

Capítulo 9

Extensión del cálculo de propiedades termodinámicas a mezclas

Problemas resueltos

Problema 9.1. A 25°C y a la presión atmosférica, el cambio de volumen por mezclado para formar un sistema líquido binario de las especies 1 y 2 está dado por la ecuación

$$\Delta v = x_1 x_2 (45 x_1 + 25 x_2)$$

donde Δv está en cm^3/mol . En estas condiciones, $v_1 = 110$ y $v_2 = 90 \text{cm}^3/\text{mol}$. Determine los volúmenes molares parciales para una mezcla que contiene el 40% molar de la especie 1. Respuesta:

$$\hat{v}_1 = 124,76 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \quad \text{y} \quad \hat{v}_2 = 93,36 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

Solución.

Para la mezcla en las condiciones con $x_1 = 0,4$ el cambio de volumen por mezclado será

$$\Delta v = 0,4 \times 0,6 (45 \times 0,4 + 25 \times 0,6) = 7,92 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

En consecuencia

$$v = x_1 \hat{v}_1 + x_2 \hat{v}_2 = \Delta v + (x_1 \times 110 + x_2 \times 90) = 7,92 + 0,4 \times 110 + 0,6 \times 90 = 105,92 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Para comprobar este resultado hay que evaluar los volúmenes molares parciales usando las fórmulas

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 - v_1 &= \Delta v - x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_2} \right) = \Delta v + x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) \\ \hat{v}_2 - v_2 &= \Delta v - x_1 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) \end{aligned}$$

Para hallar la derivada parcial que aparece en estas ecuaciones primero hay que poner la expresión para el cálculo de Δv en función de x_1 sustituyendo x_2 por su igual $(1 - x_1)$

$$\Delta v = x_1 (1 - x_1) (45 x_1 + 20 (1 - x_1)) = (x_1 - x_1^2) (25 + 20 x_1)$$

En consecuencia

$$\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1}\right) = (1 - 2x_1)(25 + 20x_1) + 20(x_1 - x_1^2)$$

que para la composición de la solución conduce al valor

$$\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1}\right) = (1 - 2 \times 0,4)[25 + 20 \times 0,4] + 20 \times (0,4 - 0,4^2) = 11,4$$

Sustituyendo los valores obtenidos en las ecuaciones para el cálculo de los volúmenes parciales molares se tiene

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 - v_1 &= 7,92 + 0,6 \times 11,4 = 14,76 & \hat{v}_1 &= v_1 + 14,76 = 110 + 14,76 = 124,76 \left[\frac{cm^3}{mol} \right] \\ \hat{v}_2 - v_2 &= 7,92 - 0,4 \times 11,4 = 3,36 & \hat{v}_2 &= v_2 + 3,36 = 90 + 3,36 = 93,36 \left[\frac{cm^3}{mol} \right] \end{aligned}$$

A partir de estos valores se obtiene

$$v = x_1 \hat{v}_1 + x_2 \hat{v}_2 = 0,4 \times 124,76 + 0,6 \times 93,36 = 105,92 \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$$

exactamente igual al valor que se obtuvo anteriormente lo cual nos asegura que los valores de propiedades parcial previamente obtenidos son correctos.

Problema 9.2. En un intercambiador de calor, que opera a un bar, se mezcla una corriente de piridina(1) pura con otra de ácido acético (2) puro, cada una a una velocidad de 1 [kmol/min] y a una temperatura de 25°C. Se desea que la mezcla salga del intercambiador también a 25°C. Debido al efecto térmico de mezclado, dicha mezcla debe enfriarse usando una corriente fría de etilenglicol que entra a 5°C y que tiene una capacidad calorífica constante, dentro del rango de temperaturas en uso, de aproximadamente 2,8 [kJ/(kg K)]. En la figura (9.1) se muestra un diagrama del equipo donde se especifica la información necesaria. Calcule el flujo másico de etilenglicol necesario en [kg/min]

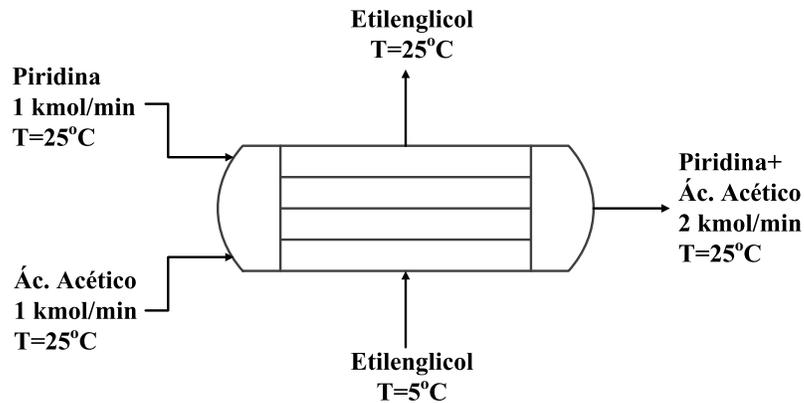


Figura 9.1: Diagrama del intercambiador de calor y mezclador.

Datos:

La información experimental necesaria para resolver el ejercicio se muestra en la tabla (9.1). **Solución:**

En la figura (9.2) se muestran con puntos negros los datos de la tabla, y superpuestos en forma de línea roja los valores calculados mediante la ecuación

$$\Delta H_m \left[\frac{J}{mol} \right] = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 \right]$$

donde los parámetros: $A = -18917,03$; $B = 6682,53$; $C = -604,12$ y $D = 4301,18$, fueron evaluados por regresión contra los datos experimentales. Un análisis de residuos, que se muestran en la figura (9.3), pareciera indicar que al modelo le faltaría un término de orden superior.

El balance de energía para el mezclador, teniendo en cuenta que no produce trabajo de eje, será:

$$\Delta H \left[\frac{J}{min} \right] = \left\{ n_1 \left[\frac{mol}{min} \right] h_1^s \left[\frac{J}{mol} \right] + n_2 \left[\frac{mol}{min} \right] h_2^s \left[\frac{J}{mol} \right] + (n_1 + n_2) \left[\frac{mol}{min} \right] \Delta h_m \left[\frac{J}{mol} \right] \right\} - n_1 \left[\frac{mol}{min} \right] h_1^e \left[\frac{J}{mol} \right] - n_2 \left[\frac{mol}{min} \right] h_2^e \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Dadas que las temperaturas de entrada y salida son idénticas, una forma rápida de resolver el balance será tomar como cero de referencia los contenidos entálpicos de los componentes puros en las condiciones de entrada. De esta forma el balance queda reducido a:

$$\begin{aligned} \Delta H \left[\frac{J}{min} \right] &= (n_1 + n_2) \left[\frac{mol}{min} \right] \Delta h_m \left[\frac{J}{mol} \right] \\ &= 2000 \left[\frac{mol}{min} \right] \left(x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 \right] \right) \left[\frac{J}{mol} \right] \end{aligned}$$

Tabla 9.1: Datos de calores de mezclado en función de la composición para mezclas de Piridina(1)-Ácido acético(2) a $25^{\circ}C$ [H. Kehlen and H. J. Rademacher, *S. Phy. Chem. (Leipzig)*, **261**, 809(1980)]

x_1 (Piridina)	Δh_m kJ/mol
0	0
0,0371	-1006
0,0716	-1851
0,1032	-2516
0,1340	-3035
0,1625	-3427
0,1896	-3765
0,2190	-4043
0,2494	-4271
0,2760	-4440
0,3006	-4571
0,3234	-4676
0,3461	-4760
0,3671	-4819
0,3874	-4863
0,3991	-4882
0,4076	-4880
0,4235	-4857
0,4500	-4855
0,4786	-4833
0,5029	-4765
0,5307	-4669
0,5671	-4496
0,5968	-4253
0,6372	-3950
0,6747	-3547
0,7138	-3160
0,7578	-2702
0,8083	-2152
0,8654	-1524
0,9297	-8060
1	0

Teniendo en cuenta que por balance de masa la composición de salida es equimolar ($x_1=x_2=0,5$) nos queda

$$\Delta H \left[\frac{J}{\text{min}} \right] = 2000 \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] (-0,5 \times 0,5 \times 18917,03) \left[\frac{J}{\text{mol}} \right] = -9458515 \left[\frac{J}{\text{min}} \right]$$

El proceso es exotérmico, de modo que para mantener la isothermicidad del mezclador este calor debe ser transferido al etilenglicol. El balance de energía sobre el refrigerante nos dice que

$$m_{\text{etil}} \left[\frac{kg}{\text{min}} \right] (h^s - h^e) \left[\frac{J}{kg} \right] = 9458513 \left[\frac{J}{\text{min}} \right]$$

