

Ejercicios Resueltos de Termodinámica 3

Preparador Isaac Vera

25 de enero de 2019

Revisado por el Profesor Claudio Olivera

Formulario 1:

- Propiedades Parciales

1-Molares:

$$\tilde{e}_k = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq k}}$$
$$e = \sum_{k=1}^n x_k \tilde{e}_k$$
$$\tilde{e}_j = e - \sum_{i \neq j} x_i \left(\frac{\partial e}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{k \neq i,j}}$$

Para sistemas binarios:

$$\tilde{e}_1 = e + (1 - x_1) \left(\frac{\partial e}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$
$$\tilde{e}_2 = e - x_1 \left(\frac{\partial e}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

O también:

$$\tilde{e}_1 = e - x_2 \left(\frac{\partial e}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$
$$\tilde{e}_2 = e + (1 - x_2) \left(\frac{\partial e}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \tilde{e}_1 - \tilde{e}_2$$

2-Másicas:

$$\tilde{e}_k = \left(\frac{\partial E}{\partial m_k} \right)_{T,P,m_{j \neq k}}$$
$$e = \sum_{k=1}^n w_k \tilde{e}_k$$
$$\tilde{e}_j = e - \sum_{i \neq j} w_i \left(\frac{\partial e}{\partial w_i} \right)_{T,P,w_{k \neq i,j}}$$

Para sistemas binarios:

$$\tilde{e}_1 = e + (1 - w_1) \left(\frac{\partial e}{\partial w_1} \right)_{T,P}$$

$$\tilde{e}_2 = e - w_1 \left(\frac{\partial e}{\partial w_1} \right)_{T,P}$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial w_1} \right)_{T,P} = \tilde{e}_1 - \tilde{e}_2$$

Cuando $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 1$ o $w_1 \rightarrow 0$, $w_2 \rightarrow 1$:

$$\tilde{e}_1 \rightarrow \tilde{e}_1^\infty$$

$$\tilde{e}_2 \rightarrow \tilde{e}_2^0$$

$$e \rightarrow \tilde{e}_2^0$$

Cuando $x_1 \rightarrow 1$, $x_2 \rightarrow 0$ o $w_1 \rightarrow 1$, $w_2 \rightarrow 0$:

$$\tilde{e}_1 \rightarrow \tilde{e}_1^0$$

$$\tilde{e}_2 \rightarrow \tilde{e}_2^\infty$$

$$e \rightarrow \tilde{e}_1^0$$

- Relación de Gibbs-Duhem

$$\sum_{k=1}^n N_k (d\tilde{e})_{T,P} = 0$$

$$\sum_{k=1}^n x_k (d\tilde{e})_{T,P} = 0$$

$$\sum_{k=1}^n m_k (d\tilde{e})_{T,P} = 0$$

$$\sum_{k=1}^n w_k (d\tilde{e})_{T,P} = 0$$

- Propiedades de Mezclado

$$\Delta E^M = \sum_{k=1}^n N_k (\tilde{e}_k - e_k^0)$$

$$\Delta e^M = \sum_{k=1}^n x_k (\tilde{e}_k - e_k^0)$$

$$\Delta E^M = E - \sum_{k=1}^n N_k e_k^0$$

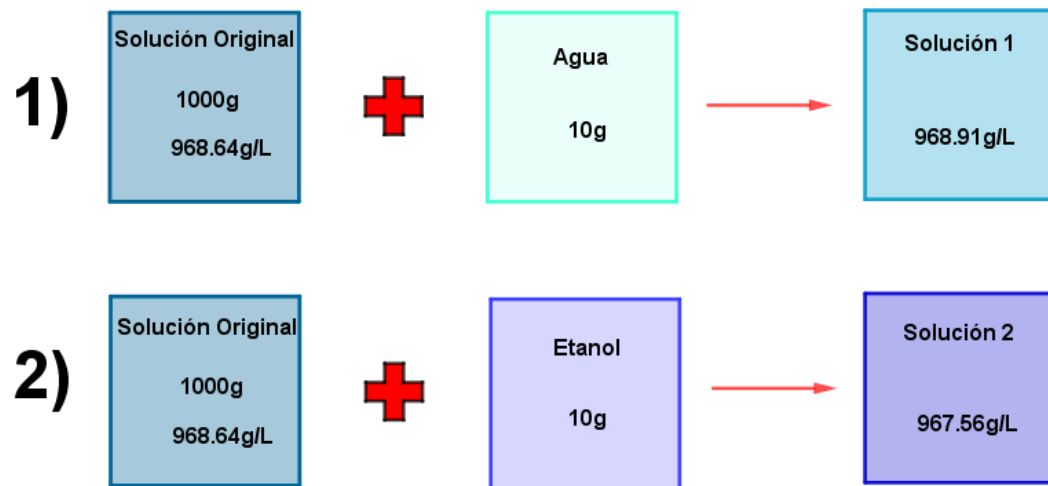
$$\Delta e^M = e - \sum_{k=1}^n x_k e_k^0$$

$$\tilde{E}_k^M = \left(\frac{\partial \Delta E^M}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \tilde{e}_k - e_k^0$$

Ejemplo 1.1: Cuando a 1000 g de una solución acuosa de etanol de densidad 968,64 [g/L] se agregaron 10 g de agua, la densidad resultante fue 968,91 [g/L]. Cuando a 1000 g de la misma solución original se agregaron en cambio 10 g de etanol, la densidad resultante fue 967,56 [g/L]. Suponiendo que, por ser pequeñas, las cantidades agregadas pueden tomarse como variaciones diferenciales, halle la composición de la solución original.

Solución:

Para este tipo de problemas donde se tienen procesos de dilución, es recomendable plantear un esquema:



Se sabe que el volumen específico es una propiedad intensiva, por lo tanto:

$$v = \sum_{k=1}^n w_k \tilde{v}_k = w_1 \tilde{v}_1 + w_2 \tilde{v}_2 = w_1 \tilde{v}_1 + (1 - w_1) \tilde{v}_2$$

Las propiedades parciales están dadas por

$$\tilde{v}_k = \left(\frac{\partial V}{\partial m_k} \right)_{T,P}$$

Y también se sabe que para variaciones infinitesimales, puede ser válido aproximar

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_k} \right)_{T,P} \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta m_k} \right)_{T,P}$$

Despejando w_1 de la primera expresión planteada y sustituyendo:

$$w_1 = \frac{v - \tilde{v}_2}{\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2} = \frac{v - \left(\frac{\partial V}{\partial m_2}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial V}{\partial m_1}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial V}{\partial m_2}\right)_{T,P}} = \frac{v - \left(\frac{\Delta V}{\Delta m_2}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\Delta V}{\Delta m_1}\right)_{T,P} - \left(\frac{\Delta V}{\Delta m_2}\right)_{T,P}}$$

$$w_1 = \frac{v - \frac{(V_f)_2 - (V_i)_2}{(m_f)_2 - (m_i)_2}}{\frac{(V_f)_1 - (V_i)_1}{(m_f)_1 - (m_i)_1} - \frac{(V_f)_2 - (V_i)_2}{(m_f)_2 - (m_i)_2}} = \frac{v - \frac{\left(\frac{m_f}{\rho_f}\right)_2 - \left(\frac{m_i}{\rho_i}\right)_2}{(m_f)_2 - (m_i)_2}}{\frac{\left(\frac{m_f}{\rho_f}\right)_1 - \left(\frac{m_i}{\rho_i}\right)_1}{(m_f)_1 - (m_i)_1} - \frac{\left(\frac{m_f}{\rho_f}\right)_2 - \left(\frac{m_i}{\rho_i}\right)_2}{(m_f)_2 - (m_i)_2}}$$

Como todos los valores son conocidos, se calcula trivialmente $w_1 \approx 0,2$

Ejemplo 1.2: La entalpía molar del sistema dietilenglicol dimetiléter (1) - agua (2) a 25 °C, referida a los componentes puros a igual temperatura, puede ser correlacionada mediante la expresión:

$$\bar{h} = -x_1x_2 [416,51 + 1996,50(x_2 - x_1) + 2770,98(x_2 - x_1)^2 + 2098,58(x_2 - x_1)^3]$$

Encuentre expresiones para las entalpías molares parciales de ambos componentes, y halle sus respectivos valores a dilución infinita.

Solución:

La entalpía es una propiedad intrínseca de la materia, por lo tanto es válido escribir para un sistema binario:

$$\tilde{h}_1 = h + (1 - x_1) \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

$$\tilde{h}_2 = h - x_1 \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

Se puede reescribir la expresión dada por el enunciado en función de un solo compuesto, porque al ser un sistema binario la entalpía depende de una sola variable si suponemos presión y temperatura constantes:

Sabiendo que $x_2 = 1 - x_1$

$$h = x_1(x_1-1) [416,51 + 1996,50(1 - 2x_1) + 2770,98(1 - 2x_1)^2 + 2098,58(1 - 2x_1)^3]$$

Agrupando y simplificando, se determina que la expresión posee forma polinómica (no siempre es así):

$$h = -16788,64x_1^5 + 53055,52x_1^4 - 63935,28x_1^3 + 34950,97x_1^2 - 7282,57x_1$$

Al resolver la derivada:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P} = -83943,2x_1^4 + 212222,08x_1^3 - 191805,84x_1^2 + 69901,94x_1 - 7282,57$$

Sustituyendo en las definiciones escritas anteriormente de entalpías parciales molares y simplificando se obtienen las expresiones:

$$\tilde{h}_1(x_1) = 67154,56x_1^5 - 243109,76x_1^4 + 340092,64x_1^3 - 226756,81x_1^2 + 69901,94x_1$$

– 7282, 57

$$\tilde{h}_2(x_1) = 67154,56x_1^5 - 159166,56x_1^4 + 127870,56x_1^3 - 34950,97x_1^2$$

A dilución infinita corresponde cuando $\tilde{h}_1^\infty = \tilde{h}_1(x_1 = 0)$ y $\tilde{h}_2^\infty = \tilde{h}_2(x_1 = 1)$.
Por lo tanto:

$$\tilde{h}_1^\infty = -7282,57$$

$$\tilde{h}_2^\infty = 907,59$$

Ejemplo 1.3: En el sistema ternario formado por 1,4-dioxano (1), acetato de metilo (2) y n-butanol (3) a 298,15 K y 100 kPa, los volúmenes molares parciales de los componentes (1) y (2) pueden correlacionarse mediante las expresiones

$$\tilde{v}_1 = v_1^0 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 - (a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

$$\tilde{v}_2 = v_2^0 + a_{12}x_1 + a_{23}x_3 - (a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

Calcule la densidad molar de una mezcla de fracciones molares $x_1=0,20$; $x_2 = x_3=0,40$. Los parámetros de las correlaciones y los volúmenes molares de los componentes puros son: $a_{12}=0,0044746$; $a_{13}=1,0643$; $a_{23}=1,5956$; $v_1^0=85,669$; $v_2^0=79,896$; $v_3^0=91,940$, todos en unidades de $[cm^3/mol]$.

