1 Ec. Estado Térmica Analítica de: Van der Waals (1873)
- 9.2.2 Ec. Estado Térmica Analítica de: Redlich-Kwong (1949) (NO)
- 9.2.3 Soave (1972) (NO)
- 9.2.4 Peng- Robinson (1976) (NO)
- 9.2.5 Ec. Estado Térmica Analítica de: Benedict-Webb-Rubin (1940) (NO)
- 9.2.6 Lee- Kesler (1975) (NO)
- 9.2.7 Wu- Stiel (1985) (NO)
- 9.2.8 Ec. Estado Térmica Analítica del: Virial (Kamerling-Onnes) (1901)

## 9.3 EC. ESTADO TÉRMICAS GENERALIZADAS

## 9.4 EC. ESTADO TÉRMICAS PARA LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

## 9.5 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

- 9.5.1 Ec. de Clapeyron con "2" parámetros (NO)
- 9.5.2 Ec. de Antoine (1888) (NO)
- 9.5.3 Ec. de Rankine-Kirchoff y de Riedel (1954) (NO)
- 9.5.4 Diagrama de Othmer-Cox (NO)
- 9.5.5 Ec. de Lee Kesler (1975)

## 9.1 GENERALIDADES

- Sea:
- un sistema monario, monocomponente (sistema simple)
  - con una única variable métrica, que sea  $V$
  - nos referimos siempre a estados de equilibrio, es decir: sin considerar gradientes de las variables de estado (no tenemos en cuenta: ni viscosidad, ni conducción térmica, ni difusión, ni tensión superficial, ni la influencia de campos externos gravitatorios, electromagnéticos, etc.)

Nº grados de libertad: (1.1):  $L = C + 2 - F - R - R'$   $\left\{ \begin{array}{l} C = 1 \\ F = 1 \\ R = R' = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{L = 2}$  (2 var. independ.)

Es decir, eligiendo un trio cualquiera de variables de estado, debe haber una relación entre ellas.

En particular, interesan las ecuaciones (ya que las variables que intervienen son fáciles de medir):

- $f(P, T, v) = 0 \rightarrow$  Ec. estado térmica
- $f(u, T, v) = 0 \rightarrow$  Ec. estado calórica

Sabemos que conociendo:  $\left[ \begin{array}{l} f(P, T, v) = 0 \\ c_p^*(T) \end{array} \right]$  equivale a conocer la Ec. Característica:  $f(u, s, v) = 0$  (cuyas variables son menos accesibles a la medida)

La Termodinámica Clásica no permite conocer la forma precisa de estas funciones  $\Rightarrow$  recurrimos a la Termodinámica Estadística, o bien: a las relaciones empíricas, para conocerlas.

No existe ninguna Ec. Estado que sea, a la vez, suficientemente sencilla y precisa en todo el rango de interés, tanto para líquidos como para vapor, por lo que la elección de una determinada ec. estado siempre será una solución de compromiso entre sencillez y precisión.

### 9.1.1 Magnitudes de uso frecuente

• Factor de Compresibilidad:  $Z$   $\boxed{Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = \frac{v}{\frac{R \cdot T}{P}} = \frac{v}{v^*}} \quad [-]$  (9.1)

(representa el vol. espec. real comparado con el de un G.l., a la misma  $P$  y  $T$ )

• “ “ Compresibilidad Crítica:  $Z_c$   $\boxed{Z_c = \frac{P_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{v_c}{\frac{R \cdot T_c}{P_c}}} \quad [-]$  (9.2)

(idem, medido en el Pto. Crítico:  $P_c, T_c$ )

• Variables reducidas:  $\boxed{T_r = \frac{T}{T_c}} ; \boxed{P_r = \frac{P}{P_c}} ; \boxed{v_r = \frac{v}{v_c}} \quad [-]$  (9.3)

( $T_c, P_c, v_c \rightarrow$  variables en el Pto. Crítico)

• Factor acéntrico:  $w$   $\boxed{w = -1 - \lg(P_{r,sat})} \rightarrow$  ¡OJO!:  $P_{r,sat} \rightarrow a: T_r = 0,7$  (9.4)

### 9.1.2 Diagrama de Amagat ( $Z, P$ )

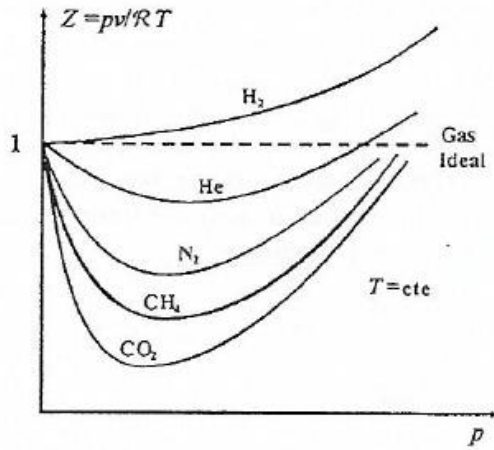


Figura 1a.

