Clase 76 11 Enero 2021

Título de la nota 10/01/2021

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

Coefiecientes viriales	B (cm^3/mol)	-240.300	B' (atm^{-1})	-7.6484e-3
	C (cm^6/mol^2)	27400.000	C' (atm^{-2})	-3.0740e-5
	R (atmL/molK)	0.082		
	T (K)	383.150		
Intervalo de presiones	p_1 (atm)	2.000		
	p_2 (atm)	70.000		

Trabajo real w (J/mol)	-11557.8685
Trabajo ideal w (J/mol)	-11318.3057

Modelos

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

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

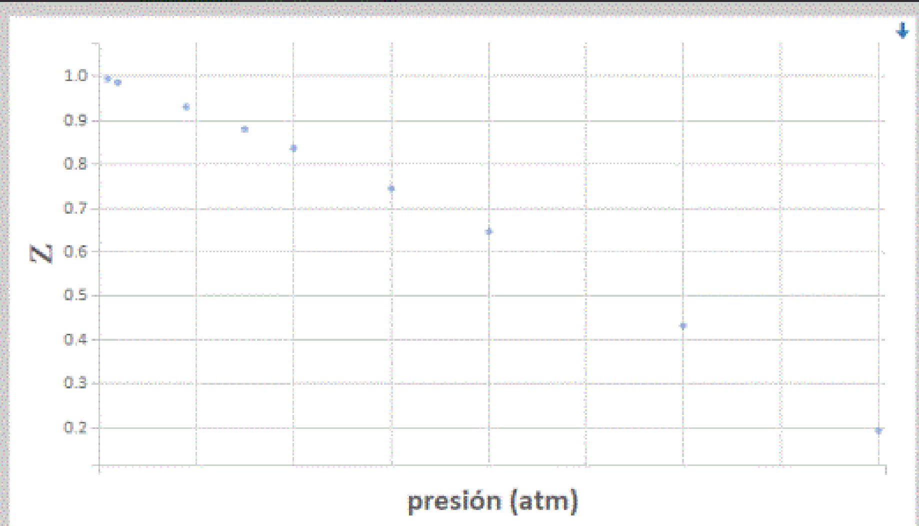
Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021 V2

Coeficientes | Z | Coeficiente de fugacidad | Fugacidad

Factor de compresibilidad como función de la presión

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

presion (atm)	Z
1.00	0.992321
2.00	0.984580
9.00	0.928674
15.00	0.878357
20.00	0.834736
30.00	0.742881
40.00	0.644879
60.00	0.430430
80.00	0.191389



eficientes | Z | Coeficiente de fugacidad | Fugacidad

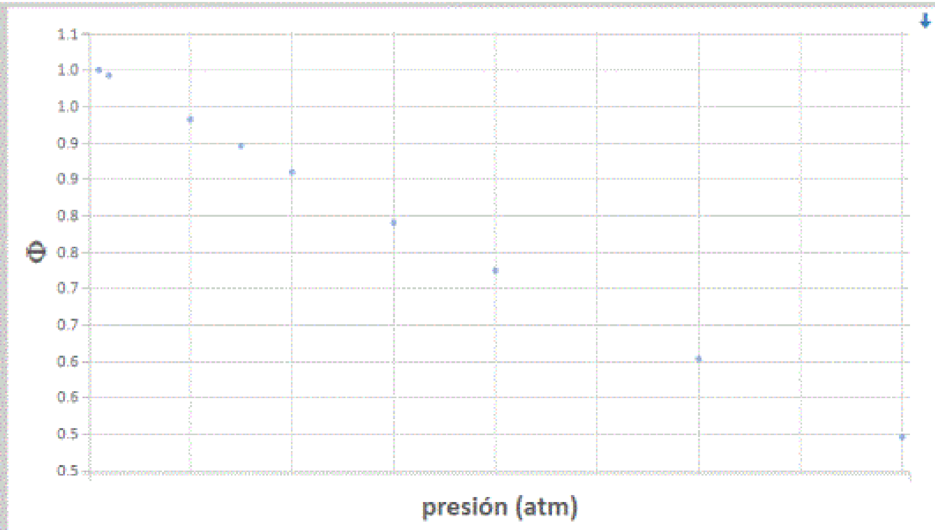
Coeficiente de fugacidad como función de la presión

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

presion (atm)	Coeficiente de fugacidad
1.00	1.0000
2.00	0.9923
10.00	0.9321
15.00	0.8954
20.00	0.8595
30.00	0.7901
40.00	0.7241
60.00	0.6026
80.00	0.4953

$$\ln \Phi = \int_{1}^{p2} \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp$$