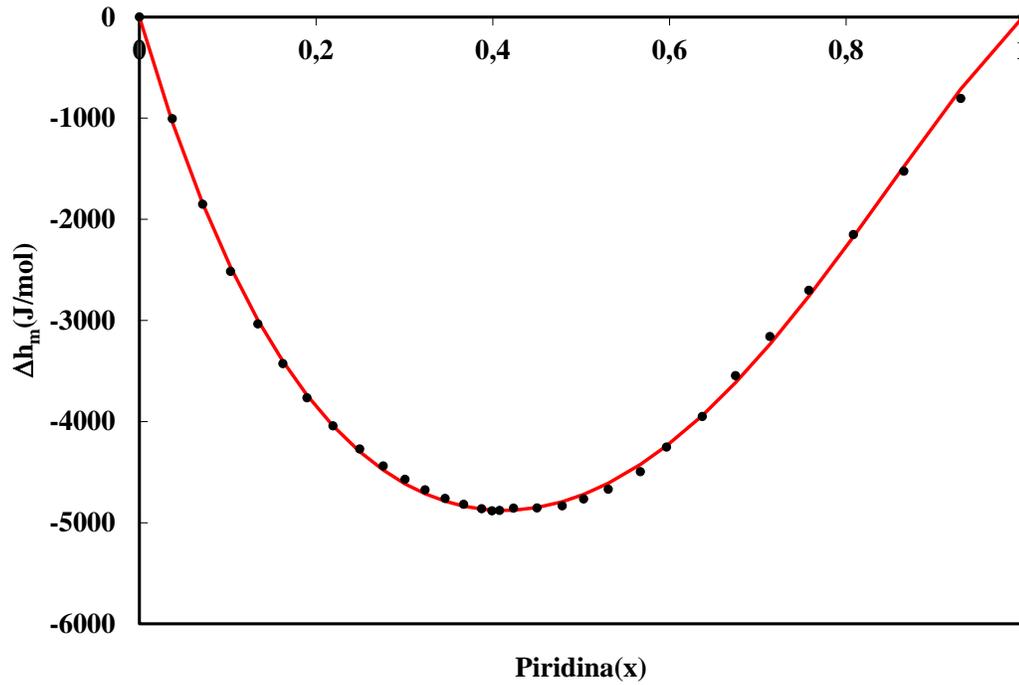


Figura 9.2: Datos experimentales en negro y respuesta del modelo en rojo.

De donde resulta:

$$m_{etil} \left[\frac{kg}{mín} \right] = \frac{9458513 \left[\frac{J}{mín} \right]}{(h^s - h^e) \left[\frac{J}{kg} \right]} = \frac{9458513 \left[\frac{J}{mín} \right]}{20 [K] 2800 \left[\frac{J}{kgK} \right]} = 168902,05 \left[\frac{kg}{mín} \right]$$

Es decir que se necesitarán **168902,05 [kg]** de refrigerante por minuto para eliminar el calor de mezclado de 1 kilomol de piridina con un kilomol de ácido acético y así mantener el sistema a 25°C.

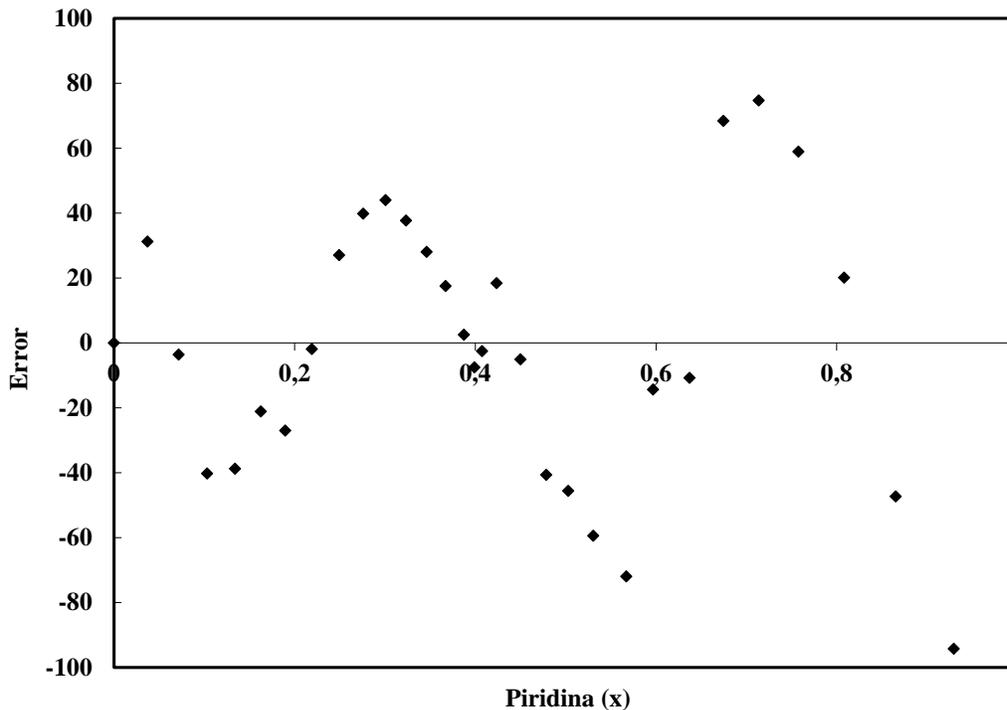


Figura 9.3: Residuos entre datos experimentales y el modelo.

Problema 9.3. Para la mezcla del ejercicio anterior, y usando los datos dados, calcule el contenido entálpico parcial molar de cada componente en las condiciones de salida. Suponga que el contenido entálpico molar de la piridina líquida pura a 25°C es de 161000 [J/mol] y la correspondiente al ácido acético líquido de -484500 [J/mol] .

Solución:

Si tenemos la expresión del calor de mezclado en función de la composición para un sistema binario, en la teoría vimos que

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 - h_1 &= \Delta h_m + x_2 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right) \\ \hat{h}_2 - h_2 &= \Delta h_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right) \end{aligned}$$

Ecuaciones que indican la necesidad de evaluar la derivada primera de la expresión para el calor de mezclado respecto de x_1 . Antes de proceder habrá que eliminar la fracción molar de la especie (2) y poner la expresión para el calor de mezclado en función de la especie (1)

$$\Delta h_m = (x_1 - x_1^2) \left[A + B(2x_1 - 1) + C(2x_1 - 1)^2 + D(2x_1 - 1)^3 \right]$$

Derivando se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right) &= (1 - 2x_1) \left[A + B(2x_1 - 1) + C(2x_1 - 1)^2 + D(2x_1 - 1)^3 \right] \\ &+ (x_1 - x_1^2) \left[2B + 4C(2x_1 - 1) + 6D(2x_1 - 1)^2 \right] \end{aligned}$$

El ejercicio pide el cálculo para la composición de salida del mezclador, que es $x_1=0,5$. En consecuencia

$$\left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1}\right) \Big|_{x_1=0,5} = 0 + 0,25 \times 2 \times B = 3341,265 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

$$\Delta h_m \Big|_{x_1=0,5} = 0,25 \times A = 0,25 \times (-18917,03) = -4729,2575 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Sustituyendo

$$\hat{h}_1 - h_1 = \Delta h_m + x_2 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1}\right) = (-4729,2575 + 0,5 \times 3341,265) \left[\frac{J}{mol}\right] = -3058,625 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

$$\hat{h}_2 - h_2 = \Delta h_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1}\right) = (-4729,2575 - 0,5 \times 3341,265) \left[\frac{J}{mol}\right] = -6399,89 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Resultados cuya exactitud puede comprobarse aplicando el teorema de Euler

$$\Delta h_m = x_1 (\hat{h}_1 - h_1) + x_2 (\hat{h}_2 - h_2)$$

Donde sustituyendo por los valores correspondientes a la composición de salida nos da

$$\Delta h_m \Big|_{x_1=0,5} = 0,5 \times (-3058,625) + 0,5 \times (-6399,89) = -4729,2575 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Valor que es idéntico al evaluado previamente. En consecuencia se tiene

$$\hat{h}_1 = h_1 - 3058,625 = (161000 - 3058,625) \left[\frac{J}{mol}\right] = 157941,375 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

$$\hat{h}_2 = h_2 - 6399,89 = (-484500 - 6399,89) \left[\frac{J}{mol}\right] = -490899,89 \left[\frac{J}{mol}\right]$$

Problema 9.4. A 303 K y 1 bar los volúmenes molares experimentales de una mezcla líquida de benceno(1) con ciclohexano (2) se pueden correlacionar con la siguiente expresión cuadrática

$$v [\text{cm}^3/\text{gmol}] = 109,4 - 16,8 x_1 - 2,64 x_1^2 \quad (9.1)$$

Encuentre expresiones para \hat{v}_1 , \hat{v}_2 y Δv

Solución.

