Clase 32 24 Septiembre 2014

Título de la nota 24/09/2014

Calcular el volumen de comportamiento real (tipo Van der Waals) que ocupa una mezcla conformada por N_2 y O_2 (3 y 2 mol respectivamente) a una presión de 40 atm y $T = 25°C$

Resolución

I) Obtener a y b de tablas

	O_2	N_2
a (atm L²/mol²)	1.36	1.39
b (L/mol)	0.0318	0.0391

II) Calcular am y bm $\quad y_{O_2} = 2/5 \quad y_{N_2} = 3/5$

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^{n} y_i \, a_i^{1/2} \right]^2$$

$$= \left[\frac{3}{5} \left(1.39 \, \frac{atm \, L^2}{mol^2} \right)^{1/2} + \frac{2}{5} \left(1.36 \, \frac{atm \, L^2}{mol^2} \right)^{1/2} \right]^2$$

$$= 1.3767 \, \frac{atm \, L^2}{mol^2}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i = \left[\frac{3}{5} \left(0.391 \, L/mol \right) + \frac{2}{5} \left(0.318 \, L/mol \right) \right]$$

$$= 0.03612 \, L/mol$$

III Obtención de $\bar{V}_M$

$P = 40\ atm \qquad T = 298.15K$

$$\bar{V}^3 - \bar{V}^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

sustituyendo

$$\bar{V}^3 - 0.647\,\bar{V}^2\ L/mol + 0.03441\,\bar{V}\,(L/mol)^2 - 1.243\times10^{-3}\,(L/mol)^3 = 0$$

Resolviendo

$\bar{V}_1 = 0.5924 \qquad \bar{V}_2$ y $\bar{V}_3 =$ raíces imaginarias

IV Cálculo de volumen ideal

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} = \frac{(0.082\ atm\,L/mol\,K)(298.15\,K)}{40\ atm}$$

$$= 0.610\ L/mol$$

V Cálculo de T_{cM}, $\bar{V}_{cM}$ y P_{cM} para graficar los datos

	N_2	O_2	(tablas)
T_c (K)	126.2	154.81	
p_c (atm)	33.5	50.14	
$\bar{V}_c$ (L/mol)	0.0895	0.0781	

$$T_{cM} = \sum_{i=1}^{n} y_i T_{ci} = \left[\frac{3}{5}(126.2\,K) + \frac{2}{5}(154.8\,K)\right]$$