FES ZARAGOZA



Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021 V2

cientes Z Coeficiente de fugacidad Fugacidad

Fugacidad como función de la presión

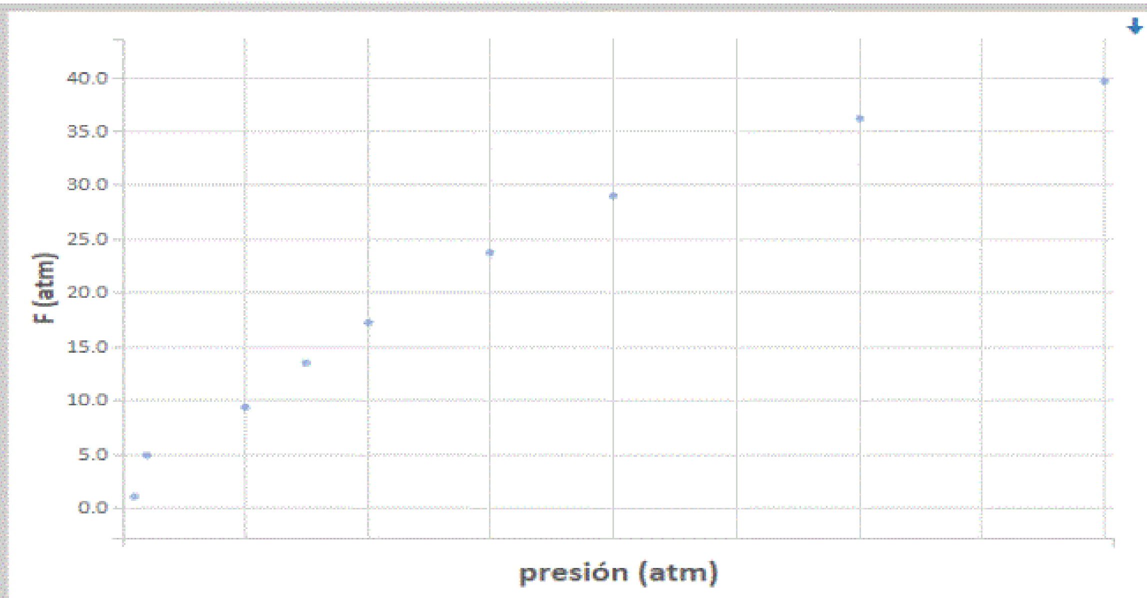
Instrucción: insertar en las celdas de color amarillo los valores correspondientes

presion (atm)	Fugacidad (atm)
1.00	1.0000
5.00	4.8476
10.00	9.3206
15.00	13.4305
20.00	17.1892
30.00	23.7024
40.00	28.9629
60.00	36.1534
80.00	39.6245

FES ZARAGOZA

Modelo

$$F = \Phi p$$



Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021 V2

Obtención de Masa molar de un gas, a partir de una ecuación virial

Introducir en las celdas de color amarillo, los datos correspondientes

p (atm)	ρ (g/L)
1	1.31
2	2.74
3	5.85
5	9.3
7	14.9
11	22.3

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

p/ρ (atmL/g)	p (atm)
0.76336	1
0.72993	2
0.51282	3
0.53763	5
0.46980	7
0.49327	11

Modelo lineal hasta el segundo coeficiente de la ecuación virial

$$Z=1+B'p$$

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

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

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

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

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

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

Regresión lineal para obtener ordenada al origen y pendiente

ordenada al origen (atmL/g)	0.70982	pendiente (L/g)	-0.02593
coef de correlación	-0.7516		

Masa Molar

M (g(mol) 34.443

Ecuación virial

$Z=1+B'p$ Z=1-0.0365 p

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira UNAM FES Zaragoza 2021 V2