- A partir de la ecuación para el volumen molar de la mezcla pueden derivarse las expresiones para el cálculo de los volúmenes parciales molares

$$\hat{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial(n v)}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = 89,96 + 2,64 x_2^2$$

$$\hat{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \left(\frac{\partial(n v)}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 109 + 2,64 x_1^2$$

- También se pueden evaluar los volúmenes molares de los componentes puros:

$$v_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} v = 109,4 - 16,8 - 2,64 = 89,96 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

$$v_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} v = 109,4 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

- Y ahora puede desarrollarse la expresión para calcular el cambio de volumen por mezclado como

$$\begin{aligned} \Delta v &= v - (x_1 v_1 + x_2 v_2) \\ &= (109,4 - 16,8 x_1 - 2,64 x_1^2) - (x_1 89,96 + (1 - x_1) 109,4) = 2,64 x_1 x_2 \end{aligned}$$

Problema 9.5. Cuando se mezcla isotérmicamente agua (1) con n-propanol (2), puede observarse absorción de energía o eliminación de energía en forma de calor, dependiendo de la composición final de la mezcla. En el Volumen 5 de la enciclopedia *International Critical Tables* (McGraw-Hill, New York, 1929) se reportan los datos de la tabla (9.2).

Grafique sobre todo el rango de composiciones:

Tabla 9.2: Datos de calor de mezclado para la mezcla agua (1) n-propanol (2)

x_1 (% en moles)	Δh (kJ/mol(2))
5	+0,042
10	+0,084
15	+0,121
20	+0,159
25	+0,197
30	+0,230
35	+0,243
40	+0,243
45	+0,209
50	+0,167
55	+0,084
60	-0,038
65	-0,201
70	-0,431
75	-0,778
80	-1,335
85	-2,264
90	-4,110
95	-7,985

1. $(\hat{h}_1 - h_1)$
2. $(\hat{h}_2 - h_2)$

Solución:

Los datos están reportados como el cambio de entalpía por mol de n-propanol agregado, y se sobreentiende que a un mol de agua. El comportamiento del sistema es muy particular. Para emplear alguno de los métodos desarrollados en el texto hay que convertir primero los datos a cambio de entalpía por mol de solución. Eso se hace con la ecuación

$$\Delta h \left[\frac{kJ}{mol(sol)} \right] = \Delta h \left[\frac{kJ}{mol(2)} \right] \times \left[\frac{n_2 [mol(2)]}{(1 + n_2) [moles(sol)]} \right]$$

Para dar respuesta a lo solicitado en el ejercicioa tenemos dos vías:

- Trazar una curva alisada que pase por los puntos experimentales y luego utilizando un método conveniente trazar las rectas tangentes a cada punto seleccionado, la cual representa la pendiente en los puntos seleccionados, cuyos valores se leen en los puntos que la recta corta los ejes coordenados. El método es sencillo, pero laborioso, y ha sido explicado en el texto.
- Desarrollar un modelo que ajuste los datos experimentales para luego utilizarlo para evaluar analíticamente las pendientes en cada punto de la curva de ajuste. Este es el método que se ha elegido en este caso.

El modelo propuesto

$$\Delta h_m = x_1 x_2 \left[a + b(x_1 - 0,5) + f(x_1 - 0,5)^2 - d \times \exp \left(\frac{1}{e + x_2} \right) \right]$$

Los parámetros se evaluaron por regresión contra los datos experimentales minimizando la función objetivo

$$F = \sum_1^n (\Delta h_{\text{exp}} - \Delta h_{\text{mód}})^2$$

Los valores de los parámetros se muestran sobre la figura (9.4), donde en rojo se indican los puntos experimentales y mediante una curva continua negra los correspondientes al modelo ajustado. En la figura (9.5) se muestra como varían los residuos con la composición. Es evidente que el modelo propuesto no es perfecto ya que los residuos no están distribuidos al azar. Puede mejorarse, pero del punto de vista ingenieril puede considerarse aceptable. Cualquier cambio que se proponga y que mejore los resultados será bienvenido. Una vez ajustado el modelo, se pueden calcular los datos solicitados mediante las ecuaciones

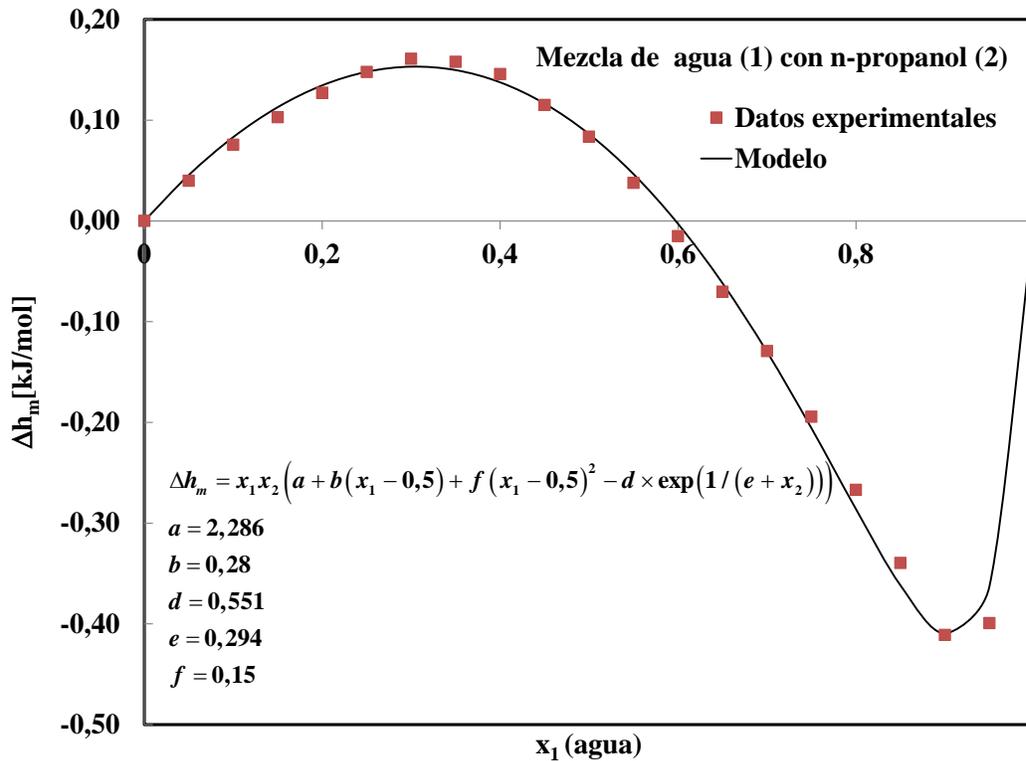


Figura 9.4: Datos experimentales en rojo y respuesta del modelo en negro.

$$\hat{h}_1 - h_1 = \Delta h_m - x_2 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \Delta h_m + x_2 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

$$\hat{h}_2 - h_2 = \Delta h_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

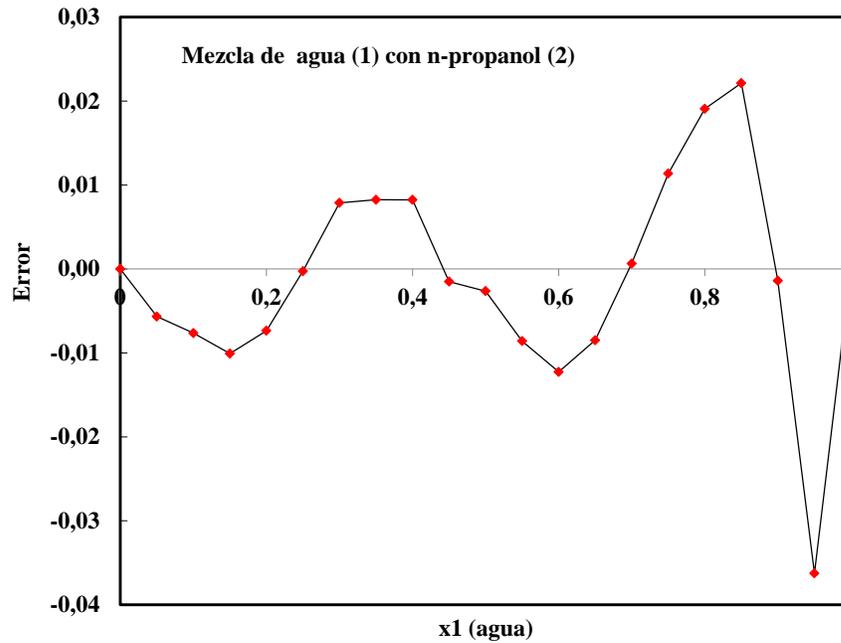


Figura 9.5: Residuos entre datos experimentales y el modelo.

donde

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} &= (1 - 2x_1) \left[a + b(x_1 - 0,5) + f(x_1 - 0,5)^2 - d \times \exp \left(\frac{1}{e + x_2} \right) \right] \\ &+ (x_1 - x_1^2) \left[b + 2f(x_1 - 0,5) - d \exp \left(\frac{1}{e + x_2} \right) \left(\frac{1}{(e + 1 - x_1)^2} \right) \right] \\ &= - \left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

