

1 Factor de compresibilidad

El **factor de compresibilidad** (**Z**), conocido también como el **factor de compresión**, es la razón del **volumen molar** de un **gas** con relación al volumen molar de un **gas ideal** a la misma temperatura y presión. Es una propiedad **termodinámica** útil para modificar la **ley de los gases ideales** para ajustarse al comportamiento de un **gas real**. En general, la desviación del comportamiento ideal se vuelve más significativa entre más cercano esté un gas a un **cambio de fase**, sea menor la **temperatura** o más grande la **presión**.

$$Z = \frac{V_m}{(V_m)_{\text{gas ideal}}} = \frac{pV_m}{RT} = \frac{v_{\text{real}}}{v_{\text{ideal}}}$$

$$\% \text{ error: } \frac{|v_{\text{real}} - v_{\text{ideal}}|}{v_{\text{real}}}$$

2 Ecuación de Van der Waals

La **ecuación de Van der Waals** es una **ecuación de estado** de un **fluido** compuesto de partículas con un tamaño no despreciable y con **fuerzas intermoleculares**, como las **fuerzas de Van der Waals**. La ecuación, cuyo origen se remonta a 1873, debe su nombre a **Johannes Diderik van der Waals**, quien recibió el **premio Nobel** en 1910

por su trabajo en la ecuación de estado para gases y líquidos, la cual está basada en una modificación de la ley de los gases ideales para que se aproxime de manera más precisa al comportamiento de los gases reales al tener en cuenta su tamaño no nulo y la atracción entre sus partículas.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

donde:

P es la presión del fluido,

V es el volumen total del recipiente en que se encuentra el fluido,

a mide la atracción entre las partículas ,

b es el volumen disponible de un mol de partículas ,

n es el número de moles,

R es la constante universal de los gases ideales,

T es la temperatura, en kelvin.

Por encima de la temperatura crítica la ecuación de Van der Waals es una mejora de la ley del gas ideal, y para temperaturas más bajas la ecuación es también cualitativamente razonable para el estado líquido y estado gaseoso a baja presión. Sin embargo, el modelo Van der Waals no es adecuado para los cálculos cuantitativos rigurosos.

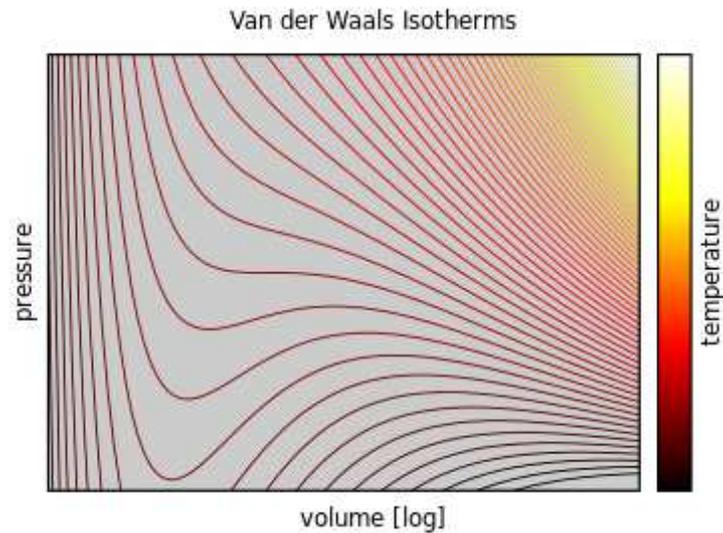


Figura 1. Las isothermas de Van der Waals: el modelo predice correctamente la fase de líquido prácticamente incompresible, pero las oscilaciones en la fase de transición no se corresponden con los resultados experimentales.

2.1 Principio de los estados correspondientes

Definimos la presión y temperatura reducidas:

$$P_R = \frac{P}{P_{\text{crit}}}, T_R = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

Para todos los gases Z es aproximadamente el mismo a las mismas

presiones y temperatura reducidas.

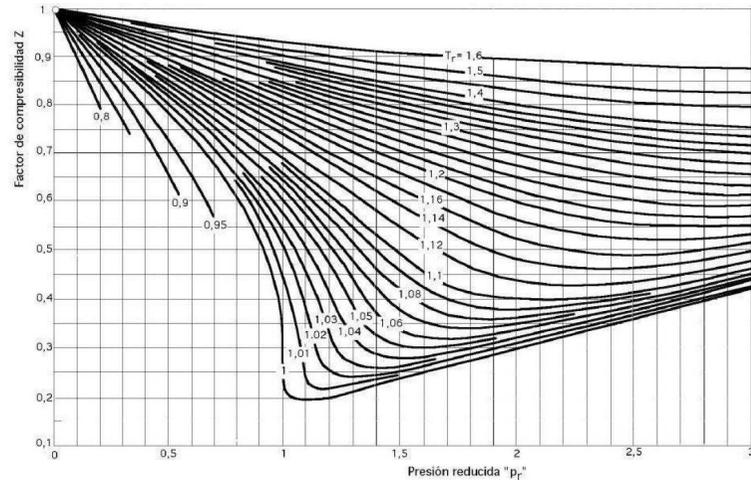


Figura 2. Diagrama generalizado del factor de compresibilidad.

