

Clase 77 12 enero 2021

Título de la nota

10/01/2021

Coefficientes

Aplicación de ecuación virial

Calcular w a partir de una ecuación virial hasta su tercer coeficiente y obtener gráficas de desviación de idealidad

Instrucción: insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

Coeficientes viriales	B (cm ³ /mol)	-230.300	B' (atm ⁻¹)	-7.7338e-3
	C (cm ⁶ /mol ²)	23400.000	C' (atm ⁻²)	-3.3423e-5
	R (atmL/molK)	0.082		
	T (K)	363.150		
Intervalo de presiones	p ₁ (atm)	20.000		
	p ₂ (atm)	5.000		
	Trabajo real w (J/mol)	4201.7559		
	Trabajo ideal w (J/mol)	4182.8469		

Modelos

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

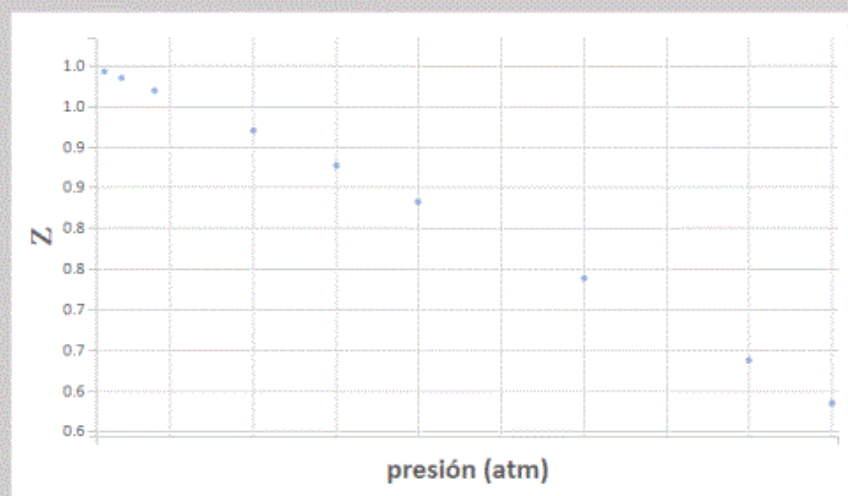
$$Z = 1 + B'p + C'p^2$$

×
eficientes
Z
Coefficiente de fugacidad
Fugacidad

Factor de compresibilidad como función de la presión

Instrucción: insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

presión (atm)	Z
1.00	0.992233
2.00	0.984399
4.00	0.968530
10.00	0.919319
15.00	0.876472
20.00	0.831954
30.00	0.737904
40.00	0.637170
45.00	0.584296



Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021 V2


X
eficientes Z
Coefficiente de fugacidad
Fugacidad

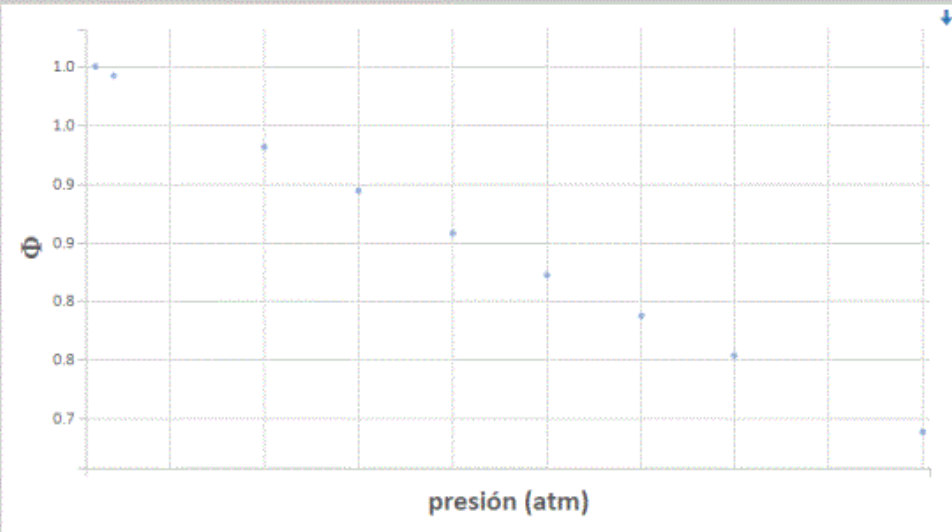
Coeficiente de fugacidad como función de la presión

Instrucción: insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

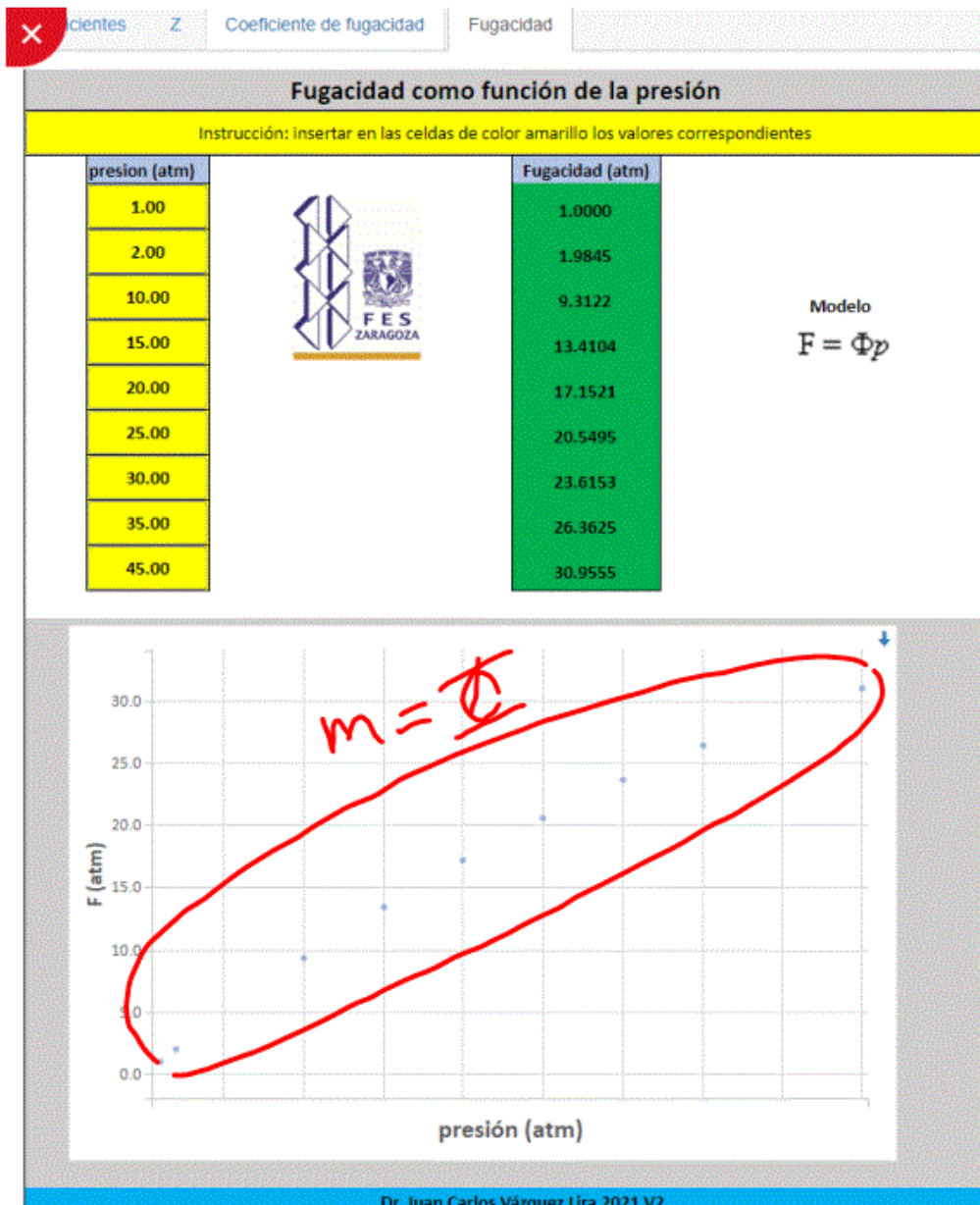
presión (atm)	Coeficiente de fugacidad
1.00	1.0000
2.00	0.9922
10.00	0.9312
15.00	0.8940
20.00	0.8576
25.00	0.8220
30.00	0.7872
35.00	0.7532
45.00	0.6879

