

Capítulo 9

Extensión del cálculo de propiedades termodinámicas a mezclas

Ecuación fundamental para sistemas multicomponentes. Relaciones termodinámicas para sistemas multicomponentes simples cerrados y abiertos. Potencial químico. Propiedades intensivas y extensivas. Propiedades parciales molares: definición y cálculo: Teorema de homogeneidad de Euler. Relaciones de Maxwell para composiciones variables. Ecuación de Gibbs-Duhem generalizada. Propiedades molares de mezclas en función de la composición, mezclas binarias, diagramas entalpía-concentración; aplicación en el cálculo de mezcladores isotérmicos y adiabáticos. Propiedades de mezclado, aplicaciones a sistemas binarios. Cálculo de propiedades parciales molares a partir de propiedades molares de mezclado. Relaciones termodinámicas entre propiedades parciales molares. Similitudes entre las expresiones para el cálculo de variaciones de propiedades molares de compuestos puros y de compuestos en una mezcla. Diagramas entalpía concentración.

Contenidos básicos

9.1. Ecuación fundamental para sistemas multicomponentes

Si suponemos un sistema arbitrario abierto que intercambia materia, calor y trabajo con el medio a través de la superficie envolvente, como el que se muestra en la figura (9.1), el primer principio de la termodinámica nos permite escribir el siguiente balance diferencial de energía

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_{sis} = \dot{Q}_{sis} - \dot{W}_{eje} + \sum_{k=1}^n \dot{m}_k (h + e_c + e_p)_k \quad (9.1)$$

donde \dot{Q}_{sis} y \dot{W}_{eje} son respectivamente los flujos de calor y trabajo a través de la superficie de control, y \dot{m}_k el flujo de masa por la boca de conexión k . Los signos asignados a estas variables son los ya establecidos cuando se introdujo el primer principio de la termodinámica.

Aplicando el balance a sistemas cerrados en estado de equilibrio interno hemos derivado (Capítulo 7) las ecuaciones que permiten el cálculo de las propiedades termodinámicas que más aplicaciones tienen:

$$dU = T dS - P dV \quad (9.2)$$

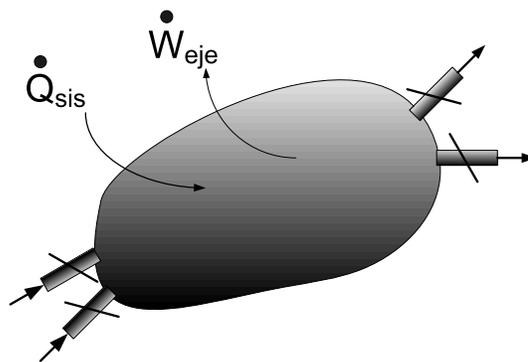


Figura 9.1: Sistema abierto que intercambia calor, trabajo y materia con el medio ambiente

$$dH = T dS + V dP \quad (9.3)$$

$$dA = -S dT - P dV \quad (9.4)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (9.5)$$

La ecuación (9.2) es la expresión que combina el primer principio de la termodinámica con el segundo, mientras que las ecuaciones (9.3), (9.4) y (9.5) son propiedades termodinámicas derivadas aplicando las siguientes ecuaciones constitutivas

$$H = U + P.V \quad (9.6)$$

$$A = U - T.S \quad (9.7)$$

$$G = H - T.S \quad (9.8)$$

En los capítulos precedentes hemos aprendido a utilizar estas ecuaciones suponiendo que el sistema está constituido por una sustancia pura. Sin embargo esta suposición no se utilizó para deducirlas, y en consecuencia son válidas para sistemas multicomponentes e incluso heterogéneos, siempre que se trate de sistemas cerrados en estado de equilibrio interno. Siendo el calor y el trabajo intercambiados, funciones de camino, para el proceso de cambio entre un estado de equilibrio interno a otro, el uso de la ecuación (9.2) no nos dará la información correcta sobre los valores reales a menos que el cambio se realice en todo momento por un camino reversible. Sin embargo el segundo principio viene en nuestra auxilio para explicar las diferencias y en cierto modo para intentar reducirlos.

9.2. Relaciones termodinámicas para sistemas multicomponentes simples

9.2.1. Cerrados

Por sistemas simples entendemos aquellos sistemas multicomponentes con composición, temperatura y presión uniformes en todo el volumen de control y por lo tanto constituidos por una fase única. En este caso el problema del cálculo de propiedades termodinámica estaría resuelto si las mismas pudieran obtenerse mediante la suma pesada de las propiedades de cada especie pura. Es decir mediante la ecuación:

$$M = \sum_{n=1}^C n_i m_i \quad (9.9)$$

donde con la letra **M** se indica una propiedad termodinámica cualquiera.

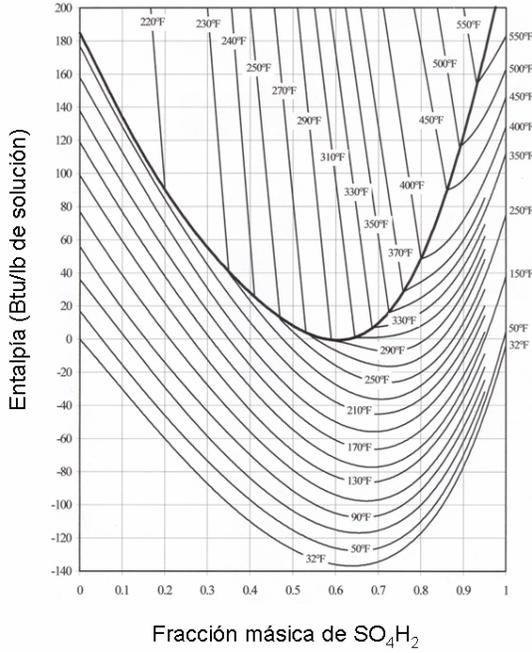


Figura 9.2: Entalpía por kilogramo de solución de SO_4H_2 en H_2O

Sin embargo la figura (9.2) muestra que la realidad puede diferir considerablemente de lo predicho por esta fórmula. Las evidencias experimentales nos dicen que cualquier propiedad de estado para un sistema multicomponente simple dependen de la composición generalmente de una forma más compleja que la que sugiere la fórmula (??).

Para la energía interna, por ejemplo, esperaríamos que

$$U = u(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \tag{9.10}$$

con el numero de moles totales dado por la ecuación

$$n = \sum_{i=1}^c n_i$$

La diferencial completa de la ecuación (9.10) sería

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \tag{9.11}$$

donde identificando las primeras dos derivadas parciales y definiendo la función potencial químico como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$$

se obtiene la ecuación

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \tag{9.12}$$

Empleando las ecuaciones constitutivas (9.6), (9.7) y (9.8) y combinándolas con la ecuación (9.12) se derivan las ecuaciones

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (9.13)$$

$$dA = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (9.14)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (9.15)$$

Dado que en ningún momento la aplicación de las ecuaciones constitutivas afectó al tercer término de la ecuación (9.12), se concluye que el potencial químico está dado por las ecuaciones

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (9.16)$$

Como las propiedades U, H, A y G son propiedades de estado, sus diferenciales son exactas, y en consecuencia las derivadas cruzadas son iguales. Por lo tanto de la ecuación (9.15) se pueden derivar las siguientes expresiones

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -\hat{s}_i \quad (9.17)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \hat{v}_i \quad (9.18)$$

donde \hat{s}_i y \hat{v}_i son respectivamente la entropía y el volumen molar de la especie **i** en la solución.