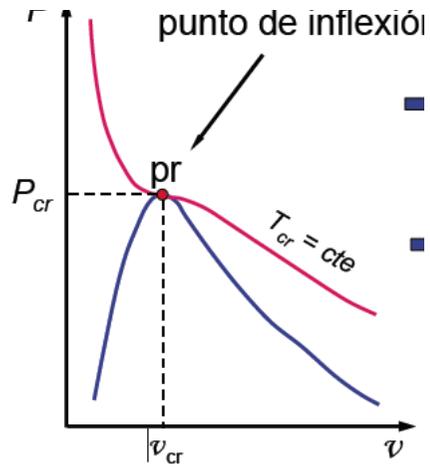


Figura 3.

Punto crítico corresponde a un punto de inflexión.

$$\left(P + \frac{\tilde{a}}{v^2}\right)(v - \tilde{b}) = \mathfrak{R}T$$

$$\mathfrak{R} = \frac{R}{M_m}, \tilde{a} = \frac{a}{M_m^2}, \tilde{b} = \frac{b}{M_m}$$

$$\frac{2 \cdot a}{v^3} - \frac{R \cdot T}{(v - b)^2} = 0$$

$$\frac{R \cdot T}{(v - b)^3} - \frac{3a}{v^4} = 0$$

$$(v - b) = \frac{2}{3}v, \quad v = 3b,$$

$$a = \frac{1}{2} \frac{RT}{(2b)^2} 27b^3 = \frac{27}{8} RTb$$

$$P = \frac{RT}{2b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{RT}{2b} - \frac{3}{8} \frac{RT}{b} = \frac{1}{8} \frac{RT}{b}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT}{P}$$

$$\tilde{b} = \frac{1}{8} \frac{\mathfrak{R}T_{\text{cr}}}{P_{\text{cr}}}, \quad \tilde{a} = \frac{27\mathfrak{R}T_{\text{cr}}^2}{64P_{\text{cr}}}$$

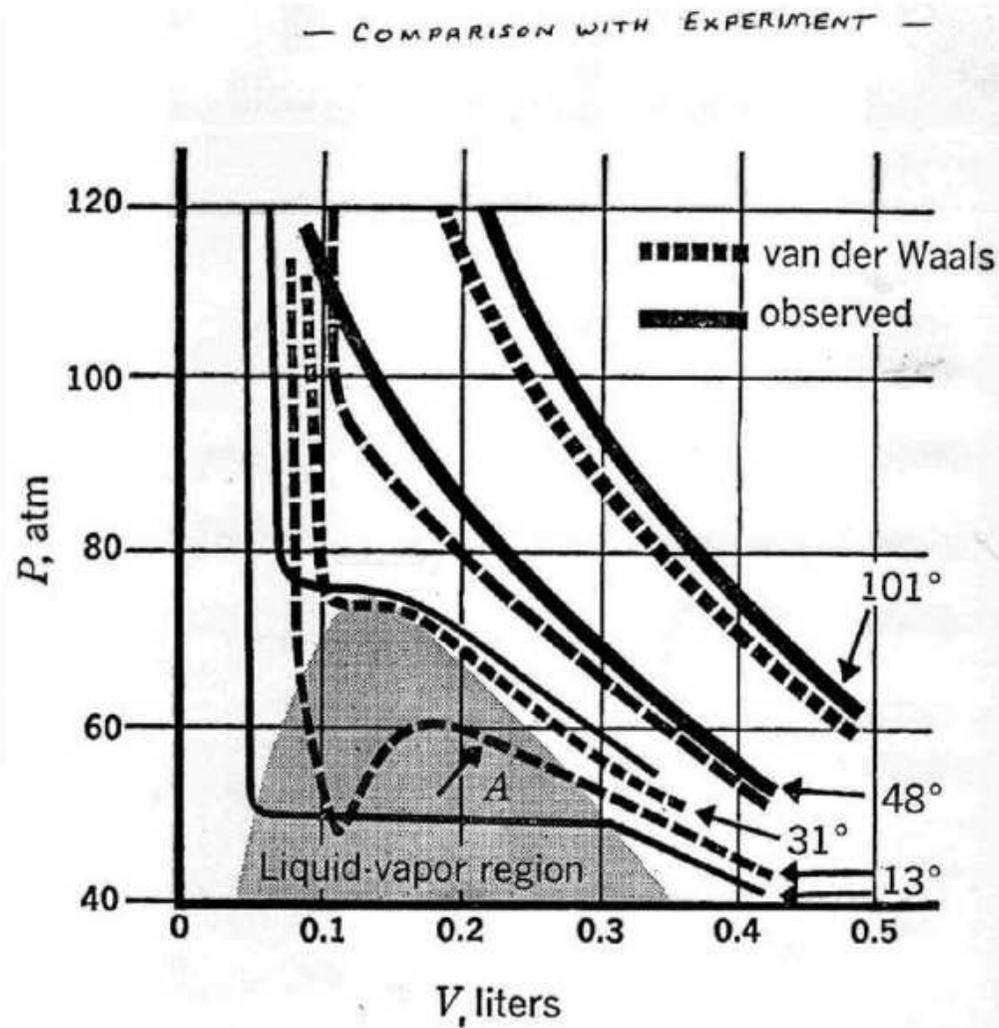


Fig. 2-9. Comparison of van der Waals' PV curves for CO_2 with the observed behavior near the critical point.

Figura 4.