Solución:

Se debe tener en cuenta siempre que se necesite hallar la densidad de una mezcla que esta no es un propiedad intensiva, y por tanto no tiene propiedades parciales. Sin embargo, la densidad es el inverso del volumen específico, una propiedad intensiva:

$$\rho = \frac{1}{v}$$

$$v = \sum_{k=1}^n x_k \tilde{v}_k = x_1 \tilde{v}_1 + x_2 \tilde{v}_2 + x_3 \tilde{v}_3$$

Como \tilde{v}_3 es en principio desconocido, se debe acudir a la ecuación de Gibbs y Duhem:

$$\sum_{k=1}^n N_k (d\tilde{v}_k)_{T,P} = \sum_{k=1}^n x_k (d\tilde{v}_k)_{T,P} = 0$$

$$x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2 + x_3 d\tilde{v}_3 = 0$$

Para determinar \tilde{v}_3 , se puede hacer de dos formas.

Forma 1: por simetría de ecuaciones

Observando las ecuaciones dadas de \tilde{v}_1 y \tilde{v}_2 se puede notar que podría tratarse de ecuaciones simétricas, pues la diferencia entre una y la otra es la relación entre un compuesto y el otro. Alternando los subíndices se puede proponer que:

$$\tilde{v}_3 = v_3^0 + a_{13}x_1 + a_{23}x_2 - a_{12}x_1x_2 - a_{13}x_1x_3 - a_{23}x_2x_3$$

Sin embargo, esto solo es cierto si se cumple la ecuación de Gibbs y Duhem. Entonces derivando cada expresión y sustituyendo en la ecuación se debe llegar

a que esta es igual a cero, y para esta expresión de \tilde{v}_3 propuesta se cumple.
Forma 2: de la derivada a la expresión.

$$x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2 + x_3 d\tilde{v}_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad d\tilde{v}_3 = -\frac{(x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2)}{x_3}$$

Se derivan las expresiones conocidas:

$$x_1 d\tilde{v}_1 = a_{12}x_1 dx_2 + a_{13}x_1 dx_3 - x_1 d(a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

$$x_2 d\tilde{v}_2 = a_{12}x_2 dx_1 + a_{23}x_2 dx_3 - x_2 d(a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

$$d(a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3) = a_{12}x_2 dx_1 + a_{12}x_1 dx_2 + a_{13}x_3 dx_1 + a_{13}x_1 dx_3 \\ + a_{23}x_3 dx_2 + a_{23}x_2 dx_3$$

Sumando las expresiones de $x_1 d\tilde{v}_1$ y $x_2 d\tilde{v}_2$ y sabiendo que $x_1 + x_2 = 1 - x_3$:

$$x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2 = a_{12}x_1 dx_2 + a_{13}x_1 dx_3 + a_{12}x_2 dx_1 + a_{23}x_2 dx_3 \\ - (x_1 + x_2)d(a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

$$x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2 = a_{12}x_1 dx_2 + a_{13}x_1 dx_3 + a_{12}x_2 dx_1 + a_{23}x_2 dx_3 \\ - (1 - x_3)d(a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3)$$

$$x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2 = x_3(a_{12}x_2 dx_1 + a_{12}x_1 dx_2 + a_{13}x_3 dx_1 + a_{13}x_1 dx_3 \\ + a_{23}x_3 dx_2 + a_{23}x_2 dx_3) - x_3(a_{13}dx_1 + a_{23}dx_2)$$

Sustituyendo la expresión obtenida, teniendo en cuenta la derivada de un producto de dos funciones es $d(fg) = gdf + fdg$:

$$d\tilde{v}_3 = -\frac{(x_1 d\tilde{v}_1 + x_2 d\tilde{v}_2)}{x_3}$$

$$d\tilde{v}_3 = a_{13}dx_1 + a_{23}dx_2 - a_{12}x_2 dx_1 - a_{12}x_1 dx_2 - a_{13}x_3 dx_1 - a_{13}x_1 dx_3 \\ - a_{23}x_3 dx_2 - a_{23}x_2 dx_3$$

$$d\tilde{v}_3 = a_{13}dx_1 + a_{23}dx_2 - a_{12}d(x_1x_2) - a_{13}d(x_1x_3) - a_{23}d(x_2x_3)$$

$$\tilde{v}_3 = a_{13}x_1 + a_{23}x_2 - a_{12}x_1x_2 - a_{13}x_1x_3 - a_{23}x_2x_3 + Constante$$

Donde por simetría con \tilde{v}_1 y \tilde{v}_2 , la constante es simplemente v_3^0 . De esta forma se tiene:

$$\tilde{v}_3 = v_3^0 + a_{13}x_1 + a_{23}x_2 - a_{12}x_1x_2 - a_{13}x_1x_3 - a_{23}x_2x_3$$

Ahora se puede determinar el volumen específico y luego su inverso, la densidad:

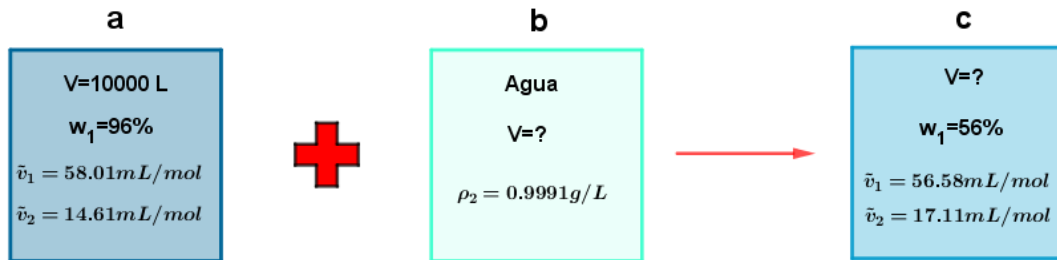
$$v = x_1\tilde{v}_1 + x_2\tilde{v}_2 + x_3\tilde{v}_3 = v_1^0x_1 + v_2^0x_2 + v_3^0x_3 - x_1x_2x_3(a_{12} + a_{13} + a_{23})$$

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{1}{v_1^0x_1 + v_2^0x_2 + v_3^0x_3 - x_1x_2x_3(a_{12} + a_{13} + a_{23})} = 1,1657 \cdot 10^{-2} \frac{g}{L}$$

Ejemplo 1.4: Una empresa dispone de 10 000 [L] de alcohol que contiene 96 % en peso de etanol, y desea transformarlo en una bebida alcohólica agregándole agua hasta que contenga 56 % en peso de etanol. A la temperatura ambiente de 15 °C, la densidad del agua es 0,9991 [g/mL]. Los volúmenes molares parciales del agua y del etanol son respectivamente 14,61 y 58,01 [mL/mol] en el alcohol de 96 % y 17,11 y 56,58 [mL/mol] en la bebida de 56 %. ¿Cuántos litros de agua deben agregarse, y cuántos litros de bebida se obtendrán?

Solución:

El etanol será el compuesto 1 (peso molecular 46.07 g/mol) y el agua (peso molecular 18.02 g/mol) el compuesto 2. Se tienen 3 disoluciones: *a*, *b* y *c*.



Como los volúmenes específicos parciales están por unidad de mol, se puede dividir entre el peso molecular de cada compuesto para hacer todas las operaciones en gramos (también se puede hacer en moles pero en ese caso se debe determinar las composiciones molares). Con la información dada se puede determinar la masa de *a* y de *c*:

$$v_a = \sum_{k=1}^n (x_k \tilde{v}_k)_a = (w_1 \tilde{v}_1)_a + (w_2 \tilde{v}_2)_a$$

$$m_a = \frac{V_a}{v_a} \frac{V_a}{(w_1 \tilde{v}_1)_a + (w_2 \tilde{v}_2)_a} = 8056 \text{ kg}$$

Balance de masa del compuesto 1: por conservación de la masa, la cantidad de etanol que añadida que solo viene de *a*, debe ser igual a la cantidad de etanol que hay en *c* (porque además no hay reacción).

$$(m_1)_c = (m_1)_a = (w_1)_a m_a = 7734 \text{ kg}$$

Asimismo, con la composición se puede determinar la masa en *c*:

$$(m_1)_c = (w_1)_c m_c \Rightarrow m_c = \frac{(m_1)_c}{(w_1)_c} = 13811 \text{ kg}$$

Balance de masa del compuesto 2:

$$(w_2)_a m_a + m_b = (w_2)_c m_c \quad \Rightarrow \quad m_b = (w_2)_c m_c - (w_2)_a m_a$$

$$V_b = \frac{m_b}{\rho_b} = 5760L$$

$$V_c = m_c v_c = m_c [(w_1 \tilde{v}_1)_c + (w_2 \tilde{v}_2)_c] = 15269L$$

Ejemplo 1.5: El volumen V en mL de una disolución que contiene m moles de ácido acético en 1000g de agua viene dado por la fórmula:

$$V = 1002,935 + 51,632m + 0,1394m^2$$

a $25^\circ C$ y para m ("molalidad" de la disolución) comprendida entre 0,16 y 2,50. Exprese los volúmenes molares parciales del agua y del ácido como funciones de m , y calcule m para una disolución que contiene 2 moles de ácido por litro de mezcla.

Solución:

Recordando que molalidad es el número de moles de soluto que hay en una disolución por cada 1kg de disolvente:

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente}} = \frac{N_1}{p_2} = \frac{N_1}{N_2 PM_2}$$

Donde n denota moles, PM el peso molecular y p masa (para no confundir con m que es molalidad). El ácido acético será el compuesto 1 y el agua el 2. Sabiendo que el volumen específico es una propiedad intrínseca se puede denotar:

$$\tilde{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2}$$

$$\tilde{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1}$$

Para el álgebra a continuación se puede escribir la expresión dada del volumen:

$$V = a + bm + cm^2$$

Donde $a = 1002,935$, $b = 51,632$ y $c = 0,1394$.

$$\tilde{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = \frac{\partial}{\partial N_1} (a + bm + cm^2)$$

$$\tilde{v}_1 = \frac{\partial}{\partial N_1} \left[a + b \frac{N_1}{N_2 PM_2} + c \left(\frac{N_1}{N_2 PM_2} \right)^2 \right] = \frac{b}{N_2 PM_2} + \frac{2cN_1}{(N_2 PM_2)^2}$$

$$\tilde{v}_1 = \frac{5,632}{p_2} + \frac{0,2788N_1}{(p_2)^2}$$

Sabiendo que la masa de agua es 1kg, $p_2 = 1kg$ y por lo tanto:

$$\tilde{v}_1(m) = 5,632 + 0,2788m$$

Donde \tilde{v}_1 tiene unidades mL/mol .

