



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL ROSARIO
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA**

CATEDRA DE INTEGRACION III



GASES Y VAPORES

GASES Y VAPORES: los términos *gas* y *vapor* se utilizan muchas veces indistintamente, pudiendo llegar a generar alguna confusión. Es por ello que es necesario dar por sentado perfectamente que diferencia existe entre un gas y un vapor.

Gas: se definirá a un gas como el estado de agregación de la materia en que esta no tiene una forma determinada a causa de la libre movilidad de sus moléculas sino que llena completamente cualquier espacio en que se sitúe (es decir llena totalmente el volumen del recipiente que lo contiene). Teóricamente cualquier sustancia puede transformarse en un gas a una temperatura suficientemente alta (de todas maneras algunas sustancias pueden descomponerse antes de llegar al estado gaseoso).

Si a un gas se lo comprime isotérmicamente, este nunca llega a pasar al estado líquido (aún a presiones altas), que es lo que lo diferencia de un vapor. (Hay que tener en cuenta que cualquier compresión de un gas va acompañado por un aumento de su energía interna, es decir aumenta la temperatura, por lo que si la compresión se la realiza a temperatura constante, permanentemente se debe extraer calor del sistema)

Vapor: un vapor, si bien tiene el mismo estado de agregación del gas, se diferencia de este que al ser comprimirlo *isotérmicamente*, al llegar a una presión determinada (que se denominará *presión de saturación*, P_s y que depende de la sustancia y de la temperatura a la cual se realiza la compresión) comienza a licuar, pasando al estado líquido.

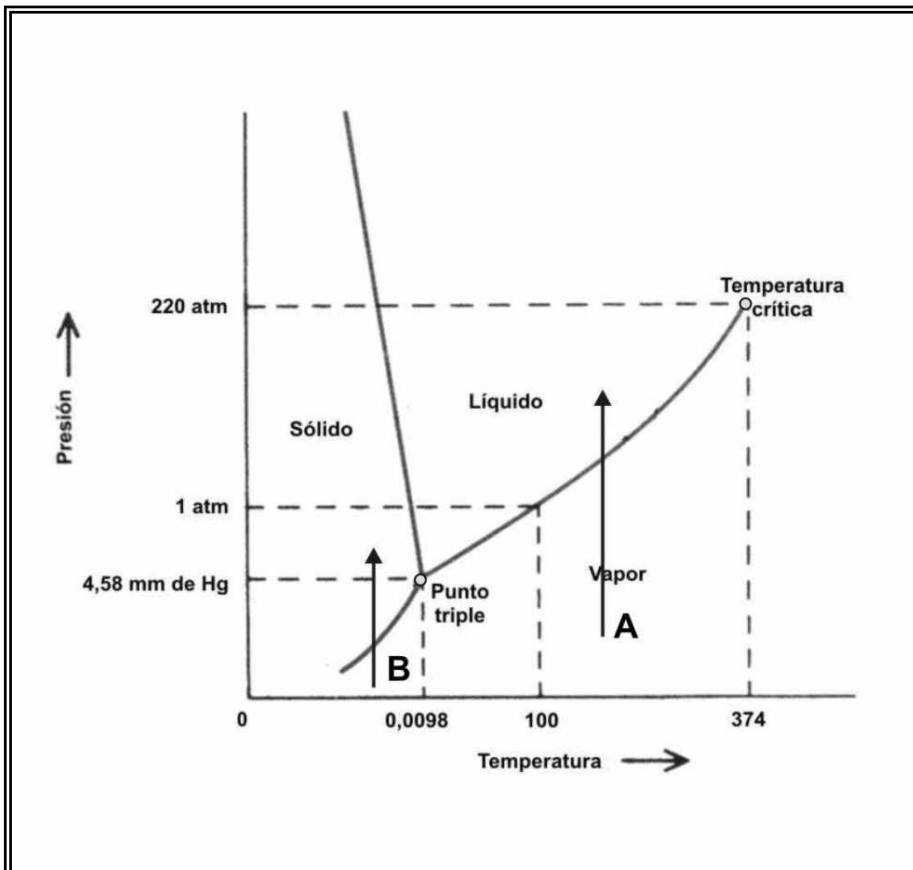


Figura 1

Esto es así para un vapor si la temperatura a la cual se realiza la compresión es superior a la del punto triple de la sustancia, si la temperatura es inferior a esta, en vez de licuar pasa al estado sólido.

En la **Figura 1** se presenta el diagrama de fases del agua. El punto triple se encuentra a una temperatura de $0,0098^{\circ}\text{C}$ y una presión de $4,58\text{ mm de Hg}_{\text{abs}}$. La transformación **A** representa una

compresión isotérmica, a una temperatura superior a la del punto triple, en donde el vapor al llegar a la presión de saturación, pasa a la fase líquida. La transformación **B** representa una compresión isotérmica a una temperatura inferior a la del punto triple, por lo cual al llegar a la presión de saturación pasa a la fase sólida.