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

$$\ln \Phi = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp$$

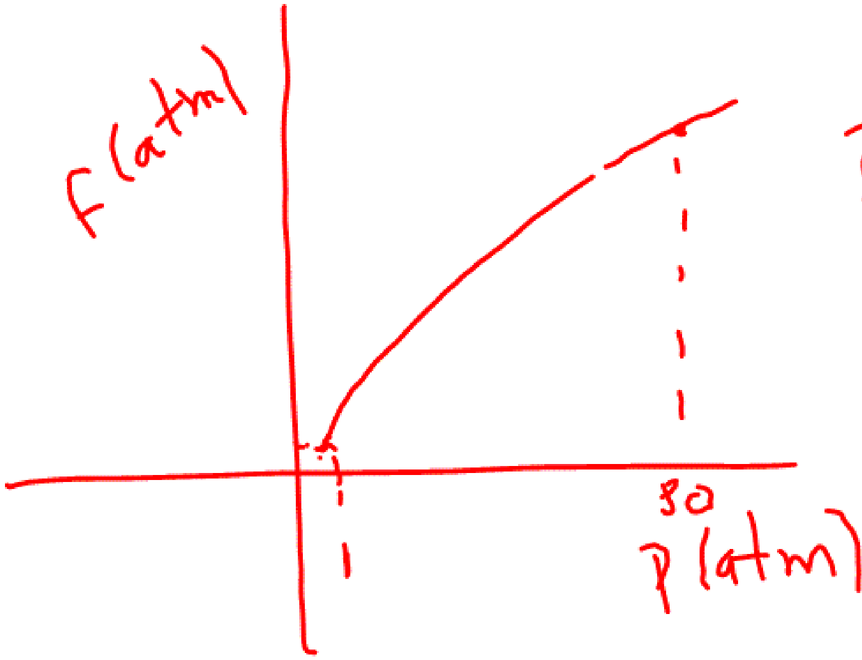
$$Z = 1 - B'p - C'p^2$$

$$\frac{Z-1}{p} = \frac{-B'p - C'p^2}{p} = -B' - C'p$$

$$\ln \Phi = \int_{p_1}^{p_2} (-B' - C'p)\, dp \qquad p_1 = 1\,\text{atm}$$

$$\ln \Phi = -B'(p_2 - p_1) - \frac{C'}{2}(p_2^2 - p_1^2)$$

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



$\Phi = 1$

ideal.

$\Phi < 1$ atracción

$f = \Phi p$

Sustancias puras

Homogénea
(1 Fase)

Heterogénea
(2 ó más Fases)

$$\boxed{2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-}$$

procesos
en equilibrios

Regla de las fases (Gibbs)

Fase: Porción homogénea de un sistema en el cual existen 1 o más sustancias

Dispersión verdadera

Componente (C)

- # especies químicas independientes
- sustancia pura $C = 1$
- $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$C = \#\text{especies} - \#\text{restricciones}$

$C = 3 - 2 = 1$

\# restricciones
- $K_{eq} = K_w$ (1)
- $[H_3O^+] = [OH^-]$ (2)

