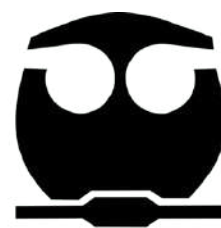




Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química – Departamento de Fisicoquímica
Guía de Estudio – Termodinámica Química (1426)



Guía para el examen extraordinario
Termodinámica Química (1426)
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química, UNAM



Facultad de Química



Las preguntas que encontraras a continuación son conceptos teóricos fundamentales que te ayudaran a comprender mejor los problemas del examen extraordinario. Estas preguntas son solamente de apoyo, recuerda que el examen extraordinario no es teórico.

UNIDAD 1. Principios fundamentales

- 1.1. ¿Qué es el estado de equilibrio?
- 1.2. Definir equilibrio estable, metaestable e inestable
- 1.3. ¿Que son las paredes de un sistema? ¿Como se clasifican?
- 1.4. ¿Qué es un proceso?
- 1.5. ¿Qué es un proceso cuasiestático?
- 1.6. ¿Qué es un proceso reversible?
- 1.7. ¿Qué es el potencial químico de una sustancia?
- 1.8. ¿Cuál es el significado físico del potencial químico de una sustancia?
- 1.9. ¿Cuál es la condición de equilibrio material?
- 1.10. ¿Cuál es la dirección del flujo de materia?
- 1.11. ¿Cuál es la definición de estado de equilibrio en términos de las variables intensivas temperatura, presión y potencial químico de una sustancia?
- 1.12. ¿Qué es la fugacidad de una sustancia? ¿Cuál es su relación con el potencial químico de una sustancia?
- 1.13. La fugacidad provee una condición para el equilibrio material ¿Cuál es?
- 1.14. ¿Qué es la actividad?
- 1.15. ¿Cuáles son las referencias para el cálculo de fugacidades?

UNIDAD 2. Condiciones generales de equilibrio

- 2.1. ¿Cuál es la condición general de equilibrio para sistemas cerrados?
- 2.2. ¿Cuáles son las condiciones de equilibrio y espontaneidad para U, S, H, A, G ?
- 2.3. ¿Cuáles son las ecuaciones fundamentales para sistemas cerrados para U, S, H, A, G ? ¿Cuáles son sus variables naturales?

UNIDAD 3. Matemáticas del cálculo de propiedades

- 3.1. ¿Cuáles son las ecuaciones fundamentales para sistemas abiertos?
- 3.2. Escribir las relaciones primarias para U, S, H, A, G
- 3.3. Escribir las relaciones de Maxwell para U, S, H, A, G
- 3.4. ¿Qué es el factor de compresibilidad?
- 3.5. ¿Que son las propiedades reducidas?
- 3.6. ¿Qué es el principio de estados correspondientes de dos parámetros PEC-2?
- 3.7. ¿Qué es el factor acéntrico? ¿Como se determina?
- 3.8. ¿Qué es el principio de estados correspondientes de tres parámetros PEC-3?

En los siguientes enlaces encontrarás material de apoyo para la unidad 1, 2 y 3



<https://drive.google.com/file/d/1wLYNtTzdrYjY2jfukxKhBKfK1PsjdwUm/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/1WH2VqFeFoKmHbkyarF0RExMeRBLTPEzT/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/1MhhHA75od-HV8WeKVPTmxZGgQ_GItqlm/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/1csL353KsGuU-kvQZ1mHdYm2Psbuje2AP/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/1zNBwyvRsYMFY2Ss1WrlCmCDJlyytwD/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/1KAcO7ZlityDEEvDBqkRD1R_S6f7CC0xK/view?usp=sharing
https://drive.google.com/file/d/1ABOzFN1_d66B7MI-G_f6ktIZgoJa2-24/view?usp=sharing

UNIDAD 4. Planteamiento de problemas al equilibrio

- 4.1. ¿Cuál es el objetivo del problema general de la termodinámica?
- 4.2. ¿Como se determinan los grados de libertad (GL)?
- 4.3. ¿Cuál es el significado de $GL = 0$, $GL < 0$, $GL > 0$?
- 4.4. ¿Cuáles son las variables y ecuaciones para un problema intensivo?
- 4.5. ¿Cuál es la regla de las fases de Gibbs?
- 4.6. ¿Cuáles son las variables y ecuaciones para un problema extensivo o flash?
- 4.7. ¿Cuántos grados de libertad tiene un problema extensivo o flash?
- 4.8. ¿Qué es un problema de punto incipiente? ¿Cuántos grados de libertad tiene un problema extensivo en este caso?
- 4.9. ¿Cuál es la regla de la palanca?
- 4.10. Para el proceso de compresión de un gas como se determina trabajo real, trabajo reversible, eficiencia isoentrópica y la potencia.
- 4.11. Para el proceso de expansión de un gas como se determina trabajo real, trabajo reversible, eficiencia isoentrópica y la potencia.
- 4.12. ¿Cuál es la ecuación del flash? ¿Qué tipo de variables involucra?
- 4.13. ¿Qué es el coeficiente de reparto?
- 4.14. ¿Cuál es el significado físico del coeficiente de reparto?

En los siguientes enlaces encontrarás material de apoyo para la unidad 4

https://drive.google.com/file/d/1e09dCu71qTtXd_e22KnSL_AjIG0habAF/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/1yTwfNDsDoec8fSLD1pNOvb-seRDj4tEC/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/1jZXxo0lYvyIpR4SiU63HZDSP2vq_DEzL/view?usp=sharing

UNIDAD 5. Diagramas de fase

- 5.1. ¿Cuántos grados de libertad tiene un sistema de un solo compuesto en una sola fase?
- 5.2. ¿Cuántos grados de libertad tiene un sistema de un solo compuesto en dos fases?
- 5.3. ¿Qué es la presión de saturación?
- 5.4. Describir la vaporización isobárica e isotérmica
- 5.5. ¿Qué es un fluido saturado?
- 5.6. ¿Qué es un vapor sobrecalentado?



- 5.7. ¿Qué es un líquido subenfriado?
- 5.8. ¿Qué es un azeótropo? ¿Qué es un azeótropo de punto de ebullición máxima y mínima?
- 5.9. ¿Qué es un diagrama de fase xy? ¿Para qué se utiliza?
- 5.10. ¿Qué es un punto de consolutio?
- 5.11. ¿Para qué tipos de sistemas se utilizan dos diagramas de fases triangulares?

En el siguiente enlace encontrarás material de apoyo para la unidad 5

<https://drive.google.com/file/d/19W5JdQPiaEyWbdAxjKTrkJFeYcZ8RxxG/view?usp=sharing>

UNIDAD 6. Propiedades y equilibrio mediante ecuaciones de estado

- 6.1. ¿Qué son las ecuaciones de estado?
- 6.2. ¿Cuáles son los tipos de ecuaciones de estado?
- 6.3. ¿Qué características tiene un sistema gaseoso que se comporta idealmente? ¿Cuáles son los límites matemáticos que definen estos sistemas?
- 6.4. ¿Cómo se determinan las propiedades residuales?
- 6.5. ¿Qué es la ecuación de estado virial?
- 6.6. Escribir la ecuación de estado virial truncada en el segundo término en sus formas explícitas en presión y volumen
- 6.7. ¿Cuál es el significado físico del segundo coeficiente virial?
- 6.8. ¿Cómo se obtiene el segundo coeficiente virial experimentalmente?
- 6.9. ¿Cómo cambia el segundo coeficiente virial con la temperatura? ¿Qué es la temperatura de Boyle?
- 6.10. ¿Cuáles son las limitaciones de la ecuación de estado virial?
- 6.11. ¿Para el caso de las mezclas cómo se determina el segundo coeficiente virial?
- 6.12. ¿Cuáles son las reglas de combinación de Prausnitz para la ecuación virial?
- 6.13. ¿Cuál es la ecuación de van der Waals?
- 6.14. ¿Cuál es el significado físico de sus términos?
- 6.15. ¿Cuántas raíces tiene y cuál es el significado físico?
- 6.16. ¿Cuál es la mejora a la ecuación de van der Waals?
- 6.17. ¿Qué ecuaciones se derivan de la ecuación de van der Waals?
- 6.18. ¿Qué es la teoría de un fluido? ¿Para qué se utiliza?

En los siguientes enlaces encontrarás material de apoyo para la unidad 6

<https://drive.google.com/file/d/1nrDVVUBjYrBkke2uXAhZIN3hGc7B15Rk/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/1jb2NSBBSN6JbYff6S0VjoVXUd-VCXkPy/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/11Up6mPYji9p1s1SZM0yZa43thneUkqSn/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/1Tejn6fi3Aj2xjJczJfNVIVCIgI6-xkmJ/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/1FyoehC4amPa7JiOnQzAo1re57bMIS3Yj/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/1onaMPHC14OLD3LzqcgsZ6JoBiwFYsKyL/view?usp=sharing>

https://drive.google.com/file/d/1bApuFkOcsYSvrRZP99R_KYaw6sK9yko3/view?usp=sharing



https://drive.google.com/file/d/1ltHoq6z5gBMATBnQ_-l8yqCWGlnhheY4/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/1aZLAtyNjqQnm8kTHTK-WFdeXFBoJSugF/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/1jjuP-ygFVEjeATvM0xtNPJLbp5voDxaa/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/1jnQtB1jfw441Zp_iqamfCUSEAIXdwzih/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/15ac4KjUVNjmakjvsqYEUsjn8npA6VUpF/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/1zd83ABIDa9qGYZO1ewulRkt9NbdZBggm/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/15wV80Cm4MnDZGTHehsgvRSdK5eNmzI_g/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/1V-LTyycr1DO0Bus92MSbWqPxtbj80Ph3/view?usp=sharing>

UNIDAD 7. Funciones de exceso y coeficientes de actividad

- 7.1. ¿Como se define una función de exceso?
- 7.2. ¿Qué es una solución ideal? ¿Cuáles son sus características?
- 7.3. ¿Cuál es valor de la entalpia de mezclado de una mezcla que se comporta idealmente?
- 7.4. ¿Cuál es la ley de Amagat?
- 7.5. ¿Qué es un modelo de solución?
- 7.6. ¿Qué es un modelo de composición local?
- 7.7. Escriba el enfoque γ - ϕ para la solución de ecuaciones de equilibrio material
- 7.8. ¿Cuál es la definición de una propiedad molar parcial?
- 7.9. ¿Cuál es la ecuación de Gibbs – Duhem?
- 7.10. ¿Cuál es la condición que debe cumplirse para que un sistema sea estable en una sola fase?
- 7.11. ¿Qué es el criterio de isoactividad?

En los siguientes enlaces encontrarás material de apoyo para la unidad 7

<https://drive.google.com/file/d/1ga08y9fz1RRKqoJWYh0btluOrbeMj2aI/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/12BZMv0kzSpI4zjlQjNABc6d1GNxeAxxW/view?usp=sharing>
https://drive.google.com/file/d/12xA3Dj6l_VtQbAofv3c0RuatKpZ-GWaX/view?usp=sharing
<https://drive.google.com/file/d/1kViiJpS2jznGO4Xg5Q0DKFr85RTkI0ZS/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/11FumDwrea0jcarasEit90WmUvNyHbAuD/view?usp=sharing>
<https://drive.google.com/file/d/1qIPDqgLhcYv05RYXqr4UuXF8UH8475Lg/view?usp=sharing>

UNIDAD 8. Equilibrio químico

- 8.1. ¿Qué es el avance de reacción?
- 8.2. ¿Qué significa que el avance de reacción sea positivo o negativo?
- 8.3. ¿Qué es el avance de reacción máximo y el avance de reacción mínimo?
- 8.4. ¿Cuál es la condición de equilibrio químico?
- 8.5. ¿Cuál es la constante de equilibrio químico?
- 8.6. ¿Qué es el principio de Le Chatelier? ¿Cuáles son los efectos de temperatura, presión y concentración?