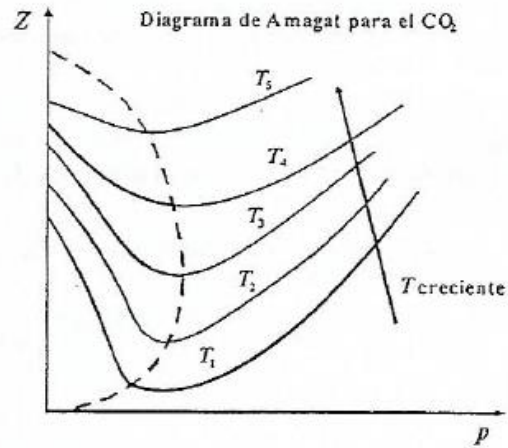


Figura 1b.

**Figura 1a:**

- para todos los gases, las isothermas pasan por:  $P = 0 ; Z = 1$  (coinciden con el G.I.)
- cuanto más bajo sea el pto. ebullición de una sustancia, más se acerca al modelo de G.I. cuando  $P \uparrow$

**Figura 1b:**

- a  $T \downarrow \Rightarrow Z$  primero disminuye, pasa por un mínimo y luego aumenta con  $P$
- a  $T \uparrow \Rightarrow$  el mínimo de  $Z$  cada vez es menos acentuado y desaparece a cierta  $T$ , donde solo crece

Temperatura de Boyle: en un diagrama de Amagat, hay una  $T$  para la que la pendiente de su isoterma es nula cuando  $P \rightarrow 0$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_T = 0 \quad \left[ \frac{1}{Pa} \right] \quad (9.5)$$

Curva de Boyle: en un diagrama de Amagat, es el lugar geométrico de los pto. en los que:

$$\left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_T = 0 \quad \left[ \frac{1}{Pa} \right] \quad (9.6)$$

**Nota:** la isoterma crítica  $T_c$  es la única que en un diagrama ( $P - v$ ) tiene pto. inflexión con tangente horizontal en el Pto. Crítico:

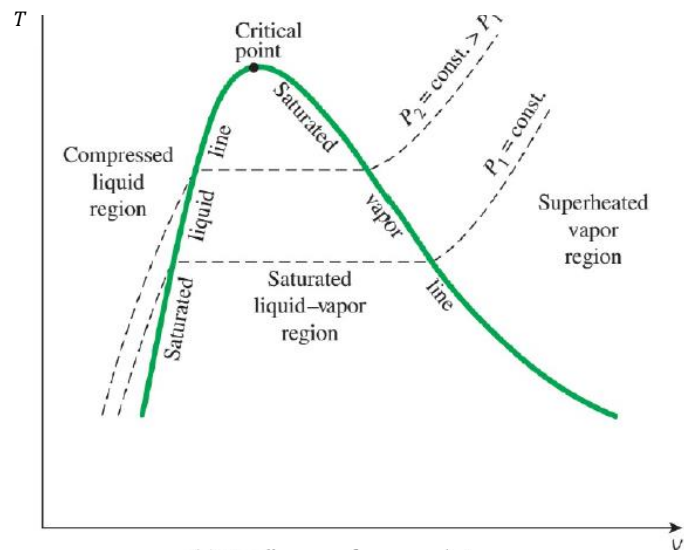
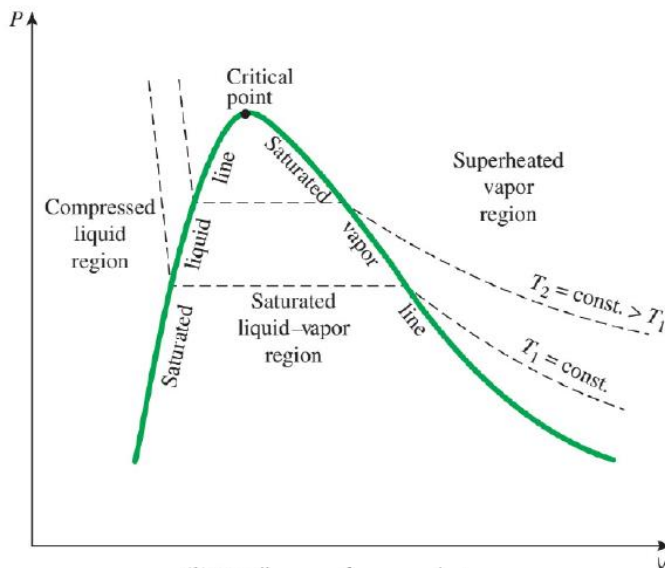
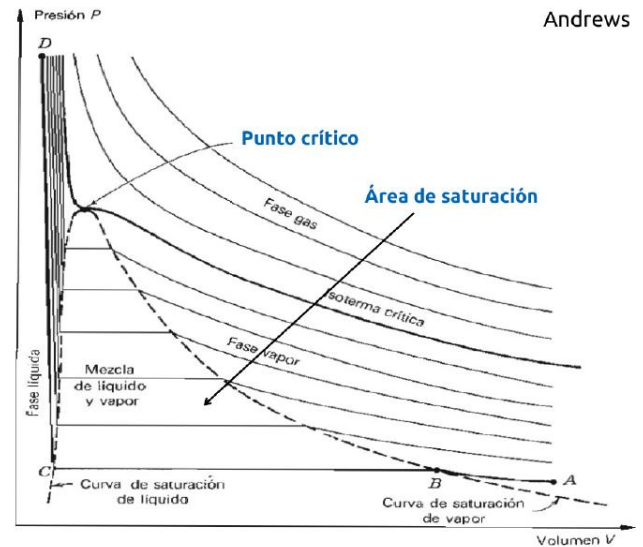
$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{T_c}^c = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{T_c}^c = 0$$

### 9.1.3 Haz de isotermas de Andrews. Punto Crítico

■ HAZ DE ISOTERMAS DE ANDREWS (1869):

Andrews estudia el comportamiento del  $CO_2$  (comportamiento similar para otros gases reales):

- por encima de la presión crítica: el gas (vapor) “no” condensa al ser comprimido.
- por debajo de la isoterma crítica: el gas (vapor) “si” condensa al ser comprimido.
- área de saturación: coexistencia de las fases L-V



Al comprimir un el vapor de cualquier sustancia, por debajo de la temperatura crítica, su comportamiento es muy distinto al de un G.I.