$K_w = 10^{-14}$ $[H_3O^+] = [OH^-]$

$[H_3O^+]^2 = K_w$

$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-14/2}$

$= 10^{-7}$

$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad a = [\ ]$ diluido

$$\boxed{pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7}$$

$$\boxed{2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-}$$

Acetonio Acetato

$$C = 1$$

$$C = \#\text{especies} - \#\text{restricciones}$$

$$3 - 2 = 1$$

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

\# componentes $4 - 2 = 2$

\# restricciones $\begin{cases} Ka \\ Kw \end{cases}$

$CH_3COOH + HClO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$

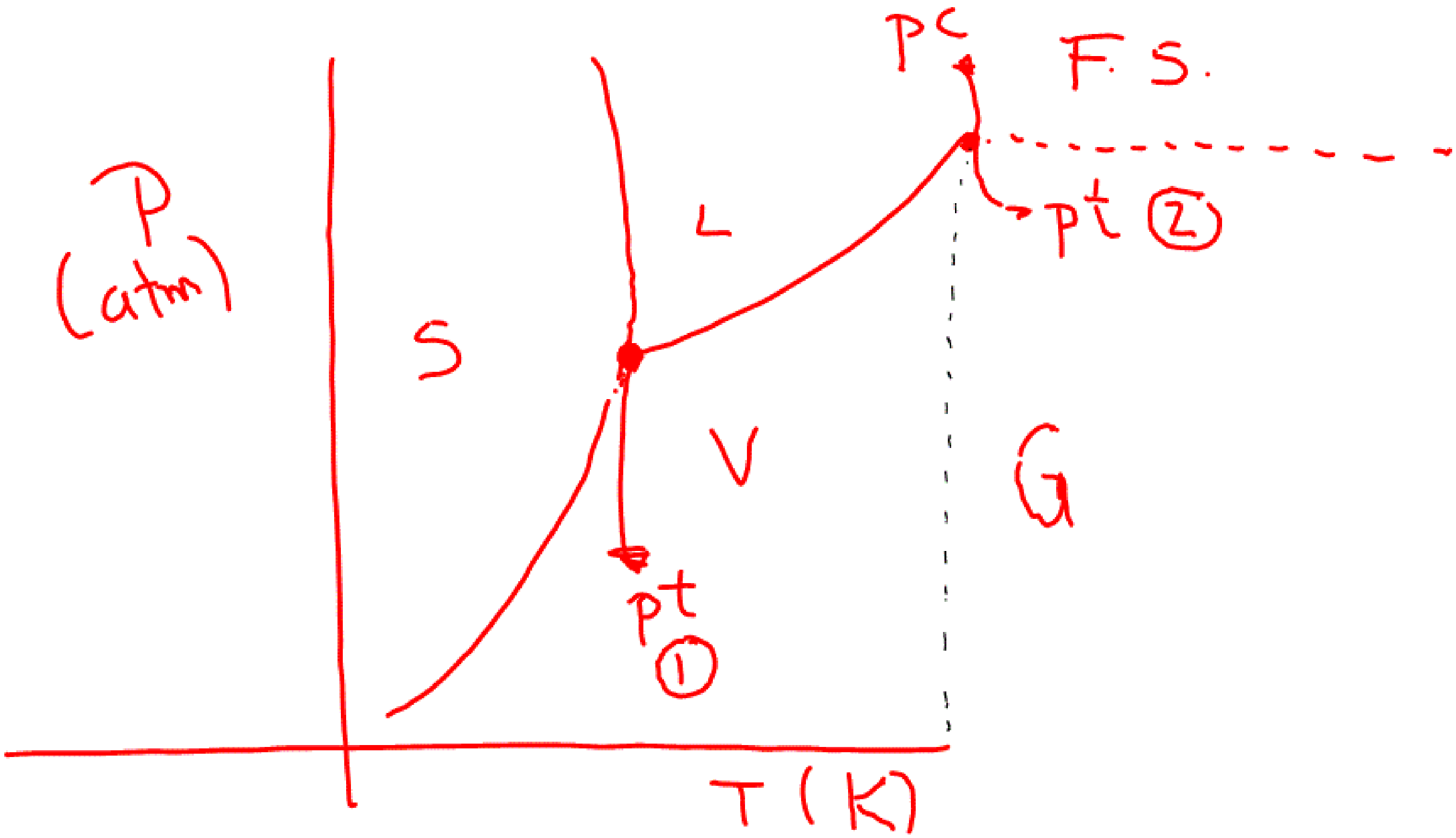
perclorato de acetonio