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química – Departamento de Fisicoquímica
Guía de Estudio – Termodinámica Química (1426)



En los siguientes enlaces encontrarás material de apoyo para la unidad 8

https://drive.google.com/file/d/1gJdTbgXCS5Bm_XIjc9pOHstS8qSM2XjQ/view?usp=sharing

<https://drive.google.com/file/d/1tu14O1LVl62g1Ku6hbqRMTX8EELqj2yk/view?usp=sharing>

<https://drive.google.com/file/d/16GOz0OcEOJg4p4lJLJTmc4KIZFMQe6Bn/view?usp=sharing>

https://drive.google.com/file/d/1jLkm_bNLT4VF9X_AJsHeu7QLWHVQbHBb/view?usp=sharing

https://drive.google.com/file/d/1UBuE_pci5qY6GxjR3A1WT5bpCPNmSA60/view?usp=sharing

Bibliografía

1. Medeiros, M. (2024). Equilibrio de Fases y Químico. CDMX, México: Facultad de Química.
2. Smith, J. M.; van Ness, H. C.; Abbot M. M. & Swihart, M. T. (2020). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. (8a Edición). McGraw Hill.
3. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., & Gomes, E. (2001). Termodinámica molecular de los equilibrios de fase. Prentice Hall, Madrid.

A continuación, podrás encontrar problemas resueltos del contenido de la materia.



Los problemas que se presentan NO corresponden a los del examen extraordinario, solo es una guía del nivel de dificultad de este.

1. Un sistema cerrado formado por agua y aire se mantuvo a 20°C y 1 atm hasta alcanzar el equilibrio. Estime la concentración de oxígeno y nitrógeno disuelto en agua, la fracción molar de agua en el vapor y la cantidad de fase vapor.

$$\log p_{\text{H}_2\text{O}}^s = 7.94917 - \frac{1657.462}{T + 227.02} \quad (1.1)$$

donde $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ está mmHg y la T en °C. Las constantes de Henry para el oxígeno y nitrógeno en agua se muestran a continuación.

$$\begin{aligned} H_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}} &= 4.01 \times 10^4 \text{ atm} \\ H_{\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}} &= 8.04 \times 10^4 \text{ atm} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Solución

Para la solución del problema se plantean las ecuaciones de equilibrio material. En este caso se tienen dos fases y tres componentes, por tanto, las ecuaciones de equilibrio material son:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}^L &= \hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}^V \\ \hat{f}_{\text{N}_2}^L &= \hat{f}_{\text{N}_2}^V \\ \hat{f}_{\text{O}_2}^L &= \hat{f}_{\text{O}_2}^V \end{aligned} \quad (1.3)$$

Para el agua se considera la ley de Raoult, debido a que el agua es un componente que a condiciones de operación se puede encontrar como líquido puro. Para el oxígeno y nitrógeno se aplica la ley de Henry debido a que en las condiciones de operación se encuentra en fase gas (no condensable). Como una aproximación se considera que la fase líquida es una solución ideal y la fase vapor es una mezcla de gases ideales. De esta forma las ecuaciones (1.3) se pueden escribir como:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^s x_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} p \quad (1.4)$$

$$H_{\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}} x_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} p \quad (1.5)$$

$$H_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}} x_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2} p \quad (1.6)$$

para el caso de las constantes de Henry se debe indicar el disolvente donde se encuentra el gas no condensable, por ejemplo, la constante de Henry de oxígeno en agua $H_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}}$. Para este cálculo se puede considerar que el aire contiene 21 % mol de oxígeno y 79 % mol de nitrógeno. Debido a que no hay reacción química, el cociente de la fracción molar oxígeno entre la fracción molar nitrógeno es constante:



$$\frac{y_{O_2}}{y_{N_2}} = 0.408 \quad (1.7)$$

dado que se conoce la temperatura y la presión se tienen seis variables: dos concentraciones en la fase vapor y dos concentraciones en fase líquida. Se tienen tres ecuaciones de equilibrio y una relación de concentraciones, por tanto, los grados de libertad son cero.

Para evitar problemas con las unidades se homogeniza la unidad de presión a bar. Con la ecuación (1.1) se determina la presión de vapor del agua en mmHg y luego se transforma a unidades de bar, de igual forma para las constantes de Henry, ecuaciones (1.2), y la presión total del sistema:

$$\begin{aligned} p &= 1.0132 \text{ bar} \\ p_{H_2O}^s &= 0.00165 \text{ bar} \\ H_{O_2-H_2O} &= 4.06 \times 10^4 \text{ bar} \\ H_{N_2-H_2O} &= 8.15 \times 10^4 \text{ bar} \end{aligned} \quad (1.8)$$

La ecuación (1.4) se escribe de la siguiente forma

$$p_{H_2O}^s (1 - x_{N_2} - x_{O_2}) = (1 - y_{N_2} - y_{O_2}) p \quad (1.9)$$

esto se puede hacer por que la suma de concentraciones es la unidad en cada una de las fases. Con la ecuación (1.7) se puede expresar la composición del oxígeno en función de la composición del nitrógeno

$$y_{O_2} = 0.408 y_{N_2} \quad (1.10)$$

si se sustituye la concentración de oxígeno, ecuación (1.10), en las ecuaciones (1.5), (1.6) y (1.9) se obtiene

$$p_{H_2O}^s (1 - x_{N_2} - x_{O_2}) = (1 - y_{N_2} - 0.408 y_{N_2}) p \quad (1.11)$$

$$H_{N_2-H_2O} x_{N_2} = y_{N_2} p \quad (1.12)$$

$$H_{O_2-H_2O} x_{O_2} = 0.408 y_{N_2} p \quad (1.13)$$

reacomodando las ecuaciones (1.11) a (1.13):

$$-p_{H_2O}^s x_{N_2} - p_{H_2O}^s x_{O_2} + (1 + 0.408) p y_{N_2} = p - p_{H_2O}^s \quad (1.14)$$

$$H_{N_2-H_2O} x_{N_2} - y_{N_2} p = 0 \quad (1.15)$$

$$H_{O_2-H_2O} x_{O_2} - 0.408 y_{N_2} p = 0 \quad (1.16)$$



Las ecuaciones (1.14), (1.15) y (1.16) representan un sistema de tres ecuaciones lineales con tres incógnitas x_{N_2} , x_{O_2} y y_{N_2} . El sistema se puede resolver por cualquier método de solución de sistema de ecuaciones lineales, para este ejemplo se resolverá por determinantes. El sistema de ecuaciones se escribe de la siguiente forma:

$$-p_{H_2O}^s x_{N_2} - p_{H_2O}^s x_{O_2} + 1.408 p y_{N_2} = p - p_{H_2O}^s \quad (1.17)$$

$$H_{N_2-H_2O} x_{N_2} + 0 x_{O_2} - p y_{N_2} = 0 \quad (1.18)$$

$$0 x_{N_2} + H_{O_2-H_2O} x_{O_2} - 0.408 p y_{N_2} = 0 \quad (1.19)$$

de las ecuaciones (1.17) a (1.19) se obtiene la matriz de expandida (coeficientes y resultados):

$$\begin{pmatrix} -p_{H_2O}^s & -p_{H_2O}^s & 1.408p \\ H_{N_2-H_2O} & 0 & -p \\ 0 & H_{O_2-H_2O} & -0.408p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p - p_{H_2O}^s \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

sustituyendo los valores de la presión total, la presión de vapor del agua y las constantes de Henry se obtiene la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} -0.00165 & -0.00165 & 1.4271 \\ 8.15 \times 10^4 & 0 & -1.0132 \\ 0 & 4.06 \times 10^4 & -0.4139 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.0116 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

el determinante total es:

$$\Delta = 4723804315$$

el determinante asociado a la variable x_{N_2} es:

$$\Delta_{x_{N_2}} = 41647$$

el determinante asociado a la variable x_{O_2} es:

$$\Delta_{x_{O_2}} = 34106.5$$

y el determinante asociado a la variable y_{N_2} es:

$$\Delta_{y_{N_2}} = 3348431921$$

del cociente de los determinantes se obtiene la solución:



$$x_{N_2} = 8.82 \times 10^{-6}$$

$$x_{O_2} = 7.22 \times 10^{-6}$$

$$y_{N_2} = 0.71$$

La fracción del oxígeno en la fase vapor se obtiene de la ecuación (1.10):

$$y_{O_2} = 0.408 y_{N_2} = 0.29$$

de la suma de fracciones molares en fase vapor $y_{O_2} + y_{N_2} + y_{H_2O} = 1$ se obtiene la concentración del agua en el vapor:

$$y_{H_2O} = 0.00163$$

2. Se tiene una mezcla equimolar de benceno(1) – tolueno(2) a 100 °C. Empleando la ley de Raoult calcule lo siguiente:

- Presión de burbuja y la composición de la burbuja de vapor que se forma
- Presión de rocío y la composición de la primera gota de líquido
- La fracción de vaporización (V/F) a 100 °C y 80 kPa

Las presiones de saturación de los componentes puros a 100 °C son $p_1^s = 180.0377$ kPa , $p_2^s = 34.2488$ kPa

Solución

a) Si la ley de Raoult es aplicable, la presión de burbuja se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$p = \sum_{i=1}^c x_i p_i^s$$

x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida, p_i^s es la presión de saturación del componente i . En un punto de burbuja la composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase líquida. La presión de burbuja queda calculada de la siguiente manera:

$$p = (0.5)(180.0377) + (0.5)(34.2488) = 107.1433 \text{ kPa}$$

La composición de la fase vapor se calcula a partir de la igualdad de fugacidades de la ley de Raoult:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{(0.5)(180.0377)}{107.1433} = 0.8402$$

$$y_2 = \frac{x_2 p_2^s}{p} = \frac{(0.5)(34.2488)}{107.1433} = 0.1598$$

b) Si la ley de Raoult es aplicable, la presión de rocío se obtiene empleando la siguiente expresión:



$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{p_i^s}}$$

y_i es la fracción mol del componente i en la fase vapor. En un punto de rocío, la composición global de la mezcla es igual a la composición de vapor. La presión de rocío para este problema es:

$$p = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{y_2}{p_2^s}} = \frac{1}{\frac{0.5}{180.0377} + \frac{0.5}{34.2488}} = 57.5498 \text{ kPa}$$

La composición de la fase líquida se calcula a partir del despeje respectivo de la igualdad de fugacidades con la ley de Raoult:

$$x_1 = \frac{y_1 p}{p_1^s} = \frac{(0.5)(57.5498)}{180.0377} = 0.1598$$

$$x_2 = \frac{y_2 p}{p_2^s} = \frac{(0.5)(57.5498)}{34.2488} = 0.8402$$

c) La fracción de vaporización puede calcularse con la regla de la palanca o con la ecuación de Rachford-Rice. En este inciso la regla de la palanca es la opción más sencilla para resolver el problema. La regla de la palanca permite calcular la cantidad de las fases en un sistema bifásico, la única condición para poder emplearla es conocer las variables intensivas de ambas fases. La expresión de la regla de la palanca es la siguiente:

$$\frac{L^\alpha}{F} = \frac{m - m^\beta}{m^\alpha - m^\beta}$$

Las fases α y β están en equilibrio, $\frac{L^\alpha}{F}$ es la fracción de la fase α en la corriente o mezcla, m es la propiedad molar global de la mezcla o corriente, m^α y m^β son las propiedades molares de las fases α y β , respectivamente.