$$\ln \Phi = \int_1^{p^2} \left(\frac{Z-1}{P} \right) dp$$





Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021 V2




Introducir en las celdas de color amarillo, los datos correspondientes

p (atm)	ρ (g/L)
1	1.7
2	3.52
3	5.32
5	9.2
7	13.1
11	22.3

Temperatura (K)	298.15
R (atmL/molK)	0.082

p/ρ (atmL/g)	p (atm)
0.58824	1
0.56818	2
0.56391	3
0.54348	5
0.53435	7
0.49327	11



Modelo lineal hasta el segundo coeficiente de la ecuación virial

$$Z = 1 + B'p$$

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

$$Z = \frac{pV}{mRT} = 1 + B'p$$

$$Z = \frac{pV}{m} = \frac{RT}{M} [1 + B'p]$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} [1 + B'p]$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M} B'p$$

Regresión lineal para obtener ordenada al origen y pendiente

ordenada al origen (atmL/g)	0.59129	pendiente (L/g)	-0.00884
coef de correlación	-0.9907		

Masa Molar

M (g/mol)	41.347
-----------	--------

Ecuación virial

$$Z = 1 + B'p$$

$$Z = 1 - 0.0149 p$$

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira UNAM FES Zaragoza 2021 V2
Con apoyo del programa DGAPA-UNAM-PAPIME PE-200419

Molar Z y Fugacidad

Obtención de Factor de compresibilidad, a partir de una ecuación virial

Introducir en las celdas de color amarillo, los datos correspondientes

p (atm)	Z (atm)	Conclusión de Z
1	0.98505	Atracción
2	0.97010	Atracción
4	0.94021	Atracción
6	0.91031	Atracción
8	0.88042	Atracción
11	0.83557	Atracción



Obtención del coeficiente de fugacidad (F) y fugacidad (Φ) a partir de una ecuación virial

Introducir en las celdas de color amarillo, los datos correspondientes

p (atm)	Φ	F (atm)	Conclusión de F
1	1.00000	1.000	Ideal
2	0.98516	1.970	Atracción
4	0.95615	3.825	Atracción
6	0.92798	5.568	Atracción
8	0.90065	7.205	Atracción
11	0.86116	9.473	Atracción

Modelo del coeficiente de fugacidad

$$\ln \Phi = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{Z-1}{P} \right) dp$$

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira UNAM FES Zaragoza 2021 V2
Con apoyo del programa DGAPA-UNAM-PAPIME PE-200419

Sustancia				
Argón		Propileno		
Masa molar (g/ml)	Densidad (g/L)	Masa molar (g/ml)	Densidad (g/L)	
39.948	1.6587	42.081	1.7473	
41.347	1.70	41.347	1.70	Condiciones iniciales (1 atm)
1.399	0.0413	0.266	0.0473	Diferencias
39.948	8.8298	42.081	9.3013	
41.347	9.20	41.347	9.20	A 5 atm
1.399	0.3702	0.266	0.1013	Diferencias
39.948	21.5108	42.081	22.6593	
41.347	22.3	41.347	22.3	A 11 atm
1.399	0.7892	0.266	0.3593	Diferencias
		Propileno		Más cercano

$$\ln \Phi = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{z-1}{P} \right) dP$$