Introduciendo esta expresión y la expresión del modelo en las dos ecuaciones precedentes se puede calcular la información solicitada. Los resultados se muestran en la tabla (9.3) y gráficamente en la figura (9.6)

Tabla 9.3: Datos de calores de mezclado en función de la composición para mezclas de agua(1)-n-propanol(2) y de contenido entálpico exceso para cada componente.

x_1 Agua	Δh_m [kJ/mol] Experimental	Δh_m [kJ/mol] Modelo	$\hat{h}_1 - h_1$ Agua	$\hat{h}_2 - h_2$ n-Propanol
0.00	0.00000	0.00000		0.00000
0.05	0.03990	0.04557	0.14042	0.04058
0.10	0.07560	0.08324	0.23785	0.06606
0.15	0.10285	0.11293	0.29727	0.08040
0.20	0.12720	0.13457	0.32327	0.08739
0.25	0.14775	0.14802	0.32003	0.09068
0.30	0.16100	0.15312	0.29139	0.09387
0.35	0.15795	0.14971	0.24079	0.10066
0.40	0.14580	0.13756	0.17136	0.11503
0.45	0.11495	0.11646	0.08590	0.14145
0.50	0.08350	0.08614	-0.01305	0.18533
0.55	0.03780	0.04640	-0.12310	0.25356
0.60	-0.01520	-0.00294	-0.24184	0.35541
0.65	-0.07035	-0.06186	-0.36646	0.50382
0.70	-0.12930	-0.12995	-0.49301	0.71720
0.75	-0.19450	-0.20586	-0.61497	1.02150
0.80	-0.26700	-0.28608	-0.72022	1.45049
0.85	-0.33960	-0.36174	-0.78460	2.03446
0.90	-0.41100	-0.40959	-0.75851	2.73062
0.95	-0.39925	-0.36298	-0.54301	3.05749
1.00	0.00000	0.00000	0.00000	

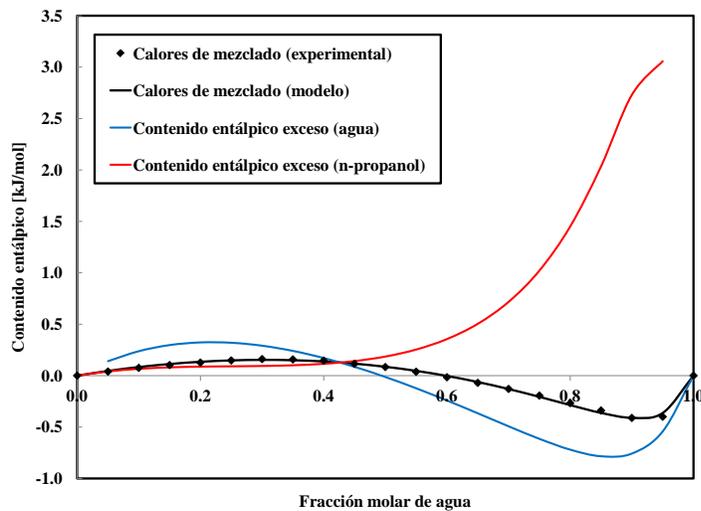


Figura 9.6: Entalpías de mezclado experimentales y predichas por el modelo, y entalpías parciales molares exceso para cada componente.

Problema 9.6. Una corriente de 10 lbm/s de H_2SO_4 al 85% en peso y $110^\circ F$, se mezcla con una corriente igual de agua también a $110^\circ F$. Se desea llevar la temperatura de esta mezcla hasta la temperatura de líquido saturado, para lo cual se intercambia calor con una corriente de vapor de agua (saturado) a $350^\circ F$ que condensa completamente (ver figura 9.7). Cual es la mínima cantidad de agua de calentamiento requerida por unidad de masa de agua de mezclado ($[masa\ corriente\ g]/[masa\ corriente\ b]$)

Solución:

Para calcular la composición de la corriente de salida hay que resolver el balance de masa. Como en ambas corrientes de entrada se introduce la misma cantidad y masa por unidad de tiempo, la composición de

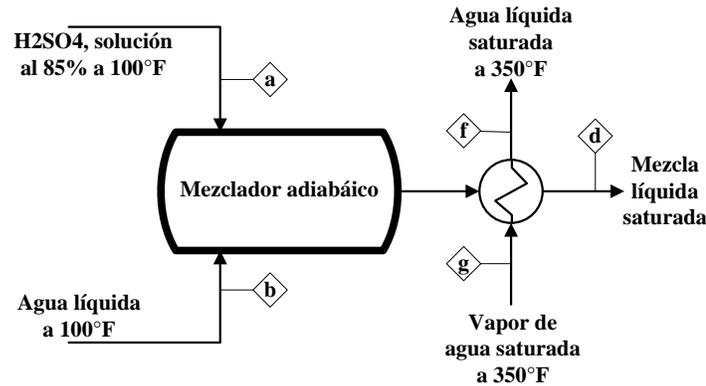


Figura 9.7: Diagrama del mezclador y accesorios

salida en el punto **c** y **d** es fácilmente calculable, siendo

$$x_{1,c} = \frac{x_{1,a}}{2} = 0,425$$

Como el mezclador es adiabático, el contenido entálpico de la corriente de salida se localiza sobre la recta que une el punto correspondiente a la corriente **a** con el correspondiente a la corriente **b**. Conocida la composición de la corriente de salida, su contenido entálpico puede leerse sobre la coordenada localizando el punto de cruce con la recta sobre el diagrama, tal como se muestra sobre en la figura (9.8). De esta forma se lee que $h_c = 4$ [btu/lb_m]. El ejercicioa especifica que en la salida **d** la temperatura debe ser la de de saturación. Sobre la línea vertical correspondiente a la composición de salida el valor correspondiente se lee en el punto de cruce con la curva de saturación arrojando el valor de $h_d = 22$ [btu/lb_m]. En consecuencia el calor que debe añadirse por unidad de masa de mezcla que pasa por el intercambiador será de

$$h_d - h_c = 22 - 4 = 18 \left[\frac{\text{btu}}{\text{lb}_m} \right]$$

Como para calentar la corriente se utilizará vapor de agua saturado a $350^\circ F$ el cual saldrá del intercambiador como agua líquida saturada a la misma temperatura, los contenidos entálpicos pueden hallarse leyendo los valores correspondientes en la tabla de saturación con entrada por temperatura. De esta forma se tiene:

$$\Delta h^{v \rightarrow L} = 321,76 - 1192,3 = -870,54 \left[\frac{\text{btu}}{\text{lb}_m(\text{vapor})} \right]$$

En consecuencia, por mol de solución se necesitarán

$$\left[\frac{\Delta h^{a \rightarrow d}}{-\Delta h^{g \rightarrow f}} \right] = \frac{18 [\text{btu}/\text{lb}_m(\text{solucin})]}{870,54 [\text{btu}/\text{lb}_m(\text{agua})]} = 0,02068 \left[\frac{\text{lb}_m(\text{agua})}{\text{lb}_m(\text{solucin})} \right]$$

La cantidad de calor a agregar al sistema por unidad de tiempo será

$$\dot{Q} = 20 \left[\frac{\text{lb}_m(\text{sol})}{s} \right] \times 870,54 \left[\frac{\text{btu}}{\text{lb}_m(\text{agua})} \right] \times 0,02068 \left[\frac{\text{lb}_m(\text{agua})}{\text{lb}_m(\text{sol})} \right] = 360,055344 \left[\frac{\text{btu}}{s} \right]$$

y la cantidad de vapor de agua necesaria por unidad de tiempo

$$\dot{m}_{\text{vapor}} = \frac{\dot{Q} \left[\frac{\text{btu}}{s} \right]}{870,54 \left[\frac{\text{btu}}{\text{lb}_m(\text{vapor})} \right]} = \frac{360,055344}{870,54} = 0,4136 \left[\frac{\text{lb}_m(\text{vapor})}{s} \right]$$