Las cantidades m , m^α y m^β son cantidades intensivas (no dependen de la cantidad de materia), m generalmente es dato y las cantidades m^α y m^β se calculan con la consideración de que las fases están en equilibrio. La fracción de la fase β en la corriente o mezcla se puede calcular de la siguiente manera:

$$\frac{L^\beta}{F} = 1 - \frac{L^\alpha}{F}$$

Para este problema, las cantidades intensivas son las composiciones, si la fase α es el vapor y la fase β es el líquido, la regla de la palanca se transforma en:

$$\frac{V}{F} = \frac{z_i - x_i}{y_i - x_i}$$



z_i es la fracción mol global de la especie i , y_i y x_i son las fracciones mol de la especie i en el vapor y en el líquido, respectivamente.

En este inciso es necesario conocer la composición de las fases en equilibrio, que se obtienen de la solución de las ecuaciones de igualdad de fugacidades con la ley de Raoult:

$$y_1 p = x_1 p_1^s$$

$$y_2 p = x_2 p_2^s$$

Como se trata de un sistema binario, las fracciones y_2 y x_2 se pueden escribir en términos de las fracciones mol del componente uno:

$$y_1 p = x_1 p_1^s$$

$$(1 - y_1) p = (1 - x_1) p_2^s$$

Este sistema de ecuaciones tiene como incógnitas x_1 y y_1 , la solución se obtiene mediante álgebra sencilla:

$$x_1 = \frac{p - p_2^s}{p_1^s - p_2^s} = \frac{80 \text{ kPa} - 34.2488 \text{ kPa}}{180.0377 \text{ kPa} - 34.2488 \text{ kPa}} = 0.3138$$

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{(0.3138)(180.0377 \text{ kPa})}{80 \text{ kPa}} = 0.7062$$

Estos resultados se sustituyen en la regla de la palanca,

$$\frac{V}{F} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} = \frac{0.5 - 0.3138}{0.7062 - 0.3138} = 0.4745$$

que es la fracción de vaporización requerida.

3. Se tiene una mezcla de n-hexano (1) – n-heptano (2) a 80 °C, tomando en cuenta que su composición global es del 60 % mol de hexano, aplique la ley de Raoult para calcular lo siguiente:

- La presión a la que se vaporiza el 50 % mol de la mezcla ($V/F = 0.5$).
- La presión de burbuja y la composición de la primera burbuja de vapor.
- La presión de rocío y la primera gota de líquido que aparece.

Las presiones de saturación de los componentes puros a 80 °C son $p_1^s = 142.5917 \text{ kPa}$ y $p_2^s = 57.0866 \text{ kPa}$.

Solución

a) Se requiere emplear la ecuación de Rachford-Rice para estimar la presión a la que se vaporiza el 50% de la mezcla.

La ecuación de Rachford-Rice es una expresión para resolver problemas flash líquido-vapor en mezclas multicomponente:



$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_i - 1)} = 0$$

z es la composición global de la corriente de alimentación al flash; K_i es la razón de vaporización, $K_i = \frac{y_i}{x_i}$; y_i y x_i son las fracciones mol de las fases en equilibrio, vapor y líquido, respectivamente; y $\frac{V}{F}$ es la fracción de vaporización de la corriente de alimentación al flash.

De la ley de Raoult, la razón de vaporización se calcula de la siguiente manera:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^s}{p}$$

En este inciso se tiene una ecuación (ec. de Rachford-Rice) con una incógnita, que es la presión. Si se desarrolla la ecuación de Rachford-Rice para un sistema binario, y se retoma la razón de vaporización con la ley de Raoult, queda la siguiente expresión:

$$\frac{z_1 (K_1 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_1 - 1)} + \frac{z_2 (K_2 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_2 - 1)} = \frac{z_1 \left(\frac{p_1^s}{p} - 1 \right)}{1 + \frac{V}{F} \left(\frac{p_1^s}{p} - 1 \right)} + \frac{z_2 \left(\frac{p_2^s}{p} - 1 \right)}{1 + \frac{V}{F} \left(\frac{p_2^s}{p} - 1 \right)} = 0$$

La expresión anterior es una ecuación cuadrática en la presión:

$$\left(1 - \frac{V}{F} \right) p^2 + \left[\left(\frac{V}{F} - z_1 \right) p_1^s + \left(\frac{V}{F} - z_2 \right) p_2^s \right] p - \frac{V}{F} p_1^s p_2^s = 0$$

Al sustituir los valores correspondientes en la expresión anterior queda que

$$(1 - 0.5)p^2 + [(0.5 - 0.6)(142.5917) + (0.5 - 0.4)(57.0866)]p - 0.5(142.5917)(57.0866) = 0$$

$$0.5p^2 - 8.55051p - 4070.03767061 = 0$$

Las raíces de esta ecuación cuadrática son

$$p = 99.1771 \text{ kPa} \text{ y } p = -82.0761 \text{ kPa}$$

Como no existen presiones absolutas negativas, la presión a la que se vaporiza el 50% de la mezcla es 99.1771 kPa.

b) En un punto de burbuja la composición global de la mezcla es igual a la composición de la fase líquida. Empleando la ley de Raoult, la presión de burbuja se calcula de la siguiente manera,



$$p = \sum_{i=1}^c x_i p_i^s = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s = 0.6(142.5917) + 0.4(57.0866) = 108.38966 \text{ kPa}$$

La presión de burbuja es 108.3897 kPa. La composición de la fase vapor incipiente que se forma se obtiene de la igualdad de fugacidades con la ley de Raoult,

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{(0.6)(142.5917)}{108.38966} = 0.7893$$

$$y_2 = \frac{x_2 p_2^s}{p} = \frac{(0.4)(57.0866)}{108.38966} = 0.2107$$

c) En un punto de rocío, la composición global de la mezcla es igual a la composición del vapor. La presión de rocío, si se emplea la ley de Raoult, se calcula con la siguiente expresión:

$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{p_i^s}} = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{y_2}{p_2^s}} = \frac{1}{\frac{0.6}{142.5917} + \frac{0.4}{57.0866}} = 89.1686 \text{ kPa}$$

La presión de rocío es 89.1686 kPa. La composición del líquido incipiente que se forma se calcula de la igualdad de fugacidades con la ley de Raoult,

$$x_1 = \frac{y_1 p}{p_1^s} = \frac{(0.6)(89.1686)}{142.5917} = 0.3752$$

$$x_2 = \frac{y_2 p}{p_2^s} = \frac{(0.4)(89.1686)}{57.0866} = 0.6248$$

4. Una corriente bifásica (líquido-vapor) de 100 kmol/h es alimentada a un tanque flash que opera a 5 bar y 0 °C. La composición global de esta corriente, en fracción mol, es 45% de CH₄ (1) y 55% de CH₃OH (2). Haciendo la suposición de que la ley de Henry es válida para el metano y que la ley de Raoult aplica para el metanol, calcule las corrientes de salida del equipo y sus composiciones. A 0 °C la constante de Henry del metano disuelto en metanol es $H_{12} = 1022$ bar y la presión de saturación del metanol es $p_2^s = 0.0401$ bar.

Solución

Este problema puede resolverse mediante la regla de la palanca o la ecuación de Rachford-Rice. Se presenta la solución con la ecuación de Rachford-Rice y se deja al estudiante que corrobore el resultado con la regla de la palanca.

Hay que tomar en cuenta la igualdad de fugacidades con la ley de Henry y la ley de Raoult:

$$y_1 p = x_1 H_{12}$$

$$y_2 p = x_2 p_2^s$$

con base en esta igualdad de fugacidades, se pueden formular las razones de vaporización correspondientes:



$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{H_{12}}{p} = \frac{1022 \text{ bar}}{5 \text{ bar}} = 204.4$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{p_2^s}{p} = \frac{0.0401 \text{ bar}}{5 \text{ bar}} = 0.00802$$

Se procede a desarrollar la ecuación de Rachford-Rice para un sistema binario,

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} = \frac{z_1(K_1 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_1 - 1)} + \frac{z_2(K_2 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_2 - 1)} = 0$$

Se realizan las sustituciones correspondientes en la ecuación anterior:

$$\frac{0.45(204.4 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(204.4 - 1)} + \frac{0.55(0.00802 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(0.00802 - 1)} = 0$$

$$\frac{91.53}{1 + 203.4 \frac{V}{F}} - \frac{0.545589}{1 - 0.99198 \frac{V}{F}} = 0$$

La solución de la expresión anterior es $\frac{V}{F} = 0.4509$.

La corriente de vapor es:

$$V = \frac{V}{F} F = 100 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} (0.4509) = 45.09 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

La composición del vapor se obtiene de una expresión intermedia en la deducción de la ecuación de Rachford-Rice,

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)}$$

$$y_1 = \frac{0.45(204.4)}{1 + 0.4509(204.4 - 1)} = 0.9921$$

$$y_2 = \frac{0.55(0.00802)}{1 + 0.4509(0.00802 - 1)} = 0.0079$$

La corriente de líquido es:

$$L = \left(1 - \frac{V}{F}\right) F = (1 - 0.4509) \left(100 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}\right) = 54.91 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

La composición del líquido se estima de otra expresión intermedia de la deducción de la ecuación de Rachford-Rice,



$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)}$$

$$x_1 = \frac{0.45}{1 + 0.4509(204.4 - 1)} = 0.0049$$

$$x_2 = \frac{0.55}{1 + 0.4509(0.00802 - 1)} = 0.9951$$

5. Una corriente de 150 kmol/h está compuesta de 55% mol de n-heptano (1), 30% mol de n-octano (2) y 15% mol de n-nonano (3), y se vaporiza parcialmente en un tanque flash que opera a 120 °C. Suponiendo que la ley de Raoult es aplicable en este sistema:

- Determine el intervalo de presiones de operación del tanque flash.
- Si el equipo opera a 120 °C y 120 kPa, calcule los flujos de vapor y líquido que salen del tanque.

Datos: $p_1^s = 183.4$ kPa, $p_2^s = 86.5$ kPa y $p_3^s = 41.43$ kPa a 120 °C.

Solución

a) El intervalo de presiones de operación está limitado por los puntos de burbuja y de rocío.