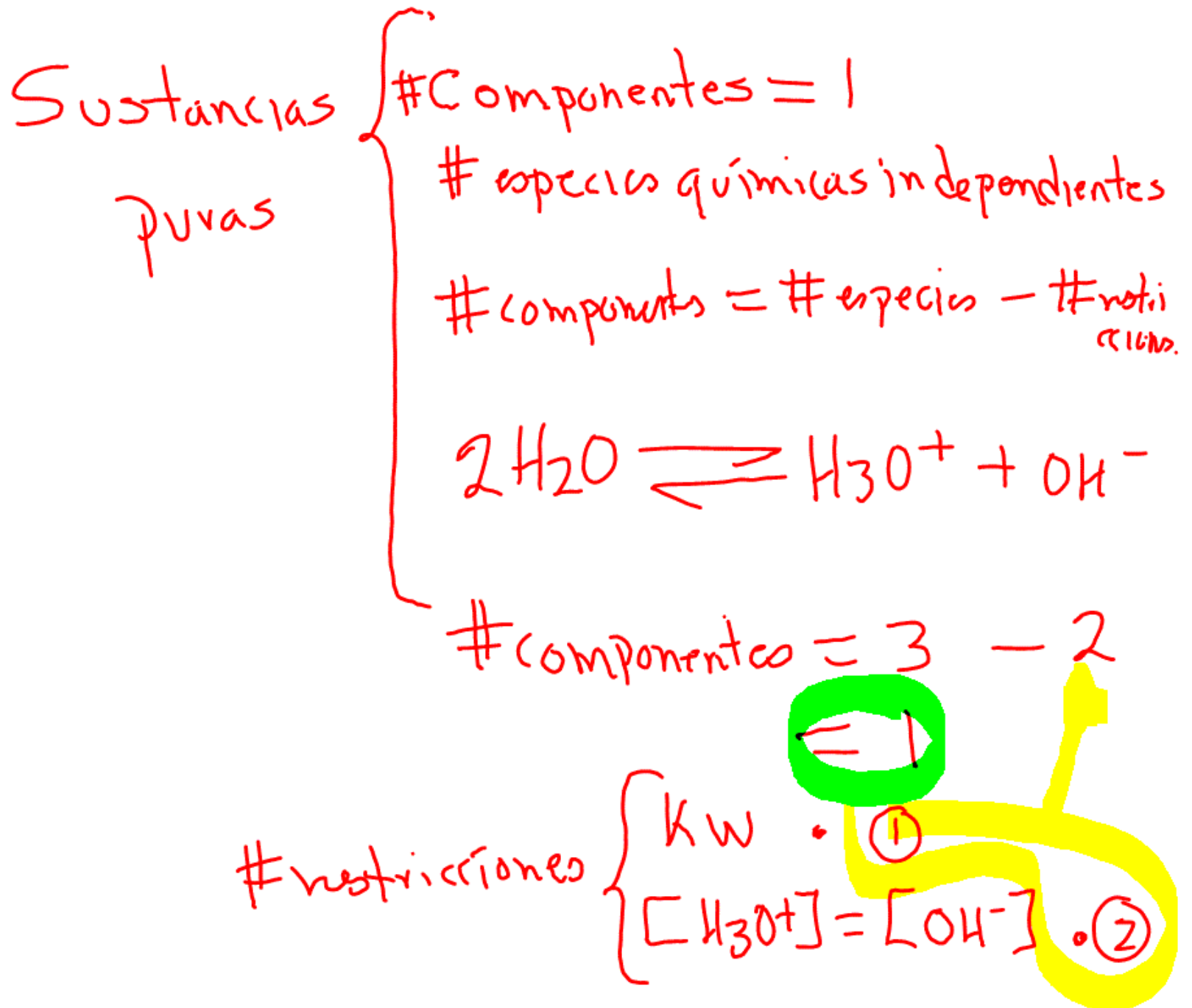
$$z = 1 - B'P - C'P^2$$

$$\frac{z-1}{P} = \frac{-B'P - C'P^2}{P}$$

$$\ln \Phi = \int_{P_1}^{P_2} (-B' - C'P) dP \quad P_1 = P_{atm}$$

$$\ln \Phi = -B'(P_2 - P_1) - \frac{C'}{2}(P_2^2 - P_1^2)$$

$$\underline{\Phi} = e \left[-B'(p_2 - p_1) - \frac{C'}{2}(p_2^2 - p_1^2) \right]$$