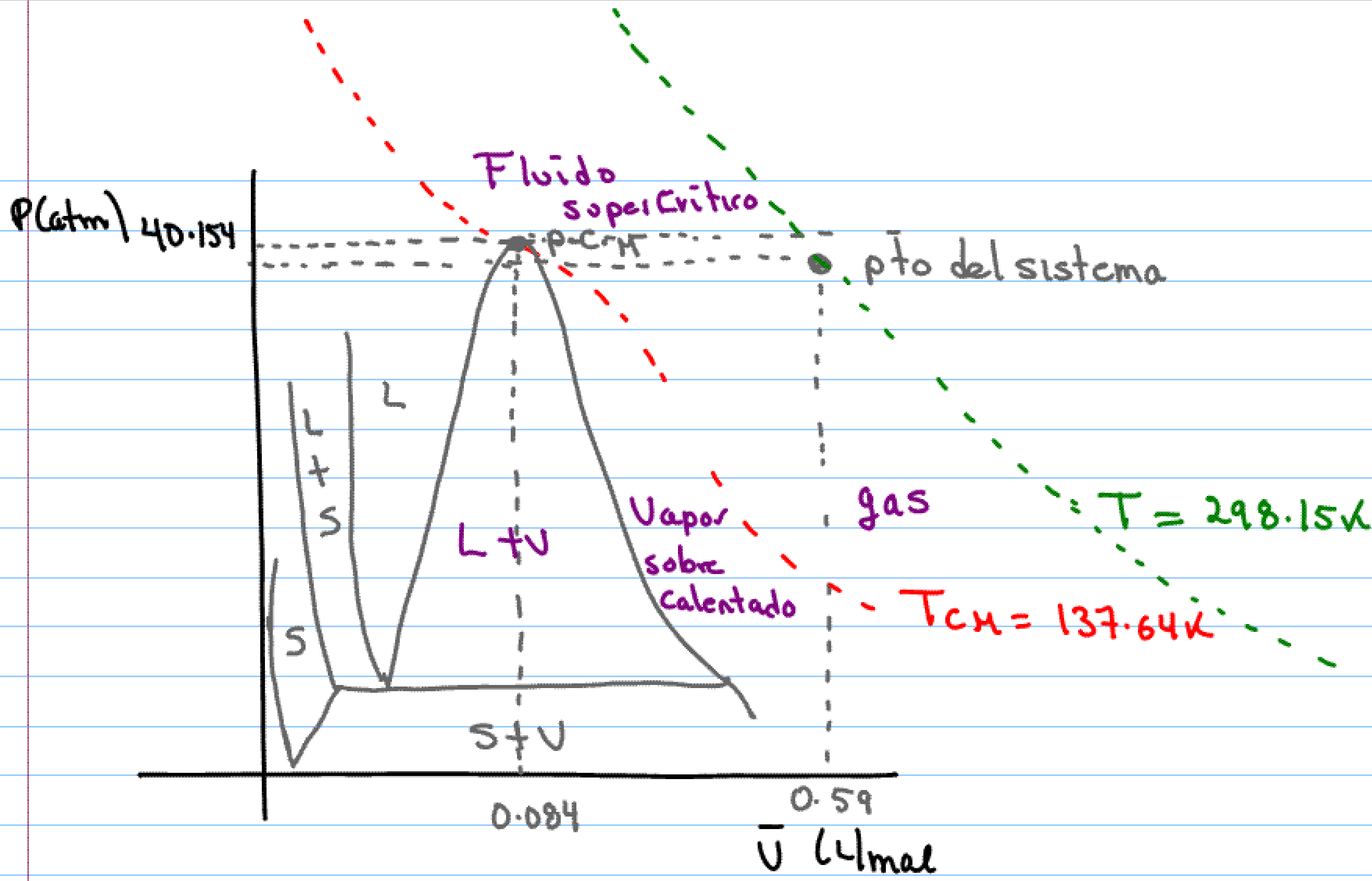
$$= \boxed{137.64\,K}$$

$$P_{cM} = \sum_{i=1}^{n} y_i P_{ci} = \left[\frac{3}{5}(33.5\,atm) + \frac{2}{5}(50.14\,atm)\right]$$

$$= \boxed{40.154\,atm}$$

$$\bar{V}_{cM} = \sum_{i=1}^{n} y_i \bar{V}_{ci} = \left[\frac{3}{5}(0.0895\,L/mol) + 2/5\,(0.0781\,L/mol)\right]$$

$$= 0.08494\,L/mol$$



Fluido supercritico
P(atm)
40.154
p.c.N
pto del sistema
L
L + S
S
L + V
Vapor sobre calentado
gas
T = 298.15K
TcN = 137.64K
S + V
0.084
0.59
V̄ (L/mol)

Conclusiones :

De acuerdo al diagrama anterior

el punto del sistema se localiza en la zona de gas ideal ✓

debido a lo anterior la mezcla tiene un comportamiento cercano a la idealidad

Se comporta como gas ideal porque
$$\begin{cases} T_{cM} < T_{sistema} \\ P_{cM} > P_{sistema} \end{cases}$$

Tarea: Calcular W_R y $W_{irrev.}$ cuando la mezcla anterior se expande al doble de su volumen inicial (comportamiento real tipo van der Waals) de forma isotérmica.

Comparar contra el modelo ideal y dibujar en un diagrama p vs V el proceso de expansión.

Ecuación de Berthelot

primera modificación de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 T}$$

$$a = \frac{27}{64}\frac{(RT_c)^2 T_c}{p_c} \qquad b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{p_c}$$

$$a = \frac{atm\,L^2}{mol^2}K \checkmark \qquad b = L/mol \checkmark$$

Sin embargo en la bibliografía se encuentra que a de Berthelot se puede calcular

$$\boxed{a = \frac{9}{8} R T_c^2 \bar{V}_c} = \frac{atm\,L}{mol\,K} K^2 \frac{L}{mol}$$

depende de $\bar{V}_c$

$$= \frac{atm\,L^2}{mol^2} K$$ unidades correctas ✓

Se puede trasladar a: si $\bar{V}_c = 3b$ si $b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{p_c}$

$$\boxed{a =} \frac{9}{8} R T_c^2 \bar{V}_c = \frac{9}{8} R T_c^2 (3b)$$

$$= 9/8\, R T_c^2 \left(3 \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}\right) = \boxed{\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{p_c}}$$ ✓ Independiente de $\bar{V}_c$