La pregunta entonces es: si tanto el gas y el vapor tienen el mismo estado de agregación, ¿Cuándo es un vapor y cuando es un gas? Cada sustancia, susceptible de poder ser llevada al estado gaseoso, tiene lo que se denomina **temperatura crítica** (que es una constante física que depende de cada sustancia y se nombrará como T_c) para la cual si la sustancia en cuestión está por debajo de esa temperatura, es factible de condensar comprimiéndola en forma isotérmica, por lo que es un vapor. Si la temperatura de la sustancia es superior a su temperatura crítica, esta no podría ser condensada en una compresión isotérmica, por más que se aumente su presión, por lo que es un gas.

GASES

Ecuaciones de estado: uno de los principales problemas que se plantean cuando se trabajan con gases es que si se toma una dada masa **m** (o una cantidad de moles **n**) y se lo confina en un volumen **V**, a una temperatura **T**, cual será la presión **P** que tendrá el gas. O si esa masa (o número de moles) está a la temperatura **T** y a la presión **P**, cual será su volumen **V**.

Cualquier ecuación que relacione estos tres parámetros (**P**, **T** y **V**) para un gas se denomina **ecuación de estado** (como se observa, siempre hay dos variables independientes y otra dependiente).

Los primeros investigadores que comenzaron a desarrollar las primeras ecuaciones de estado, trabajaron a temperaturas y presiones tales que el promedio de las distancias entre las moléculas era lo suficientemente grandes como para despreciar el efecto de las fuerzas intermoleculares, así como el volumen de la molécula en sí.

La primera ecuación de estado fue la ya conocida:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

En donde **P** es la presión absoluta del sistema, **V** el volumen del sistema, **n** el número de moles del gas, **T** la temperatura en escalas absolutas y **R** una constante denominada constante de los gases ideales. Esta ecuación se denomina **ecuación de estado de los gases ideales** y como se observa no tiene en cuenta el tipo de gas con que se está trabajando. Esta ley se utiliza para realizar cálculos sobre gases ideales. Un gas ideal es un gas imaginario que tiene masa, pero sus moléculas no ocupan lugar y no existen fuerzas entre ellas. Ningún gas real obedece con exactitud a esta ley en todos los intervalos de temperatura y presión, aunque algunos gases de bajo peso molecular (hidrógeno, oxígeno, etc.) en determinadas circunstancias, si son consistentes con esta ley. Para gases de peso molecular más elevados (SO_2 , hidrocarburos, etc.), particularmente cuando las presiones son altas o las temperaturas bajas, en donde las moléculas del gas están tan cerca entre si que comienzan a interactuar entre ellas, da lugar a desviaciones bastante grandes con respecto a esta ecuación (evidentemente, no es lo mismo comprimir argón que dióxido de carbono).

De todas maneras, para muchos trabajos, cuando se utiliza adecuadamente, esta ecuación da lugar a respuestas con bastante aproximación a lo real. Igualmente, en la enseñanza, esta es particularmente útil por su simplicidad.

El valor de la constante **R** varía de acuerdo al sistema de unidades utilizado. Los valores tomados más normales son los siguientes:

$$\begin{aligned} & \mathbf{8,31439 \text{ joule/mol gr.K}} \\ & \mathbf{1,98719 \text{ cal/mol gr.K}} \\ & \mathbf{82,0567 \text{ atm.cm}^3/\text{mol gr.K}} \\ & \mathbf{0,0820544 \text{ litro.atm/mol gr.K}} \end{aligned}$$

De todas maneras, a raíz de las desviaciones que presentaba la ecuación de estado de los gases ideales, se comenzaron a desarrollar otras ecuaciones de estado que se adaptara más a la realidad (teniendo en cuenta las características de cada gas).

Ecuaciones de estado para gases reales: el límite de aplicación de la ecuación de estado de los gases ideales es cuando el gas se acerca a las condiciones críticas, por disminución de su temperatura o por estar sometido a presiones elevadas; en esos casos se tendrá que considerar como un gas real.

Para los gases ideales la ecuación de estado es la que da la **Fórmula 1**; esta se puede poner de la siguiente manera:

$$\frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1$$

Si se considera para un mol de gas:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 \quad (2)$$

Para un gas real la **Ecuación 2** no se cumple, por que tendrá un valor distinto de la unidad, por lo cual esa ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = Z \quad (3)$$

El coeficiente **Z** se denomina **coeficiente de compresibilidad del gas** y depende de la naturaleza del mismo y el estado en que se encuentre. Si se toma la presión y la temperatura como variables independientes:

$$Z = f(P,T)$$

Llamando **V_i** al volumen que ocuparía un mol de un gas ideal a una presión **P** y una temperatura **T** determinada y **V_r** al que ocupará un gas real a la misma presión y temperatura y dividiendo miembro a miembro la **Ecuación 3** y **1**:

$$\frac{\frac{P \cdot V_r}{R \cdot T}}{\frac{P \cdot V_i}{R \cdot T}} = \frac{Z}{1} \quad (4)$$

Simplificando:

$$\frac{V_r}{V_i} = Z \quad \text{ó} \quad V_r = Z \cdot V_i \quad (5)$$

Por lo tanto, si $Z < 1$, la **Ecuación 5** indica que $V_r < V_i$, es decir que el volumen que ocupa un gas real en las mismas condiciones de presión y temperatura es menor que el que ocuparía un gas ideal, por lo tanto el gas real es más compresible que el ideal. Si en cambio $Z > 1$, indicaría que $V_r > V_i$ y el gas real tiene menos compresibilidad que el ideal, por lo que para un valor determinado de presión y temperatura ocupa un mayor volumen. Si $Z = 1$ indica que el gas real se comporta como uno ideal.