9.2.2. Abiertos

Si lo que interesa es la energía del sistema, el balance general estará dado por la ecuación (9.1), cuya aplicación puede tornarse bastante compleja. Sin embargo pueden identificarse casos comunes en la práctica que permiten simplificar la expresión. Así, si el sistema opera en estado estacionario, lo cual significa que la variación de la energía del sistema con el tiempo es nula, se tiene

$$\dot{Q}_{sis} - \dot{W}_{eje} + \sum_{k=1}^n \dot{m}_k (h + e_c + e_p)_k = 0 \quad (9.19)$$

a partir de la cual en capítulos anteriores se han derivado ecuaciones aplicables a casos simples de interés prácticos. La diferencia ahora está en que hablamos de sistemas multicomponentes. Como el parámetro tiempo es común a todos los términos, puede eliminarse, con lo que se pierde toda información relacionada como el tamaño, quedando

$$\delta Q_{sis} - \delta W_{eje} + \sum_{k=1}^n dm_k (h + e_c + e_p)_k = 0$$

Queda claro que el calor intercambiado y el trabajo realizado dependen del camino real recorrido por el sistema, mientras que su diferencia es una propiedad que solo depende de los estados termodinámicos de entrada y salida. Una variante sería el caso de que el sistema es un tanque de composición, temperatura

y presión uniforme en todo el sistema. En este caso la diferencia estaría en que la presión temperatura y composición a la salida coincidiría con los valores imperantes en el sistema. Si bien en el texto no se ha aclarado si en los puntos de control o nodos de las entradas y de las salidas del sistema puede suponerse que hay equilibrio, es una práctica común elegir su ubicación de modo que las propiedades termodinámicas reales puedan sustituirse, sin introducir errores apreciables, por las propiedades termodinámicas de estado.

9.3. Propiedades parciales molares

Si consideramos las propiedades termodinámicas extensivas G , A , H , U , V , etc. y las identificamos en forma genérica con la letra M , las propiedades parciales molares se definen como

$$\hat{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (9.20)$$

En consecuencia el potencial químico, cuando se calcula en términos de la energía libre de Gibbs, es una propiedad parcial molar ya que

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \hat{g}_i$$

Usando como variables intensivas \mathbf{T} y \mathbf{P} , la relación funcional de la propiedad termodinámica M de un sistema simple con las variables estaría dada por la expresión

$$M = f(T, P, \vec{n}) \quad (9.21)$$

y en consecuencia se tendría que

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} dP + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (9.22)$$

o lo que es lo mismo

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} dP + \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dn_i \quad (9.23)$$

Si ahora se tiene en cuenta que para un sistema simple

$$M = n m \quad (9.24)$$

donde \mathbf{n} es el número total de moles del sistema y \mathbf{m} el valor de la propiedad por mol de solución. Por definición

$$n_i = x_i n$$

y en consecuencia

$$dn_i = x_i dn + n dx_i$$

Introduciendo esta ecuación en la ecuación (9.23), y reordenando términos se obtiene

$$dM = n \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} dT + n \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} dP + \sum_{i=1}^C \hat{m}_i (x_i dn + n dx_i) \quad (9.25)$$

Por otro lado diferenciando miembro a miembro la ecuación (9.24) se tiene

$$dM = d(n m) = n dm + m dn \quad (9.26)$$

Las ecuaciones (9.25) y (9.26) al ser aplicadas al mismo sistema deben dar el mismo resultado numérico. Por lo tanto igualando se tiene

$$n dm + m dn = n \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} dT + n \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} dP + \sum_{i=1}^C \hat{m}_i (x_i dn + n dx_i) \quad (9.27)$$

Reordenando los términos de esta ecuación y agrupándolos en términos de \mathbf{n} y de $d\mathbf{n}$ se llega a que

$$\left[dm - \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} dT - \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} dP - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dx_i \right] n + \left[m - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i x_i \right] dn = 0 \quad (9.28)$$

Siendo \mathbf{n} y $d\mathbf{n}$ dos variables independientes, ya que la primera representa el tamaño del sistema y la segunda su variación, el cumplimiento de la ecuación (9.28) implica que deben ser nulos los coeficientes. Es decir que

$$dm - \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} dT - \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} dP - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dx_i = 0 \quad (9.29)$$

$$m - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i x_i = 0 \cdots \text{o lo que es lo mismo} \cdots m = \sum_{i=1}^C \hat{m}_i x_i \quad (9.30)$$

La ecuación (9.30) es lo que se conoce como teorema de Euler. Multiplicando ambas ecuaciones por \mathbf{n} , se obtienen las correspondientes ecuaciones para la propiedad extensiva. Es decir que

$$dM - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n} dP - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dn_i = 0 \quad (9.31)$$

$$M - \sum_{i=1}^C \hat{m}_i n_i = 0 \cdots \text{o lo que es lo mismo} \cdots M = \sum_{i=1}^C \hat{m}_i n_i \quad (9.32)$$

A modo de ejemplo, si \mathbf{M} fuera la propiedad energía libre de Gibbs " \mathbf{G} ", la aplicación de las ecuaciones (9.29) y (9.31) nos conduce a las ecuaciones

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dx_i \quad (9.33)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (9.34)$$

donde sustituyendo las derivadas parciales por sus respectivas identidades se tiene

$$dg = -s dT + v dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dx_i \quad (9.35)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (9.36)$$

En forma similar, se puede reescribir el teorema de Euler de las formas

$$g = \sum_{i=1}^C \mu_i x_i \quad (9.37)$$

$$G = \sum_{i=1}^C \mu_i n_i \quad (9.38)$$

9.4. Ecuación de de Gibbs-Duhem generalizada

Si volvemos a la forma generalizada del teorema de Euler, ecuación (9.30), y aplicamos miembro a miembro el operador diferencial se tiene que

$$dm = \sum_{i=1}^C x_i d\hat{m}_i + \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dx_i \quad (9.39)$$

A su vez la ecuación (9.29) puede reescribirse de la forma

$$dm = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} dT + \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} dP + \sum_{i=1}^C \hat{m}_i dx_i \quad (9.40)$$

Cualquier cambio diferencial aplicado sobre el sistema debe reflejarse con el mismo cambio de ‘**dm**’ independientemente de la ecuación utilizada. En consecuencia igualando y simplificando se tiene

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} dT + \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} dP - \sum_{i=1}^C x_i d\hat{m}_i = 0 \quad (9.41)$$

ecuación que se conoce como la ecuación generalizada de Gibbs-Duhem.

Multiplicando miembro a miembro esta ecuación por **n** se obtiene la correspondiente a un sistema extensivo

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} dP - \sum_{i=1}^C n_i d\hat{m}_i = 0 \quad (9.42)$$

Si el cambio se realiza sobre un camino a **T** y **P** constantes, las ecuaciones (9.41) y (9.42) se simplifican a

$$\sum_{i=1}^C x_i d\hat{m}_i = 0 \quad (9.43)$$

$$\sum_{i=1}^C n_i d\hat{m}_i = 0 \quad (9.44)$$

Si en particular consideramos que la propiedad **M** es la energía libre de Gibbs **G**, de la ecuación (9.41) se obtendría que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} dP - \sum_{i=1}^C x_i d\mu_i = 0 \quad (9.45)$$

o lo que es lo mismo

$$-s dT + v dP - \sum_{i=1}^C x_i d\mu_i = 0 \quad (9.46)$$

En forma similar, para un sistema extensivo, a partir de la ecuación (9.42) se obtiene

$$-S dT + V dP - \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0 \quad (9.47)$$

Para cambios a \mathbf{T} y \mathbf{P} constantes las dos últimas ecuaciones se simplifican a

$$\sum_{i=1}^C x_i d\mu_i = 0 \quad (9.48)$$

$$\sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0 \quad (9.49)$$

9.5. Cálculo de propiedades parciales molares a partir de propiedades molares

Usando como punto de partida la ecuación (9.20), que define una propiedad parcial molar, podemos escribir que

$$\hat{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial(n m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = m \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} + n \left(\frac{\partial m}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (9.50)$$

donde \mathbf{m} es una función de \mathbf{T} , \mathbf{P} , y del vector \vec{x} que debe cumplir con la restricción $\sum x_i = 1$. Despejando de esta expresión x_i

$$x_i = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C x_j \quad (9.51)$$

y eliminando esta restricción se tiene que

$$m = f(T, P, x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_C) \quad (9.52)$$

con $j \neq i$. Diferenciando esta ecuación a \mathbf{T} y \mathbf{P} constantes se tiene que

$$dm = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \left(\frac{\partial m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_l, l \neq i \neq j} dx_j \quad (9.53)$$

Dividiendo esta ecuación miembro a miembro por dn_i y restringiendo el cambio a \mathbf{T} , \mathbf{P} y n_j constantes se se llega a que

$$\left(\frac{\partial m}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \left(\frac{\partial m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_l, l \neq i \neq j} \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (9.54)$$

donde

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial(n_j/n)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = n_j \left(\frac{\partial(1/n)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_j}{n^2} = -\frac{x_j}{n} \quad (9.55)$$

