Clase 44-45 19-20 octubre 2015

Título de la nota 19/10/2015

otra forma de evaluar desviación de idealidad

Fugacidad
$F \propto P$ $F = \Phi P$

unidades de presión

Φ = coeficiente de fugacidad.
adimensional

$\Phi = \frac{F}{P}$ $\frac{\cancel{atm}}{\cancel{atm}}$

si $d\bar{G} = \bar{V}dp - \bar{S}dT$ al ser isotérmico si es ideal a T = cte

$d\bar{G} = \bar{V}\,dp$ $\quad \bar{V} = \frac{RT}{P}$

$\Delta\bar{G} = \bar{V}(p_2 - p_1)$

solo para líquidos y sólidos

$d\bar{G} = \frac{RT}{P}\,dp$ integrando

para gases y vapores

$$\Delta\bar{G} = RT\int_1^P \frac{dP}{P} = RT\ln\frac{P}{1}$$

referencia 1 atm

si es real

$\Delta\bar{G} = RT\ln f$ ó $\Delta\bar{G} = RT\ln \Phi P$

Obtención del coeficiente de fugacidad. (Isotérmico)

Modelo Real

$\mu = RT \ln f$

Modelo ideal

$\mu = \bar{v}\, dp$

igualando

$RT \ln f = \bar{v}\, dp$ si se agrega $\frac{RT}{p}$ y se resta

$RT \ln f = \left(\bar{v} + \frac{RT}{p} - \frac{RT}{p} \right) dp$ no se altera pero se puede despejar

$$RT\ln f = \left(\bar{V} - \frac{RT}{P}\right)dp + \frac{RT}{P}\,dp$$

$$RT\ln f = \left(\bar{V} - \frac{RT}{P}\right)dp + RT\ln P$$

$$RT\ln f - RT\ln P = \left(\bar{V} - \frac{RT}{P}\right)dp$$

$$RT\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(\bar{V} - \frac{RT}{P}\right)dp$$ si se sabe que $\Phi = \dfrac{f}{P}$

$$RT\ln\Phi = \left(\bar{V} - \frac{RT}{P}\right)dp$$ si se sabe que $Z = \dfrac{P\bar{V}}{RT}$

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$$

por lo tanto

$$RT \ln \Phi = \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$\cancel{R}\cancel{T} \ln \Phi = \cancel{R}T \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

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

$$\Phi = e^{\left[\left(\frac{z-1}{p}\right)\int_{p_1}^{p_2} dp\right]}$$

se pueden obtener gráficas de:

$$z = f(p)$$

$$\Phi = f(p)$$

$$f = f(p)$$

Ejercicio

Un gas que se encuentra a 100°C se le ha determinado su ecuación virial hasta el tercer coeficiente en un intervalo de presiones de 1 a 60 atm; obteniendose los términos $B = -242.5\ cm^3/mol$ y $C = 25{,}200\ cm^6/mol^2$. Calcular el $\bar{W}$ de compresion del gas cuando su presión inicial es de 1atm y la final es de 55 atm.

Respuesta Cálculo de B' y C'

$$B' = \frac{B}{RT} = \frac{L/mol}{\frac{atm\,L}{mol\,K}(K)} = atm^{-1}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} = \frac{L^2/mol^2 - (L/mol)^2}{\left(\frac{atm\,L}{mol\,K}\right)^2 (K)^2} = atm^{-2}$$

por lo tanto

$$Z = 1 + B'(T)\,P + C'(T)\,P^2$$

$$Z = 1 + atm^{-1}(atm) + atm^{-2}(atm)^2 = \text{adimensional}$$

$$B' = \frac{-242.5\ cm^3/mol \left(\frac{1\ L}{10^3\ cm^3}\right)}{0.082\ \frac{atm\,L}{mol\,K}(373.15\,K)} = \boxed{7.9252 \times 10^{-3}\ atm^{-1}}$$

$$C' = \frac{25{,}200\ cm^6/mol^2 - (-242.5\ cm^3/mol)^2 \left(\frac{1\ L^2}{10^6\ cm^6}\right)}{\left[\left(0.082\ \frac{atm\,L}{mol\,K}\right)(373.15)\right]^2} = \boxed{3.5894 \times 10^{-5}\ atm^{-2}}$$

por lo tanto la ecuación queda

$$Z = 1 - 7.9252 \times 10^{-3}\ atm^{-1} P - 3.5894 \times 10^{-5}\ atm^{-2} P^2$$