Análogamente se hace para \tilde{v}_2 :

$$\tilde{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{T,P,N_1} = \frac{\partial}{\partial N_2} \left[a + b \frac{N_1}{N_2 PM_2} + c \left(\frac{N_1}{N_2 PM_2} \right)^2 \right]$$

$$\tilde{v}_2 = -\frac{bN_1}{PM_2 N_2^2} - \frac{2cN_1}{PM_2^2 N_2^3} = -\left(b + \frac{2cN_1}{PM_2 N_2} \right) \frac{N_1}{PM_2 N_2^2}$$

$$\tilde{v}_2 = -(b + 2cm) \frac{m}{N_2} = -(b + 2cm) \frac{PM_2 m}{p_2} = -PM_2(b + 2cm)m$$

Sabiendo que $PM_2 = 18,0152g/mol$:

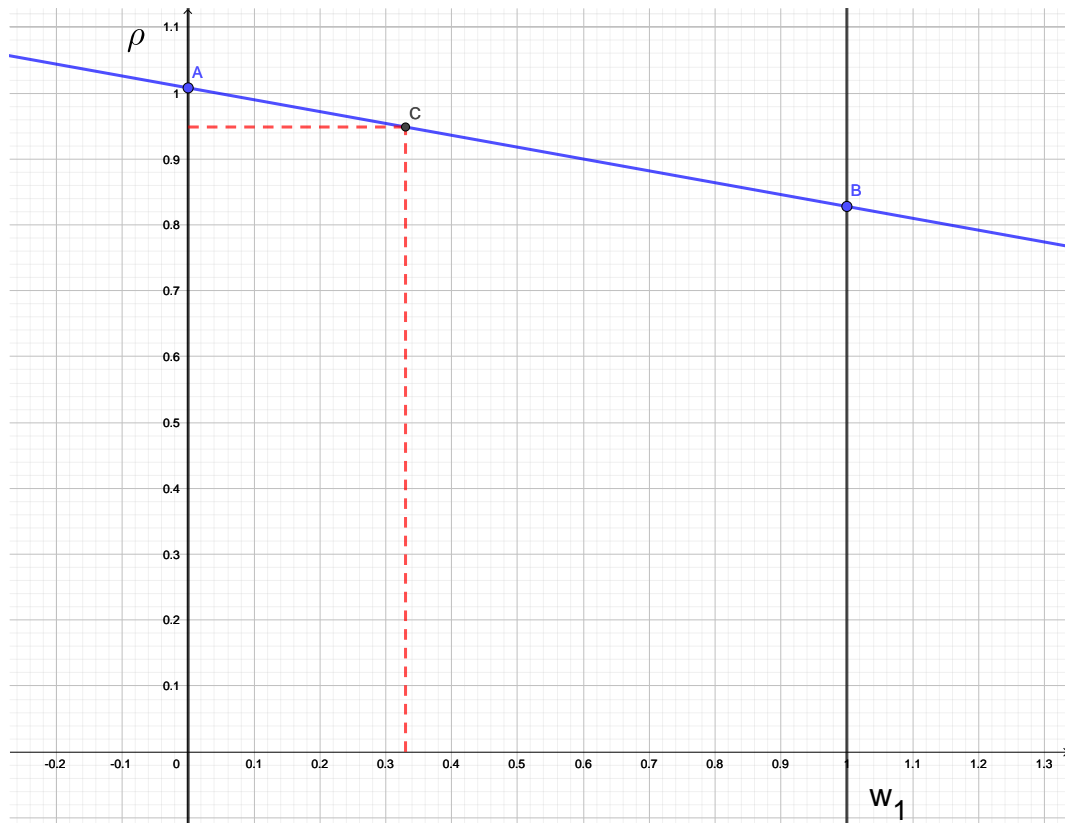
$$\tilde{v}_2(m) = -(930,16081 + 5,02264m)m$$

Nota: No se entiende la última pregunta (preguntar al profesor).

Ejemplo 1.6: En un diagrama se ha graficado la densidad ρ [g/mL] de disoluciones líquidas binarias de los componentes 1 y 2 a 20°C y 1 atm , en función de la fracción másica del componente 1. Se ha trazado una tangente a la curva en el punto en que $\rho = 0,9486$ [g/mL]. Esta recta corta al eje $w_1 = 0$ en el valor de $\rho = 1,0080$ y al eje $w_1 = 1$ en el valor $\rho = 0,8280$. Determine los volúmenes específicos parciales de cada componente a la composición del punto de tangencia y a la temperatura y presión del diagrama.

Solución:

Se puede plantear gráficamente la recta tangente a la curva de la densidad, la cual se desconoce.



Los puntos son los siguientes: $A = (0; 1,0080)$, $B = (1; 0,8280)$ y $C = (w_1; 0,9486)$. Como se trata de una recta, el valor w_1 puede ser interpolado, y por lo tanto coincidiendo con la gráfica $w_1 = 0,33$ (correspondiente al punto de tangencia C).

Siendo el volumen específico una propiedad intrínseca de la materia se tiene:

$$\tilde{v}_1 = v + (1 - w_1) \left(\frac{\partial v}{\partial w_1} \right)_{T,P}$$

$$\tilde{v}_2 = v - w_1 \left(\frac{\partial v}{\partial w_1} \right)_{T,P}$$

Por otro lado se tiene la inconveniencia que la densidad no es una propiedad intrínseca de la materia, por lo tanto las propiedades parciales no aplican. Sin embargo, el volumen específico si es una propiedad intrínseca de la materia, y así se puede operar a partir de su relación con la densidad:

$$v = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial w_1} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial w_1} \right)_{T,P} = -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial w_1} \right)_{T,P}$$

Sustituyendo la relación del volumen con la densidad en sus definiciones de propiedades parciales:

$$\tilde{v}_1(w_1, \rho) = \frac{1}{\rho} - \frac{(1 - w_1)}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial w_1} \right)_{T,P} \quad (1)$$

$$\tilde{v}_2(w_1, \rho) = \frac{1}{\rho} + \frac{w_1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial w_1} \right)_{T,P} \quad (2)$$

La derivada de la densidad respecto a la fracción másica no es más que la pendiente de la recta graficada anteriormente por definición matemática (con dos puntos pertenecientes a la recta):

$$pendiente = \left(\frac{\partial \rho}{\partial w_1} \right)_{T,P} = \frac{\rho_B - \rho_A}{(w_1)_B - (w_1)_A} = \frac{0,8280 - 1,0080}{1 - 0} \frac{g}{mL} = -0,18 \frac{g}{mL}$$

Finalmente, sustituyendo en las expresiones 1 y 2, para el punto $C = (w_1, \rho) = (0,33; 0,9486)$:

$$\tilde{v}_1 = 1,1882 mL/g$$

$$\tilde{v}_2 = 0,9882 mL/g$$

Este resultado se puede verificar sabiendo para una propiedad intrínseca como el volumen específico:

$$v = \sum_{k=1}^n w_k \tilde{v}_k = w_1 \tilde{v}_1 + w_2 \tilde{v}_2 = w_1 \tilde{v}_1 + (1 - w_1) \tilde{v}_2$$

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{1}{w_1 \tilde{v}_1 + (1 - w_1) \tilde{v}_2} \quad (3)$$

Evaluando la expresión 3 para $w_1 = 0,33$ resulta $\rho = 0,9486 g/mL$, tal y como se esperaba.

Ejemplo 1.7: El "volumen específico aparente" del ácido acético (2) en disolución con agua (1) a 25 °C y 1 atm puede ser expresado como función de la fracción másica del ácido mediante la ecuación:

$$v_2^{ap} [mL/g] = 0,04815w_2^2 + 0,03883w_2 + 0,8635$$

Determine, para una disolución de 50 % en peso de ácido acético:

(a) La densidad de la mezcla.

(b) El volumen de cada componente que debe mezclarse para obtener 1000 mL de disolución.

(c) El volumen molar parcial de cada componente en la mezcla.

El volumen específico aparente se define como

$$v_2^{ap} = \frac{v - w_1v_1^0}{w_2}$$

donde w_1 , w_2 son las fracciones en peso de ambos componentes, v es el volumen específico de la disolución, y v_1^0 es el volumen específico del agua pura (1,0029 mL/g a 25 °C y 1 atm). Los pesos moleculares son 60,05 para el ácido acético y 18,02 para el agua.

Solución:

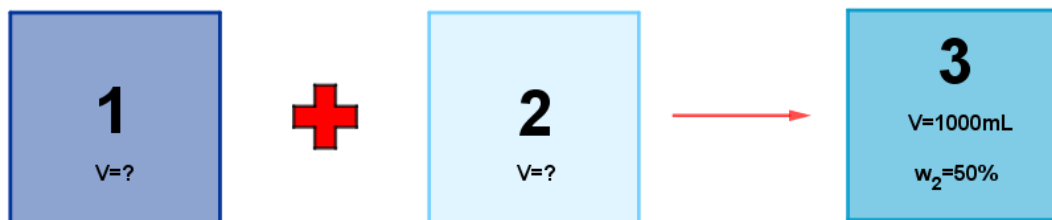
(a) Con las dos expresiones dadas se puede determinar la función v despejando y sustituyendo:

$$v(w_2) = w_2v_2^{ap} + (1 - w_2)v_1^0 = 0,04815w_2^3 + 0,03883w_2^2 + (0,8635 - v_1^0)w_2 + v_1^0$$

Para $w_2 = 0,5$, la densidad de la mezcla es:

$$\rho = \frac{1}{v(w_2 = 0,5)} = 1,0538g/mL$$

(b)



$$m_1 = w_1m_3 = w_1\rho(w_2 = 0,5)V_3 = 527g$$

$$m_2 = w_2 m_3 = w_2 \rho(w_2 = 0,5) V_3 = 527g$$

$$V_1 = m_1 v_1^0 = m_1 v(w_2 = 0) = 528mL$$

$$V_2 = m_2 v_2^0 = m_2 v(w_2 = 1) = 501mL$$

(c) Los volúmenes específicos parciales máscicos están dados por:

$$\tilde{v}_1 = v - w_2 \left(\frac{\partial v}{\partial w_2} \right) = v - w_2 (0,14445w_2^2 + 0,07766w_2 + 0,8635 - v_1^0)$$

$$\tilde{v}_2 = v + w_1 \left(\frac{\partial v}{\partial w_2} \right) = v + (1 - w_2) (0,14445w_2^2 + 0,07766w_2 + 0,8635 - v_1^0)$$

Finalmente, los volúmenes específicos parciales molares son los mismos determinados multiplicados por el peso molecular del compuesto correspondiente ($PM_1 = 18,02g/mol$, $PM_2 = 60,05g/mol$):

$$\tilde{v}_1 = [v - w_2 (0,14445w_2^2 + 0,07766w_2 + 0,8635 - v_1^0)] PM_1 = 17,68mL/mol$$

$$\tilde{v}_2 = [v + (1 - w_2) (0,14445w_2^2 + 0,07766w_2 + 0,8635 - v_1^0)] PM_2 = 55,05mL/mol$$

Ejemplo 1.8: Las entalpías de mezclado en [cal/mol] de cloroformo (1) y etilenglicolmetiléter (2) líquidos a 3 °C para diversas fracciones molares son:

x_1	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	0.9
Δh^M	-290	-560	-1010	-1180	-1180	-720	-400

Grafique la entalpía molar de las disoluciones a 3 °C como función de la composición, con los componentes puros como estados de referencia. Calcule las entalpías molares parciales de ambos componentes para $x_1 = 0, 2$ y $x_1 = 0, 5$.