Sustituyendo la ecuación (9.55) en la ecuación (9.54) y el resultado en la ecuación (9.50) se tiene

$$\hat{m}_i = m - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \left(\frac{\partial m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_l} x_j \quad (9.56)$$

donde a su vez se tuvo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} = 1 \quad (9.57)$$

9.5.1. Aplicación a sistemas binarios

Aplicando la ecuación (9.56) a un sistema binario se obtienen las siguientes ecuaciones

$$\hat{m}_1 = m - \left(\frac{\partial m}{\partial x_2} \right)_{T,P} x_2 \quad (9.58)$$

$$\hat{m}_2 = m - \left(\frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} x_1 \quad (9.59)$$

En el caso de que \mathbf{m} fuera igual a la entalpía molar \mathbf{h} tendríamos

$$\hat{h}_1 = h - \left(\frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{T,P} x_2 \quad (9.60)$$

$$\hat{h}_2 = h - \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P} x_1 \quad (9.61)$$

Los diagramas entálpicos disponibles para sistemas binarios presentan una o más isotermas a \mathbf{P} constante y en función de la composición. En la figura (9.3) se muestra una isoterma arbitraria cualquiera. Si se deseara calcular en forma gráfica las entalpías parciales molares de cada componente para una concentración $x_1 = 1 - x_2$, se traza una tangente a la curva en el punto $h(x_1)$ y se lee las intersecciones I_1 e I_2 sobre las ordenadas, tal como se indica en el figura.

Entonces

$$\left(\frac{\partial m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{m - I_2}{x_1} = \frac{h - I_2}{x_1} \quad (9.62)$$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{m - I_1}{x_2} = \frac{h - I_1}{x_2} \quad (9.63)$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones 9.60 y 9.61 se tiene que

$$\hat{m}_1 = \hat{h}_1 = h - \left(\frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{T,P} x_2 = h - \frac{h - I_1}{x_2} x_2 = I_1 \quad (9.64)$$

$$\hat{m}_2 = \hat{h}_2 = h - \left(\frac{\partial h}{\partial x_1} \right)_{T,P} x_1 = h - \frac{h - I_2}{x_1} x_1 = I_2 \quad (9.65)$$

En la figura (9.3) se muestra la aplicación de la técnica gráfica para evaluar la entalpías parciales molares de cada componente para una composición de la mezcla de $x_1 = 0,6$. Para esa composición se lee $h_m = -9626,8 \text{ J/mol}$ y los puntos de corte permiten determinar que $\hat{h}_1 = I_1 = -10,849,6 \text{ J/mol}$ y que $\hat{h}_2 = I_2 = -7,792,5 \text{ J/mol}$.

Esta técnica presenta sin embargo el inconveniente de que los diagramas de propiedades molares son escasos y comúnmente limitados a sistemas binarios. Resulta entonces clara la necesidad de desarrollar un método aplicable a sistemas multicomponentes sobre una base de información experimental substancialmente más amplia, como sería la relacionada con equilibrio de fases.

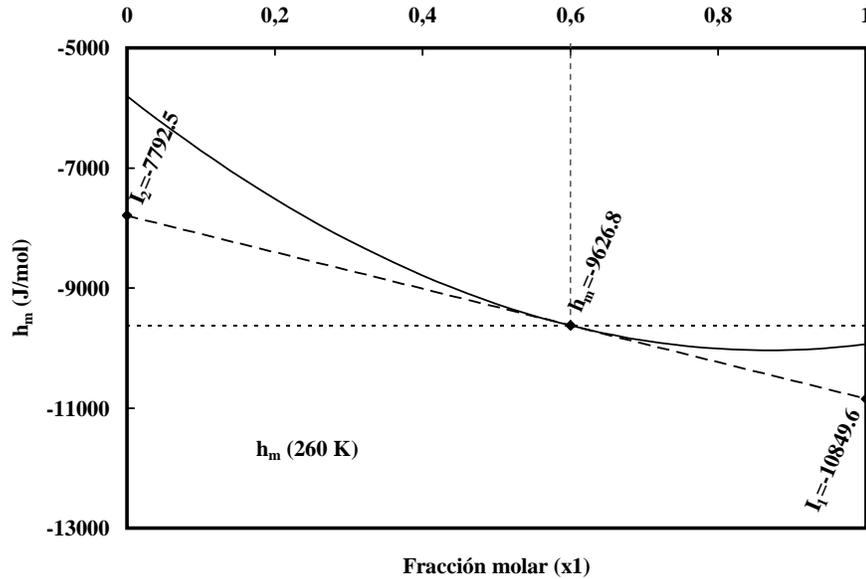


Figura 9.3: Cálculo de entalpías molares parciales a partir de datos de entalpía por mol de solución

Ejercicio 9.5.1. Una solución de ácido sulfúrico al 20 % en peso debe ser enriquecida hasta un 60 % en peso añadiendo ácido sulfúrico puro. Teniendo en cuenta que se dispone de 10 lbm de solución al 20 %, se desea saber:

1. La cantidad en peso de ácido sulfúrico que debe añadirse.
2. Si la solución al 20 % en peso está disponible a $50^{\circ}F$, y el ácido sulfúrico puro a $100^{\circ}F$, cuanto calor debe retirarse para que la solución resultante al 60 % en peso tenga una temperatura de $150^{\circ}F$.
3. Que cantidad de calor debería agregarse o retirarse para que la solución final esté en su punto de ebullición?

Como la solución debe encontrarse utilizando el diagrama entálpico de soluciones de ácido sulfúrico con agua disponible en unidades inglesas, la solución se buscará respetando dichas unidades.

Solución

1. Cantidad de ácido sulfúrico en peso que debe añadirse.

Tan solo hace falta realizar un balance de masa. Si la cantidad de ácido sulfúrico a añadir la designamos con la letra x y tenemos en cuenta que se trata de ácido puro, podemos escribir el siguiente balance

$$10 \cdot 0,2 + x = (10 + x) \cdot 0,6$$

de donde despejando se tiene

$$x = \frac{10 \cdot 0,6 - 10 \cdot 0,2}{1 - 0,6} = 10 \text{ [lbm}_{SO_4H_2}]$$

es decir que debe agregarse 10 [lbm] de ácido sulfúrico puro.

2. Calor que debe retirarse para que la solución resultante al 60 % en peso tenga una temperatura de $150^{\circ}F$.

Para responder este punto deben hacerse 3 lecturas en el diagrama (9.2) que se resumen a continuación

$$\blacksquare h_c = -72 \text{ [btu/lbm]}$$

- $h_a = -45$ [btu/lbm] (solución al 20% en peso)
- $h_b = 20$ [btu/lbm] (SO4H2 puro)

El cambio de entalpía basado en la cantidad alimentada al mezclador será

$$\Delta H = 20 \cdot h_c - 10 \cdot h_a - 10 \cdot h_b = 20 \cdot (-72) - 10 \cdot (-45) - 10 \cdot 20 = -1190 \text{ [Btu]}$$

El signo negativo indica que debe retirarse calor del sistema a razón de

$$\Delta h = \frac{-1190}{20} = -59,5 \text{ [btu/lbm]}$$

por cada libra masa que pasa por el mezclador.

3. Cantidad de calor debería agregarse o retirarse para que la solución final esté en su punto de ebullición.

Esta parte es idéntico al de la parte dos, salvo que ahora la mezcla se retira del mezclador como líquido saturado. De la carta se lee que $h_c = 0$ [btu/lbm] y el resultado del balance resulta ser:

$$\Delta H = 20 \cdot h_c - 10 \cdot h_a - 10 \cdot h_b = 20 \cdot (0) - 10 \cdot (-45) - 10 \cdot 20 = 250 \text{ [btu]}$$

En este caso habrá que añadir calor a razón de

$$\Delta h = \frac{250}{20} = 12,5 \text{ [btu/lbm]}$$

que pasa por el mezclador.

9.6. Propiedades de mezclado

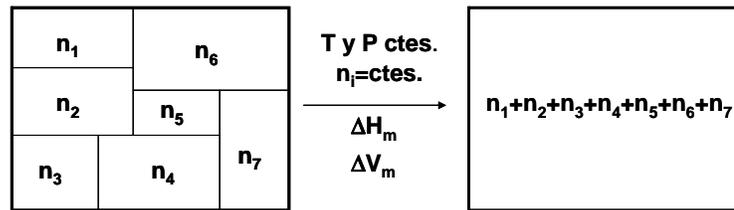


Figura 9.4: Caja de van't Hoff para la evaluación del cambio de propiedades por mezclado en un proceso a temperatura y presión constantes.