Este comportamiento se repite para el resto de gases, aunque con valores diferentes para los rangos de presión y temperatura a los que se producen los cambios de fase y del Punto Crítico. Dependiendo de estos valores, los gases presentan distintos comportamientos para los cambios de fase: desde los gases fácilmente licuables ( $CO_2$ ) hasta los difíciles de licuar ( $H_2$ ). Estas isotermas de los gases reales llevan el nombre de Isotermas de Andrews (descubiertas estudiando el comportamiento del  $CO_2$ )

La ec. de Van der Waals describe fenomenológicamente estas observaciones.

## 9.1.4 Ecuaciones de Estado Térmicas

Clasificación de las Ecuaciones Estado Térmicas:

- A** **Analíticas:**
- $A1$  → con 2 parámetros (van der Waals y modificaciones)
  - $A2$  → con >2 parámetros (BWR: Benedict-Webb-Rubin)
  - $A3$  → Ec. del Virial
- B** **Generalizadas:**
- $B1$  →  $Z_c$  (Lydersen-Greenkorn-Hougen)
  - $B2$  →  $w$  (Lee-Kesler)

## 9.2 EC. ESTADO TÉRMICAS ANALÍTICAS

### 9.2.1 Ec. Estado Térmica Analítica de: Van der Waals (1873)

**Gas Ideal:** la teoría cinética de gases supone, para el modelo de G.I.:

- las fuerzas intermoleculares son despreciables (atractivas-repulsivas).
- las moléculas no ocupan volumen (o sea: el volumen que ocupa cada molécula es infinitamente pequeño comparado con el volumen total).

**Gas Real:** la realidad supone, para los Gases Reales:

- las fuerzas atractivas entre moléculas (llamadas “fuerzas de Van der Waals”) reducen la presión por debajo del valor obtenido con la ec. estado del gas semiperfecto.

(Esto es debido a que la energía potencial de interacción es proporcional al nº de moléculas que chocan con la unidad de superficie de las paredes y al nº de las que las atraen, por lo que toda molécula situada junto a las paredes del recinto que contiene al gas está sometida a una resultante neta hacia el interior cuyo efecto es disminuir el impacto de la molécula sobre la pared y, por tanto, reducir la presión).

Se puede demostrar que la corrección sobre la presión (a veces llamada “presión interna”) es proporcional a:

$$\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{1}{v^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \text{nº moléculas (moles)} \\ V = \text{vol. total ocupado por el gas ; } v = \text{vol. molar} \end{array} \right.$$

Por lo que: 
$$P_{GI} = P + \frac{a}{v^2} \quad [Pa] \quad (9.7)$$

$a \left[ \frac{Pa \cdot m^6}{mol^2} \right] = \text{cte. proporcionalidad, característica del gas}$

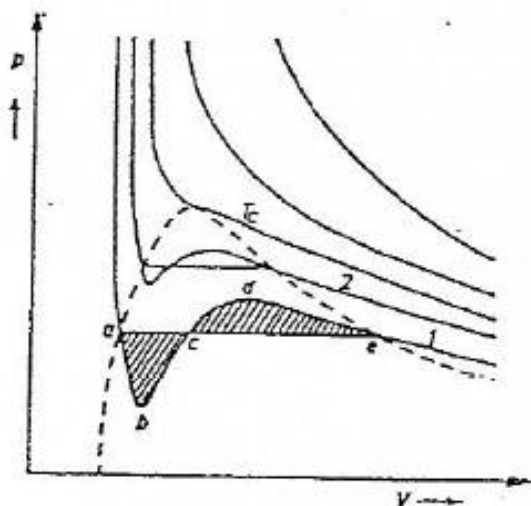
- por el hecho de tener las moléculas un tamaño finito, hay que excluir del volumen total ocupado por el gas, el volumen propio de las moléculas (sobretudo si  $P \uparrow$ , en cuyo caso también  $f. intermoleculares \uparrow$ ).

Se puede demostrar que la corrección sobre el volumen es:  $b \left[ \frac{m^3}{mol} \right]$

Por lo que: 
$$v_{GI} = v - b \quad \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \quad (9.8)$$

$b \left[ \frac{m^3}{mol} \right] = \text{cte. covolumen, característica del gas (vol. excluido por mol de gas)}$

**Ec. Van der Waals:** 
$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T \quad \left[ \frac{Pa \cdot m^3}{mol} \right] \quad ("a" \text{ y } "b" \text{ son ctes. propias de cada gas}) \quad (9.9)$$



La ec. Van der Waals se puede describir como una cúbica en  $v$  :

$$P \cdot v^3 - (P \cdot b + R \cdot T) \cdot v^2 + a \cdot v - a \cdot b = 0 \quad \left[ \frac{Pa \cdot m^3}{mol^3} \right] \quad (9.10)$$

En el diagrama  $(P - v)$ , con  $T$  como parámetro, resulta:

- para  $T \downarrow (T_1, T_2)$ , en un cierto intervalo de presiones, para cada  $P$  existen tres valores de  $v \Rightarrow 3$  raíces de la cónica. Esto sucede en la zona del diagrama en la que los gases reales se condensan en la fase líquida.