Solución:

Con la tabla dada, puede generar una ecuación para Δh^M haciendo mínimos cuadrados. Un ajuste bueno puede ser polinómico de grado 8 (son 9 puntos contando los extremos: (0, 0) y (1, 0)). El mejor ajuste polinómico para un conjunto de datos es de grado N-1, donde N es el número de datos, sin embargo se debe probar también polinomios de menor grado porque en este caso los extremos son puntos que se están agregando y no son experimentales. En este caso, el mejor ajuste polinómico es de grado 7.

$$\Delta h^M = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_1^3 + a_4x_1^4 + a_5x_1^5 + a_6x_1^6 + a_7x_1^7$$

Donde: $a_0 = 0,161282\dots$

$$a_1 = -2467,922861\dots$$

$$a_2 = -10987,318836\dots$$

$$a_3 = 93154,218142\dots$$

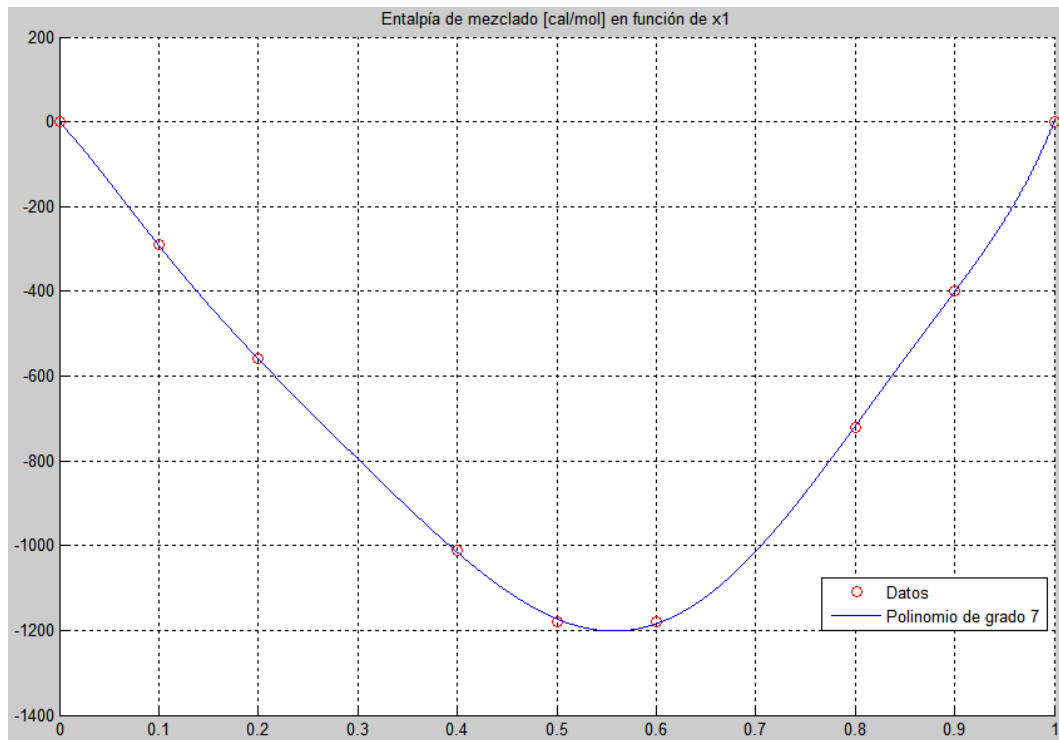
$$a_4 = -328266,070625\dots$$

$$a_5 = 570519,93377\dots$$

$$a_6 = -464990,642049\dots$$

$$a_7 = 143037,942777\dots$$

Se obtuvo un buen ajuste: $R^2 = 0,9999328\dots$



$$\Delta h^M = h - \sum_{k=1}^n (x_k h_k^0) = h - x_1 h_1^0 - x_2 h_2^0$$

Como el estado de referencia son los componentes puros, entonces $h_1^0 = h_2^0 = 0$, y así:

$$h = \Delta h^M)$$

Finalmente se pueden determinar las entalpías molares parciales de ambos componentes a cualquier concentración:

$$\tilde{h}_1(x_1) = h + (1 - x_1) \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

$$\tilde{h}_2(x_1) = h - x_1 \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

$$\tilde{h}_1(0,2) = -2520,99018...cal/mol$$

$$\tilde{h}_2(0,2) = -67,59014...cal/mol$$

$$\tilde{h}_1(0,5) = -1660,28117...cal/mol$$

$$\tilde{h}_2(0,5) = -684,17668...cal/mol$$

Aunque ya esa es la respuesta, puede determinarse ahora $\Delta h^M(x_1)$ a 0,2 y a 0,5

(para comparar con los datos de la tabla). Como se hizo un ajuste polinómico, el valor debe ser cercano pero no necesariamente igual:

$$\Delta h^M(0,2) = h(0,2) = (0,2)\tilde{h}_1(0,2) + (1 - 0,2)\tilde{h}_2(0,2) = -558,27014\dots cal/mol$$

$$\Delta h^M(0,5) = h(0,5) = (0,5)\tilde{h}_1(0,5) + (1 - 0,5)\tilde{h}_2(0,5) = -1172,22892\dots cal/mol$$

El error es menor al 5%, por lo tanto los valores obtenidos de las derivadas parciales son correctos.

Ejemplo 1.9: Las entalpías molares parciales de los componentes A y B de cierta disolución binaria son:

mol A / mol B	\tilde{h}_A [cal/mol A]	\tilde{h}_B [cal/mol B]
∞	0	0
1600	-0,48	4811
200	-2,16	5842
10	-233	9632
2	-2315	18216
1	-4731	21451
0	$i?$	23540

- (a) ¿Cuáles son los estados de referencia para esta tabla? Grafique la isoterma HX referida a dichos estados.
- (b) En el mismo diagrama, grafique la isoterma HX referida a los componentes puros.
- (c) ¿Se puede calcular con los datos suministrados la entalpía molar parcial de A a dilución infinita (faltante en la tabla)?

Solución:

- (a) Los estados de referencia son $h_A^0 = h_B^0 = 0$

La tabla proporcionada no nos da información directa de las fracciones molares, pero se puede determinar:

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N_A/N_B}{N_A/N_B + 1} \quad (1)$$

Donde N se refiere a los moles.

Para las entalpías molares parciales se cumple:

$$\tilde{h}_A = h + (1 - x_A) \left(\frac{\partial h}{\partial x_A} \right)_{T,P} \quad (2)$$

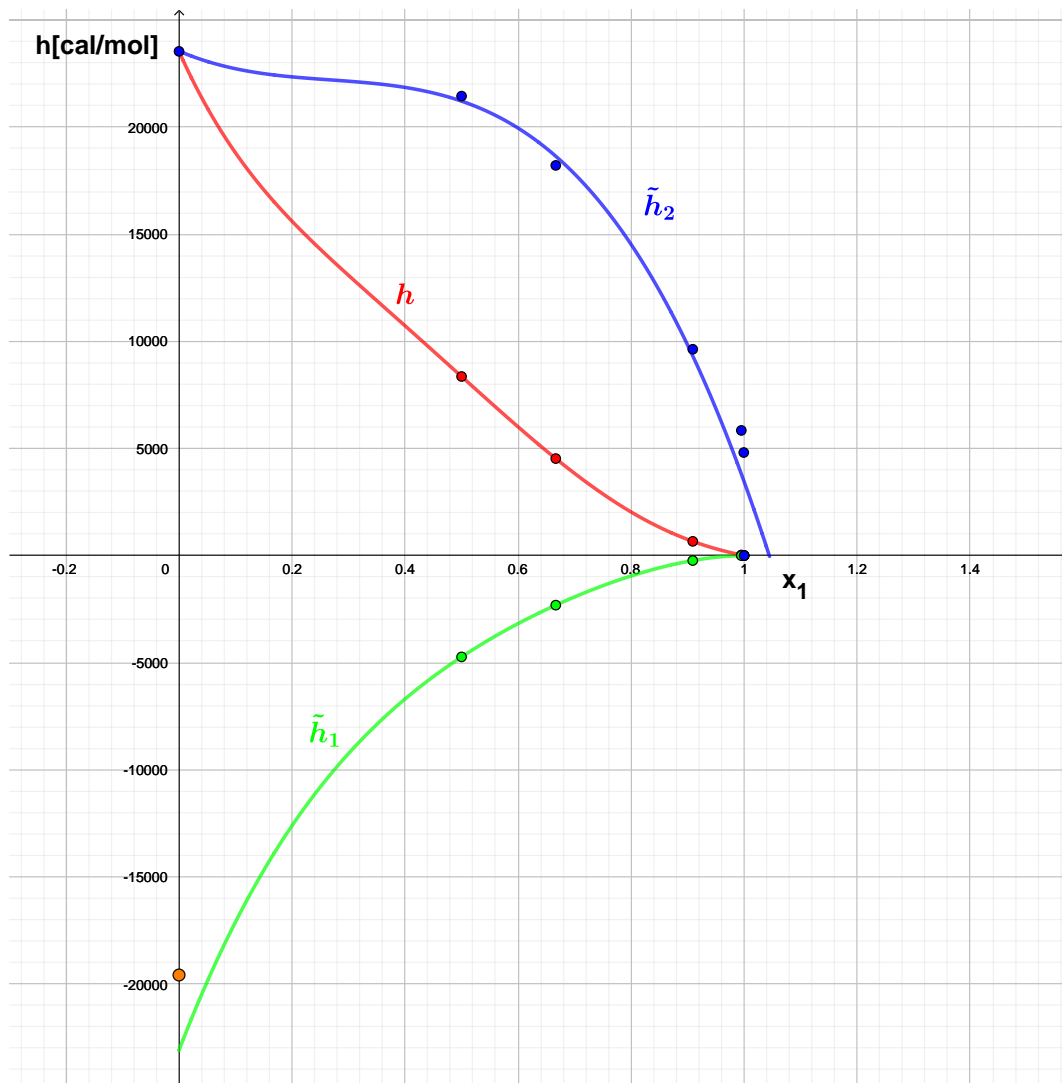
$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_A} \right)_{T,P} = \tilde{h}_A - \tilde{h}_B \quad (3)$$

Despejando h y sustituyendo (2) en (1):

$$h = \tilde{h}_A + (x_A - 1)(\tilde{h}_A - \tilde{h}_B) \quad (4)$$

(b) En especial, para $x_A = 0$, implica $h = \tilde{h}_B$ de la ecuación (4). Así, con las ecuaciones (4) y (1) se puede construir la tabla y graficar:

x_A	h	\tilde{h}_A [cal/mol A]	\tilde{h}_B [cal/mol B]
1,0000	0	0	0
0,9994	2,5253	-0,48	4811
0,9950	26,9154	-2,16	5842
0,9091	663,8182	-233	9632
0,6667	4528,6667	-2315	18216
0,5000	8360	-4731	21451
0,0000	23540	-19582,6294	23540



(c) Se puede apreciar en la gráfica los puntos y funciones (líneas de ten-

dencia polinómicas que mejor se ajustaron). En especial, el punto naranja es el correspondiente número de color rojo en la tabla, que fue extrapolado con el ajuste polinómico de quinto orden. Respondiendo a la pregunta, se puede determinar la entalpía molar parcial de A a dilución infinita extrapolando con los valores dados en el enunciado, sin embargo, como se ve en la gráfica no cae en la línea de tendencia, por lo tanto puede no ser un resultado exacto (cercano al real).

Ejemplo 1.10: El calor de disolución cuando se disuelve 1 mol de HF gaseoso en N_1 moles de agua líquida a 25°C y 1 atm ha sido correlacionado por la ecuación:

$$\Delta h^M = -\frac{11710N_1}{0,15 + N_1} [\text{cal/molHF}]$$

(a) Proponga una ecuación para la entalpía molar de las disoluciones acuosas de HF a la temperatura y presión citadas, eligiendo los estados de referencia más convenientes (que no requieran información adicional a la suministrada).

(b) Calcule el calor liberado o absorbido cuando 1 mol de disolución de HF 20 % molar se diluye hasta 10 % molar.