La propiedades de mezclado se definen mediante un proceso llevado a cabo a **T** y **P** constantes, conocido como caja de van't Hoff, que gráficamente se presenta en la figura (9.4) En base a esto

$$\Delta M_m = M - \sum_{i=1}^C n_i m_i \tag{9.66}$$

$$\Delta m_m = m - \sum_{i=1}^C x_i m_i \tag{9.67}$$

Si ahora utilizamos el teorema de Euler para el cálculo de la propiedad de la mezcla

$$\Delta M_m = \sum_{i=1}^C n_i \hat{m}_i - \sum_{i=1}^C n_i m_i = \sum_{i=1}^C n_i (\hat{m}_i - m_i) \tag{9.68}$$

$$\Delta m_m = \sum_{i=1}^C x_i \hat{m}_i - \sum_{i=1}^C x_i m_i = \sum_{i=1}^C x_i (\hat{m}_i - m_i) \quad (9.69)$$

En consecuencia si $\mathbf{m}=\mathbf{h}$ tendríamos

$$\Delta h_m = \sum_{i=1}^C x_i (\hat{h}_i - h_i) \quad (9.70)$$

y si $\mathbf{m}=\mathbf{v}$

$$\Delta v_m = \sum_{i=1}^C x_i (\hat{v}_i - v_i) \quad (9.71)$$

y si $\mathbf{m}=\mathbf{g}$

$$\Delta g_m = \sum_{i=1}^C x_i (\hat{g}_i - g_i) \quad (9.72)$$

La utilidad de los datos de mezclado resulta evidente si reescribimos la ecuación (9.67) de la forma

$$m = \Delta m_m + \sum_{i=1}^C x_i m_i \quad (9.73)$$

ecuación que nos dice que si se tiene un modelo para el cálculo de la propiedad de mezclado, y se sabe calcular las propiedades de los compuestos puros, se puede predecir la propiedad \mathbf{m} de la mezcla.

Una forma frecuente de presentar los datos de mezclado es informar, como en la figura (9.5), el cambio Δm_m (Δv_m , Δh_m , etc.) de la propiedad. A partir de estas gráficas también se pueden evaluar las propiedades parciales molares.

Aplicando la ecuación 9.69 a un sistema binario se obtiene

$$\Delta m_m = x_1 \hat{m}_1 + x_2 \hat{m}_2 - x_1 m_1 - x_2 m_2 \quad (9.74)$$

de donde derivando miembro a miembro respecto de x_1 , y teniendo en cuenta que $x_2 = 1 - x_1$, resulta

$$\left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = (\hat{m}_1 - m_1) - (\hat{m}_2 - m_2) + \left[x_1 \left(\frac{\partial \hat{m}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \hat{m}_2}{\partial x_1} \right) \right]_{T,P} \quad (9.75)$$

Teniendo en cuenta la ecuación generalizada de Gibbs-Duhem (9.43), para un cambio a \mathbf{T} y \mathbf{P} constantes se concluye que la suma de términos entre paréntesis cuadrados de esta ecuación es igual a cero, por lo que

$$\left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = (\hat{m}_1 - m_1) - (\hat{m}_2 - m_2) \quad (9.76)$$

En forma similar se obtiene

$$\left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = (\hat{m}_2 - m_2) - (\hat{m}_1 - m_1) \quad (9.77)$$

Multiplicando miembro a miembro la ecuación (9.76) por x_1 y la (9.77) por x_2 , y restando cada uno de los resultados de la ecuación (9.69) se obtienen las ecuaciones

$$\Delta m_m - x_1 \left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \hat{m}_2 - m_2 \quad (9.78)$$

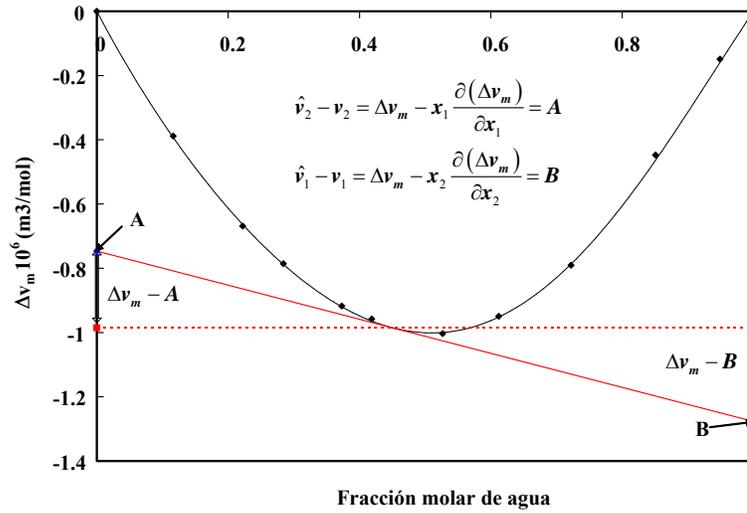


Figura 9.5: Evaluación gráfica de propiedades parciales molares a partir de datos de Δv_m en función de la composición. Caso agua(1)-metanol(2) a 298.15 K

$$\Delta m_m - x_2 \left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \hat{m}_1 - m_1 \quad (9.79)$$

De la gráfica tenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{\Delta m_m - A}{x_1} \quad \left(\frac{\partial \Delta m_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{\Delta m_m - B}{x_2} \quad (9.80)$$

Sustituyendo en las ecuaciones (9.78) y (9.79) por los correspondientes valores de la (9.80) se tiene que

$$B = \hat{m}_1 - m_1 \quad \text{y por lo tanto que} \quad \hat{m}_1 = m_1 + B \quad (9.81)$$

$$A = \hat{m}_2 - m_2 \quad \text{y por lo tanto que} \quad \hat{m}_2 = m_2 + A \quad (9.82)$$

Ejercicio 9.6.1. El calor de mezclado para el sistema *n*-octanol(1)/*n*-decano(2) se aproxima bien con la ecuación

$$\Delta h_m = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \text{ J/mol}$$

donde:

$$A = -12974 + 51,505T$$

$$B = 8782,8 - 34,129T$$

con *T* en K. Se desea saber:

- La diferencia entre la entalpía parcial molar y la entalpía molar para el *n*-octanol y el *n*-decano para una composición de mezcla $x_1=0.5$ y $T=300\text{K}$.
- Si en un mezclador isotérmico que opera en estado estacionario y 300 K se introduce continuamente dos soluciones, una con $x_1=0.2$ (a) y otra con $x_1=0.9$ (b) en una relación molar de 2:1 respectivamente, que cantidad de calor debe transferirse por mol de solución a la salida del mezclador especificando si el sistema es exotérmico o endotérmico.

Solución:

- La diferencia entre la entalpía parcial molar y la entalpía molar para el n-octanol y el n-decano para una composición de mezcla $x_1=0.5$ y $T=300\text{K}$.

Para dar respuesta al primer punto del problema deben recordarse las ecuaciones (9.78) y (9.79) de la guía de estudios:

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

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

Si como nivel cero para la entalpía de los componentes puros tomamos las entalpías a 300 K estas dos ecuaciones pueden reescribirse como

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

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

Dada la ecuación para la entalpía de mezclado se tiene que

$$\left(\frac{\partial \Delta h_m}{\partial x_1} \right) = \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} [x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2))] \right) =$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} [(x_1 - x_1^2) (A + B(2x_1 - 1))] \right) =$$

$$[(A - B) - 2Ax_1 + 6Bx_1x_2]$$

Y en consecuencia :

$$\hat{h}_1 - h_1 = \hat{h}_1 = \Delta h_m + x_2 [(A - B) - 2Ax_1 + 6Bx_1x_2]$$

$$\hat{h}_2 - h_2 = \hat{h}_2 = \Delta h_m - x_1 [(A - B) - 2Ax_1 + 6Bx_1x_2]$$

A 300 K

$$A = 2477,5$$

$$B = -1455,5$$

y sustituyendo en las ecuaciones anteriores con $x_1 = 0,5$ se tiene:

$$\hat{h}_1 - h_1 = \hat{h}_1 = 255,4\text{J/mol}$$

$$\hat{h}_2 - h_2 = \hat{h}_2 = 983,35\text{J/mol}$$

- Cantidad de calor debe transferirse por mol de solución a la salida del mezclador especificando si el sistema es exotérmico o endotérmico.