Para  $P$  superiores e inferiores a ese intervalo, para cada  $P$  existe un valor de  $v \Rightarrow$  las otras 2 raíces son imaginarias.

- en el Pto. Crítico ( $T_c$ )  $\Rightarrow 1$  raíz real triple

Defectos de la Ec. Van der Waals:  $(9.9) \rightarrow \left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T$

1º/ a bajas  $T$  las isothermas reales son rectilíneas (línea "ace") vs ecuación (9.9) (ondulación "abcde")  
 "ab" y "ed"  $\rightarrow$  estados metaestables  
 "bcd"  $\rightarrow$  no tiene existencia real, ya que a  $T = cte$  supondría que:  $P \uparrow$  y  $v \uparrow$ , lo que es absurdo y el criterio de equilibrio y estabilidad demuestra (ver Tema-07), que siempre:

$$(7.26): \kappa^{-1} > 0 \quad \Rightarrow (2.17): \kappa^{-1} = -v \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$$

Regla de Maxwell: la experiencia demuestra que el tramo rectilíneo está situado de forma que:  
 $area "abc" = area "cde"$   $\rightarrow$  (se demuestra a través del 2º Ppio. Termod.)

2º/ las ctes. "a" y "b" realmente dependen de  $T \Rightarrow$  sus valores deben obtenerse empíricamente en regiones especiales de  $P$  y  $T$

Método para obtener "a" y "b":

consiste en calcularlos en función de los parámetros del Pto. Crítico para cada sustancia, sabiendo que la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con tangente horizontal en el Pto. Crítico.

Es decir, (9.10) tiene una raíz triple en el Pto. Crítico:

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad \Rightarrow v^3 - 3 \cdot v^2 \cdot v_c + 3 \cdot v \cdot v_c^2 - v_c^3 = 0 \quad \Rightarrow \text{igualando a (9.10), se obtienen "a" y "b"}$$

$$\left. \begin{aligned} P_c &= \frac{a}{27 \cdot b^2} \\ v_c &= 3 \cdot b \\ T_c &= \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b} \end{aligned} \right\} \text{ o bien } \left\{ \begin{aligned} a &= 3 \cdot P_c \cdot v_c^2 = \frac{9}{8} \cdot R \cdot T_c \cdot v_c \\ b &= \frac{v_c}{3} = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot P_c} \\ R &= \frac{8 \cdot P_c \cdot v_c}{3 \cdot T_c} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{(Z_c)_{VdW} = \frac{P_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8} = 0,375} \quad [-] \quad (9.11)$$

sin embargo, en la mayoría de los fluidos reales:  $Z_c = 0,22/0,29$

Por lo que (9.9) no representa adecuadamente el comportamiento de muchos gases en un amplio intervalo de  $P$  y  $T$ .

Además, se obtienen distintos valores de "a" y "b" en función de los datos que se tomen  $\left\{ \begin{aligned} &(P_c, T_c) \\ &(P_c, v_c) \\ &(T_c, v_c) \end{aligned} \right.$   
 (con  $(P_c, T_c)$  se obtienen resultados más próximos a los reales)

Sustituyendo "a, b y R" en la ec. de Van der Waals (9.9), y considerando las variables reducidas (9.3):

$$\left(P + \frac{3 \cdot P_c \cdot v_c^2}{v^2}\right) \cdot \left(v - \frac{v_c}{3}\right) = \frac{8 \cdot P_c \cdot v_c}{3 \cdot T_c} \cdot T \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_r = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}} \quad [-] \quad (9.12)$$

y teniendo en cuenta la expresión de Z (9.1) y las variables reducidas (9.3), queda:

$$\boxed{Z = \frac{3 \cdot v_r}{3 \cdot v_r - 1} - \frac{9}{8} \cdot \frac{1}{T_r \cdot v_r}} \quad [-] \quad \leftarrow \text{permite obtener Z en función de: } T_r \text{ y } v_r \quad (9.13)$$

Eliminando  $v_r$  entre (9.12) y (9.13):

$$\boxed{Z^3 - \left(\frac{P_r}{8 \cdot T_r} + 1\right) \cdot Z^2 + \frac{27}{64} \cdot \frac{P_r}{T_r^2} \cdot Z - \frac{27}{512} \cdot \frac{P_r^2}{T_r^3} = 0} \quad [-] \quad \leftarrow \text{permite obtener Z en función de: } T_r \text{ y } P_r \quad (9.14)$$

### 9.2.2 Ec. Estado Térmica Analítica de: Redlich-Kwong (1949) (NO)

Con el objetivo de mejorar los resultados de a ec. de Van der Waals (reducir la desviación entre los valores calculados de  $Z_c$  con los obtenidos experimentalmente y obtener relaciones  $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T$  que dependiesen tanto de  $T$  como de  $v$ ), se propusieron modificaciones, suponiendo:  $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = f(T) \cdot g(v)$  con distintas formas para  $f(T)$  y  $g(v)$ . Así se obtuvieron otras ec. estado térmicas con 2 parámetros: "a" y "b" particulares de la sustancia de trabajo.