Se procede a calcular la presión de burbuja: $p = \sum_{i=1}^c x_i p_i^s$.

$$p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s + x_3 p_3^s = (0.55)(183.4 \text{ kPa}) + (0.3)(86.5 \text{ kPa}) + (0.15)(41.43 \text{ kPa})$$

$$p = 133.04 \text{ kPa}$$

Luego se calcula la presión de rocío $p = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{p_i^s}}$

$$p = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{y_2}{p_2^s} + \frac{y_3}{p_3^s}} = \frac{1}{\frac{0.55}{183.4 \text{ kPa}} + \frac{0.3}{86.5 \text{ kPa}} + \frac{0.15}{41.43 \text{ kPa}}} = 99.13 \text{ kPa}$$

Entonces el intervalo de presiones de operación es: $99.13 \text{ kPa} < p < 133.04 \text{ kPa}$

b) Para este inciso se emplea la ecuación de Rachford-Rice:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} = 0, \quad K_i = \frac{y_i}{x_i}$$



Se estima la razón de vaporización (K_i) para las tres especies que componen la mezcla, se emplea la ley de Raoult.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^s}{p}$$

$$K_1 = \frac{p_1^s}{p} = \frac{183.4 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 1.5283, \quad K_2 = \frac{p_2^s}{p} = \frac{86.5 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 0.7208, \quad K_3 = \frac{p_3^s}{p} = \frac{41.43 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 0.3453$$

Se desarrolla la ecuación de Rachford-Rice para una mezcla ternaria:

$$\frac{z_1(K_1 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_1 - 1)} + \frac{z_2(K_2 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_2 - 1)} + \frac{z_3(K_3 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_3 - 1)} = 0$$

Se sustituyen la composición global y las razones de vaporización en la ecuación de Rachford-Rice, y se resuelve para V/F.

$$\frac{0.55(1.5283 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(1.5283 - 1)} + \frac{0.3(0.7208 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(0.7208 - 1)} + \frac{0.15(0.3453 - 1)}{1 + \frac{V}{F}(0.3453 - 1)} = 0$$

La solución de esta ecuación es $\frac{V}{F} = 0.449$, los flujos de vapor y de líquido son:

$$V = F \frac{V}{F} = \left(150 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) (0.449) = 67.35 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$L = F \frac{L}{F} = F \left(1 - \frac{V}{F} \right) = 150 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} (1 - 0.449) = 82.65 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

6. Una corriente de proceso está compuesta de 55% mol de metanol (1), 30% mol de etanol (2) y 15% mol de 1-propanol (3), y se alimenta a un tanque flash que opera a 80 °C. Suponiendo que la ley de Raoult es aplicable en este sistema:

- Determine el intervalo de presiones en el que puede operar el tanque flash.
- Si el equipo opera a 80 °C y 120 kPa, calcule la fracción de vaporización (V/F) en el tanque flash.

Datos: $p_1^s = 179.67 \text{ kPa}$, $p_2^s = 108.79 \text{ kPa}$ y $p_3^s = 50.73 \text{ kPa}$ a 80 °C.

Solución

- El intervalo de presiones de operación del equipo está limitado entre las presiones de burbuja y de rocío.

Presión de burbuja:



$$p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s + x_3 p_3^s$$

$$p = (0.55)(179.67 \text{ kPa}) + (0.3)(108.79 \text{ kPa}) + (0.15)(50.73 \text{ kPa})$$

$$p = 139.065 \text{ kPa}$$

Presión de rocío:

$$p = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{y_2}{p_2^s} + \frac{y_3}{p_3^s}} = \frac{1}{\frac{0.55}{179.67 \text{ kPa}} + \frac{0.3}{108.79 \text{ kPa}} + \frac{0.15}{50.73 \text{ kPa}}} = 113.9523 \text{ kPa}$$

Entonces el intervalo de presiones de operación es: $113.95 \text{ kPa} < p < 139.07 \text{ kPa}$

b) Se emplea la ecuación de Rachford-Rice para calcular la fracción de vaporización (V/F). Primero se evalúan las razones de vaporización para las especies, considerando que la ley de Raoult es aplicable:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^s}{p}$$

$$K_1 = \frac{p_1^s}{p} = \frac{179.67 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 1.4973$$

$$K_2 = \frac{p_2^s}{p} = \frac{108.79 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 0.9066$$

$$K_3 = \frac{p_3^s}{p} = \frac{50.73 \text{ kPa}}{120 \text{ kPa}} = 0.4228$$

Se desarrolla la ecuación de Rachford-Rice para una mezcla ternaria:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_i - 1)} = 0$$

$$\frac{z_1 (K_1 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_1 - 1)} + \frac{z_2 (K_2 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_2 - 1)} + \frac{z_3 (K_3 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_3 - 1)} = 0$$

$$\frac{(0.55)(1.4973 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (1.4973 - 1)} + \frac{(0.3)(0.9066 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (0.9066 - 1)} + \frac{0.15(0.4228 - 1)}{1 + \frac{V}{F} (0.4228 - 1)} = 0$$

La fracción de vaporización que satisface la ecuación es $\frac{V}{F} = 0.8183$.

7. Una mezcla gaseosa contiene H_2S y CH_4 , y se pone en contacto con agua líquida. Estas dos fases (vapor y líquido) alcanzan el equilibrio a 5 bar y 10°C . Suponiendo que el vapor gana humedad, y que la solubilidad del



CH₄ es despreciable, calcule la composición de la fase vapor si en la fase líquida se registra una concentración de H₂S del 0.08% mol. Emplee la ley de Henry para el H₂S, y la ley de Raoult para el agua.

Datos:

$$\frac{H_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}}}{\text{bar}} = 268 \times \exp \left[-2243.7 \times \left(\frac{1}{T/\text{K}} - \frac{1}{273.2} \right) \right] \quad \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}{\text{bar}} = 11.7792 - \frac{3885.698}{T/\text{K} - 42.98}$$

Solución

De acuerdo con el problema, la fase vapor contiene H₂S, CH₄ y H₂O; mientras que la fase líquida sólo contiene H₂O y H₂S. Se plantean entonces dos igualdades de fugacidades, una para el H₂S y otra para el agua:

$$y_{\text{H}_2\text{S}} p = x_{\text{H}_2\text{S}} H_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}} \quad (7.1)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} p = x_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}^s \quad (7.2)$$

Se evalúan primero la constante de Henry y la presión de saturación:

$$H_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}} = 268 \exp \left[-2243.7 \left(\frac{1}{283.15} - \frac{1}{273.2} \right) \right] = 357.6601 \text{ bar}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^s = \exp \left(11.7792 - \frac{3885.698}{283.15 \text{ K} - 42.98} \right) = 0.0123 \text{ bar}$$

De las ecuaciones (7.1) y (7.2) se despeja la composición de la fase vapor, la fracción del metano se calcula considerando que la suma de las fracciones mol es unitaria:

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{S}} H_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}}}{p} = \frac{(0.0008) \times (357.6601 \text{ bar})}{5 \text{ bar}} = 0.0572$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}^s}{p} = \frac{(0.9992) \times (0.0123 \text{ bar})}{5 \text{ bar}} = 0.0025$$

$$y_{\text{CH}_4} = 1 - y_{\text{H}_2\text{S}} - y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.0572 - 0.0025 = 0.9403$$

8. Cierta cantidad de CO₂ (1) en fase gas se pone en contacto con agua líquida (2) hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. Empleando la ley de Henry, calcule la temperatura a la que se alcanza una concentración del 0.24% mol de CO₂ en la fase líquida a 5 atm, considere que el agua no se vaporiza a estas condiciones.

Se cuenta con la siguiente correlación para la calcular la constante de Henry del CO₂ disuelto en agua:

$$H_{12} = 1600.32 \times \exp \left[2409.21 \times \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad H_{12} [=] \text{ atm}, \quad T [=] \text{ K}.$$



Solución

Se emplea la ley de Henry para el CO₂:

$$y_1 p = x_1 H_{12}$$

La fase gas sólo contiene CO₂ ($y_1 = 1$), y se informa de la composición de la fase líquida y la presión, se sustituyen estos datos y se despeja la constante de Henry:

$$H_{12} = \frac{y_1 p}{x_1} = \frac{(1) \times (5 \text{ atm})}{0.0024} = 2083.3333 \text{ atm}$$

De la ecuación de la constante de Henry se obtiene el valor de la temperatura:

$$\ln H_{12} = \ln(1600.32) + 2409.21 \times \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right)$$

$$T = \frac{(2409.21) \times (298.15)}{298.15 \times \ln \left(\frac{1600.32}{H_{12}} \right) + 2409.21} = \frac{(2409.21) \times (298.15)}{298.15 \times \ln \left(\frac{1600.32}{2083.3333} \right) + 2409.21} = 308.21 \text{ K}$$

9. Una corriente de 2000 kmol/h de agua en estado líquido saturado a 400 K se somete a una reducción de presión hasta 1.5 bar en un flash adiabático. Calcule el flujo de vapor generado. Considere que las propiedades del vapor están dadas por la ecuación virial explícita en volumen truncada en el segundo coeficiente virial.

Datos:

$$h^{liq.sat}(400 \text{ K}) = -37000 \text{ J/mol} \quad h^\#(298.15 \text{ K}) = 0$$

$$\frac{c_p^\#}{R} = 3.47 + 0.00145 \frac{T}{\text{K}}$$

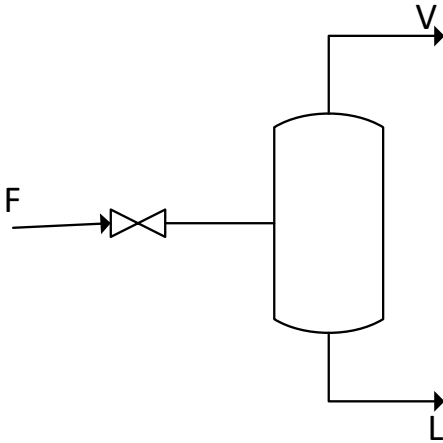
$$h^R = p \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \quad B \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) = 6.86 \times 10^{-6} \frac{T}{\text{K}} - 3.14 \times 10^{-3}$$

$$\Delta h^{vap}(1.5 \text{ bar}) = 40000 \text{ J/mol} \quad \ln p_{H_2O}^{sat} = 11.7241 - \frac{3841.195}{T} - 45.15$$



Solución

El siguiente diagrama ilustra el proceso del problema, una corriente de líquido saturado pasa por una válvula que disminuye la presión de la corriente y se genera vapor, las dos fases resultantes se separan en un tanque flash.



Para calcular los flujos de salida del separador flash se plantea un balance de materia y energía, considerando que el equipo opera adiabáticamente.

$$F = V + L$$

$$h_F F = h_V V + h_L L$$

h_F es la entalpía molar de la corriente de alimentación, h_V y h_L son las entalpías molares de vapor y el líquido que salen del equipo, respectivamente. Se pueden combinar las dos ecuaciones anteriores para obtener una expresión para la fracción de vaporización (V/F):

$$\frac{V}{F} = \frac{h_F - h_L}{h_V - h_L}$$

esta ecuación es la regla de la palanca, las variables intensivas ahora son las entalpías molares de la corriente global y de las dos fases en equilibrio. El éxito en la solución del problema radica en que se conozcan las entalpías del líquido y del vapor. La entalpía de vapor se estimará con la ecuación de estado virial y, como estamos lidiando con un sistema de componente puro, la entalpía del líquido se calcula con el uso del concepto de entalpía de vaporización.

Como se trata de un componente puro, la estimación de la temperatura de las dos fases en equilibrio se realizará empleando la correlación de Antoine que proporciona el problema. La presión del flash es 1.5 bar; sustituyendo este valor y despejando la temperatura queda lo siguiente:

$$T = \frac{3841.195}{11.7241 - \ln p_{H_2O}^{sat}} + 45.15 = \frac{3841.195}{11.7241 - \ln(1.5)} + 45.15 = 384.52 \text{ K}$$



Entalpía del vapor.