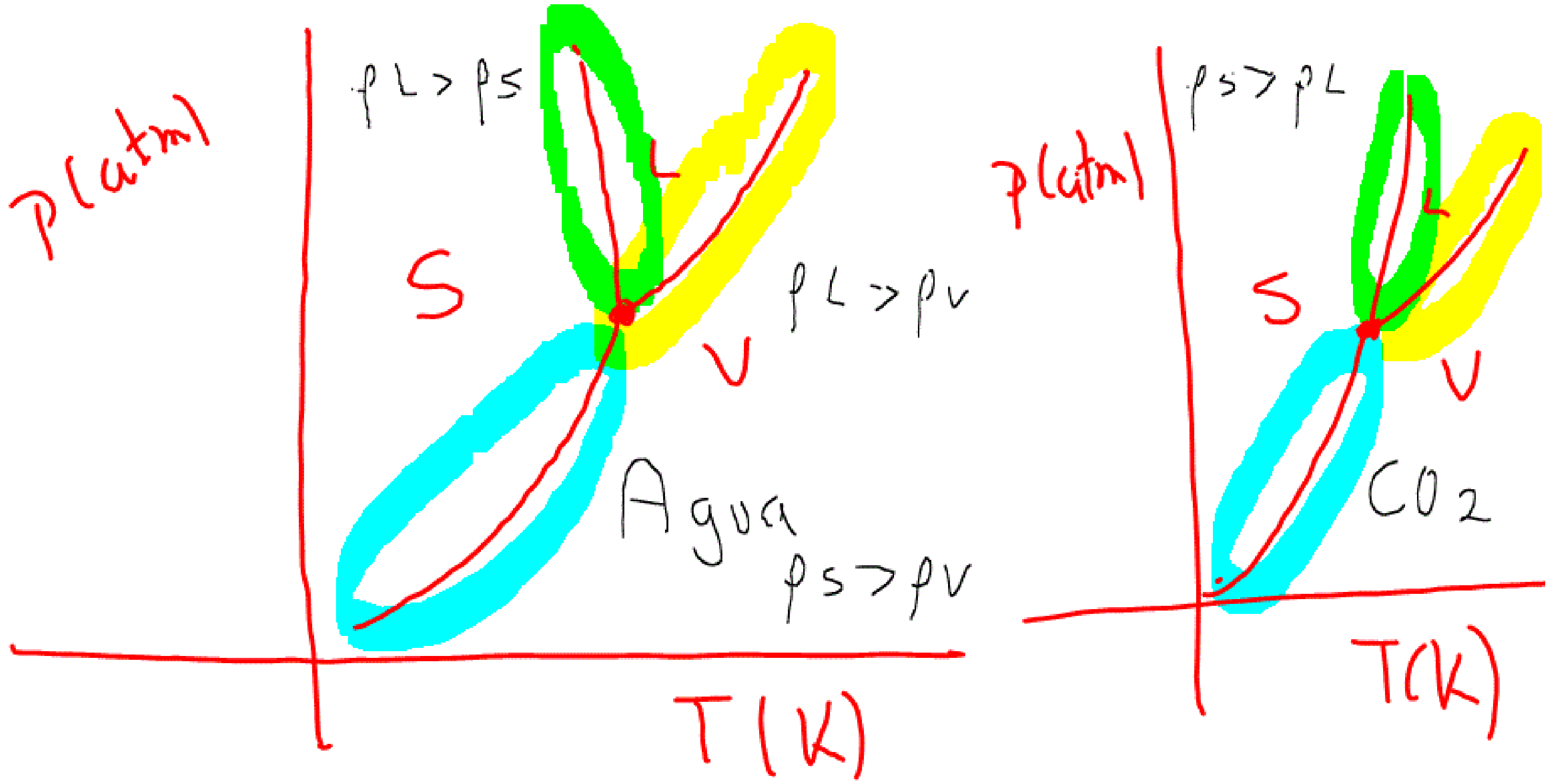
\# componentes = 2

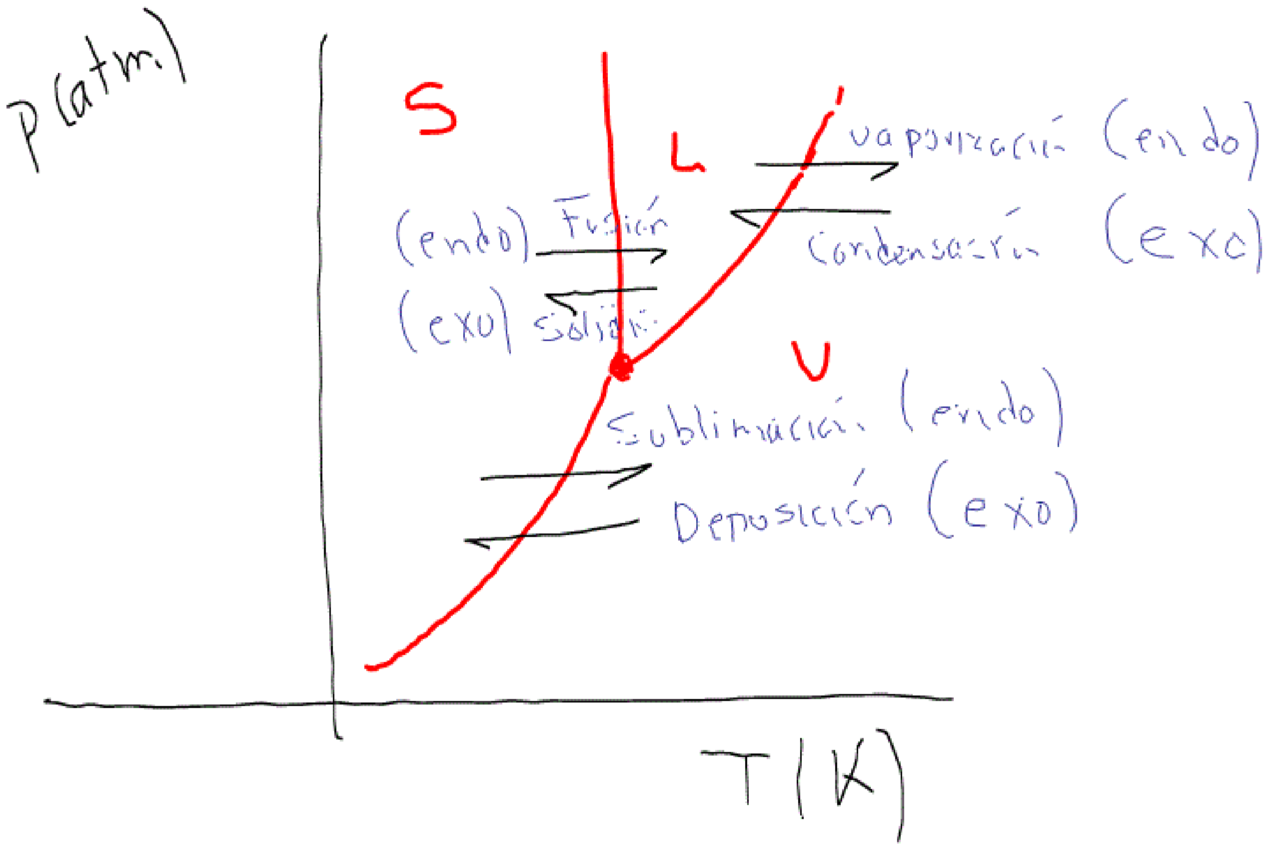
$$g.l. = C - F + 2$$

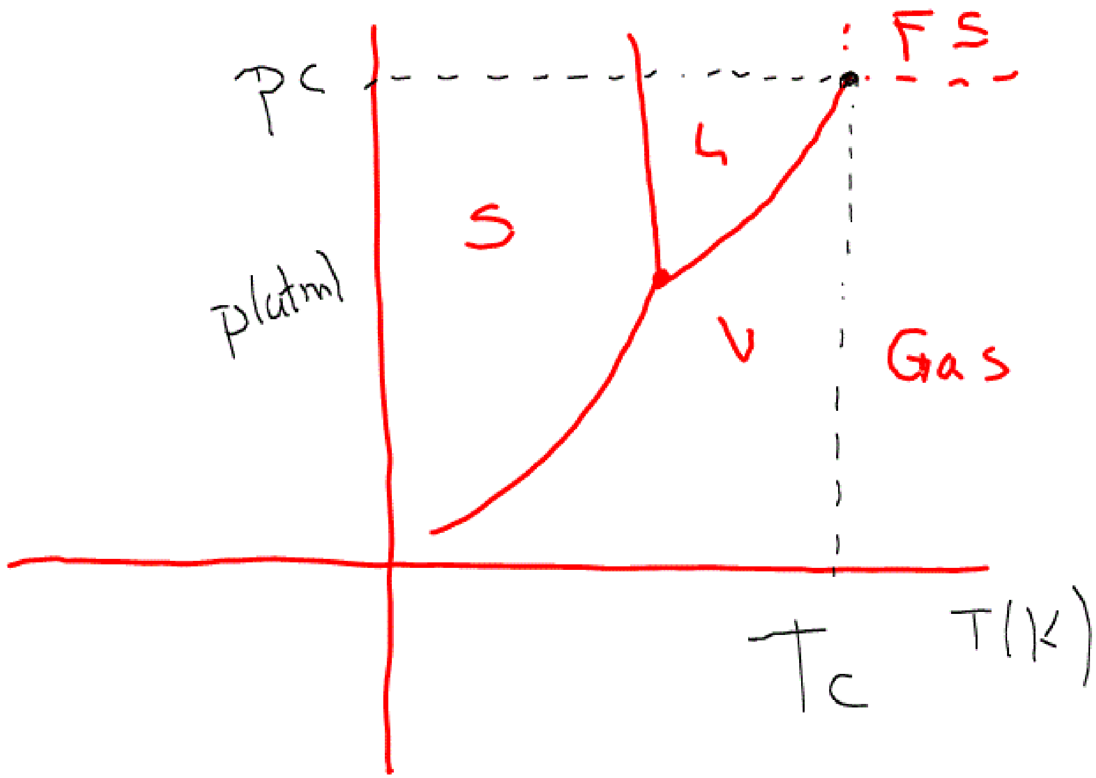
g.l = # variables intensivas
$(p, T, \bar{V})$

g.l. = grados de libertad


P (atm)
S
L
V
G
pc
F.S.
pt ①
pt ②
T (K)


p(atm)
ρL > ρS
L
S
ρL > ρV
V
Agua
ρS > ρV
T(K)
p(atm)
ρS > ρL
L
S
V
CO_2
T(K)


p (atm)
S
L
V
vaporización (endo)
condensación (exo)
(endo) Fusión
(exo) Solidif.
Sublimación (endo)
Deposición (exo)
T (K)


Pc
FS
L
S
p(atm)
V
Gas
Tc
T(K)

Potencial químico

$$G = H - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = (dU) + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = \delta q - \delta w + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = T\cancel{dS} - \cancel{p}dV + p\cancel{dV} + Vdp - T\cancel{dS} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT \qquad G = f(T, p, n)$$

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

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

cambio de estado T y p = ctes

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$ potencial químico

T= cte

$$\int_1^2 dG = V\int_{p_1}^{p_2} dp = V(p_2 - p_1) = G - G^0 = V(p-1)$$

sólidos y líquidos

$$G = G^{\circ} + V(p-1)$$ V es pequeño

$$V(p-1) \to 0$$

en gases

$$\frac{G}{n} = \frac{G^{\circ}}{n} + \frac{nRT\ln p}{n}$$

$$\bar{G} = \bar{G}^{\circ} + RT\ln p \qquad \bar{G} = \mu$$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT\ln p$$ potencial químico