**Ec. de Redlich-Kwong (empírica):** 
$$P = \frac{R.T}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v \cdot (v+b)} \quad [Pa] \quad (9.15)$$

- es la más usada, es una ec. empírica
- es la más exacta de todas las ec. térmicas con 2 parámetros, en un gran intervalo
- da buenos resultados (errores < 5%) tanto a  $P \uparrow$ , como a  $T > T_c$
- por el mismo razonamiento que la ec. de Van der Waals, se obtiene:

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c} \quad ; \quad b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad \Rightarrow \quad Z_c = \frac{1}{3} \quad [-] \quad (9.16)$$

- llamando:  $A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T_c^{2,5}} \quad ; \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad \Rightarrow \quad Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad [-] \quad (9.17)$

- también puede expresarse en función de las variables reducidas de forma universal (como todas las ec. estado térmicas con 2 parámetros)

### 9.2.3 Ec. Estado Térmica Analítica de: Soave (1972) (NO)

Es una modificación de la anterior (carece de interés en esta asignatura)

### 9.2.4 Ec. Estado Térmica Analítica de: Peng- Robinson (1976) (NO)

Es casi equivalente a la anterior (carece de interés en esta asignatura)

### 9.2.5 Ec. Estado Térmica Analítica de: Benedict-Webb-Rubin (1940) (NO)

**Ec. de Benedict-Webb-Rubin:** 
$$P = \frac{R.T}{v} + \frac{B_0 \cdot R.T - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{v^2} + \frac{b \cdot R.T - a}{v^3} + \frac{a \cdot \alpha}{v^6} + \frac{c}{T^2 \cdot v^3} \cdot \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \cdot e^{\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right)} \quad [Pa] \quad (9.18)$$

(empírica)

- $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma \rightarrow$  ctes.
- se obtienen a partir de datos volumétricos
- solo se disponen de ellos para ciertos gases nobles biatómicos y para unos 25 hidrocarburos

- da errores <1%  $\rightarrow$  pero, solo se conocen los coef. para pocos gases

### 9.2.6 Ec. Estado Térmica Analítica de: Lee- Kesler (1975) (NO)

Es una generalización de la anterior (carece de interés en esta asignatura)

### 9.2.7 Ec. Estado Térmica Analítica de: Wu- Stiel (1985) (NO)

Es una extensión de la anterior, a fluidos polares (carece de interés en esta asignatura)

## 9.2.8 Ec. Estado Térmica Analítica del: Virial (Kamerling-Onnes) (1901)

Cuanto mayor es el nº de ctes. particulares de la sustancia, que hay en la ec. Estado Térmica, se obtiene mayor precisión para describir el comportamiento de un amplio espectro de valores de:  $P$  y  $T$

Por eso se buscan experimentalmente ec. estados térmicas con más de 2 parámetros para sustancias específicas de interés industrial (p.ej.: hidrocarburos):

**Ec. del Virial:** 
$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad [-] \quad \rightarrow \text{relaciona } Z \text{ con: } T, P, v \quad (9.19)$$

**(teórica)** •  $B(T), C(T), D(T)$  → son función exclusiva de  $T$  y de la naturaleza del gas

- Forma alternativa: 
$$P \cdot v = R \cdot T + B'(T) \cdot P + C'(T) \cdot P^2 + D'(T) \cdot P^3 + \dots \quad \left[ \frac{J}{mol} = \frac{Pa \cdot m^3}{mol} \right] \quad (9.20)$$

• útil cuando se quiere que  $v$  este explícito ⇒ desarrollo en potencias de  $P$

- se puede comprobar que:  $B' = B$  ;  $C' = \frac{C - B^2}{R \cdot T}$  ;  $D' = \frac{D - 3 \cdot B \cdot C + 2 \cdot B^3}{(R \cdot T)^2}$  ; ...

- para gases y vapores a:  $P$  bajas/moderadas → solo se necesitan 2 o 3 términos (ej:  $P \leq 50 \text{ bar}$ : 3 vale)  
 $P$  muy bajas → el desarrollo puede truncarse en el segundo término

- el coef.  $\frac{B(T)}{R \cdot T}$  representa el  $\lim_{P \rightarrow 0} \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_T$  → pendiente de la isoterma cuando  $P \rightarrow 0$

- por lo que la temperatura de Boyle será aquella para la que:  $B(T) = 0$

### 9.3 EC. ESTADO TÉRMICAS GENERALIZADAS

#### 9.3.1 Principio de los Estados Correspondientes con "2" parámetros

En (9.13) (ec. Van der Waals en magnitudes reducidas) no aparece ninguna característica particular de la sustancia (no aparecen las ctes "a" y "b"), por lo que se puede aplicar a cualquier sustancia:

$$P_r = \frac{8.T_r}{3.v_r-1} - \frac{3}{v_r^2} \quad [-] \quad (9.21)$$

Es decir, a las mismas:  $T_r ; P_r ; v_r \rightarrow$  todas las sustancias se comportan igual. De aquí se deduce:

- Principio de los Estados Correspondientes: "si dos fluidos tienen iguales valores de dos de las tres propiedades termod. reducidas:  $T_r ; P_r ; v_r$ ; también tendrán igual la tercera"
- Estados Correspondientes: de dos sustancias, son los que tienen igual:  $T_r ; P_r ; v_r$
- Ec. Estado Térmica del modelo de Estados Correspondientes con "2" Parámetros:

$$\left\{ \begin{array}{l} (9.14): \boxed{Z^3 - \left(\frac{P_r}{8.T_r} + 1\right) \cdot Z^2 + \frac{27}{64} \cdot \frac{P_r}{T_r^2} \cdot Z - \frac{27}{512} \cdot \frac{P_r^2}{T_r^3} = 0} \Rightarrow \boxed{Z = Z(P_r, T_r)} \quad [-] \quad (9.22) \\ (9.1): \boxed{P \cdot v = Z \cdot R \cdot T} \quad \left[ \frac{J}{mol} = \frac{Pa \cdot m^3}{mol} \right] \quad (estado \ 2 \ parámetros) \quad (9.23) \end{array} \right.$$

#### 9.3.2 Principio de los Estados Correspondientes con "3" parámetros

La Ec. Estado Térmica de los Estados Correspondientes con "2" parámetros, proporciona precisión en el comportamiento:  $T, P, v$ ; solo de un nº reducido de sustancias (ya que la no esfericidad de las moléculas y el hecho de que estas sean más o menos polares es la causa de que la ec. (9.14)≡(9.22) cubra un pequeño nº de sustancias). Por lo que se decide incorporar un tercer parámetro, adicional a  $P_r, T_r$ , que identifique el comportamiento de cada sustancia:

Es decir:  $Z = Z(P_r, T_r, \underbrace{sustancia}_{\rightarrow \text{ en la práctica, dos alternativas}})$   $\left\{ \begin{array}{l} "Z_c" \rightarrow \text{factor compr. Crítico} \\ "w" \rightarrow \text{factor acéntrico} \end{array} \right.$

**Conclusión:** 2 alternativas para las Ec. Estado Térmica Generalizadas, con 3 parámetros:

$$\boxed{P \cdot v = Z \cdot R \cdot T} \quad \text{siendo} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{A/} \quad \boxed{Z = Z(P_r, T_r, Z_c)} \quad (9.24a) \\ \text{B/} \quad \boxed{Z = Z(P_r, T_r, w)} \quad (9.24b) \end{array} \right.$$

(3 parámetros que definen cada estado de la sustancia)

### A/ Factor de Compresibilidad Crítico (1955): $Z_c [-]$

Una forma de asignar a los fluidos el 3º parámetro es considerar el factor de compresibilidad crítico ( $Z_c$ )

Así los gases se agrupan por tener el mismo (9.2):

$$Z_c = \frac{P_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{v_c}{v_c^*} \quad [-] \quad (9.25)$$

La Ec. Estado Térmica, será:

$$P \cdot v = Z \cdot R \cdot T \quad \left[ \frac{J}{mol} = \frac{Pa \cdot m^3}{mol} \right] ; \text{ con: } Z = Z(P_r, T_r, Z_c) \quad [-] \quad (9.26)$$

#### Tablas de Lydersen-Greenkorn-Hougen:

- proporcionan el valor de "Z", para un valor modal de:  $Z_c = 0,27 [-]$  (9.27)

- en la mayoría de los fluidos:  $Z_c = 0,22/0,29 [-]$ , por lo que hay que corregir el valor leído.

		$P_r$		
A esa $P_r$ (válidos para: $Z_c = 0,27$ )	Temp. Reduc. Sat.		$T_{rs}$	
	Gas saturado		$Z_{Vs}$	
	Líquido saturado		$Z_{LS}$	
		$D_b$	$Z$	$D_a$
	$T_r$	$D_b$	$Z_{leida}$	$D_a$
		trazo para $P_r < 1$		

} Líquido  
} Vapor

• se leen valores de Z para:  $Z_c = 0,27$

• corrección para:  $Z_c \neq 0,27 \rightarrow Z = Z_{leida} + D \cdot (Z_c - 0,27) \quad [-] \quad (9.28)$

$$\begin{cases} D_a \rightarrow \text{si: } Z_c > 0,27 \\ D_b \rightarrow \text{si: } Z_c < 0,27 \end{cases}$$

• los valores de D vienen tabulados para:  $P_r \leq 1,2 [-]$

• para:  $P_r > 1,2 [-]$  } pueden usarse los valores de la tabla de:  $P_r = 1,2$   
 y con:  $T_r < 0,8 [-]$  o  $T_r > 1,2 [-]$  } en otros casos de  $T_r$  la interpolación es poco segura

#### Notas:

- se obtiene buen ajuste experimental tanto para vapor como para líquido.
- para  $P_r < 1$ : el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
- para valores de  $T_r$  o  $P_r$  sin entrada directa en la tabla  $\rightarrow$  interpolar linealmente (¡OJO!: siempre con estados en el mismo estado de agregación)
- defecto de la tabla: no da ningún método para corregir la curva de saturación:  $T_{rs}; Z_{Vs}; Z_{LS}$  para valores:  $Z_c \neq 0,27$
- la densidad de un líquido puede obtenerse directamente con los valores de Z de la tabla. Pero, la interpolación en zona de líquido es poco segura, por lo que es preferible utilizar una densidad conocida experimentalmente y aplicar:

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \left( \frac{\rho_{r2}}{\rho_{r1}} \right) \quad \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad \begin{cases} \rho_1 = \text{densidad de referencia} \\ \rho_{r1}; \rho_{r2} = \text{densidades reducidas} \end{cases} \quad (9.29)$$

**B/ Factor Acéntrico (Pitzer, 1961):  $w$  [-]**

Otra forma de asignar a los fluidos el 3º parámetro es considerar el factor acéntrico ( $w$ )

La Ec. Estado Térmica, será:  $P \cdot v = Z \cdot R \cdot T$   $\left[ \frac{J}{mol} = \frac{Pa \cdot m^3}{mol} \right]$  ; con:  $Z = Z(P_r, T_r, w)$  [-]

Pitzer llamó "fluidos simples" a aquellos cuyas moléculas son esféricas y en los que son despreciables los campos de fuerzas y los efectos cuánticos (lo cumplen:  $Ar, Kr, Xe$  ; casi lo cumplen:  $CH_4, N_2, CO, SH$ )

Por esta razón se utiliza como 3º parámetro el factor acéntrico:  $w$

Factor acéntrico:  $w \rightarrow w = -1 - \lg(P_{r,sat})|_{T_r=0,7}$  [-] (9.30)

- mide la desviación de un gas respecto del fluido simple
- valores tabulados para muchas sustancias

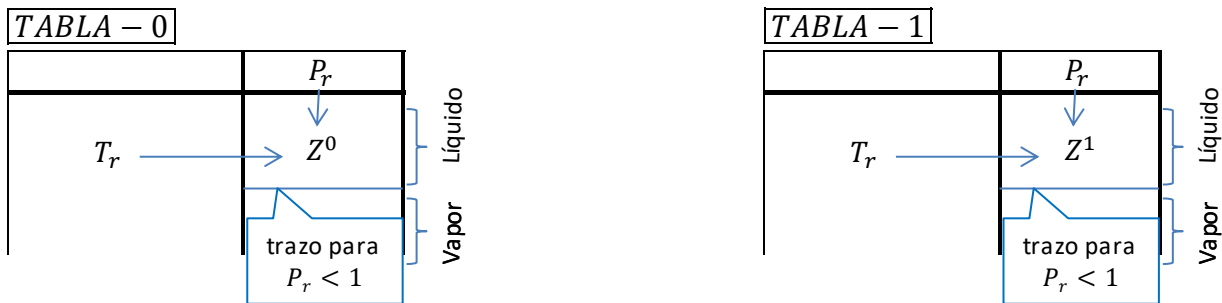
Pitzer observó que para el  $Ar, Kr, Xe$ :

- cuando:  $T_r = 0,7$  [-]  $\rightarrow (P_{r,sat})|_{T_r=0,7} = 0,1 \Rightarrow \lg(P_{r,sat}) = -1 \Rightarrow w = 0$

Según Pitzer, la premisa básica del principio de los estados correspondientes con "3" parámetros, es: "con idénticos valores de  $T_r$  y  $P_r$  todos los fluidos con el mismo valor de  $w$ , poseen el mismo valor de  $Z$  "

**Tablas de Lee-Kesler:**

- proporcionan el valor de "Z", para un determinado valor de "w"



• Z se calcula así:  $\rightarrow Z = Z^0(P_r, T_r) + w \cdot Z^1(P_r, T_r)$  [-] (9.31)

Notas:

- las tablas originales de Pitzer-Curl, fueron ampliadas por Lee-Kesler (rango mayor que las tablas de Lydersen)
- para calcular:  $T_{sat}$  y  $P_{sat}$  debe emplearse una ec. analítica:  $f(P_r, T_r) = 0 \rightarrow$  ver ec. Lee-Kesler: (9.47)
- para calcular:  $Z_{V,sat}$  y  $Z_{L,sat}$ , con dichas  $T_{sat}$  y  $P_{sat}$ , se entra en las tablas y se extrapola o interpola.
- también existen gráficos para:  $Z^0, Z^1$
- para  $P_r < 1$ : el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
- para valores de  $T_r$  o  $P_r$  sin entrada directa en la tabla  $\rightarrow$  interpolar linealmente (¡OJO!: siempre con estados en el mismo estado de agregación)

## 9.4 EC. ESTADO TÉRMICAS PARA LÍQUIDOS Y SÓLIDOS (NO)

Las Ec. Analíticas no son siempre aplicables al cálculo de propiedades de líquidos y en los casos en los que si lo son (ej.: Van der Waals, Benedict-Webb-Rubin), suelen dar resultados menos precisos que las Ec. Generalizadas.