Para poder calcular cualquier propiedad con una ecuación de estado es necesario estimar primero las propiedades de gas ideal. Como el objetivo es calcular la entalpía, primero se procede a estimar la entalpía de gas ideal:

$$h^{\#}(T) = h^{\#}(T_0) + \int_{T_0}^T c_p^{\#} dT$$

Esta expresión también suele presentarse dividida entre la constante universal de los gases,

$$\frac{h^{\#}(T)}{R} = \frac{h^{\#}(T_0)}{R} + \int_{T_0}^T \frac{c_p^{\#}}{R} dT$$

El enunciado del problema indica que la temperatura de referencia es $T_0 = 298.15\text{K}$, y que la entalpía de gas ideal a esta temperatura es nula. Con esta información y sustituyendo la ecuación del c_p de gas ideal que da el problema, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{h^{\#}(T)}{R} = 0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p^{\#}}{R} dT = 0 + \int_{T_0}^T (3.47 + 0.00145T) dT$$

Al resolver y evaluar la integral en $T = 384.52\text{K}$ (la temperatura del vapor y el líquido en equilibrio) queda lo siguiente:

$$\frac{h^{\#}(T)}{R} = 0 + 3.47(T - T_0) + \frac{0.00145}{2}(T^2 - T_0^2)$$

$$\frac{h^{\#}(384.52)}{R} = 0 + 3.47(384.52 - 298.15) + \frac{0.00145}{2}(384.52^2 - 298.15^2)$$

$$\frac{h^{\#}(384.52)}{R} = 342.4515$$

$$h^{\#}(384.52) = 342.4515R$$

$$h^{\#}(384.52) = 8.3145(342.4515) = 2847.313 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

este resultado corresponde a la entalpía del vapor como gas ideal.

Se procede a calcular el segundo coeficiente virial y su derivada a 384.52 K

$$B = 6.86 \times 10^{-6} T - 3.14 \times 10^{-3} = 6.86 \times 10^{-6} (384.52) - 3.14 \times 10^{-3} = -5.0219 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\frac{dB}{dT} = 6.86 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol K}}$$



Este par de valores se sustituye en la expresión de entalpía residual, la presión debe estar en pascuales para que la entalpía residual tenga unidades de J/mol

$$p = 1.5 \text{ bar} = 150000 \text{ Pa}$$

$$h^R = p \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) = 150000 \left[-5.0219 \times 10^{-4} - (384.52)(6.86 \times 10^{-6}) \right] = -470.9996 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

De la definición de propiedad residual tenemos que,

$$h^R = h - h^\#$$

la entalpía residual y la de gas ideal ya se conocen, despejando de la definición de propiedad residual se obtiene la entalpía del flujo vapor a 384.52 K:

$$h_v = h^R + h^\# = -470.9996 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 2847.313 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 2376.3134 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Entalpía del líquido.

La entalpía del líquido se estima de la definición de entalpía de vaporización, o calor latente de vaporización. Se emplea esta cantidad aprovechando el hecho de que el sistema a tratar es de componente puro.

$$\Delta h^{vap} = h_v - h_L$$

$$h_L = h_v - \Delta h^{vap} = 2376.3134 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 40000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -37623.6866 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La corriente de entrada al tanque es líquido saturado a 400 K, por lo que $h_f = -37000 \text{ J/mol}$. Las entalpías del líquido y el vapor ya se calcularon, por lo que es posible estimar la fracción de vaporización del flash.

$$\frac{V}{F} = \frac{h_f - h_L}{h_v - h_L} = \frac{-37000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-37623.6866 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)}{2376.3134 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-37623.6866 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)} = 0.0156$$

Con la razón de vaporización se procede a calcular el flujo de vapor generado:

$$V = F \frac{V}{F} = 2000 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} (0.0156) = 31.2 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

10. Una corriente compuesta de 30% mol de nitrógeno (1) y 70% mol de n-butano (2) se encuentra a 188 °C y 69 bar, esta corriente presenta un flujo de 150 mol/s. Empleando la ecuación de estado virial explícita en volumen, calcule el flujo volumétrico, y las fugacidades de todas las especies.

Datos: $B_{11} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $B_{22} = -265 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $B_{12} = -9.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.



$$v = \frac{RT}{p} + B, \quad B = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j B_{ij}, \quad R = 83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{p}{RT} \left(2 \sum_{j=1}^c y_j B_{ij} - B \right)$$

Solución

Se evalúa el segundo coeficiente virial para esta mezcla binaria:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$B = (0.3)^2 \left(14 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) + 2(0.3)(0.7) \left(-9.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) + (0.7)^2 \left(-265 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = -132.58 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Se estima el volumen molar con la ecuación de estado virial:

$$v = \frac{RT}{p} + B = \frac{\left(83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) (461.15\text{K})}{69 \text{bar}} + \left(-132.58 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = 423.1058 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Se calcula el flujo volumétrico con el flujo y el volumen molares:

$$vN = 423.1058 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \left(150 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3} \right) = 63.47 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

Se estiman los coeficientes de fugacidad:

$$\ln \hat{\phi}_1^v = \frac{p}{RT} [2(y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - B]$$

$$\ln \hat{\phi}_1^v = \frac{69 \text{bar}}{\left(83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) (461.15\text{K})} \left[2 \left(0.3 \left(14 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) + 0.7 \left(-9.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \right) - \left(-132.58 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \right] = 0.2298$$

$$\hat{\phi}_1^v = 1.2583$$

$$\ln \hat{\phi}_2^v = \frac{p}{RT} [2(y_1 B_{12} + y_2 B_{22}) - B]$$

$$\ln \hat{\phi}_2^v = \frac{69 \text{bar}}{\left(83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} \right) (461.15\text{K})} \left[2 \left(0.3 \left(-9.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) + 0.7 \left(-265 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \right) - \left(-132.58 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \right] = -0.4393$$

$$\hat{\phi}_2^v = 0.6445$$

Se calculan las fugacidades de los componentes:



$$\hat{f}_1^V = y_1 \hat{\phi}_1^V p = (0.3)(1.2583)(69 \text{ bar}) = 26.05 \text{ bar}$$

$$\hat{f}_2^V = y_2 \hat{\phi}_2^V p = (0.7)(0.6445)(69 \text{ bar}) = 31.13 \text{ bar}$$

11. Usando la ecuación de estado Peng-Robinson para el butano a 300 K y 2 bar se obtiene las siguientes raíces 0.94410, 0.00778 y 0.043232. Identifique cuál es la fase más estable.

Los valores de A y B a esta temperatura y presión fueron calculados y se presentan en la siguiente tabla.

A	B
0.0593	5.808E-03

Donde $A = pa / (RT)^2$, $B = pb / RT$. La ecuación cúbica está dada por

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\varepsilon b)(v+\sigma b)}$$

Los valores de las constantes σ y ε , necesarios para los cálculos de los coeficientes de fugacidad, de la ecuación de Peng-Robinson se muestran a continuación:

σ	ε
2.41421	-0.41421

Solución

De las tres raíces que se indican en el problema, el mayor valor corresponde al factor de compresibilidad de la fase vapor:

$$z_V = 0.94410$$

el menor valor corresponde a la compresibilidad de la fase líquida

$$z_L = 0.0778$$

y el valor intermedio corresponde a una raíz que no tiene sentido físico. El hecho de que exista las raíces para la fase vapor y la fase líquida, no implica que las dos fases estén presentes en equilibrio. Para determinar las fases presentes es necesario calcular las fugacidades, para lo cual es necesario primero determinar el coeficiente de fugacidad para un componente puro con una ecuación explícita en presión (ecuación cúbica de Peng-Robinson):

$$\ln \phi = (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B} \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \frac{z + \varepsilon B}{z + \sigma B}$$



Los valores de A , B , σ y ε son los mismos para la fase vapor y para la fase líquida, lo que define el coeficiente de fugacidad para la fase vapor o para la fase líquida es el factor de compresibilidad. Para la fase vapor:

$$\ln \phi^V = (z_V - 1) - \ln(z_V - B) + \frac{A}{B} \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \frac{z_V + \varepsilon B}{z_V + \sigma B}$$

y para fase líquida:

$$\ln \phi^L = (z_L - 1) - \ln(z_L - B) + \frac{A}{B} \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \frac{z_L + \varepsilon B}{z_L + \sigma B}$$

sustituyendo los valores se obtiene el coeficiente de fugacidad para la fase vapor:

$$\ln \phi^V = -0.055$$

sustituyendo los valores se obtiene el coeficiente de fugacidad para la fase líquida:

$$\ln \phi^L = 0.178$$

La fugacidad se determina mediante las siguientes ecuaciones:

$$f^V = \phi^V P = 1.894 \text{ bar}$$

$$f^L = \phi^L P = 2.390 \text{ bar}$$

Debido a que las fugacidades no son iguales solo una de las dos fases está presente. La fase presente en el sistema es la fase vapor debido a que tiene la menor fugacidad.

12. Una corriente de benceno se encuentra a 5 bar, a esta presión el fluido presenta dos fases en equilibrio (líquido-vapor). La ecuación de Soave-Redlich-Kwong presenta las siguientes raíces para z (compresibilidad), a estas condiciones: 0.0169, 0.0774 y 0.9058. Calcule la fracción de vapor que hay en esta corriente (V/F), si su entalpía global es de -1770 J/mol. Considere que la entalpía del gas ideal a 25 °C es cero.

Datos: $A = 0.0988$, $B = 0.0119$, $A_r' = -0.0613$

$$\frac{h^R}{RT} = - \left(\frac{A - A_r'}{B} \right) \ln \left(\frac{z + B}{z} \right) + z - 1, \quad R = 83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\ln \frac{p^s}{\text{bar}} = 9.1763 - \frac{2726.813}{T - 55.358}, \quad \frac{c_{p_i}^\#}{R} = 11.97$$

Solución

Se calcula la temperatura de equilibrio de esta corriente a dos fases con la ecuación de Antoine:



$$T = \frac{2276.813}{9.1763 - \ln p^s} + 55.358 = 356.25\text{K}$$

Se calcula la entalpía del gas ideal, la entalpía del gas ideal a 25 °C es cero ($h^\#(T_0) = 0$):

$$h^\#(T) = h^\#(T_0) + \int_{T_0}^T c_p^\# dT = h^\#(T_0) + R \int_{T_0}^T \frac{c_p^\#}{R} dT$$

$$h^\#(T) = 0 + \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) \int_{298.15}^{356.25} 11.97 dT$$

$$h^\#(T) = 0 + \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (11.97)(356.25\text{K} - 298.15\text{K}) = 5782.3772 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se calcula la entalpía residual para las fases líquido y vapor:

Líquido

$$z^L = 0.0169$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^L = -\left(\frac{A - A_r}{B}\right) \ln\left(\frac{z^L + B}{z^L}\right) + z^L - 1$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^L = -\left(\frac{0.0988 - (-0.0613)}{0.0119}\right) \ln\left(\frac{0.0169 + 0.0119}{0.0169}\right) + 0.0169 - 1 = -8.1548$$

$$(h^R)^L = RT \left(\frac{h^R}{RT}\right)^L = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (356.25\text{K}) (-8.1548) = -24154.8489 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Vapor

$$z^V = 0.9058$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^V = -\left(\frac{A - A_r}{B}\right) \ln\left(\frac{z^V + B}{z^V}\right) + z^V - 1$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^V = -\left(\frac{0.0988 - (-0.0613)}{0.0119}\right) \ln\left(\frac{0.9058 + 0.0119}{0.9058}\right) + 0.9058 - 1 = -0.2698$$

$$(h^R)^V = RT \left(\frac{h^R}{RT}\right)^V = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (356.25\text{K}) (-0.2698) = -799.1586 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se calcula la entalpía del líquido y el vapor empleando la definición de propiedad residual:

$$h^L = (h^R)^L + h^\# = -24154.8489 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 5782.3772 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -18372.4717 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$



$$h^V = (h^R)^V + h^z = -799.1586 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 5782.3772 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 4983.2186 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se calcula la fracción de vaporización con la regla de la palanca:

$$\frac{V}{F} = \frac{h^F - h^L}{h^V - h^L} = \frac{-1770 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-18372.4717 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)}{4983.2186 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-18372.4717 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)} = 0.7109$$

13. Una corriente de tolueno de 150 mol/h se encuentra a 0.8 bar como vapor saturado, e ingresa a un intercambiador de calor para condensar completamente este fluido, la descarga de este equipo es líquido saturado a 0.8 bar. A estas condiciones, la ecuación de Soave-Redlich-Kwong presenta tres raíces para z (factor de compresibilidad): 0.0034, 0.0233 y 0.9734. Calcule la carga térmica que se requiere retirar de esta corriente para lograr la condensación.