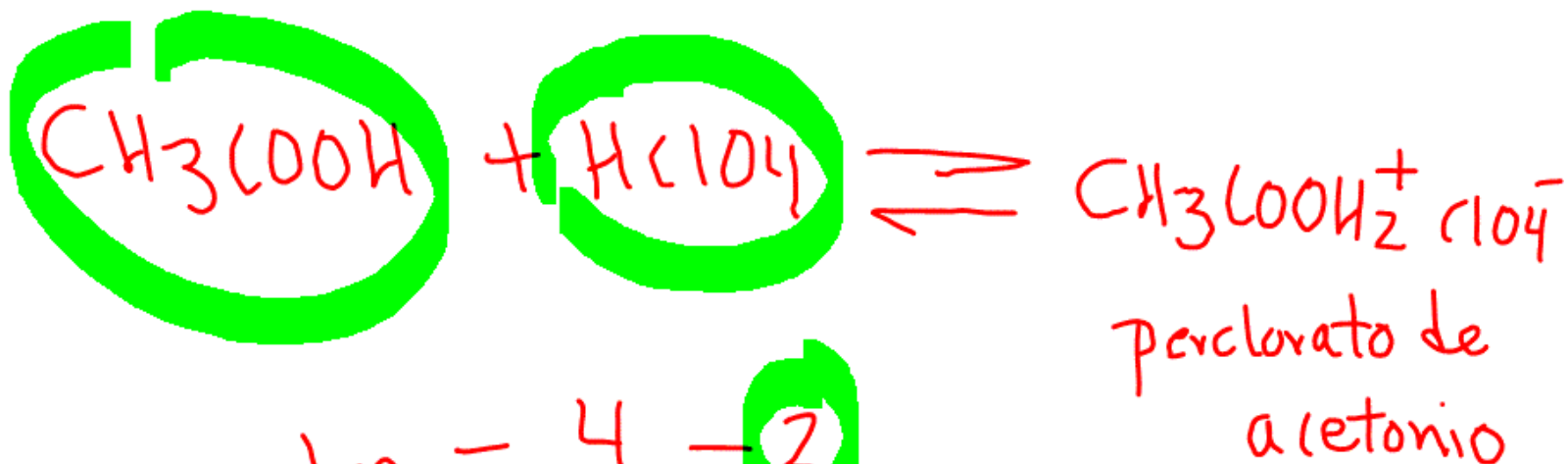


$$\# \text{ componentes} = 3 - 2 = 1$$



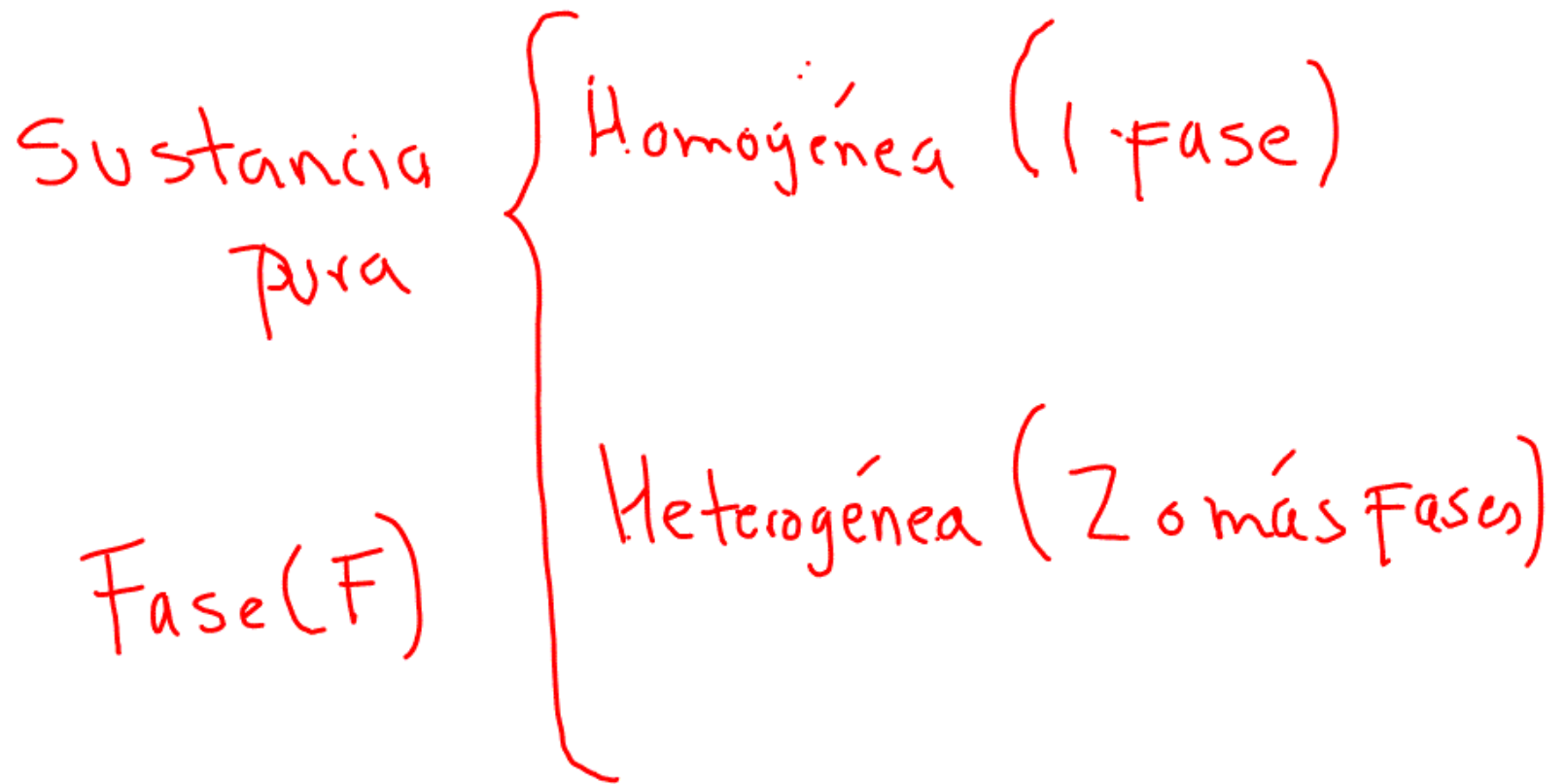
$$\# \text{ componentes} = 4 - \begin{cases} K_a \\ K_w \end{cases}$$

$$4 - 2 = 2$$



$$\# \text{ componentes} = 4 - 2$$

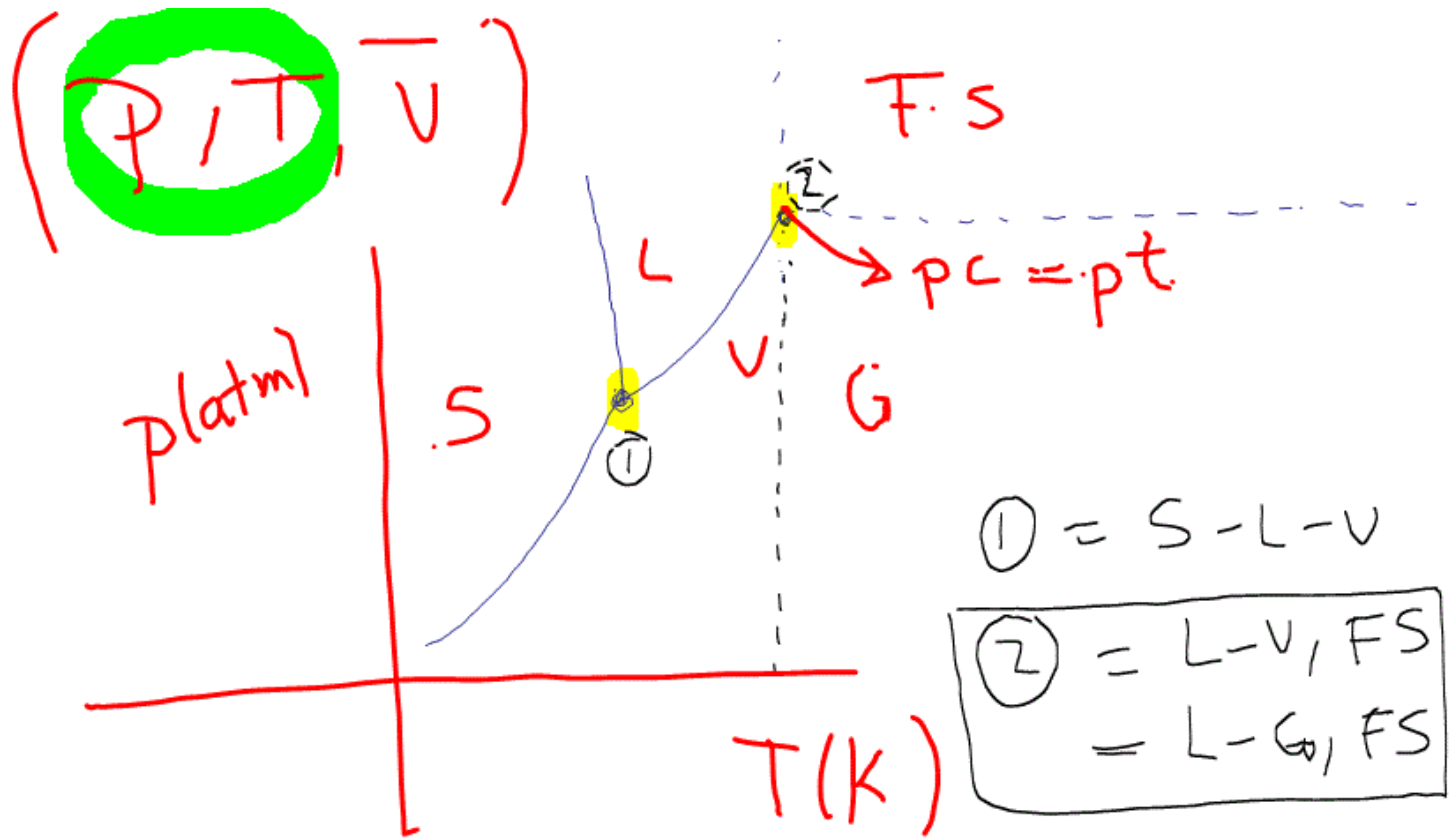
$$\# \text{ restricciones} = \begin{cases} K_s \\ K_a \end{cases}$$