Para un gas ideal, si se graficara la **Ecuación 2**, variando la presión, se tendría que obtener una recta paralela al eje x, que tendría que ser igual a 1. Para un gas real, si se graficara la **Ecuación 3**, daría el valor de la variación de Z a distintas presiones. Igualmente si se graficara la **Ecuación 4** para distintos gases, en función de la presión y manteniendo la temperatura constante, es decir graficando la siguiente relación:

$$\frac{(P \cdot V)_{\text{gas real}}}{(P \cdot V)_{\text{gas ideal}}}$$

A presiones bajas (es decir cuando un gas real se aproxima a uno ideal) esta relación es igual a 1, pero cuando se aumenta la presión la relación $P \cdot V$ para un gas real se aleja de uno ideal, tal como muestra la **Figura 2** (en donde se observa, la desviación de los gases reales respecto a la ley de los gases ideales a altas presiones)

Por lo cual queda claro que es necesario alguna forma de calcular las propiedades **P-V-T** de un gas que no sea ideal. Esto se podría realizar de distintas formas; una sería utilizar tablas donde estuvieran tabuladas los datos de **P**, **V** y **T** de distintos gases (se podría utilizar una planilla Excel); otra forma sería utilizar algún tipo de gráfica. Estos datos serían de fácil consulta, pero a los efectos de realizar algún cálculo por computadora, no serían de mucha utilidad, por lo que se trató de obtener ecuaciones de estado (que pueden tener una base teórica y/o empírica). Las principales ecuaciones de estado para gases reales son las que se detallan a continuación.

Una de las primeras ecuaciones utilizadas fue la de la **Ecuación 3**, utilizando el **coeficiente de compresibilidad (Z)**. Despejando:

$$P \cdot V = z \cdot R \cdot T$$

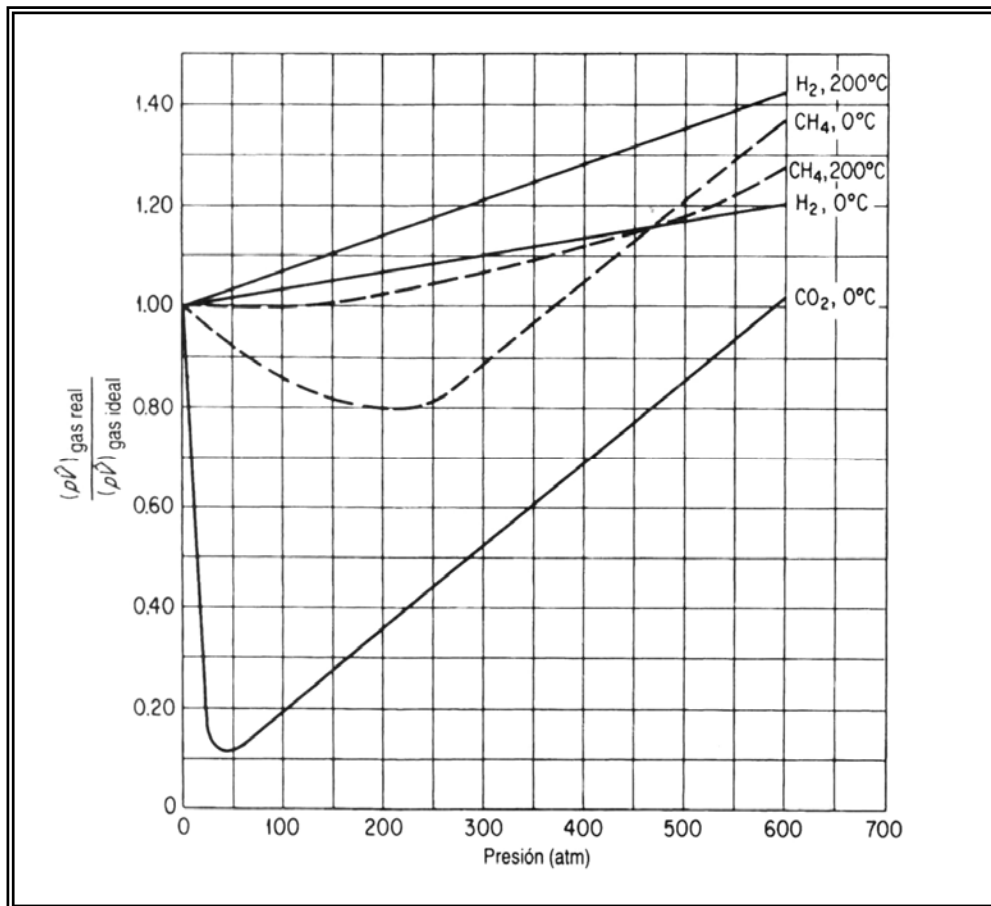


Figura 2

El factor de compresibilidad normalmente se halla graficado para cada gas en función de los siguientes parámetros:

Temperatura reducida = relación entre la temperatura del gas y la temperatura crítica: $\frac{T}{T_c}$.

Presión reducida = relación entre la presión del gas y la presión crítica: $\frac{P}{P_c}$.