Parámetros de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong: $A=0.0287$, $B=0.0027$ y $A_r' = -0.0171$.

$$\frac{h^R}{RT} = -\left(\frac{A - A_r'}{B}\right) \ln\left(\frac{z+B}{z}\right) + z - 1, \quad R = 83.145 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol K}} = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\ln p^s = 9.3265 - \frac{3056.958}{T - 55.525}, \quad T [=] \text{K}, \quad p^s [=] \text{bar}.$$

Solución

Aunque se puede determinar la presión de saturación con la ecuación de estado, en este problema se empleará la correlación de Antoine para estimar la temperatura del líquido saturado que sale del intercambiador:

$$T = \frac{3056.958}{9.3265 - \ln p^s} + 55.525 = \frac{3056.958}{9.3265 - \ln(0.8)} + 55.25 = 375.64 \text{ K}$$

Con esta temperatura se calculan las entalpías residuales del líquido y el vapor:

Líquido

$$z^L = 0.0034$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^L = -\left(\frac{A - A_r'}{B}\right) \ln\left(\frac{z^L + B}{z^L}\right) + z^L - 1$$

$$\left(\frac{h^R}{RT}\right)^L = -\left(\frac{0.0287 - (-0.0171)}{0.0027}\right) \ln\left(\frac{0.0034 + 0.0027}{0.0034}\right) + 0.0034 - 1 = -10.9117$$



$$(h^R)^L = RT \left(\frac{h^R}{RT} \right)^L = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) (375.64 \text{K}) (-10.9117) = -34080.0628 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Vapor

$$z^V = 0.9734$$

$$\left(\frac{h^R}{RT} \right)^V = - \left(\frac{A - A_T}{B} \right) \ln \left(\frac{z^V + B}{z^V} \right) + z^V - 1$$

$$\left(\frac{h^R}{RT} \right)^V = - \left(\frac{0.0287 - (-0.0171)}{0.0027} \right) \ln \left(\frac{0.9734 + 0.0027}{0.9734} \right) + 0.9734 - 1 = -0.0736$$

$$(h^R)^V = RT \left(\frac{h^R}{RT} \right)^V = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) (375.64 \text{K}) (-0.0736) = -229.8719 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La entalpía del líquido y del vapor se obtienen sumando la entalpía residual y la entalpía del gas ideal a la temperatura del fluido. El enunciado no ofrece información de $c_p^\#$ para calcular la entalpía del gas ideal, por lo que esta entalpía sólo se dejará expresada. Sea entonces $h^\#(T)$ la entalpía del fluido como gas ideal a la temperatura de trabajo:

$$h^L = (h^R)^L + h^\#(T) = -34080.0628 + h^\#(T) \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$h^V = (h^R)^V + h^\#(T) = -229.8719 + h^\#(T) \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

El intercambiador de calor sólo retira calor latente, las condiciones de temperatura y presión de las corrientes de entrada y salida son las mismas. La carga térmica que se retira es:

$$Q = F(h^L - h^V)$$

$$Q = \left(150 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right) \left[-34080.0628 + h^\#(T) - (-229.8719 + h^\#(T)) \right] \frac{\text{J}}{\text{mol}} \left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \right)$$

$$Q = -1410.4246 \text{ J/s}$$

14. La función de Gibbs en exceso del sistema binario formado por A y B están dada a 50 °C por:

$$\frac{g^E}{RT} = 0.415x_Ax_B \quad (14.1)$$

las presiones de vapor de A y B están dadas por:



$$\ln p_A^s = 11.92 - \frac{4050}{T} \quad \ln p_B^s = 12.12 - \frac{4050}{T} \quad (14.2)$$

donde la P_i^s está en bar y la temperatura T en Kelvin. Determine con esta información si se forma un azeótropo y el valor de la concentración de A en el azeótropo. Considere que en el azeótropo se cumple:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (14.3)$$

Solución

En el equilibrio líquido vapor se cumple la igualdad de fugacidades para el componente A y el componente B, por tanto:

$$\hat{f}_A^V = \hat{f}_A^L \quad (14.4)$$

$$\hat{f}_B^V = \hat{f}_B^L \quad (14.5)$$

las fugacidades se pueden expresar de forma general como:

$$\hat{\phi}_A y_A p = \gamma_A x_A f_A \quad (14.6)$$

$$\hat{\phi}_B y_B p = \gamma_B x_B f_B \quad (14.7)$$

Para resolver este problema se harán las siguientes consideraciones: la fase vapor se comporta como una mezcla de gases ideales, por tanto, el coeficiente de fugacidad es la unidad. A presiones moderadas el factor de Poynting es la unidad, de esta forma la fugacidad de los componentes puros corresponde a las presiones de saturación de cada componente. Bajo estas consideraciones las ecuaciones (3.6) y (3.7) se escriben como:

$$y_A p = \gamma_A x_A p_A^s \quad (14.8)$$

$$y_B p = \gamma_B x_B p_B^s \quad (14.9)$$

al sumar las ecuaciones (14.8) y (14.9) se obtiene la presión total de sistema:

$$p y_A + p y_B = \gamma_A x_A p_A^s + \gamma_B x_B p_B^s \quad (14.10)$$

factorizando la presión del lado izquierdo de la ecuación se obtiene:

$$p (y_A + y_B) = \gamma_A x_A p_A^s + \gamma_B x_B p_B^s \quad (14.11)$$

La suma dentro del paréntesis del lado izquierdo de la ecuación (14.11) es la unidad, por tanto, la presión total resulta:

$$p = \gamma_A x_A p_A^s + \gamma_B x_B p_B^s \quad (14.12)$$



los coeficientes de actividad se determinan mediante la ecuación de Margules dos sufijos, en este modelo la energía de Gibbs en exceso es:

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_Ax_B \quad (14.13)$$

y los coeficientes de actividad son:

$$\ln \gamma_A = Ax_B^2 \quad (14.14)$$

$$\ln \gamma_B = Ax_A^2 \quad (14.15)$$

sustituyendo las ecuaciones (14.14) y (14.15) en la ecuación (14.12) se obtiene:

$$p = e^{Ax_B^2} x_A p_A^s + e^{Ax_A^2} x_B p_B^s \quad (14.16)$$

en términos de la concentración de A

$$P = e^{A(1-x_A)^2} x_A p_A^s + e^{Ax_A^2} (1-x_A) p_B^s \quad (14.17)$$

la ecuación (14.17) es la que se debe derivar e igualar a cero para obtener la concentración en el azeótropo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_A} \right)_T = e^{A(1-x_A)^2} p_A^s - 2Ax_A e^{A(1-x_A)^2} p_A^s (1-x_A) - e^{Ax_A^2} p_B^s + 2Ax_A (1-x_A) e^{Ax_A^2} p_B^s = 0 \quad (14.18)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_A} \right)_T = e^{A(1-x_A)^2} p_A^s [1 - 2Ax_A (1-x_A)] - e^{Ax_A^2} p_B^s [1 - 2Ax_A (1-x_A)] = 0 \quad (14.19)$$

Rearreglando términos

$$e^{A(1-x_A)^2} p_A^s [1 - 2Ax_A (1-x_A)] = e^{Ax_A^2} p_B^s [1 - 2Ax_A (1-x_A)] \quad (14.20)$$

$$e^{A(1-x_A)^2} p_A^s = e^{Ax_A^2} p_B^s \quad (14.21)$$

$$e^{A(1-x_A)^2 - Ax_A^2} = \frac{p_B^s}{p_A^s} \quad (14.22)$$

$$A(1-x_A)^2 - Ax_A^2 = \ln \left(\frac{p_B^s}{p_A^s} \right) \quad (14.23)$$

$$x_A = \frac{1}{2} - \frac{1}{2A} \ln \left(\frac{p_B^s}{p_A^s} \right) \quad (14.24)$$

a 50°C la presión de vapor de A y B son:



$$p_A^s = 0.539$$

$$p_B^s = 0.658$$

el valor de A es 0.415. Sustituyendo los valores en la ecuación (14.24) se obtiene:

$$x_A = 0.26$$

15. Una mezcla líquida compuesta de 30% mol de acetona (1) y 70% mol de ciclohexano (2) se encuentra a 75 °C. Suponiendo que la ley de Raoult modificada es válida para este sistema, calcule la presión a la que la solución comienza a vaporizarse, y la composición de la fase vapor que se forma.

$$\text{Datos: } p_1^s = 184.9 \text{ kPa, } p_2^s = 85.1 \text{ kPa, } \gamma_1^\infty = 8.6, \gamma_2^\infty = 6.6, R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3, \quad RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$$

Solución

Se determinan las constantes A y B de las expresiones para calcular los coeficientes de actividad, se emplea la información de los coeficientes de actividad a dilución infinita:

$$RT \ln \gamma_1^\infty = RT \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = A - B, \quad RT \ln \gamma_2^\infty = RT \lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln \gamma_2 = A + B$$

Entonces

$$A = \frac{RT}{2} \ln(\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty) = \frac{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)(348.15\text{K})}{2} \ln[(8.6)(6.6)] = 5845.5895 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$B = A - RT \ln \gamma_1^\infty = 5845.5895 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)(348.15\text{K}) \ln(8.6) = -383.1019 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se calculan los coeficientes de actividad a la temperatura de la mezcla:

$$\ln \gamma_1 = \frac{(A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3}{RT}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{[5845.5895 + 3(-383.1019)](0.7)^2 - 4(-383.1019)(0.7)^3}{(8.3145)(348.15)} = 2.0065$$

$$\gamma_1 = 7.4372$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{(A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3}{RT}$$



$$\ln \gamma_2 = \frac{[5845.5895 - 3(-383.1019)](0.3)^2 + 4(-383.1019)(0.3)^3}{(8.3145)(348.15)} = 2.0409$$

$$\gamma_2 = 7.6975$$

Se estima la presión de burbuja con la ley de Raoult modificada:

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^s + x_2 \gamma_2 p_2^s$$

$$p = (0.3)(7.4372)(184.9 \text{ kPa}) + (0.7)(7.6975)(85.1 \text{ kPa}) = 871.0816 \text{ kPa}$$

Se calcula la composición de la fase vapor:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p} = \frac{(0.3)(7.4372)(184.9 \text{ kPa})}{871.0816 \text{ kPa}} = 0.4736$$

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 p_2^s}{p} = \frac{(0.7)(7.6975)(85.1 \text{ kPa})}{871.0816 \text{ kPa}} = 0.5264$$

16. Se tiene el siguiente modelo de solución para la mezcla binaria metanol (1) – benceno (2), válido para un rango de temperatura de 308 a 328 K:

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

$$A_{12} = 0.1671 + \frac{714}{T}, \quad A_{21} = 2.336 - \frac{247}{T}, \quad T [=] \text{K}$$

Calcule la presión de burbuja y la composición de la fase incipiente que se forma de una mezcla 75% mol metanol y 25% mol de benceno, que se encuentra a 315 K ($p_1^s = 0.39$ bar y $p_2^s = 0.26$ bar). Emplee la ley de Raoult modificada.