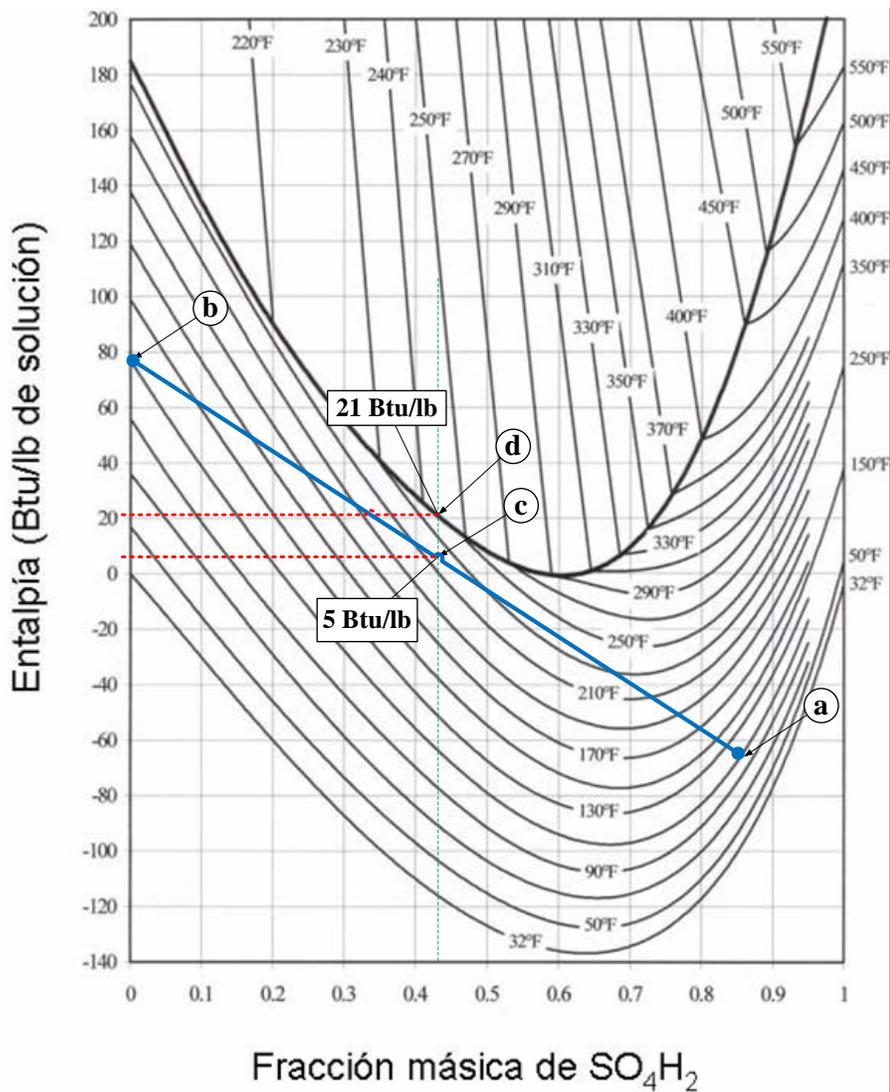


Figura 9.8: Solución sobre un diagrama h-w para agua y ácido sulfúrico

Problema 9.7. El cambio de volumen de mezclado ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) para el sistema etanol(1)/éter metil-butílico(2) a 25°C está dado por la ecuación:

$$\Delta v = x_1 x_2 [-1,026 + 0,220(x_1 - x_2)]$$

Puesto que $v_1 = 58,63$ y $v_2 = 118,46$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$), que volumen de la mezcla se forma cuando 750 cm^3 de la especie pura (1) se mezclan con 1500 cm^3 de la especie (2) a 25°C . Cuál sería el volumen de la solución formada?

Solución:

Como los volúmenes molares de los compuestos puros son conocidos, es posible calcular la composición molar de la solución obtenida mezclando los volúmenes dados de compuestos puros. El número de moles

será

$$n_1 = \frac{750 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]}{58,63 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]} = 12,79 \text{ [mol]}$$

$$n_2 = \frac{1500 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]}{118,46 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]} = 12,66 \text{ [mol]}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0,5026 = 1 - x_2$$

A partir de la ecuación que representa el cambio de volumen de mezclado por mol de solución, y teniendo en cuenta que $x_2 = 1 - x_1$ se tiene que

$$\left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = (1 - 2x_1) [-1,026 + 0,220(2x_1 - 1)] + (x_1 - x_1^2) \times 2$$

Para calcular el volumen parcial molar de cada componente en la mezcla deben usarse las ecuaciones

$$\hat{v}_1 = v_1 + \left[\Delta v_m - x_2 \left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} \right] = v_1 + \left[\Delta v_m + x_2 \left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \right]$$

$$\hat{v}_2 = v_2 + \left[\Delta v_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \right]$$

Utilizando el valor de $x_1 = 0,5026$ calculado, y sustituyendo se tiene

$$\left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0,115 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

$$\Delta v = -0,256 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

e introduciendo estos valores en las fórmulas que permiten el cálculo de los volúmenes parciales molares se tiene

$$\hat{v}_1 = v_1 + \left[\Delta v_m + x_2 \left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \right] = 58,413 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

$$\hat{v}_2 = v_2 + \left[\Delta v_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} \right] = 118,147 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

Ahora, empleando el teorema de Euler en su versión extensiva se obtiene que el volumen de mezcla obtenido es

$$V_m = \sum_{i=1}^{i=J} n_i \hat{v}_i = 12,79 \times 58,431 + 12,66 \times 118,147 = 2243,07 \text{ [cm}^3\text{]}$$

Si la solución en cambio se comportara como una solución ideal, los volúmenes serían aditivos y se obtendría

$$V_m^{si} = \sum_{i=1}^{i=J} n_i v_i = 12,79 \times 58,63 + 12,66 \times 118,46 = 750 + 1500 = 2250 \text{ [cm}^3\text{]}$$

Problema 9.8. *Cuando se agrega un mol de agua a una cantidad muy grande de una solución de metanol (1) en agua (2) al 40 %, el volumen total aumenta $17,35 \text{ cm}^3$. Análogamente, si a la misma solución se le agrega un mol de metanol (1), el volumen aumenta en $39,01 \text{ cm}^3$. Calcular el volumen ocupado por 10 moles de esta solución.*

Solución:

Decir que se agregada un mol adicional de un componente a una cantidad muy grande de una solución de composición definida, significa que al hacerlo no se introduce un cambio significativo de composición. En consecuencia el cambio de volumen medido es efectivamente el volumen parcial molar de dicho componente en la solución. En el ejercicio se solicita calcular el volumen ocupado por 10 moles de una solución cuya composición es 40 % molar en metanol, y para la cual se informan los volúmenes parciales molares de cada componente. Por lo tanto $n_1 = 4 \text{ [mol]}$ y $n_2 = 6 \text{ [mol]}$, con lo que

$$V_{10mol} = n_1 \times \hat{v}_1 + n_2 \times \hat{v}_2 = 4 \times 39,01 + 6 \times 17,35 = 260,14 \text{ [cm}^3\text{]}$$

Problema 9.9. La entalpía a 25°C y a 1 atm de mezclas líquidas de los componentes 1 y 2 está representada por la ecuación

$$h_m = 150 - 50x_1 + 5(x_1 - x_1^3)$$

donde h está dado en [cal/gmol].

Para la temperatura y presión dadas determine:

1. Los valores numéricos de las entalpías de los componentes puros.
2. Los valores numéricos de las entalpías parciales molares a dilución infinita.

Solución:

1. Cálculo de los valores de las entalpías para los componentes puros.

Se trata simplemente de aplicar límites

$$h_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (h_m) = 100 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

$$h_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (h_m) = 150 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

2. Los valores numéricos de las entalpías parciales molares a dilución infinita. Primero deben hallarse las expresiones para los contenidos entálpicos parciales molares de los componentes de la mezcla aplicando las fórmulas

$$\hat{h}_1 = h_m - x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_2} \right) = h_m + x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right)$$

$$\hat{h}_2 = h_m - x_1 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right)$$

donde

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) = -50 + 5(1 - 3x_1^2)$$

sustituyendo se tiene

$$\hat{h}_1 = h_m + x_2(-50 + 5(1 - 3x_1^2))$$

$$\hat{h}_2 = h_m - x_1(-50 + 5(1 - 3x_1^2))$$

Aplicando límites se tiene

$$\hat{h}_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \hat{h}_1 = 105 \left[\frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \right]$$

$$\hat{h}_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{h}_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \hat{h}_2 = 160 \left[\frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \right]$$

Problema 9.10. Calcular el cambio de entropía cuando se mezclan 2 metros cúbicos de metano con 1 metro cúbico de propano, ambos a 5 bar y 40°C, para obtener una mezcla en las mismas condiciones de presión y temperatura que los componentes puros. Hágalo suponiendo

1. Comportamiento de gas ideal
2. Que se comporta según la EdE de Pitzer y Curl
3. Que se comporta según la Ede de RKS

Solución:

En el estado señalado el metano es supercrítico, así que deberá considerarse como gas. En cambio el propano es subcrítico. Sin embargo la presión establecida es baja cuando se la comparara con la presión crítica. En consecuencia el propano estará como vapor sobrecalentado. En el caso de tener una duda razonable habría que hacer las verificaciones del caso. Una forma de hacerlo es recurrir a datos experimentales, o calcular usando Antoine o cualquier otra correlación la presión de vapor a la temperatura especificada. Como la temperatura de operación es próxima al valor crítico la presión debería estar cerca del valor crítico de 42,46 [bar]. La presión de 5 bar especificada creo que asegura que el propano esté presente como gas sobrecalentado.