En la **Figura 3** se observa la variación del coeficiente de compresibilidad para distintos gases en función de la presión reducida a diferentes temperaturas reducidas.

Como en esta ecuación es necesario recurrir a un gráfico (o a una tabla) para poder determinar el coeficiente de compresibilidad **Z**, se plantearon, a partir de entonces, una serie de ecuaciones de estado, cada vez más complejas pero más exactas (en algunas, para su cálculo, es necesario recurrir a una computadora, debido a su complejidad,).

Una ecuación de estado que siguió a esta, es la de **Van Der Waals**, que data del año 1873 y fue establecida basándose en consideraciones teóricas. Esta ecuación se presenta de la siguiente forma:

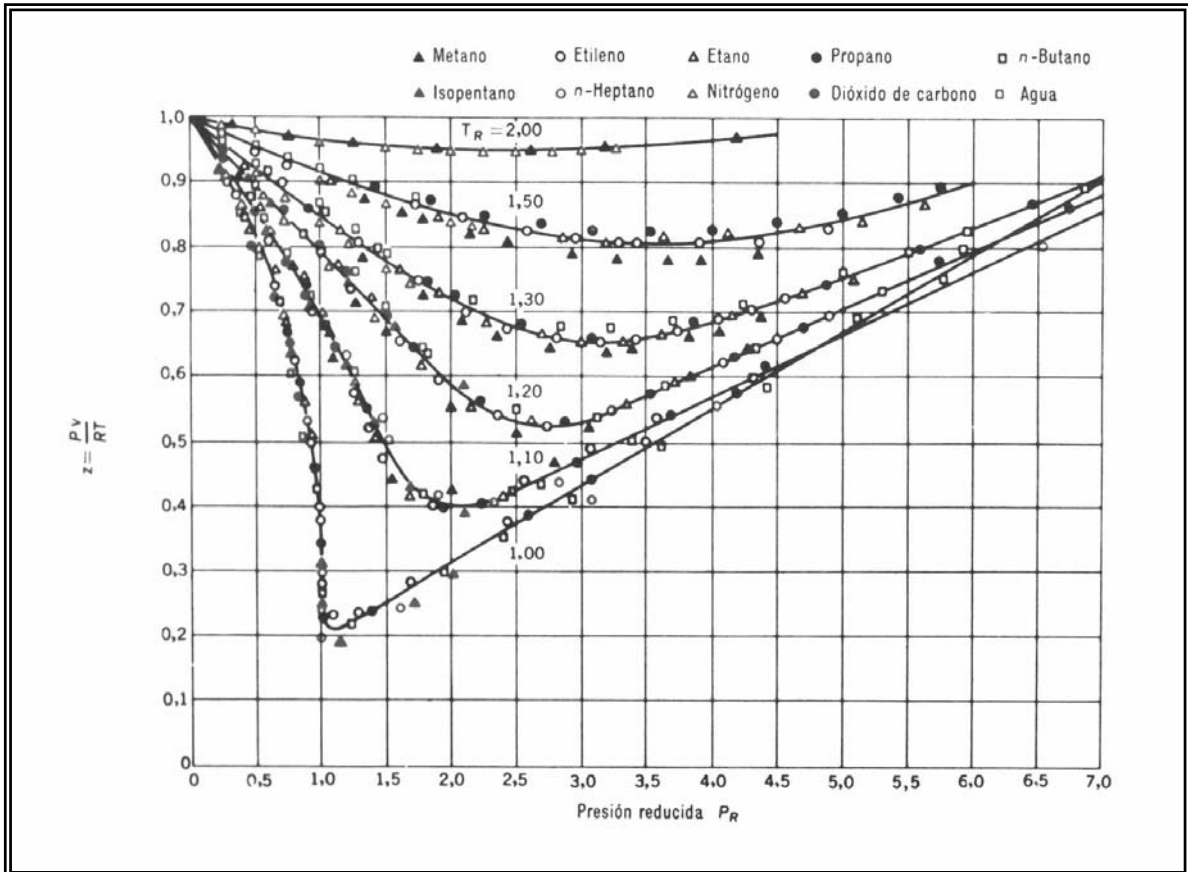


Figura 3

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (6)$$

En la **Ecuación 6** se observa que al volumen V se le resta un término b , denominado **covolumen**, el cuál tiene en cuenta el menor radio de acción molecular y a la presión P se le aumenta la cantidad $\frac{a}{V^2}$, considerándose en este término el aumento de presión que produce la atracción molecular. Los términos a y b se obtienen de las siguientes fórmulas (no se demostrarán).

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{64 \cdot P_c} \quad \text{y} \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

La ecuación de **Van Der Waals** fue perfeccionada por otros científicos, apareciendo nuevas ecuaciones de estado.

Una de las más importantes es la de **Beattie - Bridgeman**, que fue desarrollada en el año 1927:

$$P = \frac{R \cdot T \cdot \left(1 - \frac{c}{V \cdot T^3}\right)}{V^2} \cdot \left[V + B_0 \cdot \left(1 - \frac{b}{V}\right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \cdot \left(1 - \frac{a}{V}\right)$$

Como se observa, en esta fórmula aparecen cinco constantes **a**, **b**, **c**, **A₀** y **B₀**.