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}}_{\mu i} dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^{n} \mu i\, dni$$

$$\boxed{dG = \sum_{i=1}^{n} ni\, d\mu i + \sum_{i=1}^{n} \mu i\, dni}$$ Mezclas o cambio de Fase

$$dG = \sum_{i=1}^{n} \cancel{\mu_i}\, dn_i = \sum_{i=1}^{n} n_i\, d\mu_i + \sum_{i=1}^{1} \cancel{\mu_i}\, dn_i$$

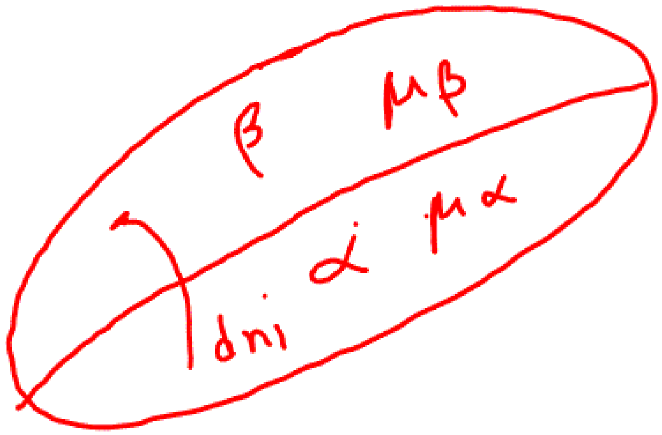
$$dG = \sum_{i=1}^{n} n_i\, d\mu_i$$

equilibrio $= 0$

$$\sum_{i=1}^{n} n_i\, d\mu_i = 0$$

Cambio de Fase

$$\boxed{n_v\, d\mu_v + n_L\, d\mu_L = 0}$$



$$dG^0 = \mu^\alpha(-dn_i) \qquad dG^0 = \mu^\beta(dn_i)$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu^\beta - \mu^\alpha)\,dn_i$$

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \qquad dG < 0 \text{ espontaneo}$$

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = dG = 0 \text{ equilibrio, cambio de fase.}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ sólido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \text{ solido}$$

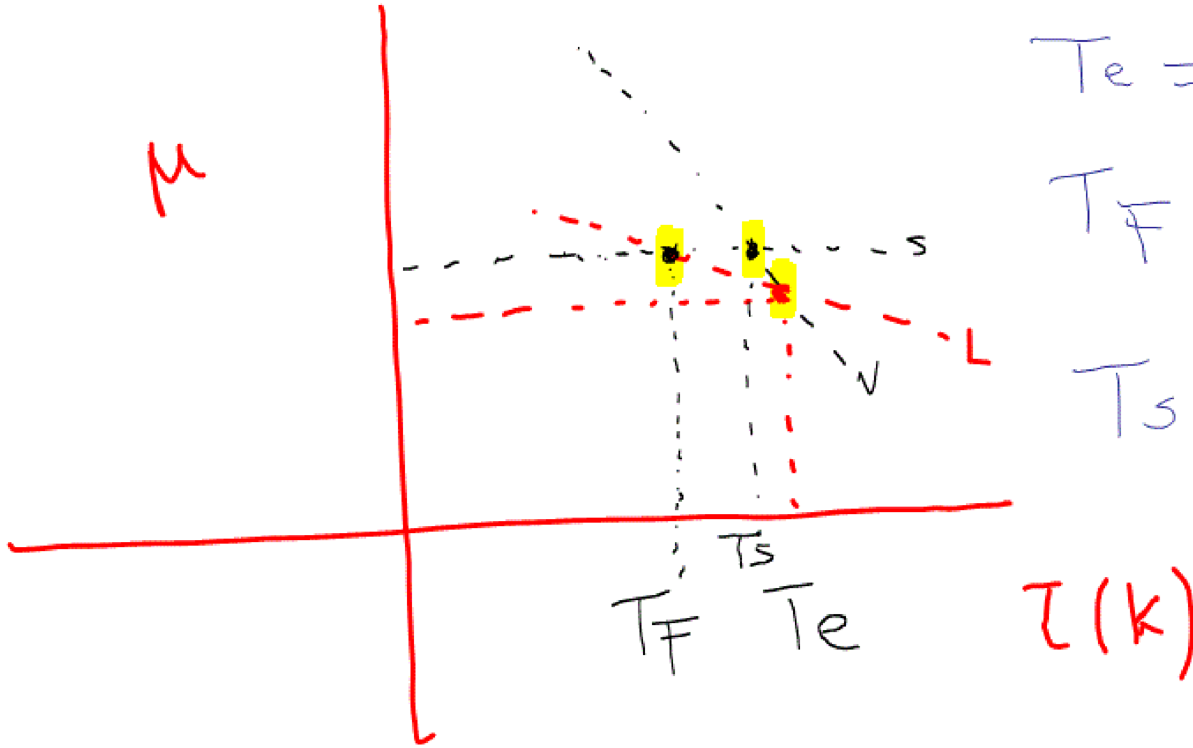
μ vs T

$$\mu = \bar{V} \cancel{d}p - \bar{S}\, dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ liquido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \text{ liquido}$$

