

Cálculo de las constantes de la ecuación de estado de Redlich-Kwong

CIRO ALBERTO SANCHEZ M.*

INTRODUCCION

Los textos de Físicoquímica presentan el criterio del punto de inflexión como uno de los métodos para la evaluación de las constantes de la ecuación de estado de un gas real. Sin embargo es un procedimiento bastante tedioso y complicado. En este artículo se describe un método mucho más sencillo y se aplica a la ecuación de estado de Redlich-Kwong para gases reales.

El comportamiento de los gases se describe por una ecuación de estado, que relaciona variables macroscópicas medibles tales como la presión P , el volumen V , y la temperatura T , de una cantidad n de gas; por ejemplo, la ley del gas ideal

$$P\bar{V} = RT \quad (1)$$

donde, $\bar{V} = \frac{V}{n}$, es el volumen molar y R es una constante,

$$R = 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

En el caso ideal no se tiene en cuenta el volumen que ocupan las moléculas del gas, asimismo se asume que estas no se atraen entre sí y que únicamente interactúan a través de choques elásticos.

* Estudiante de Física y Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Al considerar el comportamiento real de los gases, se debe tener en cuenta el volumen que ocupan las moléculas del gas, (el covolumen b), y la atracción intermolecular, (a). Por ejemplo, la ecuación de estado de Van der Waals:

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

donde las constantes a y b dependen del gas. Otras ecuaciones de estado son: la de Beattie-Bridgeman, que requiere cinco parámetros ajustables (1), y la de Redlich-Kwong (2):

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \bar{V} (\bar{V} + b)} \quad (3)$$

La figura 1 representa isoterms P vs. V, donde se aprecia que a temperaturas muy altas la curva se aproxima a la del gas ideal, $P \propto \bar{V}^{-1}$, (hipérbola, T_1).

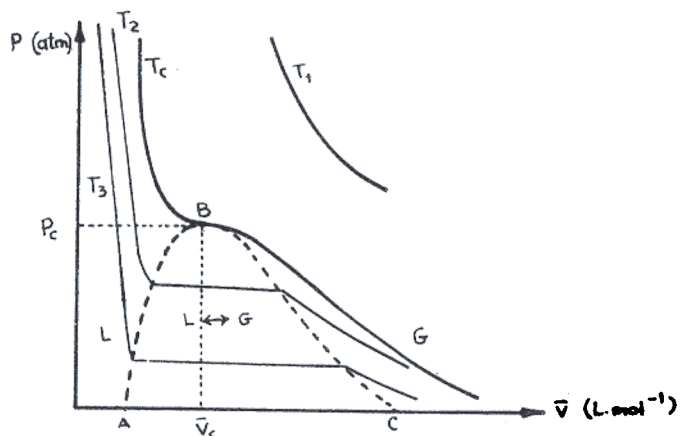


Fig.1 Isotherms P vs \bar{V}

Cuando la temperatura se reduce, las isoterms, (T_2 , T_3), tienen formas más complicadas, (ver zona ABC), hasta que a la temperatura crítica, T_c , se presenta un punto de inflexión en (P_c , V_c).

Por debajo de esta temperatura T_c , existen gas y líquido en equilibrio, en el domo ABC.

Las constantes a y b se denominan constantes de corrección para la ecuación de estado de los gases y su determinación depende de factores tales como la naturaleza del gas, T_c , P_c y algunas relaciones de atracción propias de cada gas. Su determinación experimental es laboriosa pero puede simplificarse por el tratamiento matemático de la isoterma crítica, ya que al evaluar las primera y segunda derivadas en el punto de inflexión B, queda finalmente establecer los valores de a y b para ese gas específico.

Métodos:

Como en el punto crítico de la isoterma P vs. \bar{V} hay un punto de inflexión, matemáticamente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_c} = 0, \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4)$$

y como las constantes críticas P_c , V_c y T_c se miden experimentalmente, entonces de la ecuación de estado y de las ecuaciones (4) es posible calcular las constantes a y b del gas. En el caso de la ecuación de estado de Redlich-Kwong aplicar este criterio es muy complicado (2).