Estas constantes (no dependen de ningún parámetro) han sido tabuladas para los principales gases. Por ejemplo, para el CO₂ valen:

$$A_0 = 26,706; a = 0,001621; B_0 = 0,002380; b = 0,001644; c = 14996$$

Se han desarrollado un numerosas ecuaciones de estado (a fines del siglo XX se puede considerar que había aproximadamente 5000 ecuaciones de estado, cada una adaptadas para distintos gases).

Quizás, una de la más utilizadas por su exactitud, a pesar de que tiene que ser trabajada exclusivamente por computadora) es la **SRK** (que la desarrollaron **Soave**, **Redlich** y **Kwon** en los años 80). Esta compleja ecuación de estado, que se utiliza para vapores, se presenta de la siguiente forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{a_c \cdot \alpha}{V \cdot (V + b)}$$

En donde:

$$a_c = 0,42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c^2}$$
$$\alpha^5 = 1 + m_i \cdot (1 - T_R^5)$$
$$m_i = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2$$
$$\omega = -P_{VR} - 1,00$$
$$b = 0,08664 \cdot R \cdot \frac{T_c}{P_c}$$

El término ω se denomina **factor acéntrico** y es una medida de la linealidad de la molécula.

El término P_{VR} es la presión de vapor reducida (presión de vapor del compuesto/presión crítica).

Para que una ecuación de estado sea efectiva debe representar datos experimentales de las propiedades **P-V-T** de un gas con una precisión razonable. La **SRK** puede tener un error no mayor al 1 % dentro de un intervalo amplio de condiciones para muchos compuestos.

VAPORES Y LÍQUIDOS

Como se ha comentado anteriormente, un vapor tiene el mismo estado de agregación que un gas, pero al estar por debajo de la temperatura crítica, puede ser condensado por una simple compresión isotérmica (si la temperatura del vapor está por debajo de su punto triple, al ser comprimido isotérmicamente este pasará del estado vapor al estado sólido, como se observó en la **Figura 1**).

Se realizará una experiencia simple colocando en una cámara (que posea un pistón deslizante y estanco) una determinada cantidad de vapor y se luego se comenzará a comprimir isotérmicamente (de acuerdo a lo comentado anteriormente,

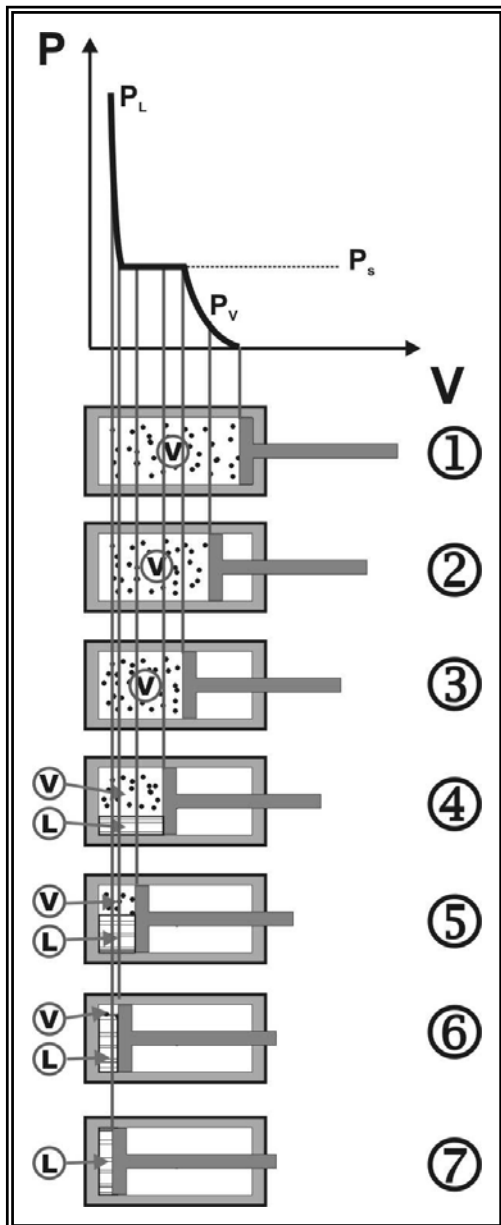


Figura 4

función del volumen durante el tramo en que el vapor no ha comenzado a condensar. Como se vió anteriormente, en el punto ③ la presión del vapor llegó a su presión de condensación (o de saturación P_s). Si el pistón continúa su compresión comienza a condensar líquido, por lo que dentro de la cámara habrá dos fases en equilibrio, una de líquido condensado (**fase L**) y otra de vapor (**fase V**) tal como se muestra en el punto ④. Mientras el pistón sigue su compresión y condense más líquido, habrá siempre esas dos fases en equilibrio, por lo que el sistema mantendrá su presión constante (en P_s). Esto se debe a la simple aplicación de la regla de las fases:

$$\Phi = C - F + 2$$

Donde Φ son los grados de libertad del sistema, C el numero de componentes del mismo y F el número de fases en equilibrio. Como C es 1 (se está

para mantener la presión constante se debe eliminar una determinada cantidad de calor). A medida que se va produciendo la compresión se graficará la presión del sistema versus el volumen de la cámara (ver **Figura 4**).