Lo primero que debe hacerse es un balance de masa para conocer la composición de la corriente de salida

$$2x_1^{(a)} + x_1^{(b)} = 3x_1^c$$

Donde sustituyendo los valores de las composiciones de entrada se tiene

$$x_1^c = 0,433$$

Utilizando la ecuación

$$\Delta h_m = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \left[\frac{J}{mol} \right]$$

se obtienen los siguientes valores para las tres corrientes:

$$\begin{array}{ll} x_1^{(a)} = 0,2 & \Delta h_m^a = h_m^a = 536,17 (J) \\ x_1^{(b)} = 0,9 & \Delta h_m^b = h_m^b = 118,15 (J) \\ x_1^{(c)} = 0,433 & \Delta h_m^c = h_m^c = 656,03 (J) \end{array}$$

Haciendo el balance de entalpía se tiene que

$$\Delta H = 3h_m^c - 2h_m^a - h_m^b = 771,61 [J]$$

y por lo tanto que

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{3} = 259,22 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

de solución que pasa por el mezclador. Como el valor es positivo será calor que hay que suministrar al mezclador para que pueda operar isotérmicamente.

Ejercicio 9.6.2. Si el mezclador del problema previo se operara en forma adiabática, con las mismas condiciones de alimentación, cual sería la temperatura de salida?

Para resolver el problema suponga que las capacidades caloríficas para ambos compuestos puros son independientes de la temperatura y con un valor de $40 [J mol^{-1} K^{-1}]$ para el *n*-octanol y de $20 [J mol^{-1} K^{-1}]$ para el *n*-decano.

En el problema anterior ya se calculó la composición de salida, que es

$$x_1^c = 0,433$$

Ahora, recordando la definición de calor de mezclado se tiene que

$$h_m = (x_1 \cdot h_1 + x_2 \cdot h_2) + x_1 \cdot x_2 \cdot [A + B(x_1 - x_2)]$$

Si definimos como cero los contenidos entálpicos de los compuestos puros a la temperatura de entrada al mezclador (300 K) se tendrá que el contenido entálpico de la corriente **a** es

$$(h_m)_a = 0,2 \cdot 0,8 \cdot [(-12974 + 51,505 \cdot 300) + (8782,8 - 34,129 \cdot 300) (0,2 - 0,8)] = 536,17 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

y el de la corriente **b** es

$$(h_m)_b = 0,9 \cdot 0,1 [(-12974 + 51,505 \cdot 300) + (8782,8 - 34,129 \cdot 300) (0,9 - 0,1)] = 118,15 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

En cambio el contenido entálpico de la corriente de salida (**c**) será

$$\begin{aligned} (h_m)_c &= (x_1^c \cdot c_p^1 \cdot (T - 300) + x_2^c \cdot c_p^2 \cdot (T - 300)) + \\ & x_1^c \cdot x_2^c \cdot [(-12974 + 51,505 \cdot T) + (8782,8 - 34,129 \cdot T) (x_1^c - x_2^c)] J \left[\frac{J}{mol} \right] \end{aligned}$$

donde queda en claro la referencia tomada para el nivel cero entálpico para los componentes puros. Siendo el mezclador adiabático, un balance de energía establece que

$$3 \cdot (h_m)_c - 2 \cdot (h_m)_a - (h_m)_c = 0 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Sustituyendo y recordando el valor para x_1^c se tiene una ecuación con una sola incógnita, la temperatura de salida del mezclador.

Resolviendo se obtiene que $T^c = 293,89 \text{ K}$

Observación:

Cuando el sistema es operado en forma isotérmica el mezclador resulta ser endotérmico. En consecuencia cuando el sistema es operado en forma adiabática debería esperarse que la temperatura de salida sea menor a la de entrada, tal como los resultados lo indican.

Ejercicio 9.6.3. *En la tabla (9.1) se presentan datos experimentales de densidades de mezclas de agua(1)-metanol(2) en función de la composición. A partir de esa información calcular el volumen molar, el cambio de volumen por mezclado y los volúmenes parciales molares para cada componente. Datos: $PM_{H_2O} = PM_1 = 18,015$ y $PM_{C_3H_7OH} = PM_2 = 32,042$*

La tercera columna de la tabla fué calculada a partir de las dos primeras mediante la ecuación

$$v_m = \frac{PM_m [kg/kmol]}{\rho [kg/m^3] 1000 [mol/kmol]}$$

donde el peso molecular de la mezcla (PM_m) se calcula conociendo los pesos moleculares de los compuestos puros y la composición, utilizando la ecuación

$$PM_m = x_1 PM_1 + x_2 PM_2$$

El valor tabulado está multiplicado por el factor 10^6 lo cual significa que el valor real es el valor leído multiplicado por 10^{-6} . El primer valor de la columna es el volumen molar del metanol(2) y el último el del agua. A partir de esta información se puede calcular el cambio de volumen de mezclado mediante la ecuación

$$\Delta v_m = v_m - (x_1 v_1 + x_2 v_2)$$

Los valores así calculados se presentan en la penúltima columna de la tabla (9.1) y son los puntos de color negro que se observan en la figura (9.5).

De acuerdo con las ecuaciones (9.78) y (9.79), para poder calcular los volúmenes parciales molares para cada componente debe evaluarse la derivada en el punto de la curva de cambios de volumen por mezclado correspondiente a la composición de interés. Para ello primero hay que trazar la curva alisada que mejor interprete los resultados, lo cual puede hacerse usando trazadores de curvas o usando un modelo apropiado cuyos parámetros se evalúan por regresión usando una función objetivo. Dado que el primer procedimiento está sujeto a errores de apreciación humana en este caso se utilizó el segundo procedimiento. El modelo que se escogió es uno que se adapta bastante bien para simular datos de cambio de propiedades termodinámicas de mezclado con la composición y que se conoce como correlación de Redlich-Kister

$$\Delta v_m = x_1 x_2 \left[\sum_{i=0}^3 a_i (x_1 - x_2)^i \right]$$

Los parámetros a_i se obtienen por regresión contra los datos de la cuarta columna de la tabla (9.1) minimizando una función objetivo que pudiera definirse así

$$F = \sum_{j=1}^n (\Delta v_{m(\text{exp.})} - \Delta v_{m(\text{modelo})})^2$$

Tabla 9.1: Datos de densidades y de cambio de volumen por mezclado para el sistema agua(1)-metanol(2) a una temperatura de 298.15 K

x_1	$\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$	$v_m(\text{m}^3/\text{mol}) 10^6$	$\Delta v_m(\text{m}^3/\text{mol}) 10^6$ (experimental)	$\Delta v_m(\text{m}^3/\text{mol}) 10^6$ (modelo)
0.0	786.846	40.7221	0	0
0.1162	806.655	37.7015	-0.3883	-0.3925
0.2221	825.959	35.0259	-0.6688	-0.6637
0.2841	837.504	33.5007	-0.7855	-0.7880
0.3729	855.031	31.3572	-0.9174	-0.9198
0.4186	864.245	30.2812	-0.9581	-0.9644
0.5266	887.222	27.7895	-1.0032	-1.0000
0.6119	905.376	25.9108	-0.9496	-0.9521
0.7220	929.537	23.5759	-0.7904	-0.7873
0.8509	957.522	20.9986	-0.4476	-0.4634
0.9489	981.906	19.0772	-0.1490	-0.1595
1.0	997.047	18.0686	0	0

para lo cual los parámetros deben ser inicializados en una forma conveniente. La expansión en serie se acotó a $n=3$, ya que los términos superiores caen dentro de los límites de error experimental.

