Clase 34   26 Septiembre 2014

Título de la nota   29/09/2014

Ecuación de Berthelot

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2 T}$$

esta ecuación se puede modificar de acuerdo a parámetros reducidos

$$T_r = \frac{T_{sistema}}{T_c} \qquad P_r = \frac{P_{sistema}}{P_c} \qquad V_r = \frac{\bar{V}_{sistema}}{\bar{V}_c}$$

Para el caso de mezclas

$$T_r = \frac{T_{sistema}}{T_{c_M}} \qquad p_r = \frac{P_{sistema}}{P_{c_M}} \qquad V_r = \frac{\bar{V}_{sistema}}{\bar{V}_{c_M}}$$

si se modifica la ecuación de Berthelot a parametros reducidos basados en:

$$a = 3 P_c (\bar{V}_c)^2 T_c \qquad b = 1/3\, \bar{V}_c \qquad R = \frac{8}{3} \frac{p_c \bar{V}_c}{T_c}$$

sustituyendo

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - \frac{1}{3}\bar{V}_c} - \frac{3 P_c (\bar{V}_c)^2 T_c}{\bar{V}^2 T}$$

$$P = \frac{\frac{8/3\, p_c \bar{V}_c}{T_c} T}{\bar{V} - 1/3\, \bar{V}_c} - \frac{3 P_c (\bar{V}_c)^2 T_c}{\bar{V}^2\, T}$$

si se divide entre parámetros críticos

$$\frac{P}{P_c} = \frac{\frac{8}{3}\,\frac{P/P_c\;\bar{V}_c/\bar{V}_c}{T_c/T_c}\;T/T_c}{\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} - \frac{1}{3}\,\frac{\bar{V}_c}{\bar{V}_c}} - \frac{3\;P_c/P_c\left(\frac{\bar{V}_c}{\bar{V}_c}\right)^2 \frac{T_c}{T_c}}{\left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}\right)^2 \frac{T}{T_c}}$$

$$P_r = \frac{\frac{8}{3}\,T_r}{V_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{(V_r)^2\,T_r}$$

$$P_r = \frac{8\,T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2\,T_r}$$

ecuación Berthelot Reducida

si se checan dimensiones toda la ecuación es adimensional ya que los parámetros reducidos son adimensionales

Del ejemplo anterior utilizando la Ecuación Berthelot Reducida; obtener

$\bar{V}$ cuando la mezcla de N_2 y O_2 se encuentra a 40 atm y 298.15 K

De los datos calculados

$\bar{V}_{cM} = 0.08494$ L/mol $\qquad T_{cM} = 137.64$ K

$p_{cM} \approx 40$ atm

Los parametros reducidos son

$$P_r = \frac{P_{sist.}}{P_{cM}} = \frac{40\,atm}{40\,atm} = 1 \qquad T_r = \frac{T_{sist.}}{T_{cM}} = \frac{298.15K}{137.64K} = 2.1661$$

$$V_r = \frac{\bar{V}_{sist}}{\bar{V}_{cM}} = ?$$

por lo tanto es necesario despejar Vr de la ecuación de Berthelot

$$P_r = \frac{8\,T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2 T_r}$$

$$P_r + \frac{3}{V_r^2 T_r} = \frac{8T_r}{3V_r - 1} \therefore \frac{P_r V_r^2 T_r + 3}{V_r^2 T_r} = \frac{8T_r}{3V_r - 1}$$

$$(P_r V_r^2 T_r + 3)(3V_r - 1) = 8T_r^2 V_r^2$$

$$3P_r V_r^3 T_r + 9V_r - 3 - P_r V_r^2 T_r = 8T_r^2 V_r^2$$

reacomodando

$$3P_r V_r^3 T_r - P_r V_r^2 T_r - 8T_r^2 V_r^2 + 9V_r - 3 = 0$$

$$V_r^3(3P_r T_r) - V_r^2(P_r T_r + 8T_r^2) + V_r(9) - 3 = 0$$

Sustituyendo

$$Vr^3\left[3\,(1)(2.1661)\right] - Vr^2\left[(1)(2.1661) + 8(2.1661)^2\right] + 9Vr - 3 = 0$$