El pistón en la posición ① contiene el vapor a una presión determinada (que se denominará P_0) y a una temperatura determinada (la que mantendrá constante durante la compresión y se denominará T_0). En la posición ② el pistón comprimió al vapor aumentando su presión. En el punto ③ el pistón comprimió al vapor hasta la presión a la que comenzara a condensar (presión que se denominará **presión de saturación P_s**). Entre la posición ① y la ③ el vapor no ha comenzado a condensar por lo que se comporta como un gas, por lo que su curva P vs V debería aproximarse a la que indica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Dado que se dijo que la temperatura se mantendrá constante (y además n y R son constantes), la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$P = \frac{K}{V} \quad (7)$$

Donde $K = n \cdot R \cdot T$. La gráfica de la **Ecuación 7** responde a una hipérbola equilátera y da la variación de la presión en

utilizando un vapor puro), el número de fases **F** es 2, los grados de libertad del sistema es:

$$\Phi = 1 - 2 + 2 = 1$$

Pero, en realidad, como la compresión se realizó manteniendo la temperatura constante (uno de los parámetros independientes de la regla de la fases) los grados de libertad del sistema es 0, por lo que el sistema tiene que permanecer invariante (tanto presión como temperatura no deben variar). Esto se da desde el punto ③ al ⑥, que es el período donde coexisten la fase vapor y la líquida en equilibrio. En el momento que toda la fase vapor condensó (queda solamente la fase líquida) el sistema tiene un grado de libertad, por lo que la presión vuelve a aumentar. Como un líquido es incompresible, una ligera disminución de volumen hace que la presión aumente considerablemente (como se observa en la **Figura 4**).

De la esta experiencia se puede sacar conclusiones importantes

La presión del vapor (P_V) no puede superar nunca la presión de saturación (P_S), ya que sino comenzaría a condensar:

$$P_V \leq P_S$$

La presión del líquido (P_L) nunca puede ser menor a la de saturación, sino comenzaría a evaporarse.

$$P_L \geq P_S$$

En la única situación en que tanto la presión de vapor como la de líquido coinciden, es cuando las dos fases están en equilibrio entre sí (y coinciden en la presión de saturación).

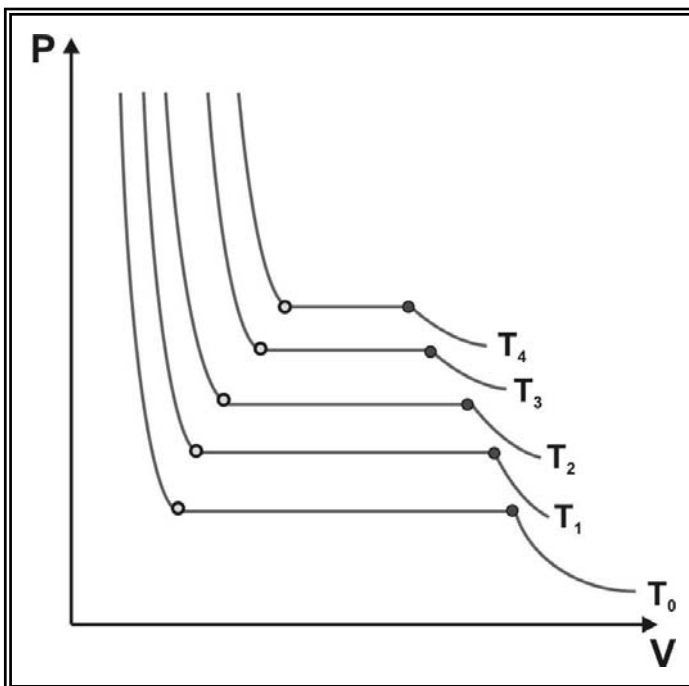


Figura 5

Si esta experiencia se repitiera a una temperatura mayor que T_0 (supóngase a $T_1 > T_0$), la curva que se obtendría sería muy similar a la primera, con la única diferencia que estaría más arriba de aquella. A medida que se realizar compresiones isotérmicas a temperaturas mayores, las curvas obtenidas son muy similares entre sí, con la única diferencia que el tramo en que coexisten las dos fases en equilibrio es cada vez menor (ver **Figura 5**). Si en esta figura se unen los puntos donde comienza la condensación, formando una curva y a su vez se unen los que corresponden al final de la condensación, se obtienen dos

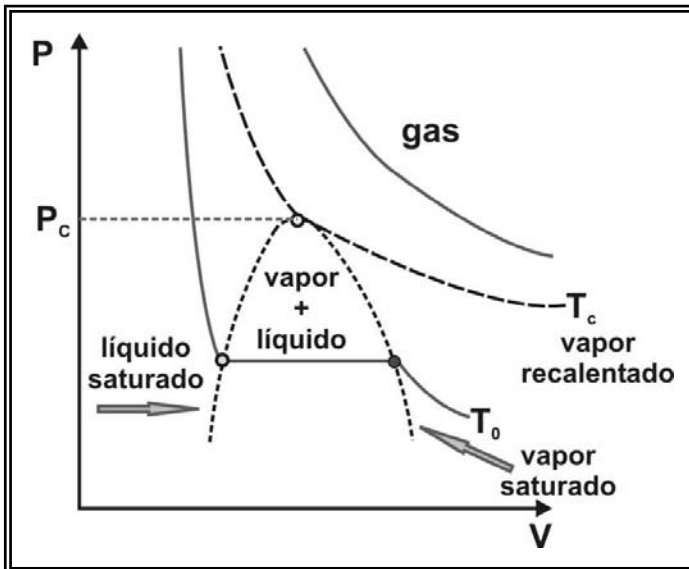


Figura 6

curvas que tienden a unirse en la parte superior del diagrama (ver **Figura 6**, en donde solamente se representa una isoterma)