Aquí se presenta otra alternativa, así reescribiendo la ec. (3):

$$\bar{V}^3 - \frac{RT}{P} \bar{V}^2 + \left(-b^2 + \frac{a}{PT^{1/2}} - \frac{RbT}{P}\right) \bar{V} - \frac{ab}{PT^{1/2}} = 0 \quad (5)$$

La ec. (5) es una ecuación cúbica en \bar{V} , y a la presión y temperatura críticas las tres raíces son iguales a \bar{V}_c , el volumen crítico (3).

Así que,

$$(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0, \quad \bar{V}^3 - 3\bar{V}_c \bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2 \bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0$$

En el punto crítico, $P = P_c$, y, $T = T_c$, esto en la ec. (5):

$$\bar{V}^3 - \frac{RT_c}{P_c} \bar{V}^2 + \left(-b^2 + \frac{a}{P_c T_c^{1/2}} - \frac{RbT_c}{P_c}\right) \bar{V} - \frac{ab}{P_c T_c^{1/2}} = 0, \quad (7)$$

Comparando las ecs. (6) y (7):

$$\bar{V}_c^{-3} = \frac{ab}{P_c T_c^{1/2}} \quad (8)$$

$$3\bar{V}_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (9)$$

$$3\bar{V}_c^{-3} = -b^2 + \frac{a}{P_c T_c^{1/2}} \quad (10)$$

De las ecs. (9) y (10):

$$a = \left(b^2 + \frac{RbT_c}{P_c} + \frac{R^2 T_c^2}{3P_c^2} \right) P_c T_c^{1/2} \quad (11)$$

De las ecs. (8) y (9):

$$\frac{R^3 T_c^{3/2}}{27 P_c^2 b} \quad (12)$$

guiando las ecs. (11) y (12):

$$b^3 + \frac{RT_c}{P_c} b^2 + \frac{R^2 T_c^2}{3P_c^2} b - \frac{R^3 T_c^3}{27 P_c^2} = 0 \quad (13)$$

La ec. (13) es una ecuación cúbica en b. Suponiendo que

$$b = x \frac{RT_c}{P_c} \quad (14)$$

y que las condiciones de estudio establecen que $b \neq 0$, entonces x es un número mayor que cero, así al reemplazar la ec. (14) en la ec. (13) y simplificar:

$$x^3 + x^2 + \frac{x}{3} - \frac{1}{27} = 0 \quad (15)$$

y, por iteraciones sucesivas, la solución de la ec. (15) es $x = 0,08664034997$.

Resultados:

De la ec. (14):

$$b = 0,08664034997 \frac{RT_c}{P_c} \quad (16)$$

y de la ec. (12):

$$a = 0,427480233 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (17)$$

Además, $x = 0,08664034997$ es la única raíz real de la ec. (15).

Discusión:

Aplicar el criterio de la primera y segunda derivadas a la ecuación de estado de Redlich-Kwong es bastante tedioso, además que en los textos de fisicoquímica se presenta como único camino para determinar las constantes a y b. Este trabajo muestra la versatilidad de la matemática, describiendo un método sencillo, que aplica la solución numérica de un polinomio de grado 3. Los resultados para a y b concuerdan con los que se obtienen por el criterio de la primera y segunda derivadas.

Ira N. Levine uno de los autores más fructíferos y actualizados en textos introductorios de Fisicoquímica ha expresado su acuerdo con este trabajo (4).

Síntesis:

En el cálculo de las constantes de la ecuación de estado de Redlich-Kwong, se sigue la solución de la ecuación expresada en potencias del volumen molar evaluada en el punto crítico en vez de aplicar el criterio del punto de inflexión.

REFERENCIAS

BERTY
989

and
22-

ical Chemistry, fifth edition. Cambridge: Wiley.
Graw Hill, México. 1988. p. 127-136.

[2]

H gher Mathema cs for Students of Chemistry and Physics. Four
New York Dove 1955. p. 367-369.

icac personal , 18 de Junio de 1990.