Así se encontró que el mejor ajuste se logra con la siguiente asignación de valores para los parámetros:

$$\begin{aligned} a_0 &= -4,00340 \cdot 10^{-6} \\ a_1 &= -1,77560 \cdot 10^{-7} \\ a_2 &= 5,41390 \cdot 10^{-7} \\ a_3 &= 6,04810 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Los resultados de la simulación se informan en la última columna de la tabla (9.1) y se muestran mediante la curva alisada que se presenta en la figura (9.5). Para calcular los volúmenes parciales molares a una composición dada, por ejemplo en $x_1 = 0,45$, debe evaluarse la

$$\left(\frac{\partial \Delta v_m}{\partial x_1} \right)_{T,P}$$

lo cual puede hacerse gráficamente trazando la recta tangente en el punto como se indica en la figura (9.5) o analíticamente utilizando el modelo desarrollado. En la figura la recta tangente corta el eje de las ordenadas en $A=-0.7465$ para $x_1 = 0$ y en $B=-1.2771$ para $x_1 = 1$,y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta v_m(x_1 = 0,45)}{\partial x_1} \right)_{T,P} &= \frac{\Delta v_m(x_1 = 0,45) - A}{x_1} \\ \left(\frac{\partial \Delta v_m(x_1 = 0,45)}{\partial x_2} \right)_{T,P} &= \frac{\Delta v_m(x_1 = 0,45) - B}{x_2} \end{aligned}$$

y aplicando las ecuaciones (9.78) y (9.79) se obtiene que

$$\begin{aligned} \hat{v}_2 - v_2 &= A = -0,7465 \\ \hat{v}_1 - v_1 &= B = -1,2771 \end{aligned}$$

de donde se obtienen los valores de

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 &= v_1 - 1,277 = 18,0686 - 1,277 = 16,792 \\ \hat{v}_2 &= v_2 - 0,7465 = 40,7221 - 0,7465 = 39,9756 \end{aligned}$$

Tabla 9.2: Cálculo de volúmenes parciales molares para agua(1) y metanol(2) en función de la composición de la solución a una temperatura de 298.15 K

x_1	Derivada	$(\hat{v}_1 - v_1)$ (m^3/mol) 10^6	\hat{v}_1 (m^3/mol) 10^6	$(\hat{v}_2 - v_2)$ (m^3/mol) 10^6	\hat{v}_2 (m^3/mol) 10^6
0.0	-3.8893	-3.8893	14.179*	0.0	40.722 ⁺
0.1162	-2.9211	-2.9741	15.094	-0.0530	40.669
0.2221	-2.2106	-2.3833	15.685	-0.1727	40.549
0.2841	-1.7978	-2.0751	15.993	-0.2773	40.445
0.3729	-1.1568	-1.6452	16.423	-0.4884	40.234
0.4186	-0.7940	-1.4260	16.642	-0.6321	40.090
0.5266	0.1561	-0.9260	17.142	-1.0822	39.640
0.6119	0.9712	-0.5752	17.493	-1.5464	39.176
0.7220	2.0069	-0.2294	17.839	-2.2363	38.486
0.8509	2.9377	-0.0254	18.043	-2.9631	37.759
0.9489	3.1715	0.0026	18.071	-3.1689	37.553
1.0	3.0348	0.0	18.068 ⁺	-3.0348	37.687*

* Volumen parcial molar a dilución infinita

+ Volumen molar del compuesto puro.

El procedimiento analítico consiste evaluar la derivada en el punto a partir del modelo. Así tenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta v_{m(\text{modelo})}}{\partial x_1}\right) = -\sum_{i=0}^3 a_i (2x_1 - 1)^{i+1} + 2x_1 (1 - x_1) \sum_{i=0}^3 a_i i (2x_1 - 1)^{i-1}$$

Además como

$$\left(\frac{\partial \Delta v_{m(\text{modelo})}}{\partial x_1}\right) = -\left(\frac{\partial \Delta v_{m(\text{modelo})}}{\partial x_2}\right)$$

Sustituyendo en las ecuaciones (9.78) y (9.79) se tiene

$$\hat{v}_1 - v_1 = x_2^2 \sum_{i=0}^3 a_i \left[(x_1 - x_2)^i + 2ix_1 (x_1 - x_2)^{(i-1)} \right]$$

$$\hat{v}_2 - v_2 = x_1^2 \sum_{i=0}^3 a_i \left[(x_1 - x_2)^i - 2ix_2 (x_1 - x_2)^{(i-1)} \right]$$

Los resultados así calculados se muestran en la tabla (9.2) y gráficamente en la figura (9.6)

9.6.1. Mezcladores o separadores adiabático

Se trata de casos particulares donde el uso de diagramas de propiedades molares permite resolver rápidamente el caso de mezclas binarias. Considerando un mezclador como el indicado en la figura (9.7) y como propiedad a calcular la entalpía molar y la temperatura de la corriente de salida. Para un sistema abierto que opera en estado estacionario, el primer principio de la termodinámica establece que

$$\Delta h_{paso} = q - w_s \quad (9.83)$$

Si además suponemos que el sistema es adiabático ($q=0$) y que este tipo de equipos no ejercen trabajo neto ($w_s = 0$), resulta que $\Delta h_{paso} = 0$. En consecuencia

$$n_a h_a + n_b h_b = (n_a + n_b) h_c \quad (\text{balance entálpico}) \quad (9.84)$$

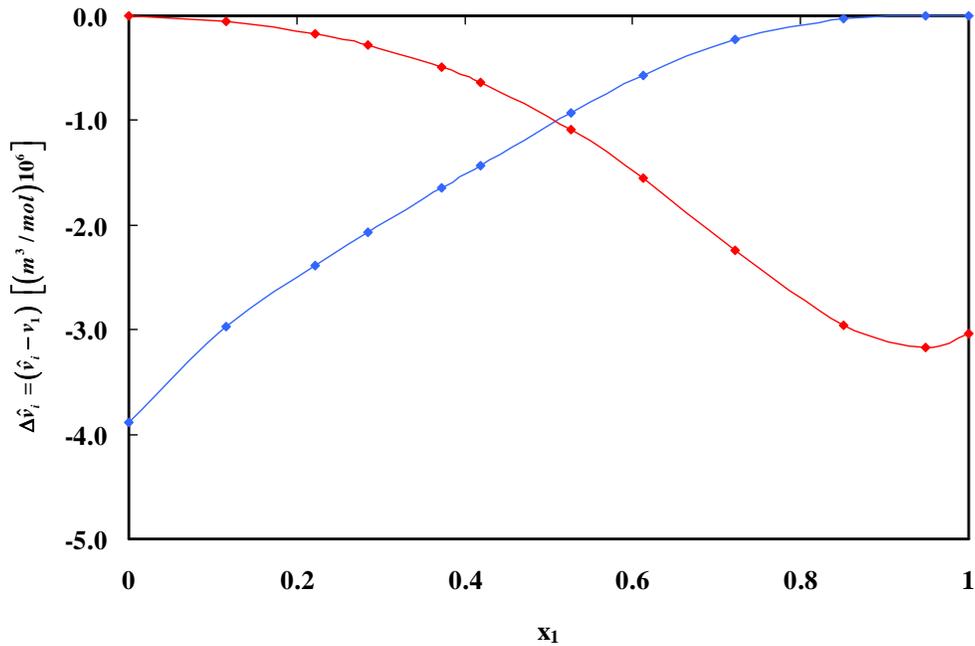


Figura 9.6: Cambio de volúmenes parciales molares con la composición

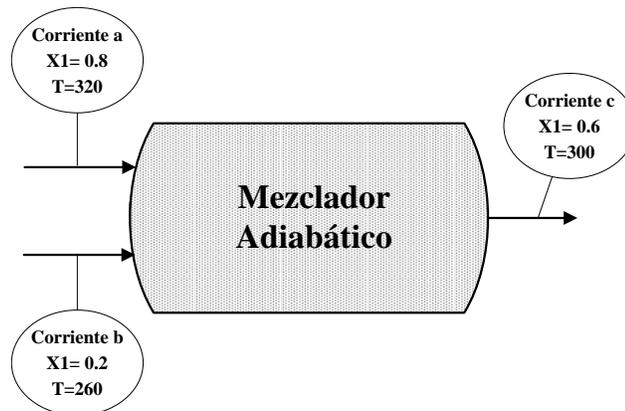


Figura 9.7: Diagrama del mezclador adiabático

$$n_a x_{1a} + n_b x_{1b} = (n_a + n_b) x_{1c} \quad (\text{balance de masa}) \tag{9.85}$$