Las dos curvas se unen en la parte superior del diagrama a una determinada presión (que variará de acuerdo a cada compuesto) y que se denomina **presión crítica** (P_c). Por la presión crítica pasa una isoterma que corresponde a la **temperatura crítica** (T_c). Un vapor cuya temperatura sea mayor que la crítica, no podrá condensarse por simple aumento de presión, por lo que no podrá denominarse vapor, sino gas.

Todo vapor que esté a su presión de condensación (es decir todo vapor que esté sobre la curva derecha, se denomina **vapor saturado** y un vapor que esté ubicado en la región a la derecha de esa curva se denomina **vapor recalentado**.

Un líquido que esté sobre la curva de la izquierda se denomina **líquido saturado**.

En la región ubicada entre las dos curvas coexisten dos fases (una líquida y otro vapor) en equilibrio entre sí.

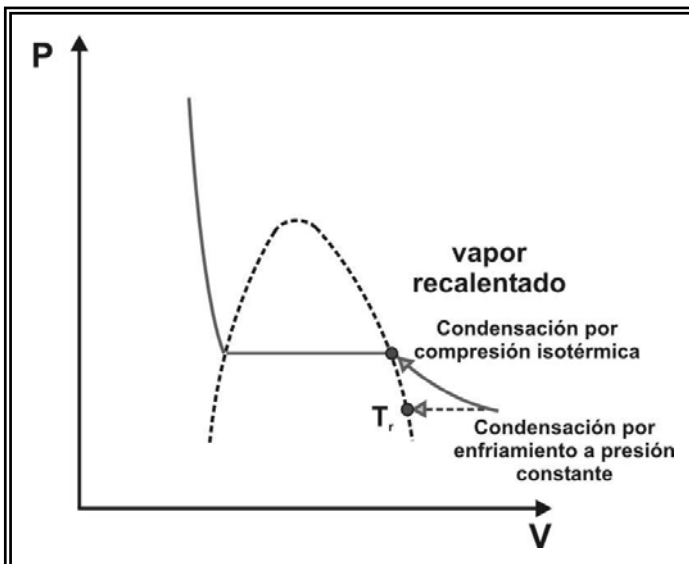


Figura 7

Si se tuviera un vapor recalentado y se lo quisiera condensar, cualquier transformación que lo lleve sobre la curva de vapor saturado, hará que comience a condensar. Pero se considerarán dos situaciones: una compresión isotérmica y un enfriamiento isobárico hasta alcanzar la curva de saturación (como se observa en la **Figura 7**).

En la compresión isotérmica se aumenta la presión de vapor (P_v) hasta que se iguale a la presión de saturación a esa temperatura (P_s). Si se trata de aumentar la presión en esas condiciones, comenzará la

condensación del vapor. Ejemplos clásicos de esta situación se observa en los tanques que contienen el aire comprimido de los compresores de aire; normalmente estos equipos tienen un drenaje en la parte inferior del tanque para eliminar el agua



Figura 8

que se produce por la condensación del vapor de agua atmosférico por el simple aumento de la presión.

En la **Figura 8** se observa las fotos de dos aviones de combate en el momento de superar la barrera de sonido. Al producirse esta situación se produce una onda de alta presión (estampido sónico) que en determinadas condiciones atmosféricas conducen a la condensación del vapor de agua de la atmósfera formando esas “nubes” alrededor del avión.

En el enfriamiento isobárico, la temperatura disminuye y cuando en la transformación se alcanza la curva de saturación, de igual manera que en la transformación anterior, comenzará a condensar. La temperatura a la cual

comienza la condensación se denomina **temperatura de rocío** (T_r). Esta denominación se debe a que si a una atmósfera húmeda se la enfría (como sucede en la noche) comienza a condensar el vapor de agua atmosférico en forma de rocío.

PRESIÓN DE VAPOR: como se puede deducir de lo comentado anteriormente, la presión de saturación (P_s) de cada compuesto depende exclusivamente de la temperatura. Hay muchas formas de obtener datos de la presión de saturación de un compuesto para una determinada temperatura.

Una de la forma es el uso de tablas. Hay mucha bibliografía al respecto, donde la presión de vapor de un compuesto (dentro de determinado rango de temperatura) se muestra en una tabla. (Tal como se observa en la **Tabla 1**, para varios compuestos).

Otra de las formas de presentar la presión de saturación en función de la temperatura es en forma de gráficas, como se muestra en la **Figura 8** (este tipo de diagrama, denominado **diagrama de Cox**, se presenta en coordenadas log – log).

Al igual que en las ecuaciones de estado, el uso de tablas y de diagramas no son aptos como para trabajar por medios computacionales, ya que son muy limitadas en los datos que presentan y en el caso de las tablas, muestran datos de presión de vapor cada 10 grados de temperatura.