Solución:

(a) La entalpía de mezclado dada está expresada por mol de HF. Se halla la expresión por moles totales:

$$\Delta h^M [\text{cal/moltotal}] = \Delta h^M [\text{cal/molHF}] \cdot \frac{1 \text{ molHF}}{(1 + N_1) \text{ moltotal}}$$

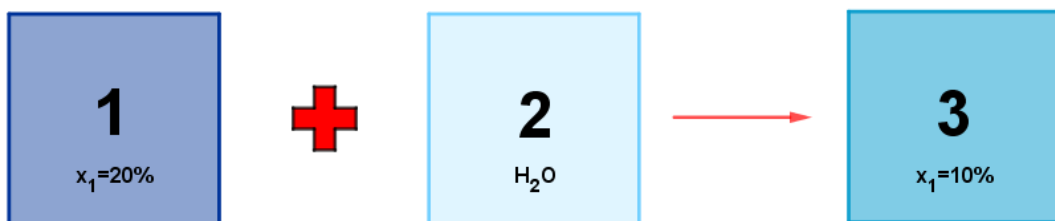
$$\Delta h^M [\text{cal/moltotal}] = \frac{\Delta h^M [\text{cal/molHF}]}{1 + N_1} = -\frac{11710N_1}{(0,15 + N_1)(1 + N_1)}$$

Se elige como estado de referencia los componentes puros, entonces $h_1^0 = h_2^0 = 0$, y así:

$$\Delta h^M = h - \sum_{k=1}^n (x_k h_k^0) = h - x_1 h_1^0 - x_2 h_2^0 = h$$

$$h = \Delta h^M = -\frac{11710N_1}{(0,15 + N_1)(1 + N_1)}$$

(b)



$$(x_1)_1 = \frac{\text{molHF}}{\text{moltotal}} = \frac{1}{1 + (N_1)_1} \Rightarrow (N_1)_1 = \frac{1 - (x_1)_1}{(x_1)_1} = 4 \text{ mol}$$

$$(N)_1 = (N_1)_1 + (N_2)_1 = (4 + 1) \text{ mol} = 5 \text{ mol}$$

Igualmente para la disolución 3:

$$(N_1)_3 = \frac{1 - (x_1)_3}{(x_1)_3} = 9mol \quad \Rightarrow \quad (N)_3 = (N_1)_3 + (N_2)_3 = 10mol$$

Balance de energía:

$$Q = H_3 - H_1 - H_2 = (N)_3 h_3 - (N)_1 h_1 - (N)_2 h_2$$

$$h_1 = h(N_1 = 4mol) = -225735cal/mol$$

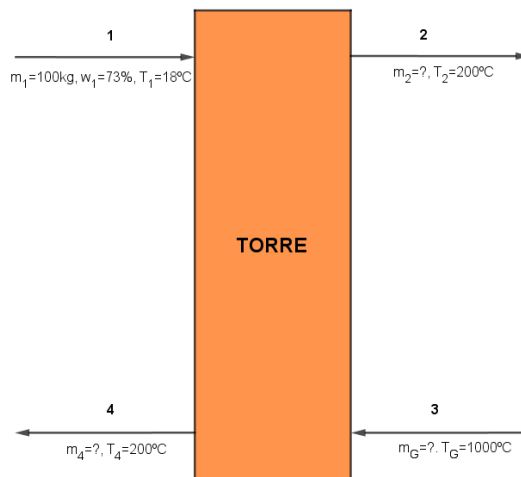
$$h_2 = h(N_1 = 0mol) = 0cal/mol$$

$$h_3 = h(N_1 = 9mol) = -1151,80cal/mol$$

$$Q = -231,25cal$$

Ejemplo 1.16: Una torre empacada se utiliza para concentrar ácido sulfúrico por contacto en contracorriente con un flujo de gas caliente. El ácido diluido contiene 73 % en peso H_2SO_4 y entra por el tope de la torre a $18^\circ C$. El ácido concentrado contiene 91,5 % en peso de H_2SO_4 y sale por el fondo de la torre a $200^\circ C$. El gas caliente ingresa por el fondo de la torre a $1000^\circ C$ y sale por el tope a $200^\circ C$ llevando el agua evaporada. Calcule la cantidad de gas en kmol requerida por cada 100 kg de ácido diluido procesado. La capacidad calórica molar del gas es $C_{PG}[\text{cal}/(\text{mol}K)] = 6,5 + 0,001T[K]$. Suponga que al contacto con el gas se evapora solo agua, no H_2SO_4 .

Solución:



Compuestos presentes en las corrientes: 1 : H_2SO_4, H_2O
 2 : H_2O, Gas
 3 : Gas
 4 : H_2SO_4, H_2O

Balance de agua:

$$(1-w_1)m_1 = (1-w_4)m_4 + (m_{H_2O})_2 \Rightarrow (m_{H_2O})_2 = (1-w_1)m_1 - (1-w_4)m_4 = 20,21...kg$$

Balance de energía (suponiendo que es un proceso adiabático):

$$h_1 m_1 + m_G (h_G)_3 - m_4 h_4 - (m_{H_2O})_2 (h_{H_2O})_2 - m_G (h_G)_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_G = \frac{m_4 h_4 + (m_{H_2O})_2 (h_{H_2O})_2 - h_1 m_1}{(h_G)_3 - (h_G)_2} = \frac{m_4 h_4 + (m_{H_2O})_2 (h_{H_2O})_2 - h_1 m_1}{\Delta h_G}$$

$$\Delta h_G = \int_{T_2}^{T_G} C_p dT = \int_{T_2}^{T_G} (6,5 + 0,001T) dT = 6,5(T_G - T_2) + \frac{0,001}{2}(T_G^2 - T_2^2)$$

$$m_G = \frac{m_4 h_4 + (m_{H_2O})_2 (h_{H_2O})_2 - h_1 m_1}{6,5(T_G - T_2) + \frac{0,001}{2}(T_G^2 - T_2^2)}$$

Se leen las entalpías de H_2SO_4 y H_2O del diagrama h-w de H_2SO_4 :

$$\text{Entalpías: } h_1(0,73, 64,4^\circ F) = -111 \text{ BTU/lb} = -61666,67 \dots \text{ cal/kg}$$

$$(h_{H_2O})_2 = 686746,44 \dots \text{ cal/kg}$$

$$h_4(0,915, 392^\circ F) = 70 \text{ BTU/lb} = 38888,88 \dots \text{ cal/kg}$$

Finalmente se calcula m_G :

$$m_G = 3925 \text{ mol} = 3,925 \text{ kmol}$$

Formulario 3:

- Coeficiente de fugacidad:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial (g^R/RT)}{\partial P}\right)_T = \frac{Z-1}{P}$$
$$\phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$$

- Coeficiente de fugacidad parcial del compuesto i :

$$RT \ln \tilde{\phi}_i = \mu_i^R = \left(\frac{\partial (Ng^R)}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial (NRT \ln \phi_m)}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$
$$\ln \tilde{\phi}_i = \left(\frac{\partial N \ln \phi_m}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$
$$\ln \tilde{\phi}_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial (NZ)}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}} - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

Donde ϕ_m es el coeficiente de fugacidad de la mezcla (o disolución) y se define como:

$$\ln \phi_m = \sum_{k=1}^n x_k \ln \tilde{\phi}_k$$

- Fugacidad del Compuesto Puro:

$$f = \phi P = \exp\left(\frac{g^R}{RT}\right)$$

- Fugacidad del Vapor i en una mezcla:

$$\tilde{f}_i^V = \tilde{\phi}_i y_i P$$

Si se considera gas ideal, $\tilde{\phi}_i \approx 1$.

- Fugacidad del Líquido Comprimido i en una mezcla:

$$\tilde{f}_i^L = \gamma x_i f^L = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right)$$

- Fugacidad del Sólido:

$$\tilde{f}_i^S = \phi^{sub} P^{sub} \exp\left(\frac{v^S}{RT} (P - P^{sub})\right)$$

- Modelos de energía de exceso

$$\frac{g^{EX}}{RT} = \sum_{k=1}^n x_k \ln \gamma_k$$

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{Ng^{EX}}{RT} \right)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

Para un sistema binario:

$$\gamma(x_1 \rightarrow 0) = \gamma_1^\infty$$

$$\gamma(x_1 \rightarrow 1) = \gamma_2^\infty$$

- Equilibrio de fases:

$$\tilde{f}_i^\beta = \tilde{f}_i^\alpha = \dots = \tilde{f}_i^\theta$$

- Equilibrio de líquido-vapor:

$$\tilde{f}_i^V = \tilde{f}_i^L$$

$$\tilde{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right)$$

Ley de Raoult modificada (gas ideal, disolución ideal, factor de Poynting despreciable):

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

$$P = \sum_{k=1}^n \gamma_k x_k P_k^{sat}$$

Si forma azeótropo ($x_i = y_i \forall i$) y se considera Ley de Raoult modificada:

$$P = \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat} = \gamma_3 P_3^{sat} = \dots = \gamma_n P_n^{sat}$$

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Sabiendo que para un azeótropo binario se debe cumplir que

$$\frac{1}{\gamma_1^\infty} < \frac{\gamma_2}{\gamma_1} < \gamma_2^\infty$$

Donde

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$$

Ejemplo 3.1: *Cierto sistema binario forma un azeótropo cuyas propiedades a dos presiones distintas son:*

$P[\text{mmHg}]$	$T[\text{K}]$	x_1
110.17	291.9	0.601
378.94	329.5	0.734

Calcule la composición y temperatura azeotrópicas de este mismo sistema a 250 mmHg. Suponga válida la ecuación de Margules de dos constantes (asimétrica) con parámetros A_{12} y A_{21} dependientes de la temperatura, en la forma $A_{ij} = b_{ij} + c_{ij}/T$. Las presiones de vapor de los componentes puros son:

$$\ln P_1^{\text{sat}}[\text{mmHg}] = 16,1516 - \frac{2790,50}{T[\text{K}] - 57,15}$$

$$\ln P_2^{\text{sat}}[\text{mmHg}] = 18,9119 - \frac{3803,98}{T[\text{K}] - 41,68}$$

Solución:

Margules asimétrico:

$$\frac{g^{\text{EX}}}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Suponiendo ley de Raoult modificada (también se puede no hacer esta suposición y calcular los coeficientes de fugacidad eligiendo modelos):

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$y_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^{\text{sat}}$$

Por ser azeótropo $y_i = x_i$, y así las ecuaciones se reducen a:

$$P = \gamma_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$P = \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

$$\Rightarrow \gamma_i = \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \Rightarrow \ln \gamma_i = \ln \frac{P}{P_i^{\text{sat}}}$$

Sustituyendo en las ecuaciones de Margules asimétrico y sabiendo que $x_2 = 1 - x_1$:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{P}{P_1^{sat}} = (1 - x_1)^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{P}{P_2^{sat}} = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})(1 - x_1)]$$

Se puede notar que este es un sistema lineal de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$(1 - x_1)^2(1 - 2x_1)A_{12} + 2x_1(1 - x_1)^2A_{21} = \ln \frac{P}{\exp\left(16,1516 - \frac{2790,50}{T[K]-57,15}\right)}$$

$$2x_1^2(1 - x_1)A_{12} + x_1^2[1 - 2(1 - x_1)]A_{21} = \ln \frac{P}{\exp\left(18,9119 - \frac{3803,98}{T[K]-41,68}\right)}$$