El trabajo es $\bar{w} = p\, d\bar{v}$

y $z = \dfrac{p\bar{v}}{RT}$ por lo tanto

$$\frac{p\bar{v}}{RT} = 1 - 7.9252 \times 10^{-3}\, atm^{-1}\, P - 3.5894 \times 10^{-5}\, atm^{-2}\, P^2$$

$$\bar{v} = \left(\frac{1 - 7.9252 \times 10^{-3}\, atm^{-1} P - 3.5894 \times 10^{-5}\, atm^{-2} P^2}{P} \right) RT$$

$$\bar{v} = \left[\frac{1}{P} - 7.9252 \times 10^{-3}\, atm^{-1} - 3.5894 \times 10^{-5}\, atm^{-2} P \right] RT$$

si

$$w = p\,d\bar{v}$$

$$d\bar{v} = \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p}\right)_T dp \qquad \bar{v} = \left[\frac{1}{p} - 7.9252 \cdot \times 10^{-3}\,atm^{-1} - 3.5894 \times 10^{-5}\,atm^{-2}\,p\right] RT$$

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p}\right)_T = \left[-\frac{1}{p^2} - \frac{3.5894}{atm^{-2}} \cdot \times 10^{-5}\right] RT$$

$$d\bar{v} = \left[-\frac{1}{p^2} - \frac{3.5894}{atm^{-2}} \times 10^{-5}\right] RT\,dp$$

$$s: \quad \bar{w} = p\,d\bar{v}$$

$$\bar{w} = p\left[-\frac{1}{p^2} - 3.5894\times10^{-5}\right]RT\,dp$$

$$\bar{w} = \left[-\frac{1}{p} - 3.5894\times10^{-5}p\right]RT\,dp$$

$$\bar{w} = RT\left[-\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p} - 3.5894\times10^{-5}\,atm^{-2}\int_{p_1}^{p_2}p\,dp\right]$$

$$\bar{W} = RT\left[-\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} - 3.5894 \times 10^{-5}\,atm^{-2} \int_{P_1}^{P_2} p\,dp\right]$$

$$\bar{W} = RT\left[-\ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{3.5894 \times 10^{-5}\,atm^{-2}}{2}\left(P_2^2 - P_1^2\right)\right]$$

unidades

$$\bar{W} = \frac{atm\,L}{mol\,\cancel{K}}(\cancel{K})\left[-\ln \frac{\cancel{atm}}{\cancel{atm}} - \frac{3.5894 \times 10^{-5}\,at\cancel{m^{-2}}}{2}\left(at\cancel{m^2} - at\cancel{m^2}\right)\right]$$

$$\bar{W} = \left(\frac{atm\,L}{mol}\right)\left(\frac{1.01325 \times 10^5\,N/m^2}{atm}\right)\left(\frac{1\,m^3}{10^3\,L}\right) = J/mol$$

sustituyendo

$$\overline{W} = \left(0.082 \frac{atm\,L}{mol\,\cancel{K}}\right)\left(373.15\cancel{K}\right)\left[-\ln \frac{55}{1} - \frac{3.5894}{2} \frac{x10^{-5}}{\cancel{atm^{-2}}}\left(\frac{55^2}{\cancel{atm^2}} - \frac{1^2}{\cancel{atm^2}}\right)\right]$$

$$\overline{W} = \left(122.9035 \frac{\cancel{atm}\,\cancel{L}}{mol}\right)\left(\frac{1.01325 x10^5 N/\cancel{m^2}}{\cancel{atm}}\right)\left(\frac{1\cancel{m^3}}{10^3 \cancel{L}}\right) = -12453.2 \frac{J}{mol}$$

Conclusiones

Trabajo de compresión negativo ✓

Proceso Isotérmico ✓

Tarea evaluar Z a 2, 10, 20, 30, 50, 60 atm

graficar Z vs P, Φ vs P, f vs P

y concluir

En este caso

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

$$Z = 1 - B'P - C'P^2 = 1 - \frac{7.9252 \times 10^{-3}}{atm} P - \frac{3.5894 \times 10^{-5}}{atm^2} P^2$$

Arreglando

$$Z-1 = \frac{-7.9252\times10^{-3}}{atm}P - \frac{3.5894\times10^{-5}}{atm^2}P^2$$

$$\frac{Z-1}{P} = \frac{-7.9252\times10^{-3}P}{P} - \frac{3.5894\times10^{-5}P^2}{P}$$

$$\frac{Z-1}{P} = -7.9252\times10^{-3} - 3.5894\times10^{-5}P$$

$$\ln\Phi = \int_{P_1}^{P_2}\left(-7.9252\times10^{-3} - 3.5894\times10^{-5}P\right)dP$$

Integrando

$$\ln \Phi = \left[-7.9252\times10^{-5}(p_2-p_1) - \frac{3.5894}{2}(p_2^2-p_1^2) \right]$$

$$\Phi = e^{\left[-7.9252\times10^{-5}(p_2-p_1) - \frac{3.5894}{2}(p_2^2-p_1^2) \right]}$$