(TABLA 1) PRESION DE VAPOR (en mm de Hg)					
T (°C)	Agua	Tetracloruro de carbono	Éter etílico	Alcohol etílico	n-octano
0	4,58	33	185	12	3
10	9,21	56	292	24	6
20	17,54	91	442	44	10
30	31,82	143	647	79	18
40	55,32	216	921	135	31
50	92,51	317	1277	222	49
60	149,38	451		353	78
70	233,7	622		542	118
80	355,1	843		813	175
90	525,8	1122		1187	253
100	760,0	1463			354

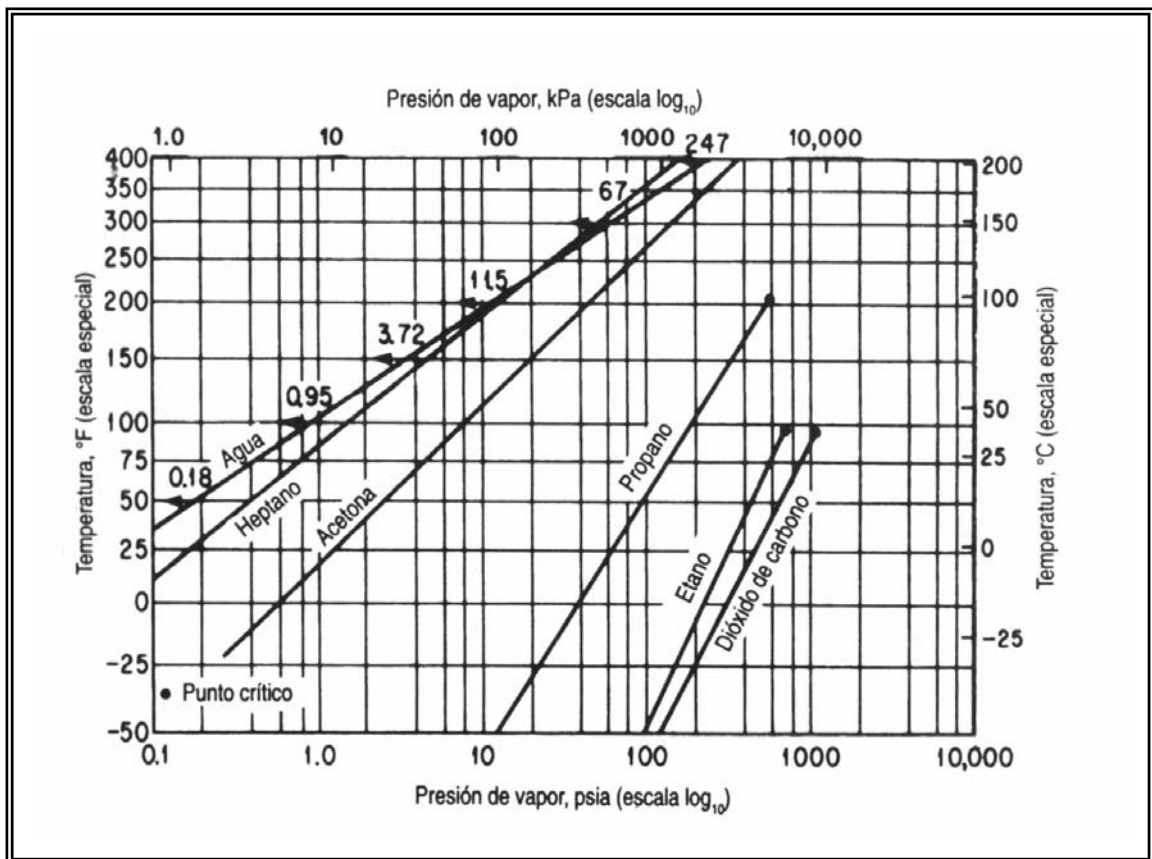


Figura 8

Con el objetivo de trabajar por medios computacionales se han desarrollado una serie de fórmulas (teóricas y empíricas) para expresar la presión de saturación en función de la presión. Una de las más usadas es la **Ecuación de Antoine** (que es una derivación de la ecuación de **Claussius – Clapeyron** y que puede presentarse de varias formas). Esta ecuación, dentro de determinados rangos de

temperaturas, tiene una exactitud aceptable. Una de las formas en que se presenta es la siguiente:

$$\ln P_s = A - \frac{B}{C + T}$$

Donde P_s es la presión de saturación en mm de Hg, T en K, A , B y C constantes que dependen de cada compuesto. Por ejemplo, para la acetona $A = 16,6513$, $B = 2940,46$ y $C = - 35,93$. Para la acetona el rango de utilización de la Ecuación de Antoine es de 241 a 350 K.

Otra ecuación que proporciona datos muy precisos de la presión de saturación en función de la temperatura es la **ecuación de Frost – Kalkwarf – Thodos**:

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + \frac{D \cdot \ln P_s}{T^2}$$

Donde A , B , C y D son constantes que dependen del compuesto. Esta ecuación solamente se puede utilizar por medio de computadoras, ya que la presión de saturación figura en ambos miembros, lo cuál implica realizar iteraciones hasta lograr constancia en los términos obtenidos entre dos iteraciones.