El cambio de entropía por mezclado se define como

$$\Delta s_m = s_m - \sum_{i=1}^C x_i s_i = \sum_{i=1}^C x_i \hat{s}_i - \sum_{i=1}^C x_i s_i = \sum_{i=1}^C x_i (\hat{s}_i - s_i)$$

Se propone su cálculo suponiendo

1. **Comportamiento de gas ideal.** Para gases ideales la ecuación para su cálculo toma la forma

$$\Delta s_m = -R \sum_{i=1}^C y_i \ln(y_i)$$

Como se supone comportamiento de gas ideal la fracción molar de cada componente en la mezcla será

$$y_1 = \frac{2}{3} = 0,66666$$

$$y_2 = \frac{1}{3} = 0,33333$$

Sustituyendo en la fórmula se tiene

$$\Delta s = -R(y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)) = 5,291944 \left[\frac{J}{molK} \right]$$

2. **Comportamiento según la EdE de Pitzer y Curl.**

Ahora para calcular la composición final luego de la mezcla, primero hay que calcular los moles de cada componentes contenidos en el volumen inicial. Una forma de hacerlo es calculando el volumen molar en las condiciones iniciales usando la EDE propuesta. Para ello aplicaremos la expresión

$$z_i = 1 + \left[\frac{B_{ii} P_{c,i}}{RT_{ci}} \right] \frac{P_r}{T_r} = 1 + \mathbb{B}_i \frac{P_r}{T_r}$$

con

$$\mathbb{B}_i = \mathbb{B}^o(T_r) + w_i \mathbb{B}^o(T_r)$$

Como sabemos, la teoría del virial señala que este coeficiente es solo función de la temperatura reducida, pero la correlación puede tomar esta forma u otras de acuerdo con el el tipo de componentes involucrados. En este caso, sin pretender usar la correlación que mejor se adapta, recurriremos a la propuesta por Abbott

Tabla 9.4: Datos fisico-químicos y calculados para el problema.

Comp.	P_c [bar]	T_c [K]	ω	T_r	P_r	\mathbb{B}^o	\mathbb{B}^1	\mathbb{B}_i	z_i
CH_4	46,00	190,60	0,008	1,6430	0,1	-0,1077	0,1176	-0,1068	0,9935
C_3H_8	42,46	369,80	0,152	0,8468	0,1178	-0,4676	-0,2068	-04990	0,9306

$$\mathbb{B}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

Los resultados se muestran en la tabla (9.4). Con el valor del factor de compresibilidad a la presión y temperatura dados en el enunciado se tiene

$$v_1 = z_1 \left[\frac{RT}{P} \right] = 0,9935 \times \frac{8,314 \times 313,15}{5 \times 10^5} = 0,005173 \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

$$v_2 = z_2 \left[\frac{RT}{P} \right] = 0,9306 \times \frac{8,314 \times 313,15}{5 \times 10^5} = 0,004846 \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

El numero de moles agregado de cada componente entonces será

$$n_1 = \frac{V_1}{v_1} = \frac{2}{0,005173} = 386,6229 [mol]$$

$$n_2 = \frac{V_2}{v_2} = \frac{1}{0,004846} = 206,3558 [mol]$$

Ahora podemos calcular la composición final de la mezcla como

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0,6520$$

$$y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0,3480$$

En el enunciado no se solicita el volumen final de la mezcla, usando la ecuación extendida para mezclas tendríamos

$$z_m = 1 + B_m \frac{P}{RT} \quad \text{con}$$

$$B_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j B_{ij} \quad \text{donde}$$

$$B_{ij} = \mathbb{B}_{ij} \frac{RT_{c,ij}}{P_{c,ij}}$$

Utilizando la correlación de Abbott con las reglas de mezclado Lorentz, sustituyendo y reordenando se tiene

$$z_m = 1 + \left(y_1^2 \mathbb{B}_{11} \frac{T_{c,11}}{P_{c,11}} + 2y_1 y_2 \mathbb{B}_{12} \frac{T_{c,12}}{P_{c,12}} + y_2^2 \mathbb{B}_{22} \frac{T_{c,22}}{P_{c,22}} \right) \frac{P}{T} = 0,9719$$

de donde resulta que

$$V_m = n \left(z_m \frac{RT}{P} \right) = 592,9787 \times z_m \frac{8,314 \times 313,15}{5 \times 10^5} = 3,0008 [m^3]$$

Para el cálculo del cambio de entropía haremos uso de las propiedades de residuales tomando como cero de referencia el contenido entrópico de cada componente puro. De esta forma tendremos que

$$\Delta s_m = -R \left[y_1 \left(\frac{s_1^R}{R} \right) + y_2 \left(\frac{s_2^R}{R} \right) \right] - R [y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)] + R \left(\frac{s_m^R}{R} \right)$$

donde

$$\frac{s_i^R}{R} = - \left[\left(\frac{\partial \mathbb{B}^0}{\partial T_r} \right)_i P_{r,i} + \omega_i \left(\frac{\partial \mathbb{B}^1}{\partial T_r} \right)_i P_{r,i} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{s_m^R}{R} &= - \left(\frac{\partial B_m}{\partial T} \right) \frac{P}{R} = - \frac{P}{R} \left(\frac{\partial (y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22})}{\partial T} \right) \\ &= -P \left[y_1^2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{11}}{\partial T_{r,11}} \right) \left(\frac{\partial T_{r,11}}{\partial T} \right) \frac{T_{c,11}}{P_{c,11}} + 2y_1 y_2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{12}}{\partial T_{r,12}} \right) \left(\frac{\partial T_{r,12}}{\partial T} \right) \frac{T_{c,12}}{P_{c,12}} + y_2^2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{22}}{\partial T_{r,22}} \right) \left(\frac{\partial T_{r,22}}{\partial T} \right) \frac{T_{c,22}}{P_{c,12}} \right] \\ &= -P \left[y_1^2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{11}^0}{\partial T_{r,11}} + \omega \frac{\partial \mathbb{B}_{11}^1}{\partial T_{r,11}} \right) \frac{1}{P_{c,11}} + 2y_1 y_2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{12}^0}{\partial T_{r,12}} + \omega \frac{\partial \mathbb{B}_{12}^1}{\partial T_{r,12}} \right) \frac{1}{P_{c,12}} + y_2^2 \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{22}^0}{\partial T_{r,22}} + \omega \frac{\partial \mathbb{B}_{22}^1}{\partial T_{r,22}} \right) \frac{1}{P_{c,22}} \right] \end{aligned}$$

donde a su vez

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{ij}^0}{\partial T_{r,ij}} \right) &= \frac{0,422 \times 1,6}{T_{r,ij}^{2,6}} \\ \left(\frac{\partial \mathbb{B}_{ij}^1}{\partial T_{r,ij}} \right) &= \frac{0,139 \times 4,2}{T_{r,ij}^{5,2}} \\ T_{r,ij} &= \frac{T}{T_{c,ij}} \quad \text{con} \quad T_{c,ij} = \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \\ P_{c,ij} &= z_{c,ij} R \frac{T_{c,ij}}{v_{c,ij}} \quad \text{con} \quad z_{c,ij} = \frac{z_{c,i} + z_{c,j}}{2} \quad \text{y} \quad v_{c,ij} = \left(\frac{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}}{2} \right)^3 \end{aligned}$$

Calculando cada término y sustituyendo se tiene

$$\Delta s_m = -R \left[y_1 \left(\frac{s_1^R}{R} \right) + y_2 \left(\frac{s_2^R}{R} \right) \right] - R [y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2)] + R \left(\frac{s_m^R}{R} \right) = 5,8579 \left[\frac{J}{\text{mol K}} \right]$$

3. Que se comporta según la Ede de Peng-Robinson.

Este ítem es una repetición del procedimiento del ítem anterior pero utilizando la ecuación indicada. Involucra la repetida resolución de una ecuación cúbica, donde si resultaran tres raíces reales debe tomarse la raíz superior por cuanto estaremos en fase gaseosa. Antes de proceder con los cálculos sería razonable hacer algunas reflexiones. El metano es un gas supercrítico; en consecuencia la aplicabilidad de la ecuación RKS como la conocemos es al menos dudosa. La función de coherencia α especificada es para ser utilizada a temperaturas subcríticas; en consecuencia su uso a temperaturas supercríticas es cuestionable. Probablemente se obtendrían mejores resultados utilizando para el metano la ecuación de RK.