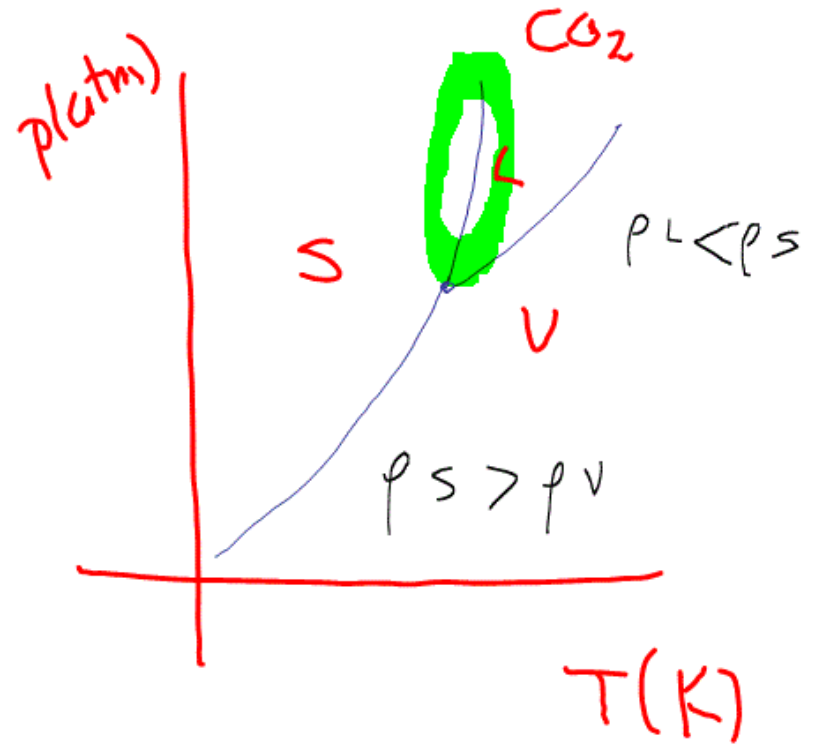
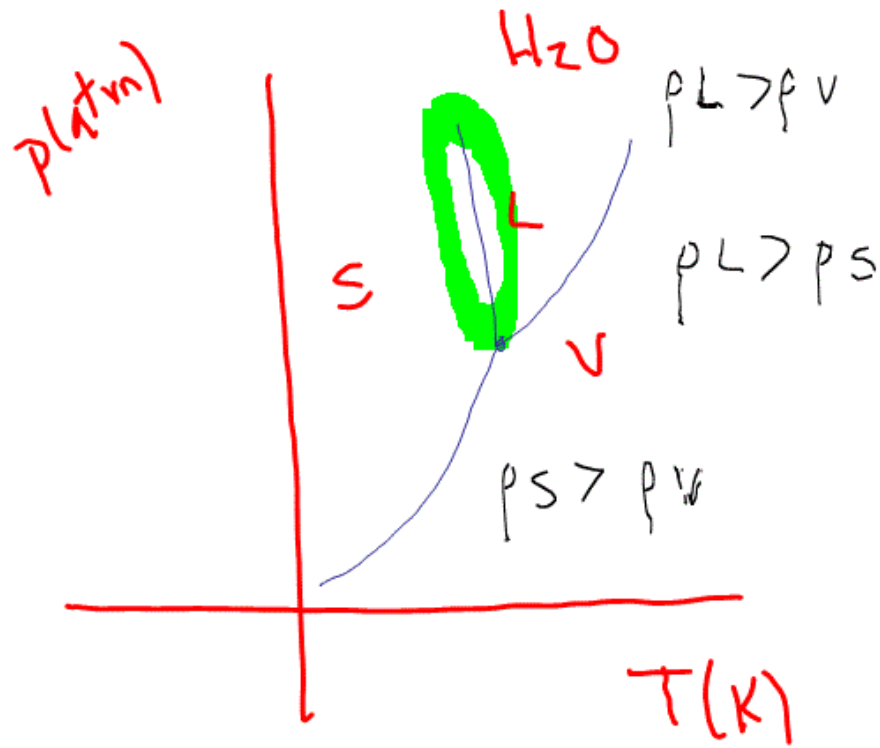


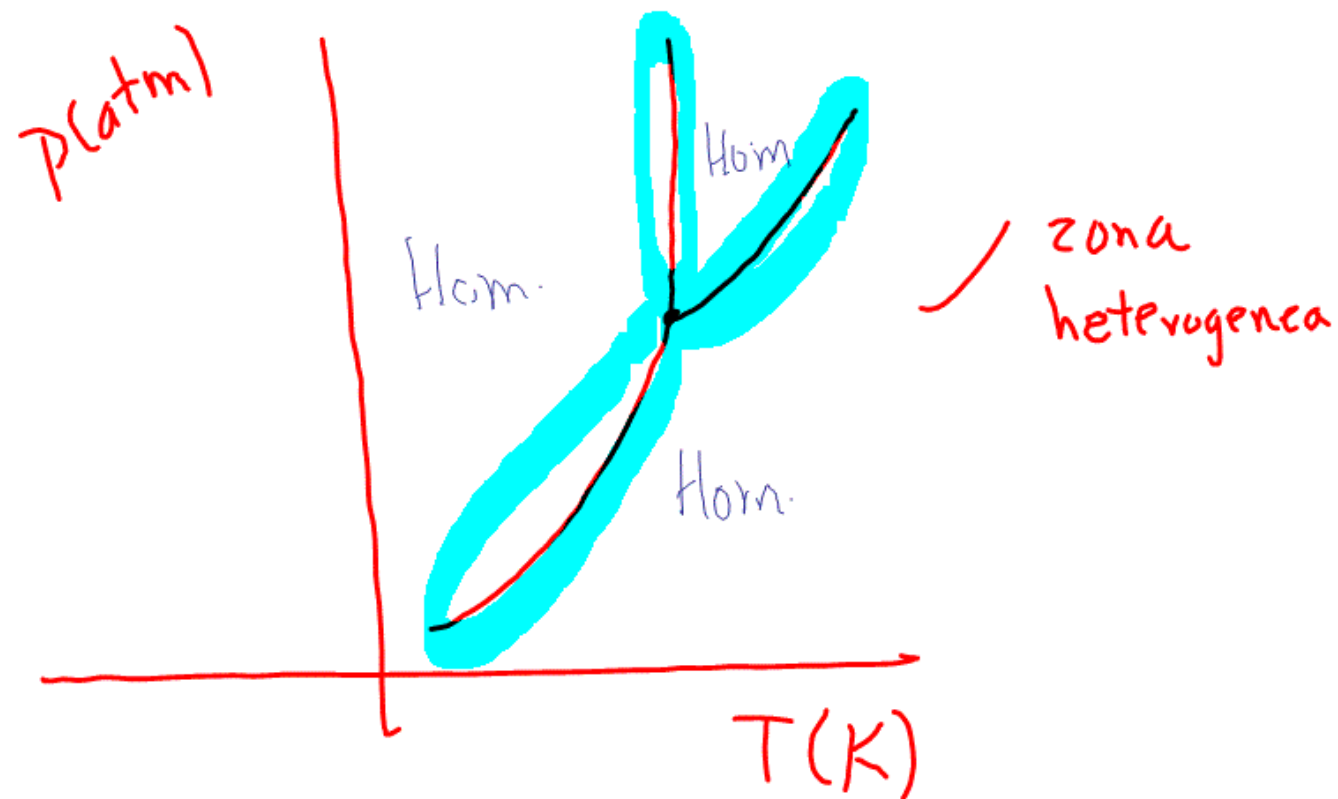
Regla de las Fases (Gibbs)