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ vapor}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{\text{vapor}}$$

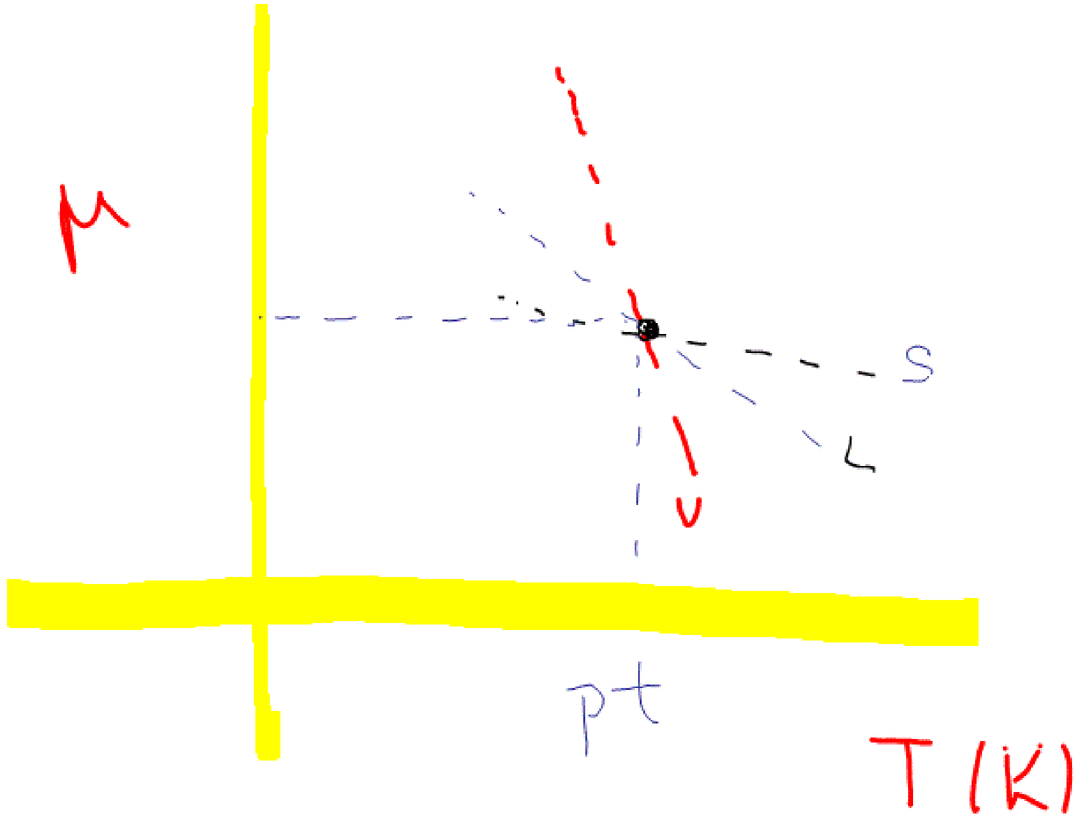
$$\bar{S}_V >> \bar{S}_L > \bar{S}_S$$



$T_e = \mu_L = \mu_V$

$T_F = \mu_S = \mu_L$

$T_S = \mu_S = \mu_V$


μ
S
L
V
pt
T (K)

$L \rightarrow V \quad T \text{ y } p \text{ (ctes)}$

$\mu_V = \mu_L$

$d\mu_V = d\mu_L \qquad d\mu_V = \bar{V}_V dp - \bar{S}_V dT$

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

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

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

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

$$\bar{V}_v >> \bar{V}_L$$

$$(\Delta \bar{V}_{vap})\, dp = \Delta \bar{S}_v \, dT$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{vap}$$

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

$$\left(\frac{RT}{P}\right) dp = \overline{\Delta S_v}\, dT$$

$$\overline{\Delta S_v} = \frac{\overline{\Delta H_v}}{T}$$

$$\frac{RT}{P}\, dp = \frac{\overline{\Delta H_v}}{T}\, dT$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\overline{\Delta H_v}}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H_V}}{R}\left[-\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$\boxed{\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H_V}}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]}$$

$T_1 = TNE$

$P_1 = 1atm$