$$6.4984\,Vr^3 - Vr^2\left[2.1661 + 37.5359\right] + 9Vr - 3 = 0$$

$$6.4984\,Vr^3 - 39.702\,Vr^2 + 9Vr - 3 = 0$$

Resolviendo

$$Vr_1 = 5.8875$$

$$Vr_2 = 0.1109 + 0.25i$$

$$Vr_3 = 0.1109 - 0.25i$$

De esta forma

$$V_r = \frac{\bar{V}_{sistema}}{\bar{V}_{CM}} \qquad \bar{V}_{sistema} = (5.8875)(0.08494\ L/mol)$$

$$\bar{V}_{sistema} = 0.5002\ L/mol$$ ✓

Si se compara este resultado con el de tipo Van der Waals

$$\bar{V}_{sistema\ Van der Waals} = 0.5941\ L/mol$$ ✓ $$\bar{V}_{ideal} = 0.61\ L/mol$$ ✓

Se observa que si se comporta tipo Berthelot al parecer ocupa menos volumen ✓

Determinación de Masas moleculares (M)

Método de Dumas

De forma ideal

$$PV = nRT \qquad n = m/M$$

$$PV = m/M \, RT$$

$$\boxed{M = \frac{mRT}{PV}} = \frac{(g)(atm\,L/mol\,K)(K)}{atm\,L} = g/mol$$

Si el gas se comportara tipo Van der Waals obtener la ecuación correspondiente.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

despejar n

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

$$pV - pnb - \frac{an^3b}{V^2} + \frac{an^2V}{V^2} = nRT$$

$$pV - pnb - \frac{an^3b}{V^2} + \frac{an^2}{V} - nRT = 0$$

$$pV - (RT + pb)n + \frac{an^2}{V} - \frac{an^3b}{V^2} = 0$$

$$-\frac{an^3b}{V^2} + \frac{an^2}{V} - n(RT + pb) + pV = 0$$

sustituir $n = \frac{m}{M}$

$$-\frac{a\left(\frac{m}{M}\right)^3 b}{V^2} + \frac{a\left(\frac{m}{M}\right)^2}{V} - \frac{m}{M}\left[RT + pb\right] + pV = 0$$

$$-\frac{a m^3 b}{M^3 V^2} + \frac{a m^2}{M^2 V} - \frac{m}{M}\left[RT + pb\right] + pV = 0$$

reacomodando y multiplicando por M^3

$$\left[-\frac{a m^3 b}{M^3 V^2} + \frac{a m^2}{M^2 V} - \frac{m}{M}\left[RT + pb\right] + pV = 0\right] M^3$$

$$-\frac{a m^3 b}{V^2} + \frac{a m^2 M}{V} - m M^2\left[RT + pb\right] + pVM^3 = 0$$

reacomodando

$$pVM^3 - mM^2\left[RT + pb\right] + \frac{am^2M}{V} - \frac{am^3b}{V^2} = 0$$

Checar unidades

$$atm\,L\left(\frac{g}{mol}\right)^3 - g\left(\frac{g}{mol}\right)^2\left[(atm\,L/mol\,K)(K) + \frac{atm\,L}{mol}\right] + \frac{\frac{atm\,L^2}{mol^2}\,g^2\,\frac{g}{mol}}{L} - \frac{atm\,L^2/mol^2\,g^2\,L}{L\quad mol}$$

$$\frac{atm\,g^3}{mol^3} - \frac{atm\,g^3}{mol^3} + \frac{atm\,g^3}{mol^3} - \frac{atm\,g^3}{mol^3} = 0 \quad ✓ \text{ OK}$$

Con la anterior ecuación el M_M de la mezcla de 3 moles N_2 y 2 mol O_2 a las condiciones de 40 atm y 298.15K cuando se utilizan 147 g de muestra.

R = Contrastar contra M_M ideal

$$M_M = \sum_{i=1}^{n} y_i M_i = \left[\frac{3}{5}(28\,g/mol) + \frac{2}{5}(32\,g/mol)\right]$$

$$= 16.8 + 12.8 = 29.6\,g/mol$$