Para la ecuación de estado de Peng-Robinson: $\Psi = 0,45724$, $\Omega = 0,07779$, $\epsilon = 1 - \sqrt{2}$, $\sigma = 1 + \sqrt{2}$ y

$$\begin{aligned} \alpha &= \left[1 + m_i \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \\ m_i &= 0,37464 + 1,54226 \times \omega_i - 0,26992 \times \omega_i^2 \\ z_i &= 1 + \beta_i - q_i \beta_i \left(\frac{z_i - \beta_i}{(z_i + \epsilon \beta_i)(z_i + \sigma \beta_i)} \right) \end{aligned}$$

con

$$\beta_i = \frac{b_i P}{RT} = \Omega \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}}$$

$$q_i = \frac{\Psi \alpha(T_r, \omega_i)}{\Omega T_{r,i}}$$

Resolviendo la ecuación cubica para los gases puros en su condición inicial se obtiene los resultados que se muestran en la tabla (9.5) Para el cálculo de la entropía residual se utilizó la ecuación

Tabla 9.5: Cálculo del número de moles para cada componente en el estado especificado, su contenido entrópico residual, y de la composición de la mezcla.

Comp.	z	$\frac{s_i^R}{R}$	$v[m^3/mol]$	$n = V/v[mol]$	$y[mezcla]$
CH_4	0,99068	-0,19	0,00515607	387,892	0,651
C_3H_8	0,92461	-1,14	0,0048122	207,805	0,349

$$\frac{s_i^R}{R} = \ln(z_i - \beta_i) + \left[\frac{T_{r,i}}{\alpha(T_{r,i}, \omega_i)} \frac{d\alpha(T_{r,i}, \omega_i)}{dT_r} \right] q_i I_i$$

donde para la ecuación de PR

$$I = \frac{1}{\varepsilon - \sigma} \ln \left(\frac{z_i + \varepsilon \beta_i}{z_i + \sigma \beta_i} \right)$$

$$\frac{\partial \alpha(T_{r,i}, \omega_i)}{\partial T_r} = -\frac{m_i}{T_{r,i}^{1/2}} \left[1 + m_i \left(1 - T_{r,i}^{1/2} \right) \right]$$

Para el cálculo de las propiedades de la mezcla primero habrá que resolver la ecuación de Peng-Robinson para la mezcla

$$z_m = 1 + \beta_m - q_m \beta_m \left(\frac{(z_m - \beta_m)}{(z_m + \varepsilon \beta_m)(z_m + \sigma \beta_m)} \right)$$

Donde

$$\beta_m = \Omega \left(y_1 \frac{P_{r,1}}{T_{r,1}} + y_2 \frac{P_{r,2}}{T_{r,2}} \right)$$

$$q_m = \frac{\Psi}{\Omega} \left[\frac{y_1^2 \frac{P_{r,1}}{T_{r,1}^2} \alpha(T_{r,1}, \omega_1) + 2y_1 y_2 \sqrt{\left(\frac{P_{r,1}}{T_{r,1}^2} \alpha(T_{r,1}, \omega_1) \right) \left(\frac{P_{r,2}}{T_{r,2}^2} \alpha(T_{r,2}, \omega_2) \right)} + y_2^2 \frac{P_{r,2}}{T_{r,2}^2} \alpha(T_{r,2}, \omega_2)}{\left(y_1 \frac{P_{r,1}}{T_{r,1}} + y_2 \frac{P_{r,2}}{T_{r,2}} \right)} \right]$$

Resolviendo se tiene

$$z_m = 0,xxxx \quad v_m = 0,xxxx \left[\frac{m^3}{mol} \right] \quad y \quad V_m = n_T z_m \frac{RT}{P} = n_T v_m =$$

Ahora se podrá calcular

$$\frac{s_m^R}{R} = \ln(z_m - \beta_m) + \left[q_m + T_r \frac{\partial q_m}{\partial T_r} \right] I_m$$

donde

$$T_r \frac{\partial q_m}{\partial T_r} =$$

$$I_m = \frac{1}{\varepsilon - \sigma} \ln \left(\frac{z_m + \varepsilon \beta_m}{z_m + \sigma \beta_m} \right)$$

El resultado obtenido es

$$\frac{s_m^R}{R} =$$

El cambio de entropía por mezclado finalmente será

$$\Delta s_m = -R \left[\left(y_1 \frac{s_1^R}{R} + y_2 \frac{s_2^R}{R} \right) - (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) + \frac{s_m^R}{R} \right] = 5, xxx \left[\frac{J}{mol K} \right]$$

Problemas con información de resultados a verificar.

Problema 9.11. *Un evaporador de un solo efecto concentra una solución acuosa de 20% a 70% en peso de H_2SO_4 . La rapidez de alimentación es $25 \text{ lb}_m/\text{s}$ y la temperatura de la alimentación es de $80^\circ F$. El evaporador se mantiene a una presión absoluta de 1.5 (psia), presión a la cual el punto de ebullición de una solución de H_2SO_4 al 70% es $217^\circ F$. Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el evaporador?*
Respuesta:

$$\Delta H = 20880 \text{ BTU}/\text{sec}$$

Tabla 9.6: Datos de calores de mezclado y resultado para la mezcla agua(1)-metanol(2) en función de la composición a una temperatura de 19,69°C

x_1	ΔH [kJ/mol de (2)]	Δh_m [kJ/mol]	$\hat{h}_1 - h_1$ [kJ/mol]	$\hat{h}_2 - h_2$ [kJ/mol]
0	0.0	0.0	-2,703*	0.0
0.05	-0.134	-0.127	-2.482	-0.006
0.10	-0.272	-0.245	-2.251	-0.025
0.15	-0.419	-0.356	-2.032	-0.056
0.20	-0.569	-0.455	-1.838	-0.097
0.25	-0.716	-0.537	-1.678	-0.143
0.30	-0.862	-0.603	-1.551	-0.191
0.35	-1.017	-0.661	-1.456	-0.237
0.40	-1.197	-0.728	-1.383	-0.280
0.45	-1.398	-0.769	-1.325	-0.323
0.50	-1.632	-0.816	-1.270	-0.373
0.55	-1.896	-0.853	-1.209	-0.441
0.60	-2.218	-0.887	-1.131	-0.548
0.65	-2.591	-0.907	-1.028	-0.719
0.70	-3.055	-0.917	-0.898	-0.992
0.75	-3.666	-0.917	-0.740	-1.412
0.80	-4.357	-0.871	-0.560	-2.036
0.85	-5.114	-0.767	-0.371	-2.935
0.90	-5.989	-0.599	-0.193	-4.192
0.95	-6.838	-0.342	-0.056	-5.905
1.00	0.0	0.0	0.0	-8,188*

* Indica valores a dilución infinita

Fuente: International Critical Tables, vol 5, McGraw-Hill, New York, 1929, p. 159

Problemas adicionales

Problema 9.12. En la tabla (9.6) se informan los datos de calores de mezclado para el sistema agua(1)-metanol(2) a 19,69°C y 100 kPa.

1. Demuestre que

$$\Delta h_m = [x_1 \hat{h}_1 + x_2 \hat{h}_2] - [x_1 h_1 + x_2 h_2] = \frac{n_2}{1 + n_2} \Delta H = (1 - x_1) \Delta H$$

2. Utilizando los calores de mezclado de la tabla (9.6) determine la entalpía molar de la mezcla (h) en función de la fracción molar de agua (x_1) a la temperatura de 19,69°C. Utilice los siguientes valores arbitrarios de referencia a 19,69°C: $h_1 = 1$ kJ/mol para el agua y $h_2 = 2$ kJ/mol para el metanol líquido.

3. Determine la entalpía parcial molar a dilución infinita para el agua (\hat{h}_1^∞) y para el metanol (\hat{h}_2^∞) a 19,69°C

Problema 9.13. Se introducen 10 m³/s de gas natural a un horno a 27°C y 1 bar. Si el gas natural está compuesto de 20% de metano, 40% de etano y 40% de propano (base molar, gas ideal), determine:

1. Fracciones másicas,
2. Presión parcial de cada componente, y
3. Flujo másico en kg/s

Tabla 9.7: Datos de densidades en función de la composición

x_1 (% en peso)	$\rho(kg/m^3) * 10^{-3}$
0	0.9982
5	0.9894
10	0.9819
15	0.9751
20	0.9686
25	0.9617
30	0.9538
35	0.9494
40	0.9352
45	0.9247
50	0.9138
55	0.9026
60	0.8911
65	0.8795
70	0.8677
75	0.8556
80	0.8434
85	0.8310
90	0.8180
95	0.8042
100	0.789

Problema 9.14. Obtenga la entalpía (kJ/kmol) y entropía (kJ/(kmol K)) de una mezcla equimolar gaseosa de Pentano (1) y Octano (2) a 101.3 kPa y 290°C, utilizando los siguientes estados de referencia:

1. Pentano(1), gas ideal a 101.3 kPa y 40°C
2. Octano(2), líquido saturado a 101.3 kPa y 125, 29°C

Utilice la ecuación de estado de Soave y de Clausius-Clapeyron.