Para $T = 291,9K$, $P = 110,17mmHg$ y $x_1 = 0,601$, el sistema de ecuaciones tiene la solución:

$$A_{12}(291,9K) = 2,74821... \quad y \quad A_{21}(291,9K) = 2,74831...$$

Para $T = 329,5K$, $P = 378,94mmHg$ y $x_1 = 0,734$:

$$A_{12}(329,5K) = 0,44917... \quad y \quad A_{21}(329,5K) = 0,44920...$$

Esto lleva a dos sistemas de ecuaciones lineales que permiten determinar las constantes b_{12} , c_{12} , b_{21} y c_{21} :

$$b_{12} + \frac{c_{12}}{291,9} = A_{12}(291,9K)$$

$$b_{12} + \frac{c_{12}}{329,5} = A_{12}(329,5K)$$

$$\Rightarrow \quad b_{12} = -17,39900... \quad y \quad c_{12} = 5880,97293...$$

$$b_{21} + \frac{c_{21}}{291,9} = A_{21}(291,9K)$$

$$b_{21} + \frac{c_{21}}{329,5} = A_{21}(329,5K)$$

$$\Rightarrow \quad b_{21} = -17,39952... \quad y \quad c_{21} = 5881,15561...$$

Finalmente, con las constantes determinadas es posible calcular la composición y temperatura mediante un proceso iterativo. Se propone:

1. Suponer T (para la primera suposición se puede interpolar de la tabla).
2. Calcular x_1 de:

$$(1 - x_1)^2(1 - 2x_1)A_{12} + 2x_1(1 - x_1)^2A_{21} = \ln \frac{P}{\exp\left(16,1516 - \frac{2790,50}{T[K] - 57,15}\right)}$$

3. Calcular γ_1 de:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^{sat}} = \frac{P}{\exp\left(16,1516 - \frac{2790,50}{T[K] - 57,15}\right)}$$

4. Calcular γ_2 de:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})(1 - x_1)]$$

5. Verificar el criterio de azeótropo:

$$F = \gamma_1 P_1^{sat} - \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$F = \gamma_1 \exp\left(16,1516 - \frac{2790,50}{T[K] - 57,15}\right) - \gamma_2 \exp\left(18,9119 - \frac{3803,98}{T[K] - 41,68}\right)$$

6. Si $F = 0$ se termina el proceso iterativo. De lo contrario se supone otro T , empezando de nuevo el proceso iterativo. Es recomendable antes de suponer cualquier otro T , corregir este mediante el método de Newton-Rhapson o Regula Falsi Modificado.

Iteración	1	2	3	4
$T_{sup}[K]$	311.5	316	315.5058...	315.63
x_1	0.5201...	0.6478	0.6289...	0.6335...
γ_1	1.4063...	1.1621...	1.1863...	1.1801...
γ_2	1.4925...	1.6629...	1.6336...	1.6406...
F	66.1352...	-8.1584...	2.6611...	0.03831...

Finalmente, para la tolerancia de 10^{-2} para la F , los resultados son $T = 315,63K$ y $x_1 = y_1 = 0,6335$.

Ejemplo 3.9: El sistema ternario agua (1) - n-propanol (2) - benceno (3) forma un azeótropo cuya composición en fracciones molares es $x_1 = y_1 = 0,283$; $x_2 = y_2 = 0,089$; $x_3 = y_3 = 0,628$ a 760mmHg y $68,48^\circ\text{C}$. Las presiones de saturación de los componentes puros a esta temperatura son $P_1^{\text{sat}} = 219,0$; $P_2^{\text{sat}} = 229,4$; $P_3^{\text{sat}} = 522,7 \text{ mmHg}$. Suponiendo que la energía de Gibbs de exceso de la fase líquida se puede representar por el modelo

$$\frac{g^{EX}}{RT} = A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3$$

- (a) Obtenga los valores de las constantes A_{12} , A_{13} , A_{23} .
 (b) Determine si el sistema binario agua (1) - n-propanol (2) forma azeótropo a la misma temperatura. En caso afirmativo, calcule la composición y presión correspondiente.

Solución:

(a) Se puede expresar la energía de Gibbs de exceso en función de los moles, esto con la intención de derivar en función de los moles de cada compuesto para determinar cada γ_i :

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{Ng^{EX}}{RT} \right)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

$$\frac{Ng^{EX}}{RT} = N \left(A_{12} \frac{N_1 N_2}{N^2} + A_{13} \frac{N_1 N_3}{N^2} + A_{23} \frac{N_2 N_3}{N^2} \right)$$

$$\frac{Ng^{EX}}{RT} = \frac{1}{N} (A_{12} N_1 N_2 + A_{13} N_1 N_3 + A_{23} N_2 N_3) = \frac{1}{N} f(N_1, N_2, N_3)$$

Donde $f(N_1, N_2, N_3) = (A_{12} N_1 N_2 + A_{13} N_1 N_3 + A_{23} N_2 N_3)$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{Ng^{EX}}{RT} \right)}{\partial N_1} \right) = \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{N} \right)}{\partial N_1} \right) f(N_1, N_2, N_3) + \left(\frac{f(N_1, N_2, N_3)}{\partial N_1} \right) \frac{1}{N}$$

Con $T, P, N_{j \neq 1}$ constantes.

Derivadas:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = \left(\frac{\partial (N_1 + N_2 + N_3)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = 1$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{1}{N} \right)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = -\frac{1}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = -\frac{1}{N^2}$$

$$\left(\frac{\partial f(N_1, N_2, N_3)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = A_{12}N_2 + A_{13}N_3$$

Sustituyendo las derivadas:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{Ng^{EX}}{RT} \right)}{\partial N_1} \right) = -\frac{1}{N^2} f(N_1, N_2, N_3) + (A_{12}N_2 + A_{13}N_3) \frac{1}{N}$$

$$\frac{1}{N^2} f(N_1, N_2, N_3) = \frac{1}{N^2} (A_{12}N_1N_2 + A_{13}N_1N_3 + A_{23}N_2N_3)$$

$$\frac{1}{N^2} f(N_1, N_2, N_3) = A_{12} \frac{N_1}{N} \frac{N_2}{N} + A_{13} \frac{N_1}{N} \frac{N_3}{N} + A_{23} \frac{N_2}{N} \frac{N_3}{N}$$

$$\frac{1}{N^2} f(N_1, N_2, N_3) = A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3 = \frac{g^{EX}}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{Ng^{EX}}{RT} \right)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_{j \neq 1}} = -\frac{g^{EX}}{RT} + A_{12}x_2 + A_{13}x_3$$

Y por lo tanto:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2 + A_{13}x_3 - \frac{g^{EX}}{RT}$$

Para determinar las demás expresiones de γ_i , se puede volver a repetir este procedimiento o simplemente darse cuenta que se puede permutar los subíndices:

$$\ln \gamma_2 = A_{12}x_1 + A_{23}x_3 - \frac{g^{EX}}{RT}$$

$$\ln \gamma_3 = A_{13}x_1 + A_{23}x_2 - \frac{g^{EX}}{RT}$$

Ahora, suponiendo ley de Raoult modificada para un azeótropo ($y_i = x_i$):

$$P = \gamma_i P_i^{sat} \Rightarrow \ln P = \ln \gamma_i + \ln P_i^{sat} \Rightarrow \ln \gamma_i = \ln P - \ln P_i^{sat}$$

De esta forma, se tendrán tres ecuaciones (una por compuesto) con tres incógnitas (A_{12}, A_{13} y A_{23}). Este sistema es lineal. Al reorganizar se llega a:

$$\begin{aligned} (x_2 - x_1 x_2) A_{12} + (x_3 - x_1 x_3) A_{13} - x_2 x_3 A_{23} &= \ln P - \ln P_1^{sat} \\ (x_1 - x_1 x_2) A_{12} - x_1 x_3 A_{13} + (x_3 - x_2 x_3) A_{23} &= \ln P - \ln P_2^{sat} \\ -x_1 x_2 A_{12} + (x_1 - x_1 x_3) A_{13} + (x_2 - x_2 x_3) A_{23} &= \ln P - \ln P_3^{sat} \end{aligned}$$

Finalmente se determinan las incógnitas sustituyendo los valores conocidos y resolviendo el sistema lineal:

$$A_{12} = 0,9141186\dots$$

$$A_{13} = 2,9564997\dots$$

$$A_{23} = 2,6002138\dots$$

(b) Un sistema binario forma azeótropo si se cumple:

$$\frac{1}{\gamma_1^\infty} < \frac{\gamma_2}{\gamma_1} < \gamma_2^\infty$$

Si $x_3 = 0$ (porque no hay), de las ecuaciones obtenidas de γ_i :

$$\ln \gamma_1 = (x_2 - x_1 x_2) A_{12}$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1 - x_1 x_2) A_{12}$$

A dilución infinita:

$$x_1 = 0 \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \Rightarrow \gamma_1^\infty = e^{A_{12}} \Rightarrow \frac{1}{\gamma_1^\infty} = 0,40084\dots$$

$$x_1 = 1 \rightarrow \ln \gamma_2^\infty = A_{12} \Rightarrow \gamma_2^\infty = e^{A_{12}} = 2,49474\dots$$

De acuerdo con el criterio de azeótropo:

$$P = \gamma_1 P_1^{sat}$$

$$P = \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$\Rightarrow \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat} \Rightarrow \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = 0,95466\dots$$

Como el criterio $\frac{1}{\gamma_1^\infty} < \frac{\gamma_2}{\gamma_1} < \gamma_2^\infty$, entonces este sistema binario forma azeótropo.

Restando las ecuaciones de los γ_i , se puede determinar de forma directa x_1 :

$$\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1 = \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = A_{12} [x_1^2 - (1 - x_1^2)^2] = A_{12}(2x_1 - 1)$$

$$\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \Rightarrow \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = A_{12}(2x_1 - 1)$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{A_{12}} \ln \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} + 1 \right) = 0,47462\dots$$

$$P = \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat} = 281,858\dots mmHg$$

Ejemplo 3.10: Una mezcla equimolar de benceno y n-butano se encuentra en equilibrio líquido-vapor a 50 °C y 1 bar. Calcule las composiciones de las fases. Obtenga los coeficientes de actividad del modelo de Scatchard-Hildebrand para disoluciones regulares. Los siguientes datos están disponibles a 50 °C:

	Densidad de líquido g/cm^3	δ $(J/cm^3)^{1/2}$	Presión de Saturación $mmHg$
Benceno	0.845	18.8	280
n-butano	0.548	13.9	3620

Solución:

Coficiente de actividad según Scatchard-Hildebrand:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2}{RT} \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\Phi_i = \frac{x_i v_i}{x_1 v_1 + x_2 v_2}$$

Suponiendo válida la ley de Raoult modificada:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{sat}$$

$$y_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^{sat}$$

$$y_1 P + y_2 P = P = \gamma_1 x_1 P_1^{sat} + \gamma_2 x_2 P_2^{sat}$$

Sustituyendo la expresión de los coeficientes de actividad:

$$P = \exp \left[\frac{v_1}{RT} \left(\frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] x_1 P_1^{sat} \\ + \exp \left[\frac{v_2}{RT} \left(\frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] x_2 P_2^{sat}$$

$$P = \exp \left[\frac{v_1}{RT} \left(\frac{(1-x_1)v_2}{x_1 v_1 + (1-x_1)v_2} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] x_1 P_1^{sat} \\ + \exp \left[\frac{v_2}{RT} \left(\frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + (1-x_1)v_2} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] (1-x_1) P_2^{sat}$$