En la práctica puede admitirse que: “los líquidos y sólidos son incompresibles”, siempre que los cambios de presión no sean muy grandes, es decir:

$$\kappa_T \cong 0 \quad (\text{iOJO!}: \kappa_T \neq 0 \text{ y } \kappa_T > 0 \rightarrow \text{como exige la estabilidad pero, su valor es muy pequeño})$$

Si además, no es necesario considerar otras variables métricas aparte de  $V$ , se tiene:

$$- v = v(T, P) \Rightarrow dv = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \cdot dT + \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \cdot dP \stackrel{(2.16)}{=} v \cdot \alpha \cdot dT - v \cdot \kappa_T \cdot dP \stackrel{(2.17)}{\cong} v \cdot \alpha \cdot dT \quad \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \quad (9.32)$$

$$- \text{y como (Schwarz)} \Rightarrow \left. \frac{\partial \alpha}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right|_P \cong 0 \Rightarrow \alpha = \alpha(T)$$

$$- \text{de ambas ec.} \Rightarrow \frac{dv}{v} \cong \alpha(T) \cdot dT$$

$$- \text{integrando} \Rightarrow \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) \cong \int_0^T \alpha(T) \cdot dT \Rightarrow v \cong v_0 \cdot e^{\int_0^T \alpha(T) \cdot dT} \quad \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \quad (9.33)$$

$$- \text{o bien, si se quiere más exactitud, puede tomarse: } \kappa_T \cong cte \Rightarrow v \cong v_0 \cdot e^{\int_0^T \alpha(T) \cdot dT - \kappa_T \cdot (P - P_0)} \quad \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \quad (9.34)$$

En líquidos reales se observa que:

$$\bullet s = s(T, P) \Rightarrow ds = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \cdot dT + \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T \cdot dP \Rightarrow ds = \frac{c_P}{T} \cdot dT - v \cdot \alpha \cdot dP \cong \frac{c_P}{T} \cdot dT \quad \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (9.35)$$

ya que  $(\alpha \cdot v \cdot dP)$  suele ser despreciable frente a  $\left(\frac{c_P}{T} \cdot dT\right)$ . Ejemplo: agua líquida:  $\Delta P \cong 20 \text{ [MPa]} \Rightarrow \Delta s$  es el equivalente al debido a tan sólo a un  $\Delta T = 0,5 \text{ [}^\circ\text{C]}$

$$\bullet h = h(T, P) \Rightarrow dh = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_P \cdot dT + \left. \frac{\partial h}{\partial P} \right|_T \cdot dP \stackrel{(3.34)}{\cong} c_p \cdot dT + \lambda_\theta \cdot dP$$

$$\Rightarrow dh = c_p \cdot dT - v \cdot (1 - \alpha \cdot T) \cdot dP \cong c_p \cdot dT + v \cdot dP \quad \left[ \frac{J}{mol} \right] \quad (9.36)$$

- por lo que  $\rightarrow \left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T \cong 0$  para líquidos. Es decir:  $c_p$  es poco sensible a  $P$

$$- \text{a veces se aproxima: } dh \cong c_p \cdot dT \quad \left[ \frac{J}{mol} \right] \quad (9.37)$$

ya que  $v_{liq}$  y  $v_{sol}$  son muy pequeños. No obstante, se puede comprobar (viendo tablas de propiedades) que el error de esta aproximación es mayor que el de la anterior, el de (8.22)



### 9.5.4 Diagrama de Othmer-Cox (NO)

Othmer y Cox relacionan  $\ln(P_{sat})$  con el de una sustancia de referencia (el agua) y obtuvieron empíricamente una recta → “recta de Cox”.

- la curva de saturación para la sustancia es (9.38):  $\left. \frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{sat} = -\frac{\Delta h^{sat}}{R \cdot \Delta Z^{sat}} = f(T, T_c, P_c, v_c) \quad [K] \quad (9.43)$

- “ “ “ “ “ “ sust. ref. “ “ :  $\left. \frac{d(\ln P')}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{sat} = -\frac{\Delta h'^{sat}}{R \cdot \Delta Z'^{sat}} = f'(T, T'_c, P'_c, v'_c) \quad [K] \quad (9.44)$

- dividiendo:  $\frac{d(\ln P)}{d(\ln P')} = \frac{\Delta h^{sat} \cdot \Delta Z'^{sat}}{\Delta h'^{sat} \cdot \Delta Z^{sat}} = \frac{f(T, T_c, P_c, v_c)}{f'(T, T'_c, P'_c, v'_c)} = m_T \quad [-] \quad (9.45)$

- como todas las prop. críticas son ctes. y  $T$  es la misma  $\Rightarrow m_T = cte$

- integrando (9.45):  $\ln(P) = m_T \cdot \ln(P') + C \quad [-] \quad (9.46)$

- siendo:  $P'$  = presión de saturación de la sustancia de referencia a la misma  $T$

$C$  = cte. de integración

- se suele tomar el agua como sustancia de referencia ya que se conoce:  $\ln(P_{sat}) = f(T)$

### 9.5.5 Ec. de Lee Kesler (1975)

Es una ec. de la forma de Riedel y debe utilizarse para hallar los valores de saturación para las tablas de Lee-Kesler, basadas en el factor acéntrico (ver Apdo. 9.3.2)

- ec. Lee-Kesler:  $\ln(P_r) = f^0(T_r) + w \cdot f^1(T_r) \quad [-] \quad (9.47)$

- siendo:  $f^0(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \cdot \ln(T_r) + 0,169347 \cdot T_r^6 \quad [-] \quad (9.48a)$

$f^1(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \cdot \ln(T_r) + 0,43577 \cdot T_r^6 \quad [-] \quad (9.48b)$

**Notas:**

- se obtienen errores de 1 – 2% entre la  $T$  de ebullición normal y la crítica.
- a  $T$  inferiores a la de ebullición, los errores aumenten fuertemente.
- con (9.47) se puede relacionar la  $T_{r,sat}$  y la  $P_{r,sat}$ , a partir del factor acéntrico  $w$  (lo dan en los enunciados de examen)