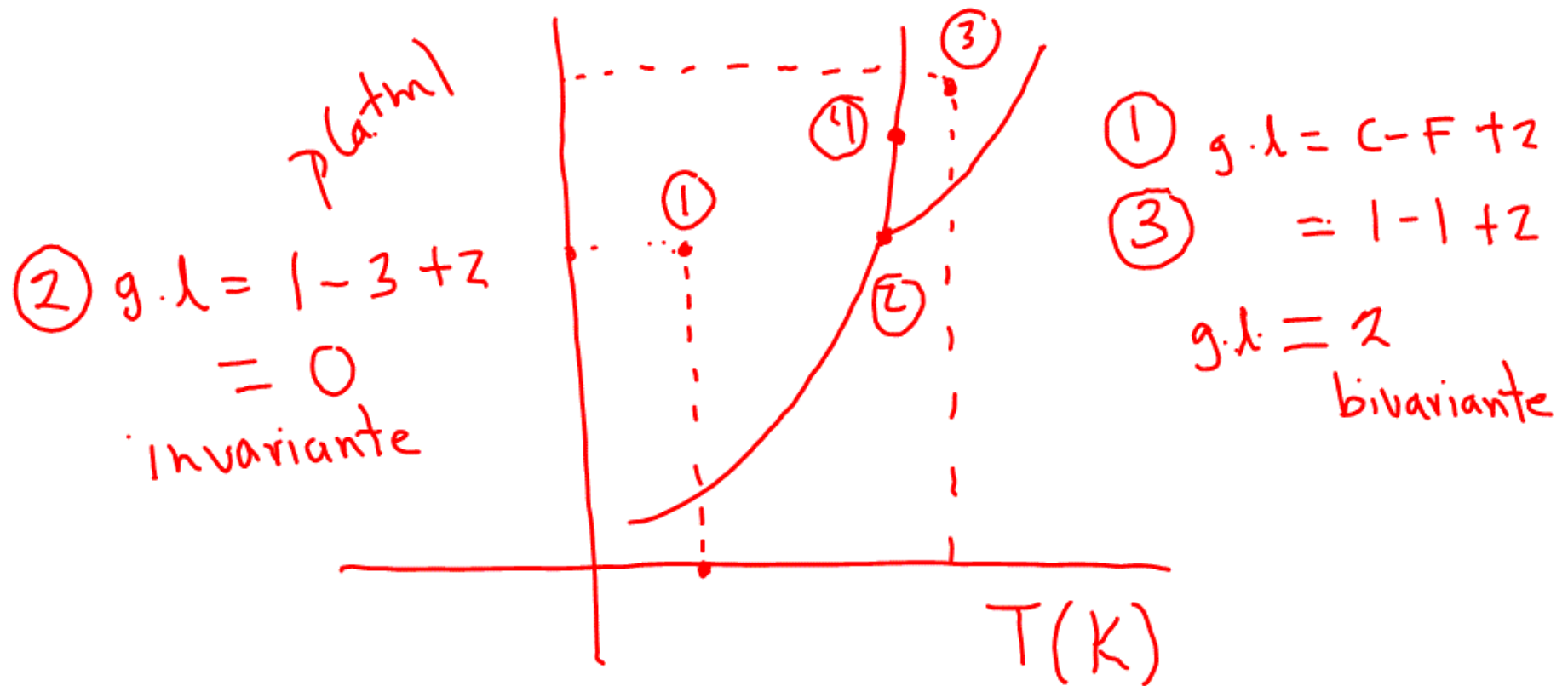
$$g.l. = C - F + 2$$

g.l. = #
variables
Intensivas

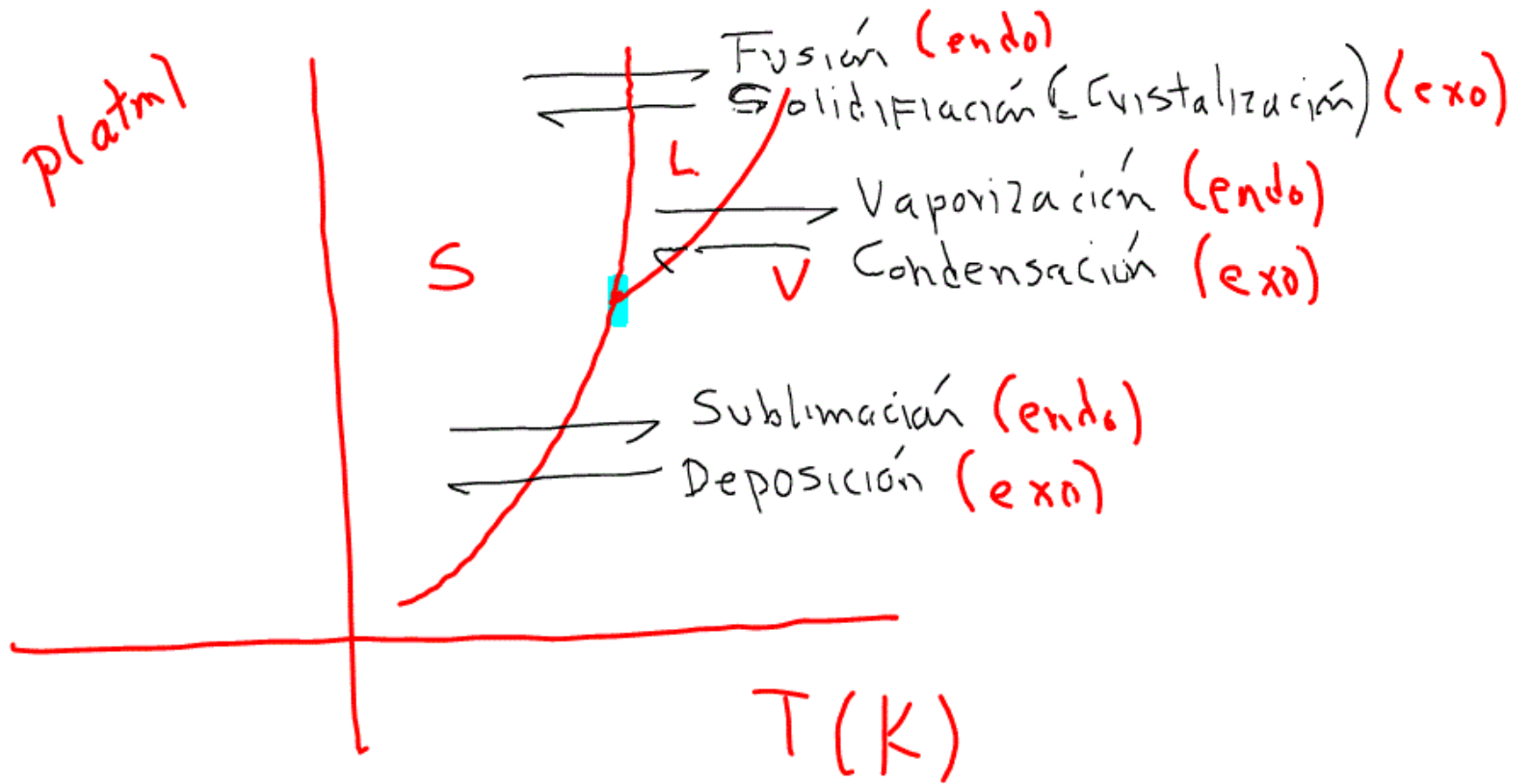








④ $g.l. = C - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$
 univariante
 (ecuación eq. Clausius Antonie)



$$G = H - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dq - dw + p dv + v dp - T ds - s dT$$

$$dG = \cancel{T ds} - \cancel{p dv} + \cancel{p dv} + v dp - \cancel{T ds} - s dT$$

$$dG = v dp - s dT$$

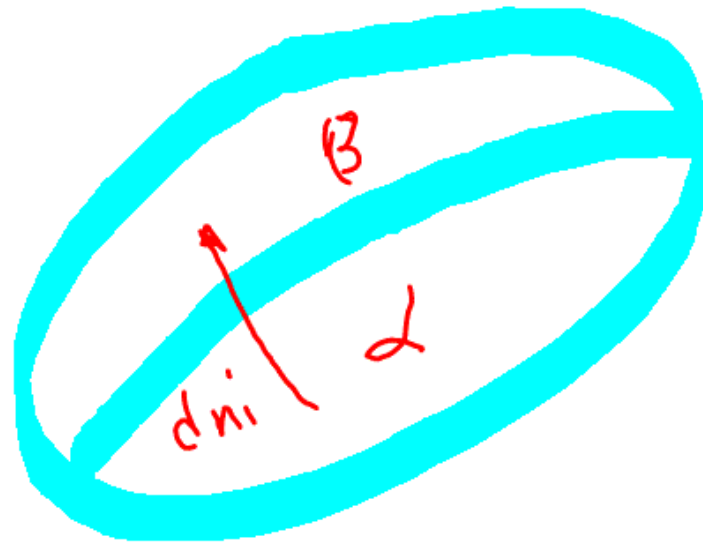