Finalmente, con una ecuación implícita en la incógnita x_1 , basta con sustituir los valores conocidos de forma que haya consistencia de unidades y resolver el problema numérico:

$$P = 1\text{bar} = 750,06\dots\text{mmHg} \quad ; \quad R = 8,314472 \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^3\text{Pa}}{\text{molK}} \quad ; \quad T = 323,15\text{K}$$

$$v_1 = \frac{1}{\rho_1} = 92,43\dots \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad ; \quad v_2 = 106,05\dots \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad ; \quad (\delta_1 - \delta_2)^2 = 24010000 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$$

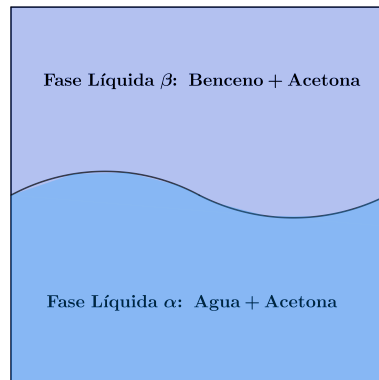
$$x_1 = 0,941238$$

De la ley de Raoult modificada:

$$y_1 = \frac{1}{P} \exp \left[\frac{v_1}{RT} \left(\frac{(1-x_1)v_2}{x_1v_1 + (1-x_1)v_2} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] x_1 P_1^{\text{sat}} = 0,352666$$

Ejemplo 3.11: A un recipiente que contiene 4 moles de agua (1) y 4 moles de benceno (2) se agregan 2 moles de acetona (3). Calcule la cantidad y composición molar de las dos fases líquidas que se forman en el equilibrio. Suponga que agua y benceno son totalmente inmiscibles. Las disoluciones acetona-agua obedecen la ecuación de van Laar con $A_{13} = 1,50$, $A_{31} = 2,05$. Las disoluciones acetona-benceno obedecen la ecuación de Margules simétrica con $A_{23} = 0,405$.

Solución:



El equilibrio de fases líquido-líquido está dado por el compuesto común que es la acetona (3):

$$\tilde{f}_3^\beta = \tilde{f}_3^\alpha \quad \Rightarrow \quad x_3^\beta \gamma_3^\beta f_3^L(T, P) = x_3^\alpha \gamma_3^\alpha f_3^L(T, P) \quad \Rightarrow \quad x_3^\beta \gamma_3^\beta = x_3^\alpha \gamma_3^\alpha$$

Ecuación de Margules simétrica:

$$\ln \gamma_3^\beta = A_{23} x_2^\beta = A_{23} (1 - x_3^\beta)$$

Ecuación de van Laar:

$$\ln \gamma_3^\alpha = A_{31} \left(\frac{A_{13} x_1^\alpha}{A_{13} x_1^\alpha + A_{31} x_3^\alpha} \right) = A_{31} \left[\frac{A_{13} (1 - x_3^\alpha)}{A_{13} (1 - x_3^\alpha) + A_{31} x_3^\alpha} \right]$$

Sustituyendo las expresiones de γ_3^F en la ecuación de equilibrio líquido-líquido se tiene una ecuación con dos incógnitas:

$$x_3^\beta \exp \left(A_{23} (1 - x_3^\beta) \right) = x_3^\alpha \exp \left(A_{31} \left[\frac{A_{13} (1 - x_3^\alpha)}{A_{13} (1 - x_3^\alpha) + A_{31} x_3^\alpha} \right] \right)$$

Para resolver el problema se plantea otra ecuación, los balances de masa:

- Agua:

$$N_1 = x_1^\alpha N_\alpha \quad \Rightarrow \quad N_\alpha = \frac{N_1}{x_1^\alpha} = \frac{N_1}{1 - x_3^\alpha}$$

- Benceno:

$$N_2 = x_2^\beta N_\beta \quad \Rightarrow \quad N_\beta = \frac{N_2}{x_2^\beta} = \frac{N_2}{1 - x_3^\beta}$$

- Acetona:

$$N_3 = x_3^\alpha N_\alpha + x_3^\beta N_\beta = x_3^\alpha \frac{N_1}{1 - x_3^\alpha} + x_3^\beta \frac{N_2}{1 - x_3^\beta}$$

Así, con esta segunda ecuación, es posible resolver el sistema no lineal de dos ecuaciones y dos incógnitas. Se convierte en un problema de métodos numéricos. Es importante destacar que es posible obtener como solución x_3^α y x_3^β muy parecidos, pero esta solución es errónea porque es la solución trivial. Para evitar llegar a esta solución, las semillas iniciales deben estar lo más alejadas posible. Por ejemplo $x_{3sup}^\beta = 0,1$ y $x_{3sup}^\alpha = 0,9$, y si esta no funciona entonces probar con $x_{3sup}^\beta = 0$ y $x_{3sup}^\alpha = 1$. Al resolver el problema numérico:

$$x_3^\beta = 0,06675$$

$$x_3^\alpha = 0,29995$$

Ejemplo 3.14: Calcule la constante de Henry de etileno disuelto en n-hexano líquido a 273 K y 1 atm, empleando el método gama-fi con los modelos: (a) Ecuación de Wilson para la presión de saturación. Las propiedades críticas del etileno son $T_c = 282,4K$, $P_c = 49,7atm$, y su factor acéntrico es $w = 0,085$;

(b) Ecuación virial truncada y correlación de Abbott:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}\right) + \omega \left(0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}\right)$$

(c) Ecuación de Scatchard-Hildebrand para energía de Gibbs de exceso:

$$g^{EX} = \frac{x_1 v_1^{(L)} x_2 v_2^{(L)}}{x_1 v_1^{(L)} + x_2 v_2^{(L)}} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

con los siguientes parámetros de solubilidad y volúmenes molares de líquidos puros:

	$\delta[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$	$v^{(L)}[\text{cm}^3/\text{mol}]$
etileno	5.801	61.0
n-hexano	7.266	131.6

Solución:

Equilibrio líquido-vapor:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_i^L = \tilde{f}_i^V &\Rightarrow \gamma_i x_i f_i^L = \tilde{\phi}_i^V y_i P \\ \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right] &= \tilde{\phi}_i^V y_i P \end{aligned}$$

La constante de Henry está definida con el límite:

$$\mathbb{H}_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\tilde{f}_i(T, P, \vec{x})}{x_i} = \gamma_i^\infty f_i^0(T, P)$$

Del equilibrio y aplicando el límite se tiene:

$$\mathbb{H}_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\tilde{f}_1^V(T, P, \vec{x})}{x_1} = \gamma_1^\infty f_1^L(T, P) = \gamma_1^\infty \phi_1^{sat} P_1^{sat} \exp \left[\int_{P_1^{sat}}^P \frac{v_1^L}{RT} dP \right]$$

El coeficiente de actividad dado por la ecuación de Scatchard-Hildebrand:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = \frac{v_1^L}{RT} \left(\frac{x_2 v_2^L}{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L} \right)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\gamma_1^\infty = \gamma_1(x_1 \rightarrow 0)$$

$$\gamma_1^\infty = \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 = 2,502888\dots$$

Con $R = 1,987207 \text{ cal/molK}$.

Ecuación de Wilsón para presión de saturación:

$$\log Pr = a + \frac{b}{T_r}$$

Condiciones de borde:

$$T_r = 1 \quad \rightarrow \quad P_r^{sat} = 1$$

$$T_r = 0,7 \quad \rightarrow \quad P_r^{sat} = 10^{-(1+\omega)}$$

Al resolver este sistema lineal de dos ecuaciones con dos incógnitas se tiene:

$$a = \frac{1 + \omega}{1/0,7 - 1} = 2,53166\dots$$

$$b = -a = -\frac{1 + \omega}{1/0,7 - 1} = 2,53166\dots$$

$$P_1^{sat} = 40,6616\dots \text{ atm}$$

La correlación de Abbott:

$$\frac{B_i P_{ci}}{RT_{ci}} = \left(0,083 - \frac{0,422 T_{ci}^{1,6}}{T^{1,6}} \right) + \omega_i \left(0,139 - \frac{0,172 T_{ci}^{4,2}}{T^{4,2}} \right) = -0,367526\dots$$

El coeficiente de fugacidad de los componentes puros proveniente de la ecuación virial truncada es:

$$\ln \phi_i = \frac{B_i P}{RT} = \left(\frac{B_i P_{ci}}{RT_{ci}} \right) \frac{P_{ri}}{T_{ri}}$$

$$\phi_1^{sat} = \exp \left(\frac{B_1 P_{c1}}{RT_{c1}} \right) \frac{P_{r1}^{sat}}{T_{r1}} = 0,732382\dots$$

Considerando v_i^L constante como se ha estado haciendo, el factor de Poynting es:

$$\exp \left[\int_{P_1^{sat}}^P \frac{v_1^L}{RT} dP \right] = \exp \left[\frac{v_1^L}{RT} (P - P_1^{sat}) \right] = 0,897628\dots$$

Con $R = 0,08205746 \cdot 10^3 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$.

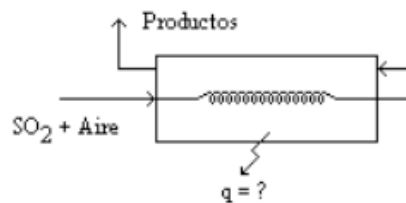
Finalmente, sustituyendo los valores se tiene $\mathbb{H} = 34,04108 \text{ atm}$

Ejemplo 4.8: Se oxida dióxido de azufre de acuerdo con la reacción en fase gaseosa: $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$ a $425^\circ C$ y 1 atm. El gas de alimentación, que es SO_2 y 50% de exceso de aire a $40^\circ C$, se precalienta haciéndolo pasar por tubos introducidos en el reactor de modo que el calor generado por la reacción lo caliente hasta la temperatura deseada de $425^\circ C$, como se muestra en la figura. Si el calor necesario para calentar los reactantes no es el mismo generado por la reacción, se utiliza vapor o agua de enfriamiento para entregar o retirar el calor adicional necesario.

(a) Calcule la composición de la corriente que sale del reactor.

(b) ¿Cuánto calor por mol de SO_2 debe retirarse (o agregarse) al reactor para lograr la operación isotérmica a $425^\circ C$?

Para la reacción indicada, $\log_{10} K_a = \frac{5186,5}{T} + 0,611 \log_{10} T - 6,7497$ (para T en K), donde los estados estándares son gases ideales puros a 1 atm. Las capacidades calóricas en $kJ/(kmol.K)$ son: $C_{P,N_2} = 29,31$; $C_{P,O_2} = 29,31$; $C_{P,SO_2} = 50,24$ y pueden considerarse constantes. La composición del aire puede tomarse como 21% molar de oxígeno y 79% molar de nitrógeno.