Si ahora dividimos miembro a miembro la ecuación (9.84) por la ecuación (9.85) resulta

$$\frac{h_a - h_c}{x_{1a} - x_{1c}} = \frac{h_c - h_b}{x_{1c} - x_{1b}} \tag{9.86}$$

que en un diagrama **h-x** representa, como se indica en la figura (9.8), la ecuación de una recta. En esta figura se representa el caso de un mezclador adiabático que opera en el estado estacionario donde se introduce una corriente **a** a una temperatura de 320 K y una composición $x_1 = 0,8$ con un contenido entálpico $h_a = -1608 \text{ J/mol}$, y otra **b** a una temperatura es de 260 K y una composición de $x_1 = 0,2$ con un contenido entálpicos $h_b = -7513 \text{ J/mol}$. Si por cada mol que entra de la primera entran 0.5 moles de

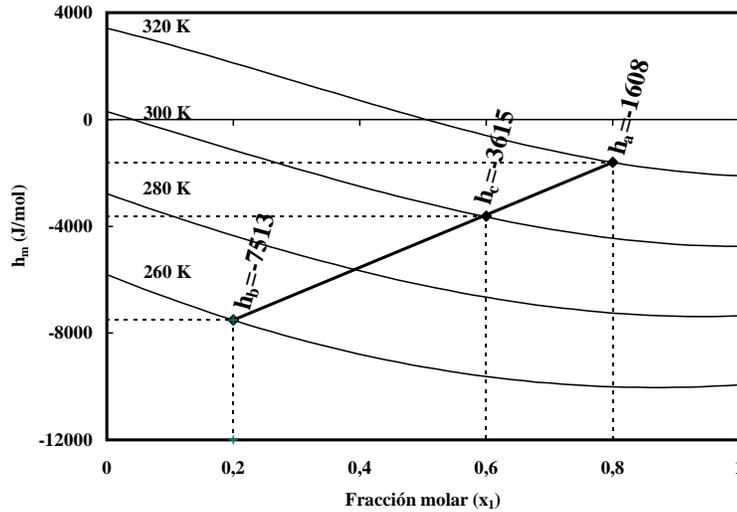


Figura 9.8: Cálculo de entalpía molar a la salida de mezcladores adiabáticos

la segunda, un balance de masa permite calcular que la composición de la corriente de salida c debe ser $x_1 = 0,6$. Una lectura sobre la carta indica que la temperatura de salida es de 300 K y que la entalpía de salida es $h_c = -3615 \text{ J/mol}$.

9.7. Relaciones termodinámicas entre propiedades parciales molares

Si consideramos un sistema simple de composición constante y en estado de equilibrio interno, el cambio de la energía libre de Gibbs estará dada por la ecuación 9.5, siempre que el desplazamiento se realice sobre una trayectoria de equilibrio interno

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{donde} \quad G = f(T, P, \vec{n})$$

Esta ecuación se obtuvo aplicando el segundo principio de la termodinámica que establece que $dS_{int} = 0$ para cambios reversibles.

De acuerdo con el teorema de Euler

$$G = \sum_{i=1}^C n_i \mu_i \quad \text{donde} \quad \mu_i = f(T, P, \vec{x}) \quad (9.87)$$

y para un sistema cerrado de composición constante entonces resultaría que

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \vec{n}} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \vec{n}} dP \quad (9.88)$$

de donde teniendo en cuenta el significado de las derivadas parciales dadas en las ecuaciones (9.17) y la (9.18) se obtiene

$$d\mu_i = -\hat{s}_i dT + \hat{v}_i dP \quad (9.89)$$

Si ahora consideramos las ecuaciones constitutivas definidas por las ecuaciones (9.6), (9.7) y (9.8) y le aplicamos miembro a miembro la definición de propiedades parciales molares se obtiene

$$\hat{h}_i = \hat{u}_i + P \hat{v}_i \quad (9.90)$$

Tabla 9.3: Cuadro comparativo de funciones termodinámicas

Substancia pura	Mezcla comp. cte.
$du_i = T ds_i - P dv_i$	$d\hat{u}_i = T d\hat{s}_i - P d\hat{v}_i$
$dh_i = T ds_i + v_i dP$	$d\hat{h}_i = T d\hat{s}_i + \hat{v}_i dP$
$da_i = -s_i dT - P dv_i$	$d\hat{a}_i = -\hat{s}_i dT - P d\hat{v}_i$
$dg_i = -s_i dT + v_i dP$	$d\mu_i = -\hat{s}_i dT + \hat{v}_i dP$

$$\hat{a}_i = \hat{u}_i - T \hat{s}_i \quad (9.91)$$

$$\hat{g}_i = \hat{h}_i - T \hat{s}_i = \mu_i \quad (9.92)$$

Si ahora diferenciamos miembro a miembro la ecuación (9.92) resulta que

$$d\mu_i = d\hat{h}_i - T d\hat{s}_i - \hat{s}_i dT \quad (9.93)$$

de donde sustituyendo el primer miembro por su igual de la ecuación (9.89), simplificando y reordenando se tiene

$$d\hat{h}_i = T d\hat{s}_i + \hat{v}_i dP \quad (9.94)$$

Siguiendo procedimientos por el estilo pueden obtenerse el resto de las relaciones aplicables a soluciones simples y se presentan tabuladas en la tabla (9.3) junto con las correspondientes a compuestos puros, de modo de resaltar las similitudes y diferencias. Recordemos que todas ellas son válidas para sistemas cerrados, de composición constante y en estado de equilibrio interno.

9.8. Problemas.

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 $[\text{cm}^3/\text{mol}]$. En estas condiciones, $v_1 = 110 [\text{cm}^3/\text{mol}]$ 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.

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 $[\text{kmol}/\text{min}]$ 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 de etilenglicol que entra a 5°C y que tiene una capacidad calorífica constante, dentro del rango de temperaturas en uso, de aproximadamente $2,8 [\text{kJ}/(\text{kg K})]$. En la figura (9.9) se muestra un diagrama del equipo donde se especifica la información necesaria. Calcule el flujo másico de etilenglicol necesario en $[\text{kg}/\text{min}]$

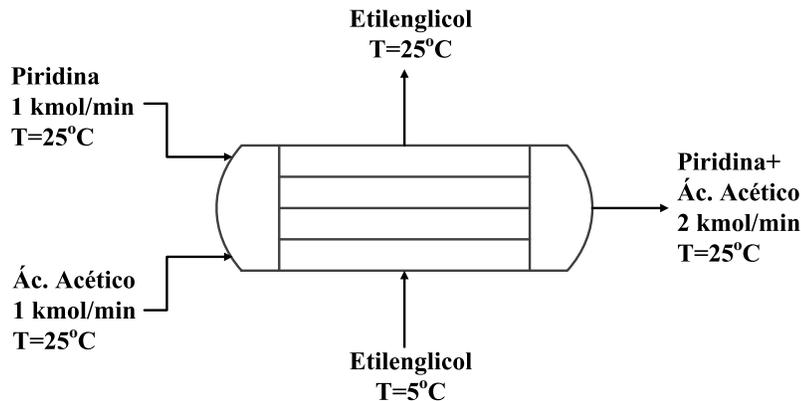


Figura 9.9: Diagrama del intercambiador de calor y mezclador.

Datos:

La información experimental necesaria para resolver el ejercicio se muestra en la tabla (9.4).

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 $161000 [\text{J}/\text{mol}]$ y la correspondiente al ácido acético líquido de $-484500 [\text{J}/\text{mol}]$.

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

$$v [\text{cm}^3/\text{gmol}] = 109,4 - 16,8 x_1 - 2,64 x_1^2 \quad (9.95)$$

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

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 (9.5).

Grafique sobre todo el rango de composiciones:

Tabla 9.4: 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

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

9.6. Una corriente de 10 lbm/s de H₂SO₄ 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 9.10). Cual es la mínima cantidad de agua de calentamiento requerida por unidad de masa de agua de mezclado ([masa corriente g]/[masa corriente b])

9.7. El cambio de volumen de mezclado [$cm^3 mol^{-1}$] para el sistema etanol(1)/éter metil-butílico(2) a $25^{\circ}C$ 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 $v_2 = 118,46$ ($cm^3 mol^{-1}$), 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 $25^{\circ}C$. Cuál sería el volumen de la solución formada?