$$G = f(T, p, n)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, p} dn$$

$$T \text{ y } p = \text{ctes}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn = 0 \quad \text{equilibrio Cambio de Fase}$$

$$\mu = \bar{V} dp - \bar{S} dT \quad \text{potencial quimico}$$



$$\mu_{\beta} = \mu_{\alpha}$$

Cambio de Fase

$L \rightarrow V$ vaporización

μ vs T

$$\mu = \bar{v} dp - \bar{s} dT$$

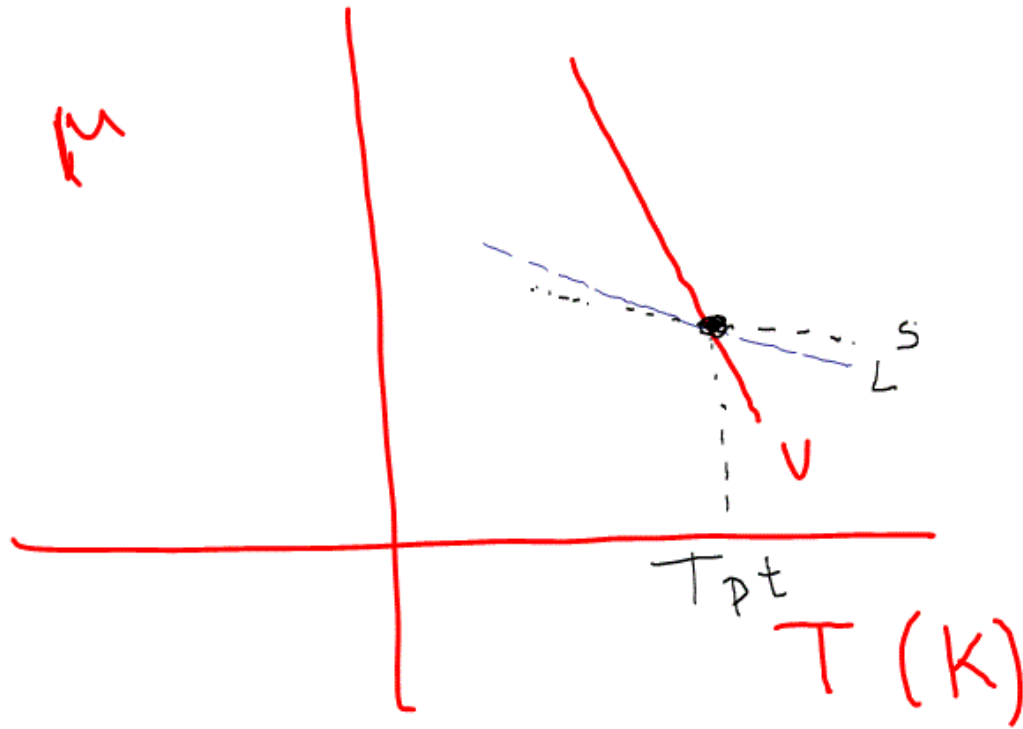
$$p = \text{cte}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\bar{s}$$