Solución

Se requieren los coeficientes de actividad de las especies para el cálculo de la presión de burbuja con la ley de Raoult modificada. Para obtener estos coeficientes de actividad se empleará una relación primaria de la energía de Gibbs en exceso (G^E). Pero primero se transforma el modelo de solución proporcionado para que sea una expresión explícita en la energía de Gibbs en exceso total (se multiplica la energía de Gibbs molar por la cantidad total), y que esté en términos de cantidades y no de fracciones molares:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} (A_{21} N_1 + A_{12} N_2)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen derivando esta expresión con respecto a las cantidades, de acuerdo con la siguiente relación primaria:



$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$$

Entonces los coeficientes de actividad de las especies son:

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_1} \right)_{T, p, N_2} = 2A_{21}x_1x_2^2 + A_{12}x_2^2(1-2x_1)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_2} \right)_{T, p, N_1} = 2A_{12}x_1^2x_2 + A_{21}x_1^2(1-2x_2)$$

Estos coeficientes de actividad se evalúan con la composición de la mezcla, y a 315 K:

$$A_{12} = 0.1671 + \frac{714}{T} = 0.1671 + \frac{714}{315K} = 2.4338$$

$$A_{21} = 2.336 - \frac{247}{T} = 2.336 - \frac{247}{315K} = 1.5519$$

$$\ln \gamma_1 = 2A_{21}x_1x_2^2 + A_{12}x_2^2(1-2x_1)$$

$$\ln \gamma_1 = 2(1.5519)(0.75)(0.25)^2 + (2.4338)(0.25)^2(1-2(0.75)) = 0.0694$$

$$\gamma_1 = 1.0719$$

$$\ln \gamma_2 = 2A_{12}x_1^2x_2 + A_{21}x_1^2(1-2x_2)$$

$$\ln \gamma_2 = 2(2.4338)(0.75)^2(0.25) + (1.5519)(0.75)^2(1-2(0.25)) = 1.121$$

$$\gamma_2 = 3.0679$$

Se calcula la presión de burbuja:

$$p = x_1 p_1^s \gamma_1 + x_2 p_2^s \gamma_2 = (0.75)(0.39 \text{ bar})(1.0719) + (0.25)(0.26 \text{ bar})(3.0679)$$

$$p = 0.5129 \text{ bar}$$

17. Se tiene el siguiente modelo de solución para la mezcla binaria metanol (1) – benceno (2), válido para un rango de temperatura de 308 a 328 K:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)$$

$$A_{12} = 0.1671 + \frac{714}{T}, \quad A_{21} = 2.336 - \frac{247}{T}, \quad T [=] \text{K}$$

Encuentre una expresión para la entalpía en exceso de esta solución.



Solución

La entalpía en exceso se obtendrá con la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$h^E = -RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{g^E}{RT} \right)_{p,N}$$

Se deriva con respecto a la temperatura el modelo de solución proporcionado en el enunciado del problema:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{g^E}{RT} \right)_{p,N} = x_1 x_2 \left(x_1 \frac{\partial A_{21}}{\partial T} + x_2 \frac{\partial A_{12}}{\partial T} \right) = x_1 x_2 \left(\frac{247}{T^2} x_1 - \frac{714}{T^2} x_2 \right)$$

Esta derivada se sustituye en la ecuación de Gibbs-Helmholtz, obteniendo la correlación de la entalpía en exceso:

$$h^E = -x_1 x_2 R (247 x_1 - 714 x_2)$$

18. Un reactor se carga con un mol de aire seco (21 % mol oxígeno y 79 % mol de nitrógeno). La energía de Gibbs estándar de formación a 298.15 K y 1 bar del óxido nítrico (NO) es 86.6 kJ mol⁻¹ y la entalpía de formación es 90.3 kJ mol⁻¹ donde el estado referencia es el gas ideal puro a 1 bar. Estime la constante de reacción del nitrógeno y oxígeno para formar óxido nítrico a 298.15 K por la siguiente reacción química:



y estime la concentración de NO en aire a 1 atm y a dos temperaturas: 298.15 K y 2000 K

Solución

Para el cálculo de la constante de equilibrio es necesario determinar el cambio en la energía de Gibbs de reacción química a las condiciones estándar:

$$\Delta g^o = 2g_{\text{NO}}^o - g_{\text{O}_2}^o - g_{\text{N}_2}^o = 2(86.6) - 0 - 0 = 173.2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18.2)$$

el signo positivo en el coeficiente 2 se refiere a que NO es producto o que se encuentra del lado derecho de la reacción, mientras que el -1 para O₂ y N₂ se refiere que oxígeno o nitrógeno son reactivos o se encuentran del lado izquierdo de la reacción química. Note que las energías de Gibbs de formación para N₂ y O₂ son cero debido a que corresponde a los estados de referencia.

Se sustituye el cambio en la energía de Gibbs de reacción química la definición de constante de equilibrio termodinámica

$$K(T) = \exp \left(-\frac{\Delta g^o}{RT} \right) \quad (18.3)$$



$$K_{298.15} = \exp \left(- \frac{-173200 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298.15 \text{K}} \right) = 4.5 \times 10^{-31} \quad (18.4)$$

note que la constante de equilibrio es adimensional. Para el cálculo de las concentraciones al equilibrio la constante de equilibrio se escribe en función de las actividades:

$$K_{298.15} = \frac{a_{NO}^2}{a_{N_2} a_{O_2}} \quad (18.5)$$

donde las actividades se escriben como:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (18.6)$$

La fugacidad f_i corresponde al estado de referencia, el cual corresponde al gas ideal, de forma que $f_{NO} = f_{O_2} = f_{N_2} = 1 \text{ bar}$. Para la fugacidad del gas está dada por

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (18.7)$$

Para este caso es posible suponer que la mezcla de gases se comporta de forma ideal de tal forma que el coeficiente de fugacidad puede ser asumido como uno, por tanto, la fugacidad resulta:

$$\hat{f}_i = y_i P \quad (18.8)$$

sustituyendo para cada componente en la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_{298.15} = \frac{a_{NO}^2}{a_{N_2} a_{O_2}} = \frac{\left(\frac{y_{NO} P}{1 \text{ bar}} \right)^2}{\left(\frac{y_{N_2} P}{1 \text{ bar}} \right) \left(\frac{y_{O_2} P}{1 \text{ bar}} \right)} = \frac{y_{NO}^2}{y_{N_2} y_{O_2}} = 4.5 \times 10^{-31} \quad (18.9)$$

Del balance de materia se determina las concentraciones al equilibrio en términos del avance de la reacción ε :

$$y_i = \frac{N_i^o + \nu_i \varepsilon}{N^o + \Delta \nu \varepsilon} \quad (18.10)$$

donde la cantidad inicial de óxido nítrico $N_{NO}^o = 0 \text{ mol}$, y la cantidad de oxígeno al inicio es $N_{O_2}^o = 0.21 \text{ mol}$ y de nitrógeno es $N_{N_2}^o = 0.21 \text{ mol}$, el cambio de los coeficientes estequiométricos es:



$$\Delta \nu = 2 - 1 - 1 = 0 \quad (18.11)$$

la cantidad total al inicio es $N^o = 1$ mol, por tanto, las concentraciones al equilibrio son:

$$y_{NO} = 2\varepsilon \quad (18.12)$$

$$y_{O_2} = 0.21 - \varepsilon \quad (18.13)$$

$$y_{N_2} = 0.79 - \varepsilon \quad (18.14)$$

sustituyendo las concentraciones en la ecuación de la constante de equilibrio se obtiene:

$$K_{298.15} = \frac{y_{NO}^2}{y_{N_2} y_{O_2}} = \frac{(2\varepsilon)^2}{(0.79 - \varepsilon)(0.21 - \varepsilon)} = 4.5 \times 10^{-31} \quad (18.15)$$

La ecuación (18.15) tiene una sola incógnita, el avance de la reacción, si se reacomodan los términos la ecuación (18.15) se puede escribir como:

$$\left(\frac{4}{K_{298.15}} - 1 \right) \varepsilon^2 + \varepsilon - (0.79)(0.21) = 0 \quad (18.16)$$

La ecuación (18.16) corresponde a una ecuación de segundo grado, donde la solución se obtiene mediante la solución general de la ecuación de segundo grado:

$$\varepsilon = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \left(\frac{4}{K_{298.15}} - 1 \right) (0.79)(0.21)}}{2 \left(\frac{4}{K_{298.15}} - 1 \right)} \quad (18.17)$$

sustituyendo los valores de la constante de equilibrio a 298.15 K se obtienen dos valores de avance de la reacción:

$$\varepsilon_1 = 1.369 \times 10^{-16} \quad (18.18)$$

$$\varepsilon_2 = -1.369 \times 10^{-16} \quad (18.19)$$

el avance de reacción no puede ser negativo, por tanto, el resultado es 1.369×10^{-16} . Con las ecuaciones (4.12), (4.13) y (4.14), se determina las concentraciones al equilibrio:

$$y_{NO} = 2\varepsilon = 2(1.369 \times 10^{-16}) = 2.738 \times 10^{-16} \quad (18.20)$$

$$y_{O_2} = 0.21 - \varepsilon = 0.21 - 1.369 \times 10^{-16} = 0.21 \quad (18.21)$$

$$y_{N_2} = 0.79 - \varepsilon = 0.79 - 1.369 \times 10^{-16} = 0.79 \quad (18.22)$$



note que, debido al bajo avance de reacción, las concentraciones de oxígeno y nitrógeno prácticamente permanecen constantes en el equilibrio. Para el determinar la constante de reacción a otra temperatura se recurre a la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0 = 298.15) - \frac{\Delta h^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) - \frac{1}{T} \int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{R} dT + \int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{RT} dT \quad (18.23)$$

para este cálculo se requiere la entalpía de reacción química en condiciones estándar:

$$\Delta h^\circ = 2h_{NO}^\circ - h_{O_2}^\circ - h_{N_2}^\circ = 2(90.3) - 0 - 0 = 180.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18.25)$$

El cambio de las capacidades caloríficas está dado por:

$$\Delta c_p = 2c_{pNO} - c_{pO_2} - c_{pN_2} \quad (18.26)$$

la capacidad calorífica en función de la temperatura es

$$\frac{c_p}{R} = a + bT + \frac{d}{T^2} \quad (18.27)$$

Los valores de las constantes a , b y d para el NO, N₂ y O₂ se muestran en la siguiente tabla:

	a	b	d
NO	3.387	0.000629	1400
N ₂	3.28	0.000593	4000
O ₂	3.639	0.000506	-22700

se sustituye la ecuación (4.27) para los tres componentes en la ecuación (4.26) y se agrupan términos:

$$\frac{\Delta c_p}{R} = (2a_{NO} - a_{O_2} - a_{N_2}) + (2b_{NO} - b_{O_2} - b_{N_2})T + \frac{(2d_{NO} - d_{O_2} - d_{N_2})}{T^2} \quad (18.28)$$

donde a_{NO} , a_{O_2} , a_{N_2} , b_{NO} , b_{O_2} , b_{N_2} , d_{NO} , d_{O_2} y d_{N_2} son los coeficientes de la ecuación (18.27) para cada componente en la mezcla. Sustituyendo los valores se obtiene:

$$\frac{\Delta c_p}{R} = -0.145 + 0.000159T + \frac{21500}{T^2} \quad (18.29)$$

Se sustituye le ecuación (18.29) o (18.28) en las integrales de la ecuación (18.23). La primera integral es:



$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{R} dT = (2a_{NO} - a_{O_2} - a_{N_2})(T - 298.15) + \frac{(2b_{NO} - b_{O_2} - b_{N_2})}{2}(T^2 - 298.15^2) - (2d_{NO} - d_{O_2} - d_{N_2})\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad (18.30)$$

sustituyendo los valores

$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{R} dT = -0.145(T - 298.15) + 0.0000795(T^2 - 298.15^2) - 21500\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) \quad (18.30)$$

y evaluando a 2000 K se obtiene:

$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{R} dT = 125.52 \quad (18.31)$$

La segunda integral de la ecuación (18.23) es:

$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{RT} dT = (2a_{NO} - a_{O_2} - a_{N_2}) \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + (2b_{NO} - b_{O_2} - b_{N_2})(T - 298.15) - \frac{(2d_{NO} - d_{O_2} - d_{N_2})}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298.15^2}\right) \quad (18.32)$$

sustituyendo los valores

$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{RT} dT = -0.145 \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + 0.000159(T - 298.15) - 10750\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298.15^2}\right) \quad (18.33)$$

y evaluando a temperatura de 2000 K se obtiene:

$$\int_{298.15}^T \frac{\Delta c_p}{RT} dT = 0.1128 \quad (18.34)$$

se determina el logaritmo natural de la constante de equilibrio a 298.15 K:

$$\ln K(T_o = 298.15) = -69.872 \quad (18.35)$$

sustituyendo en la ecuación (18.23) las ecuaciones (18.31), (18.34) y (18.35) se obtiene:

$$\ln K(2000K) = -69.872 - \frac{180600 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol K}} \left(\frac{1}{2000 K} - \frac{1}{298.15 K}\right) - \frac{1}{2000 K} (125.526 K) + 0.1128 K = -7.826 \quad (18.35)$$

de la ecuación (18.35) se obtiene la constante de equilibrio a 2000 K es:



$$K_{2000} = 3.993 \times 10^{-4}$$

en la ecuación (4.17) se la constante de equilibrio a 2000 K para evaluar el avance de reacción:

$$\varepsilon = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \left(\frac{4}{K_{2000}} - 1 \right) (0.79)(0.21)}}{2 \left(\frac{4}{K_{2000}} - 1 \right)}$$

al sustituir se obtienen los siguientes valores de avance de la reacción:

$$\varepsilon_1 = 4.020 \times 10^{-3}$$

$$\varepsilon_2 = -4.020 \times 10^{-3}$$

como el avance de reacción no puede ser negativo, el resultado debe ser 4.020×10^{-3} , con las ecuaciones (4.12), (4.13) y (4.14) se determinan las concentraciones al equilibrio:

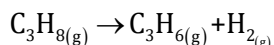
$$y_{NO} = 2\varepsilon = 0.008$$

$$y_{O_2} = 0.21 - \varepsilon = 0.786$$

$$y_{N_2} = 0.79 - \varepsilon = 0.206$$

note que a 2000 K las concentraciones de oxígeno y nitrógeno si se ven modificadas debido a la dependencia de la reacción química con la temperatura.

19. En un reactor se establece el equilibrio a 1000 K y 2.5 bar para la reacción de desintegración de propano en fase gas:



Si al reactor se alimentan 200 mol/h de C_3H_8 , ¿cuál es la composición de la corriente de salida? Suponga que la mezcla de reacción se comporta como gas ideal, asuma la referencia del gas ideal puro a 1 bar, estime la constante de equilibrio planteando que la entalpía de reacción es constante ($\Delta c_p^0 \approx 0$).

$$R = 8.3145 \frac{J}{mol K}$$

Energías de formación de las especies puras como gases ideales a 25 °C y 1 bar.

Compuesto	Δh_f° (J/mol)	Δg_f° (J/mol)
C_3H_8	-104680	-24290
C_3H_6	19710	62205



Solución

Se estima la entalpía y energía de Gibbs de reacción a 25 °C:

$$\Delta h^0(T_0) = (1) \left(19710 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) + (-1) \left(-104680 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = 124390 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta g^0(T_0) = (1) \left(62205 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) + (-1) \left(-24290 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = 86495 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se calcula la constante de equilibrio 1000 K, suponiendo que la entalpía de reacción es constante:

$$\ln K = -\frac{\Delta g^0(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta h^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln K = -\frac{86495 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) (298.15\text{K})} - \frac{124390 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \left(\frac{1}{1000\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right) = 0.326$$

$$K = \exp(0.326) = 1.3854$$

Se plantean las ecuaciones de la cantidad de sustancia de todas las especies en función del avance de reacción:

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \varepsilon$$

$$N_{C_3H_8} = 200 \frac{\text{mol}}{\text{h}} - \varepsilon$$

$$N_{C_3H_6} = \varepsilon$$

$$N_{H_2} = \varepsilon$$

La cantidad total se obtiene sumando la cantidad de sustancia de todas las especies:

$$N = 200 + \varepsilon$$

Se desarrollan las ecuaciones para calcular las fracciones mol de todas las especies:

$$y_i = \frac{N_i}{N}$$

$$y_{C_3H_8} = \frac{200 - \varepsilon}{200 + \varepsilon}$$

$$y_{C_3H_6} = y_{H_2} = \frac{\varepsilon}{200 + \varepsilon}$$

Se plante la condición de equilibrio químico, considerando que la mezcla de reacción se comporta como gas ideal:



$$K = \frac{a_{C_3H_6} a_{H_2}}{a_{C_3H_8}} = \frac{\left(\frac{y_{C_3H_6} p}{p_0}\right) \left(\frac{y_{H_2} p}{p_0}\right)}{\left(\frac{y_{C_3H_8} p}{p_0}\right)} = \frac{p}{p_0} \frac{y_{C_3H_6} y_{H_2}}{y_{C_3H_8}} = \frac{p}{p_0} \frac{\left(\frac{\varepsilon}{200+\varepsilon}\right)^2}{\frac{200-\varepsilon}{200+\varepsilon}}$$

Simplificando y sustituyendo las cantidades conocidas:

$$K = \frac{p}{p_0} \frac{\varepsilon^2}{(200+\varepsilon)(200-\varepsilon)}$$

$$1.3854 = \frac{2.5 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \frac{\varepsilon^2}{(200+\varepsilon)(200-\varepsilon)}$$

La solución de esta ecuación es:

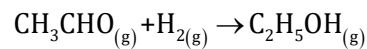
$$\varepsilon = \pm 119.4262 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Se emplea la raíz positiva para calcular la composición de la mezcla de reacción al equilibrio:

$$y_{C_3H_8} = \frac{200-\varepsilon}{200+\varepsilon} = \frac{200-119.4262}{200+119.4262} = 0.2522$$

$$y_{C_3H_6} = y_{H_2} = \frac{119.4262}{200+119.4262} = 0.3739$$

20. En un reactor se establece el equilibrio a 350 °C y 3 bar para la síntesis de etanol a partir de acetaldehído e hidrógeno:



Si al reactor se alimentan 1.5 mol de hidrógeno por cada mol de acetaldehído, ¿cuál es la composición de la corriente de salida del reactor? Suponga que la mezcla de reacción se comporta como gas ideal, asuma la referencia del gas ideal puro a 1 bar, estime la constante de equilibrio planteando que la entalpía de reacción es constante ($\Delta c_p^0 \approx 0$).

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Energías de formación de las especies puras como gases ideales a 25 °C y 1 bar.

Compuesto	Δh_f° (J/mol)	Δg_f° (J/mol)
CH ₃ CHO	-166190	-128860
C ₂ H ₅ OH	-235100	-168490



Solución

Se procede a calcular la entalpía y la energía libre de Gibbs de la reacción a 25 °C:

$$\Delta h^0(T_0) = (1) \left(-235100 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) + (-1) \left(-166190 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -68910 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta g^0(T_0) = (1) \left(-168490 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) + (-1) \left(-128860 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = -39630 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se estima la constante de equilibrio a 350 °C, considerando que la entalpía de reacción es constante:

$$T = 623.15\text{K}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta g^0(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta h^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln K = -\frac{-39630 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) (298.15\text{K})} - \frac{-68910 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \left(\frac{1}{623.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right) = 1.4887$$

$$K = \exp(1.4887) = 4.4313$$

Se desarrollan las expresiones de las cantidades de todas las especies en función del avance de reacción:

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \varepsilon$$

Como base de cálculo se plantea que $N_{H_2}^0 = 1.5 \text{ mol}$ y $N_{CH_3CHO}^0 = 1 \text{ mol}$

$$N_{CH_3CHO} = 1 \text{ mol} - \varepsilon$$

$$N_{H_2} = 1.5 \text{ mol} - \varepsilon$$

$$N_{C_2H_5OH} = \varepsilon$$

La cantidad total se obtiene sumando las cantidades de sustancia de todas las especies:

$$N = 2.5 \text{ mol} - \varepsilon$$

Se plantean las ecuaciones para calcular las fracciones mol de todas las especies:

$$y_i = \frac{N_i}{N}$$

$$y_{CH_3CHO} = \frac{1 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon}$$

$$y_{H_2} = \frac{1.5 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon}$$



$$y_{C_2H_5OH} = \frac{\varepsilon}{2.5 - \varepsilon}$$

Se desarrolla la condición de equilibrio químico, considerando que la mezcla de reacción se comporta como gas ideal:

$$K = \frac{a_{C_2H_5OH}}{a_{CH_3CHO} a_{H_2}} = \frac{\left(\frac{y_{C_2H_5OH} p}{p_0}\right)}{\left(\frac{y_{CH_3CHO} p}{p_0}\right) \left(\frac{y_{H_2} p}{p_0}\right)} = \frac{p_0}{p} \frac{y_{C_2H_5OH}}{y_{CH_3CHO} y_{H_2}} = \frac{p_0}{p} \frac{\frac{\varepsilon}{2.5 - \varepsilon}}{\left(\frac{1 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon}\right) \left(\frac{1.5 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon}\right)}$$

Simplificando y sustituyendo las variables conocidas:

$$K = \frac{p_0}{p} \frac{\varepsilon(2.5 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)(1.5 - \varepsilon)}$$

$$4.4313 = \frac{1 \text{ bar}}{3 \text{ bar}} \frac{\varepsilon(2.5 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)(1.5 - \varepsilon)}$$

La solución de esta ecuación es:

$$\varepsilon_1 = 0.8408 \text{ mol}, \quad \varepsilon_2 = 1.6592 \text{ mol}$$

Se toma el avance que no genere fracciones mol negativas, en este caso ε_1 :

$$y_{CH_3CHO} = \frac{1 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon} = \frac{1 - 0.8408}{2.5 - 0.8408} = 0.0960$$

$$y_{H_2} = \frac{1.5 - \varepsilon}{2.5 - \varepsilon} = \frac{1.5 - 0.8408}{2.5 - 0.8408} = 0.3973$$

$$y_{C_2H_5OH} = \frac{\varepsilon}{2.5 - \varepsilon} = \frac{0.8408}{2.5 - 0.8408} = 0.5067$$