Tabla 9.5: 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

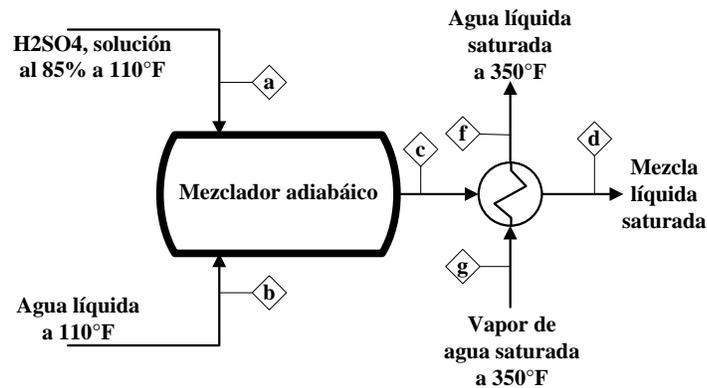


Figura 9.10: Diagrama del mezclador y accesorios

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.

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.

Tabla 9.6: 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

2. Los valores numéricos de las entalpías parciales molares a dilución infinita.

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 $40^\circ C$, 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

9.11. Las densidades experimentales obtenidas para mezclas líquidas de etanol (1) en agua (2) a $20^\circ C$ y 1 atm se informan en la tabla (9.6)

1. Obtenga el volumen molar v_m , en $m^3/kmol$ y el cambio de volumen de mezclado, Δv_m , en $m^3/kmol$ para cada dato experimental y grafique estos resultados en función de la fracción molar de etanol(1).
2. Ajuste la información sobre cambios de volumen por mezclado Δv obtenidos en el ítem anterior utilizando un polinomio del tipo de Redlich-Kister

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

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.

3. Determine el volumen molar parcial del etanol (1) y del agua (2) para todos los valores de la tabla utilizando las ecuaciones

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

4. Muestre los resultados obtenidos en los dos items anteriores en forma gráfica. Recuerde la regla de oro: los valores derivados de datos experimentales se presentan como puntos y los resultados obtenidos con el modelo se presentan como curvas continuas.

9.12. Se desea preparar 1 [kmol/ min] de una mezcla equimolar de Butirato de Butilo BUT(A) con n-decano n-C10 (B) usando el equipo que se muestra en la figura (9.11). Para esto se mezcla una corriente con una composición de 80 % molar en n-C10 con una corriente de BUT puro. El mezclado se lleva a cabo isotérmicamente a 308,15K. El calor de mezclado a esta temperatura viene expresado mediante el

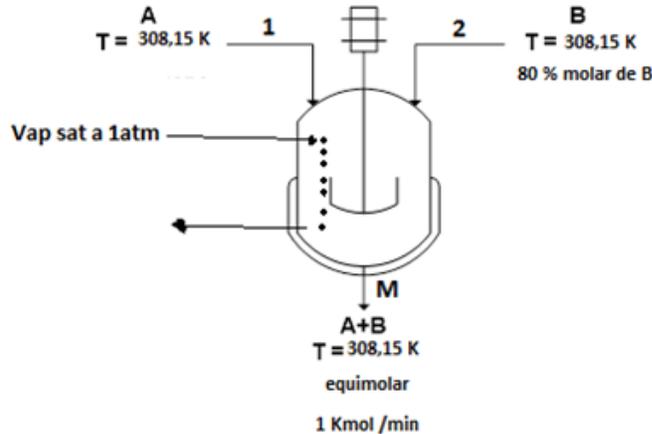


Figura 9.11: Mezclador isotérmico.

siguiente polinomio de Redlich-Kister truncado al tercer término:

$$\Delta h_{mez} = x_1 x_2 (A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2) \text{ [kJ/kmol]}$$

Donde $A_0 = 3101,7$, $A_1 = -131,8$, $A_2 = 184,1$ Como el mezclado es endotérmico (absorbe calor de los alrededores) entonces se utiliza vapor saturado de servicio a 1[atm] que sale del mezclador como líquido saturado ($\Delta h_{lv} = 2256,1 \text{ [Kj/Kg]}$). Se desea saber:

1. Los flujos máxicos requeridos en las corrientes de entrada al mezclador.
2. El calor absorbido por la mezcla y la cantidad de vapor (kg/min) requerido para mantener al sistema isotérmico.
3. El contenido entálpico molar parcial de cada uno de los componentes a la salida del mezclador (considere que las entalpías de los componentes puros son cero a la presión y temperatura del sistema).
4. Las entalpías molares parciales a dilución infinita.

9.13. Se dispone de 10 [m^3] de una solución al 96 % de etanol (1) en agua (en peso), que se desea diluir hasta un 50 % en peso agregando agua pura ($\rho = 0,991 \text{ [g/cm}^3\text{]}$). Los volúmenes parciales molares de H_2O y etanol son 14,1 y 58,1 [cm^3/mol] en la solución al 96 % y 17,11 y 56 [cm^3/mol] respectivamente en la solución al 50 % en peso.

Se desea saber

1. El volumen de Agua que debe agregarse
2. El volumen final de la solución.

Datos:

El volumen parcial por unidad de masa se determinó dividiendo los volúmenes parciales molares por el peso molecular de la especie respectiva. El volumen específico de la mezcla se determina utilizando la relación que existe con las propiedades parciales molares.

Tabla 9.7: Datos Correspondientes al estado inicial.

Compuesto	PM [g/mol]	w [g/g]	\hat{v} [cm ³ /mol]	\hat{v} [cm ³ /g]
Etanol (1)	46,069	0,96	58,1	1,26115
H ₂ O (2)	18,015	0,04	14,61	0,81099

9.14. 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

$$\Delta h_m [J/mol] = x_B (1 - x_B) [1418 - 482,4(1 - 2x_B) + 187,4(1 - 2x_B)^3] \quad (9.96)$$

donde con la letra **B** se hace referencia al benceno y con las letras **EA** a la trietilamina.

A partir de esta expresión

1. Desarrolle las expresiones para $(\hat{h}_B - h_B)$ y $(\hat{h}_{EA} - h_{EA})$.
2. Calcule los valores de $(\hat{h}_B - h_B)$ y $(\hat{h}_{EA} - h_{EA})$ a $x_B = 0,5$
3. Calcule para cada componente la entalpía parcial molar a dilución infinita en las condiciones establecidas para el problema.
4. Calcular la cantidad de calor que debe intercambiarse con el medio para mantener el sistema isotérmico cuando se mezcla un gramo mol de una solución al 25 % molar de benceno con un gramomol de otra solución al 75 % molar de benceno a 298.15 K. Diga si dicha energía debe agregarse o retirarse del sistema.

9.15. Un evaporador de un solo efecto concentra una solución acuosa de 20 % a 70 % en peso de H₂SO₄. La rapidez de alimentación es 25 lb_m/s y la temperatura de la alimentación es de 80°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 H₂SO₄ al 70 % es 217°F. Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el evaporador?

9.16. El calor de mezclado para para la mezcla n-octanol (1)+n-decano (2) es aproximado por la ecuación:

$$\Delta h_m = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \left[\frac{J}{mol} \right]$$

donde:

$$A = -12974 + 51,505 \times T$$

$$B = 8782,8 - 34,129 \times T$$

con T dada en grados Kelvins. Como estado de referencia cero considere al contenido entálpico de los compuestos puros a 300 K. Se desea evaluar

1. La diferencia entre la entalpía parcial molar (\hat{h}) y la molar (h) para el n-octanol y el n-decano cuando $x_1 = 0,2$ y la T=300 K
2. La cantidad de calor a intercambiar y la dirección por mol de solución que sale de un mezclador isotérmico cuando se mezclan dos soluciones: una con $x_1 = 0,2$ y la otra con $x_1 = 0,9$ en una proporción de 2:1 respectivamente.

9.17. Usando el diagrama entálpico para la mezcla de ácido sulfúrico con agua calcule:

1. La temperatura de la corriente de salida de un mezclador adiabático cuando se mezclan pesos iguales de dos soluciones acuosas a 60°F: una que contiene el 10 % en peso de ácido sulfúrico y otra con el 90 % en peso.
2. La cantidad de calor por lbm de la mezcla que debe intercambiarse si la temperatura de la corriente de salida fuera de 60°F. Especifique si la cantidad calculada debe retirarse o agregarse.

9.18. En el evaporador que se muestra en la figura se desea concentrar una mezcla de $SO_4H_2 - H_2O$ desde una composición inicial del 15% a una composición final del 70% en peso de ácido. Para ello se le suministra al evaporador una cantidad de 700000 BTU por cada 750 lbm de solución al 15% que pasa a través del evaporador. Calcule la temperatura del evaporador.