$$\mu = -\bar{s} dT$$

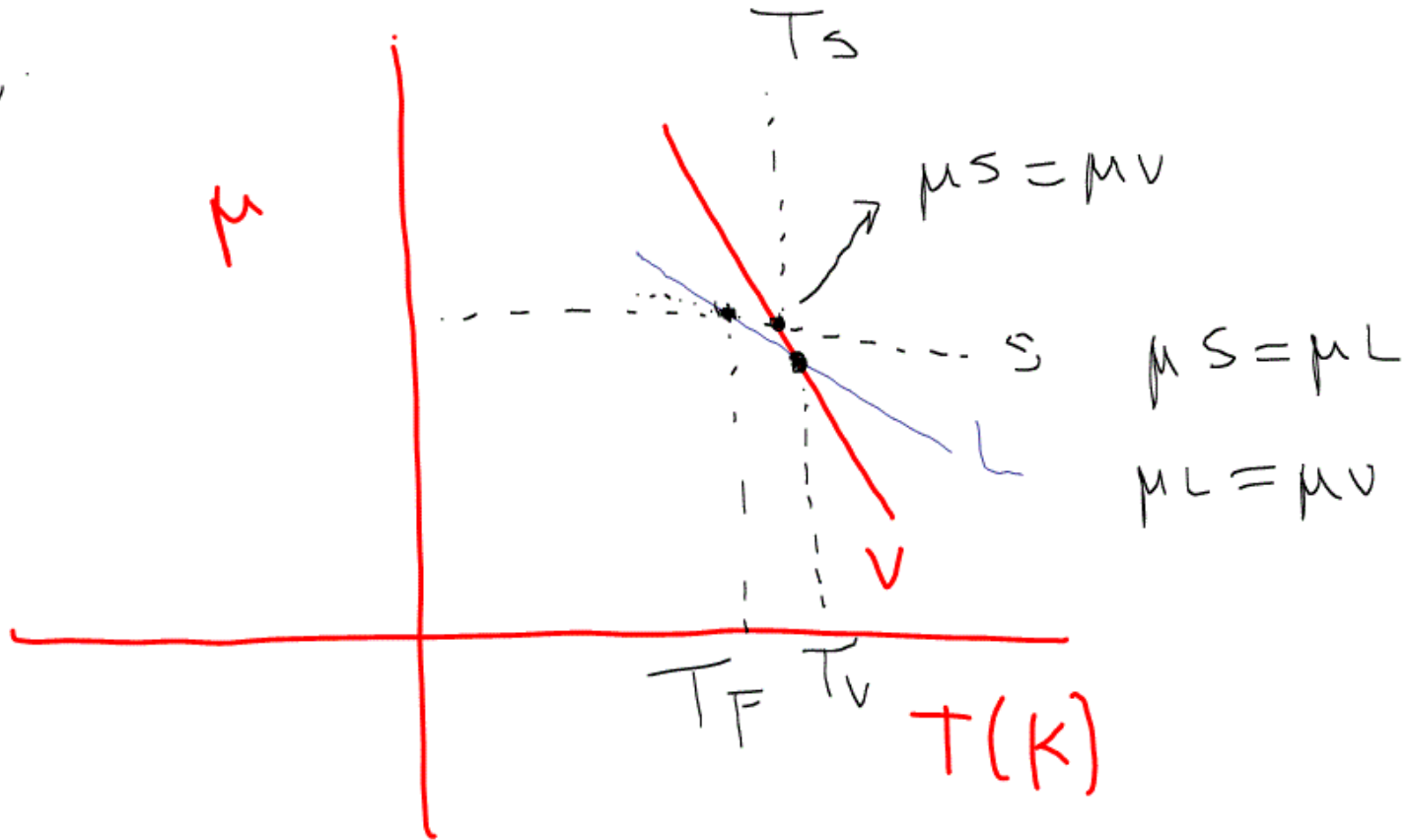
$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_p = -\bar{s}_s \quad \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T} \right)_p = -\bar{s}_L$$

$$\bar{s}_V \gg \bar{s}_L > \bar{s}$$



$$\mu_S = \mu_L = \mu_V$$

$p = \text{cte}$



$$L \rightarrow V$$

$$\mu V = \mu L$$

$$\bar{V}_V dp - \bar{S}_V dT = \bar{V}_L dp - \bar{S}_L dT$$

$$(\bar{V}_V - \bar{V}_L) dp = (\bar{S}_V - \bar{S}_L) dT$$

$$(\Delta \bar{V}_V) dp = \Delta \bar{S}_V dT$$

$$\bar{V}_V \gg \bar{V}_L \approx \bar{V}_V = \frac{RT}{P}$$

$$\left(\frac{RT}{P}\right) dp = \Delta \bar{S}_v dT$$

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T}$$

$$\left(\frac{RT}{P}\right) dp = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T} dT$$
$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left[- \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$T_1 = T_{NE} \quad p_1 = 1 \text{ atm}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$
$$p_2 = p_1 e^{\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}$$

$$T_2 = ?$$

$$\frac{\ln(p_2/p_1)}{\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\left[\frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}} - \frac{1}{T_1} \right] = - \frac{1}{T_2}$$

$$- \left[\frac{\ln(p_2/p_1)}{\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{1}{T_2}$$

$$T_2 =$$

$$- \left[\frac{1}{\left[\frac{\ln(p_2/p_1)}{\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}} - \frac{1}{T_1} \right]} \right]$$

$$p_2 = 585 \text{ mmHg}$$

$$p_1 = 760 \text{ mmHg}$$

$$\widetilde{\Delta H}_v = \frac{540 \text{ cal}}{\text{g}} \quad \text{Agua.}$$

$$\overline{\Delta H}_v = (\widetilde{\Delta H}_v) \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right)$$

$$\overline{\Delta H}_v = \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = \left(\frac{540 \text{ cal}}{\text{g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = \frac{9720 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

$$T_{N.E.} = 373.15 \text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

X **Calificación y p vapor** T fusión Curva

Obtención de la temperatura de ebullición de una sustancia por efecto de la presión.

Insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

p ₁ [mmHg]	760.00	p ₂ [mmHg]	585.00
ΔH _v [cal/mol]	9720.00	R [cal/molK]	1.9889
T ₁ [K] =TNE	373.15		
T ₂ [K]	365.84		
T ₂ [°C]	92.69		

Modelo

Comprobacion	
p ₂ [mmHg]	585.00

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{(\overline{\Delta H})}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Obtención de la presión de vapor de una sustancia por efecto de la temperatura.

Insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

p ₁ [mmHg]	760.00	p ₂ [mmHg]	585.01
ΔH _v [cal/mol]	9720.00	R [cal/molK]	1.9889
T ₁ [K] =TNE	373.15		
T ₂ [K]	365.84		

Comprobacion	
T ₂ [K]	365.84



Dr. Juan Carlos Vázquez Lira UNAM FES Zaragoza 2021 V2

Con apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE-200419