Problema 9.15. Se desea prepara 10 litros de una solución al 35 % molar de metanol(1) en agua(2) a una dada temperatura(T) y presión (P). Cuantos litros de alcohol puro y de agua pura (a la misma T y P) deben mezclarse para obtener la cantidad de solución deseada?

Datos adicionales:

1. Los volúmenes molares de los componentes puros son $v_1 = 40,727 \text{ cm}^3/\text{gmol}$; $v_2 = 18,068 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
2. Los volúmenes parciales molares a T,P y $x_1 = 0,3$ son $\hat{v}_1 = 38,632 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ y $\hat{v}_2 = 17,765 \text{ cm}^3/\text{gmol}$

Como se puede explicar que la suma de los volúmenes de compuestos puros necesarios sea superior a los 10 litros de solución preparada?.

Problema 9.16. Las densidades experimentales de las soluciones líquidas de etanol (1) en agua (2) a 20°C y 1 atm obtenidas se reportan en la tabla (9.7)

1. Obtenga el volumen molar v , en m^3/kmol y el cambio de volumen de mezclado, Δv , en m^3/kmol para cada dato experimental y grafique estos resultados en función de la fracción molar de etanol(1).
2. Determine el volumen molar parcial del etanol (1) y del agua (2) en todo el rango de composiciones por los siguientes métodos:
 - 2.1. Método de la tangente utilizando el gráfico v vs. x_1 o el de Δv vs. x_1 obtenidos en la parte a.
 - 2.2. Utilizando las ecuaciones

$$\hat{v}_2 = v - x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right); \quad \hat{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)$$

y evaluando las derivadas parciales utilizando algún método numérico.

- 2.3. Por ajuste de toda la data de cambios de volumen de mezclado, Δv , a un polinomio del tipo de Redlich-Kister

$$\Delta v = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i$$

Obtenga los valores de los parámetros a_i para el polinomio extendido hasta $i = 3$ (a_0, a_1, a_2, a_3) y luego utilice la ecuación resultante para evaluar los volúmenes parciales molares.

Problema 9.17. El alcohol de su laboratorio (a 20°C y 1 bar) contiene 95 % en peso de etanol(1) y 5 % de agua(2). Si usted decidiera convertir 2 litros de ese material en vodka (55 % en peso de etanol), cuanta agua(2) debe agregar a los 2000 cm^3 de la solución original y cuanta vodka obtendría?. Para hacer un cálculo cuidadoso utilice los resultados del ejercicio anterior. Si ahora usted decide que el cambio de volumen por mezclado es despreciable ($\hat{v}_i = v_i$), que volumen de vodka obtendría y como se comparan con el resultado exacto?. Comente.

Problema 9.18. Se dispone de 10 m^3 de una solución al 96 % en peso de etanol(1), que se desea diluir hasta un 50 % en peso agregando agua pura (densidad 0.9991 g/cm^3). Los volúmenes parciales molares del agua y etanol son 14.61 y $58.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en el alcohol de 96 % en peso, y de 17.11 y $56.00 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en el alcohol de 50 %. Que volumen de agua debe agregarse y cual es el volumen de la solución resultante?

Problema 9.19. Un mol por segundo de una corriente de agua pura se mezcla con otra corriente de 2 mol/s de una solución de agua(1)-metanol(2) al 10 % molar de metanol en agua. Ambas corrientes entran a una temperatura de $19,69^\circ\text{C}$. Calcular el calor intercambiado con el mezclador si la mezcla sale a la misma temperatura. Este mezclador isotérmico opera a 100 kPa. Resuelva el ejercicio de dos formas:

1. Analíticamente utilizando los datos de la tabla h - x obtenidos en el ejercicio
2. Gráficamente utilizando el diagrama h - x del mismo ejercicio

Problema 9.20. La entalpía de disoluciones líquidas de metanol(1)-agua(2) a 299 K y 101.3 kPa ha sido correlacionada con la siguiente ecuación

$$h = x_1 x_2 \left[17,94 - 8,01 (x_2 - x_1) - 0,76 (x_2 - x_1)^2 + 3,17 (x_2 - x_1)^3 \right] \quad (9.2)$$

1. Obtener expresiones para las entalpías molares parciales \hat{h}_1 y \hat{h}_2 y evaluarlas para una composición de $x_1 = 0,5$
2. Obtenga el valor de estas entalpías molares parciales por el método de las tangentes a la misma composición.

Problema 9.21. La propiedad parcial molar de un compuesto en una mezcla puede resultar menor o mayor a la de cada componente puro. Es más, estas propiedades pueden variar con la composición en una forma más o menos complicada. Demuestre que éste es el caso para la entalpías parciales molares de mezclas de etanol con agua que se muestran en la tabla (9.8). (Los datos provienen del volumen 3 y del volumen 5 de *International Critical Tables* (McGraw-Hill, New York, 1929))

Problema 9.22. Mattingley and Fenby (*J. Chm. Therm.* **7**, 307 (1975)) han reportado que la entalpía de mezclado de tritetilamina-benceno a 298.15 K está dada por la ecuación

$$\Delta h_m [\text{J/mol}] = x_B (1 - x_B) \left[1418 - 482,4(1 - 2x_B) + 187,4(1 - 2x_B)^3 \right] \quad (9.3)$$

donde x_B es la fracción molar de benceno.

1. Desarrolle las expresiones para $(\hat{h}_B - h_B)$ y $(\hat{h}_{EA} - h_{EA})$ donde EA significa tritetilamina.
2. Calcule los valores de $(\hat{h}_B - h_B)$ y $(\hat{h}_{EA} - h_{EA})$ a $x_B = 0,5$

Tabla 9.8: Datos de densidades y de calores de mezclado en función de la composición para mezclas de etanol(1)-agua(2) a $17,33^\circ\text{C}$

x_1 (% en peso)	Δh kJ/mol(etanol)
0	0.000
5	0.042
10	0.092
15	0.167
20	0.251
25	0.335
30	0.423
35	0.519
40	0.636
45	0.757
50	0.946
55	1.201
60	1.507
65	1.925
70	2.478
75	3.218
80	4.269
85	5.821
90	7.801
95	9.818
100	

3. Un gramo mol de una solución al 25 % molar de benceno se mezcla con un gramomol de otra solución al 75 % molar de benceno a $298,15\text{ K}$. Que cantidad de calor debe añadirse o removerse para que el proceso sea isotérmico?.

Problema 9.23. Si la densidad molar de una mezcla binaria se conoce por la expresión empírica

$$\rho = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2$$

encuentre las expresiones correspondientes para \hat{v}_1 y \hat{v}_2

Problema 9.24. Se requiere enfriar adiabáticamente una corriente de una solución al 75 % en peso de ácido sulfúrico a 140°F diluyéndola con agua pura refrigerada a 40°F . Determine la cantidad de agua que se debe agregar a 1 lb_m de ácido al 75 % antes de que ocurra realmente el enfriamiento por debajo de 140°F . Usar el diagrama entálpico $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$

Respuesta: $m_2 = 0,786\text{ lb}_m(\text{agua})$

Ejercicio 9.0.1. El calor molar integral de solución se define como el cambio de entalpía que se mide cuando un mol de soluto (componente 1) se mezcla isotérmicamente con n_2 moles de solvente (componente 2), y esta dado por la ecuación

$$\Delta H = (1 + n_2) h_m - h_1 - n_2 h_2 = (\hat{h}_1 + n_2 \hat{h}_2) - h_1 - n_2 h_2$$

En la tabla (9.9) se informan valores del calor integral de solución para un mol de SO_4H_2 en agua a $T = 25^\circ\text{C}$. El signo negativo en el encabezado indica que el proceso es exotérmico.

1. Calcule el calor liberado cuando se agrega isotérmicamente 100 g de SO_4H_2 puro a 100 g de agua.

Tabla 9.9: Datos de calor integral de solución para un mol de SO_4H_2 (1) en agua (2)

n_2 moles de agua	$-\Delta H$ J
0,25	8242
1,00	28200
1,50	34980
2,33	44690
4,00	54440
5,44	58370
9,00	62800
10,10	64850
19,00	70710
20,00	71970

2. Calcule el calor liberado cuando la solución preparada en el ítem anterior se diluye con 100 g adicionales de agua.
3. Calcule el calor liberado cuando 100 g de una solución al 60 % en peso de SO_4H_2 se mezcla con 75 g de una solución al 25 % en peso de SO_4H_2 .
4. Calcule los valores numéricos de $(\hat{h}_1 - h_1)$ y de $(\hat{h}_2 - h_2)$ en una solución al 50 % en peso de SO_4H_2

9.25. Utilizando el criterio de Maxwell y la ecuación de estado de Soave, determine la presión de vapor y los volúmenes molares de saturación del metano a 165 K.

Compare sus resultados con los valores experimentales: $P_{sat} = 1,937$ MPa, $v_l = 0,003083$ m³/kg y $v_g = 0,03171$ m³/kg