Solución:

Como el reactivo limitante es el SO_2 , se puede estudiar la reacción asumiendo que inicialmente se tiene un mol de este. Si se tiene un mol de SO_2 , se necesitan teóricamente medio mol de O_2 de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

$$N_{O_2Teorico} = 1molSO_2 \frac{\frac{1}{2}molO_2}{1molSO_2} = \frac{1}{2}molO_2$$

$$N_{O_2Teorico} = y_{O_2}N_{AireTeorico} \Rightarrow N_{AireTeorico} = \frac{N_{O_2Teorico}}{y_{O_2}} = 2,38095mol$$

$$\%Exceso = \frac{N_{AireTotal} - N_{AireTeorico}}{N_{AireTeorico}}$$

$$\Rightarrow N_{AireTotal} = N_{AireTeorico} (\%Exceso + 1) = 3,5714mol$$

$$N_{O_2Total} = y_{O_2}N_{AireTotal} = 0,75mol$$

$$N_{N_2Total} = y_{N_2}N_{AireTotal} = 2,82143mol$$

	Moles iniciales	Moles en equilibrio
SO_2	1	$1 - \xi$
O_2	0,75	$0,75 - \frac{1}{2}\xi$
SO_3	0	ξ
N_2	2,82143	2,82143
Total de gas	4,57143	$4,57143 - \frac{1}{2}\xi$

Teniendo en cuenta que la actividad de un gas es:

$$\tilde{a}_i = \tilde{\phi}_i y_i \frac{P}{P^\theta}$$

Considerando gas ideal, $\tilde{\phi}_i \rightarrow 1$, entonces la actividad es:

$$\tilde{a}_i = y_i \frac{P}{P^\theta}$$

Así, considerando el equilibrio:

$$K_a = \prod_{k=1}^n \tilde{a}_i^{\nu_i} = \tilde{a}_{SO_2}^{-1} \tilde{a}_{O_2}^{-1/2} \tilde{a}_{SO_3} = \frac{\tilde{a}_{SO_3}}{\tilde{a}_{SO_2} \tilde{a}_{O_2}^{1/2}} = \tilde{a}_{SO_2}^{-1} \tilde{a}_{O_2}^{-1/2} \tilde{a}_{SO_3}$$

$$K_a = \frac{y_{SO_3} \frac{P}{P^\theta}}{\left(y_{SO_2} \frac{P}{P^\theta}\right) \left(y_{O_2} \frac{P}{P^\theta}\right)^{1/2}} = \frac{y_{SO_3}}{y_{SO_2} y_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P^\theta}{P}\right)^{1/2}$$

Reescribiendo cada fracción másica en términos de moles (N_i/N_{total}), calculando K_a mediante la expresión dada en el enunciado y sabiendo que en este caso $P = P^\theta = 1atm$, se determinará el avance de la reacción:

$$K_a(T = 698,15K) = 261,1391$$

$$K_a = \frac{y_{SO_3}}{y_{SO_2} y_{O_2}^{1/2}} = \frac{\xi (4,57143 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}}{(1 - \xi) (0,75 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}}$$

Como estimado inicial se sabe que $\xi < 1$ porque no puede ser mayor a los moles iniciales del reactivo limitante.

$$\xi = 0,9845mol$$

Finalmente se hallan las composiciones:

$$\begin{bmatrix} y_{SO_2} \\ y_{O_2} \\ y_{SO_3} \\ y_{N_2} \end{bmatrix} = \frac{1}{N_{total}} \begin{bmatrix} N_{SO_2} \\ N_{O_2} \\ N_{SO_3} \\ N_{N_2} \end{bmatrix} = \frac{1}{4,57143 - \frac{1}{2}\xi} \begin{bmatrix} 1 - \xi \\ 0,75 - \frac{1}{2}\xi \\ \xi \\ 2,82143 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} y_{SO_2} \\ y_{O_2} \\ y_{SO_3} \\ y_{N_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,0037 \\ 0,0631 \\ 0,2415 \\ 0,6917 \end{bmatrix}$$

Ejemplo 4.20: A $800\text{ }^\circ\text{C}$, el magnesio líquido reacciona con nitrógeno gaseoso formando nitruro de magnesio sólido según $3\text{Mg}(l) + \text{N}_2(g) \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(s)$. La presión parcial del nitrógeno en el equilibrio para esta reacción es $P_{\text{N}_2} = 10^{-15}\text{ atm}$.

(a) Calcule la constante de equilibrio para esta reacción a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Especifique claramente los estados de referencia que elige.

(b) Una disolución líquida que contiene 2,5 % molar de magnesio y 97,5 % molar de bismuto se pone en contacto con una mezcla gaseosa de argón y nitrógeno a 2 atm y $800\text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuál es la máxima fracción molar posible de nitrógeno en el gas para que no se forme nitruro de magnesio? Suponga que el nitrógeno, el argón y el nitruro de magnesio son insolubles en la fase líquida y desprecie las volatilidades del bismuto y el magnesio líquidos. El bismuto es inerte. El coeficiente de actividad del magnesio en la fase líquida es $\gamma_{\text{Mg}} = 10^{-3}$ referido al líquido puro a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm.

Solución:

(a) La actividad de un gas, como se ha definido antes es $\tilde{a}_i = \tilde{\phi}_i y_i \frac{P}{P^\theta}$, con $\tilde{\phi}_i \rightarrow 1$ si se considera gas ideal. La actividad de los sólidos generalmente se considera 1. Mientras que para la actividad de los líquidos se puede aproximar (ya que el problema no sugiere ningún modelo para γ ni ϕ):

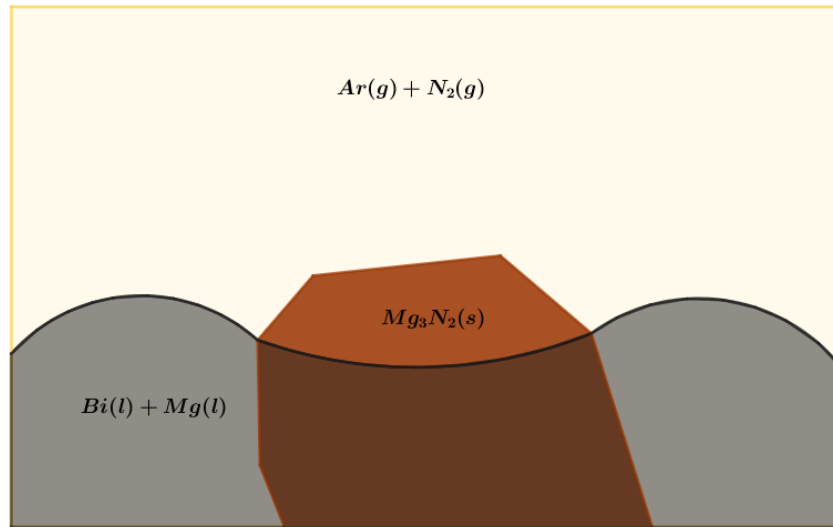
$$\tilde{a}_i^L = \frac{\tilde{f}_i}{f_i^\theta} = x_i$$

$$K_a = \prod_{k=1}^n \tilde{a}_i^{\nu_i} = \tilde{a}_{\text{Mg}(l)}^{-3} + \tilde{a}_{\text{N}_2(g)}^{-1} \tilde{a}_{\text{Mg}_3\text{N}_2(s)} = \frac{P^\theta}{x_{\text{Mg}}^3 y_{\text{N}_2} P}$$

Donde los estados estándares son las sustancias puras a 1 atm, es decir $P^\theta = 1\text{ atm}$. Como líquido solo está presente Mg, esto implica que $x_{\text{Mg}} = 1$. Se sabe además que $P_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} P$.

$$K_a = \frac{P^\theta}{y_{\text{N}_2} P} = \frac{P^\theta}{P_{\text{N}_2}} = 10^{15}$$

(b)



Como la temperatura no ha cambiado, $K_a = 10^{15}$. No se formará Mg_3N_2 si la reacción se mantiene en equilibrio, es decir:

$$K_a = \frac{P^\theta}{(\gamma_{Mg}x_{Mg})^3 y_{N_2}P} \Rightarrow y_{N_2} = \frac{P^\theta}{K_a (\gamma_{Mg}x_{Mg})^3 P} = 0,032$$

Ejemplo 4.21: Se introducen 3 moles de hidrógeno (H_2) y 1 mol de benceno (C_6H_6) a un recipiente cerrado, donde reaccionan isotérmicamente para producir ciclohexano (C_6H_{12}) a 373 K. Determine la máxima presión a que puede someterse el sistema si se desea evitar la formación de fases líquidas. Para la reacción $C_6H_6(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow C_6H_{12}(g)$ se tiene $\Delta G^\theta = -97950\text{J}$ a 298 K y -70200 a 373 K. Las capacidades calóricas de gas ideal y de líquido están dadas en $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$ por $C_P = a + bT + cT^2$ con T en K y los siguientes parámetros:

	a	$10^3\cdot b$	$10^6\cdot c$	Rango [K]
$C_6H_6(l)$	62.58	2.336	0	279-350
$C_6H_6(g)$	-36.21	4.847	-8.156	273-1500
$C_6H_{12}(l)$	65.30	3.173	0	288-345
$C_6H_{12}(g)$	-66.72	6.886	-3.851	273-1500
$H_2(l)$	1.256	4.048	0	20-26

Suponga que el hidrógeno es incondensable. Las disoluciones líquidas de benceno y ciclohexano obedecen la ecuación de Margules simétrica:

$$\frac{g^{EX}}{RT} = \left(\frac{641,7}{T} - 2,456 + 2,743 \cdot 10^{-3}T \right) x_1x_2$$

Se dispone de los siguientes datos para las temperaturas de ebullición de los líquidos puros:

$P[\text{mbar}]$	1013.25	2026.50	5066.25	10132.50
$T_{eb}C_6H_6[\text{K}]$	353.3	377.0	415.7	452.0
$T_{eb}C_6H_{12}[\text{K}]$	353.9	379.2	419.6	457.2

Solución:

Para una nomenclatura más sencilla: $A = C_6H_6, B = H_2$ y $C = C_6H_{12}$

Se puede plantear cada equilibrio líquido-vapor de cada compuesto (a excepción del hidrógeno que a esa presión y temperatura no debe condensar):

$$y_A P = \gamma_A x_A P_A^{sat}$$

$$y_C P = \gamma_C x_C P_C^{sat} = \gamma_C (1 - x_A) P_C^{sat}$$

Por relación estequiométrica se tiene también:

$$\frac{N_B}{N_C} = \frac{3}{1} \Rightarrow y_B = 3y_C \Rightarrow P_B = 3P_C$$

Se determina la constante de equilibrio:

$$K_a(T = 373K) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\theta(T = 373K)}{R(373K)}\right) =$$

Planteando el equilibrio de la reacción gaseosa:

$$K_a^G = \frac{y_C P}{y_A P (y_B P)^3} = \frac{P_C}{P_A P_B^3} = \frac{P_C}{P_A (3P_C)^3} = \frac{1}{27 P_A P_B^2}$$

$$K_a^G = \frac{1}{27 \gamma_A x_A P_A^{sat} [\gamma_C (1 - x_A) P_C^{sat}]^2}$$

Siendo x_A la única incógnita en la ecuación de equilibrio de la reacción de gases, se puede calcular directamente. Posteriormente es posible determinar las presiones parciales, y con estas la presión del sistema.

$$x_A =$$

$$P_A = \gamma_A x_A P_A^{sat} =$$

$$P_C = \gamma_C (1 - x_A) P_C^{sat} =$$

$$P_B = 3P_C =$$

$$P = P_A + P_B + P_C =$$