

Problema 4 - Enunciado

A 298 K el sistema formado por los componentes 1 y 2 exhibe ELLV. Las composiciones de las fases líquidas son $x_2^\alpha = 0,05$ y $x_1^\beta = 0,01$. Sabiendo que las presiones de vapor son 70 kPa y 10 kPa, respectivamente, estimar, mediante aproximaciones razonables:

- ▶ Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 en cada fase.
- ▶ La presión total del sistema y la composición del vapor.

Problema 4 - Resolución

Como siempre, partimos de la igualdad de fugacidades de los componentes en todas las fases,

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

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

Los datos de composición indican que la fase α se encuentra muy concentrada en el componente 1, en tanto que ocurre lo contrario para la fase β , con lo cual,

$$\gamma_1^\beta = \frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = 95,$$

$$\gamma_2^\alpha = \frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha} = 19,8.$$

Problema 4 - Resolución

Para calcular la presión del sistema utilizamos sumamos las ecuaciones de equilibrio,

$$x_1^{\alpha} P_1^{sat} + x_2^{\beta} P_2^{sat} = P = 76,4 \text{ kPa.}$$

Reemplazando este valor en las ecuaciones originales obtenemos,

$$y_1 = 0,87,$$

$$y_2 = 0,13.$$

Problema 9 - Enunciado

Para una mezcla binaria, se encontró que la energía libre de Gibbs en exceso a 273 K y 0,1 MPa sigue la expresión $g^E/RT = 1,877x_1x_2$. Sabiendo que el volumen de exceso a dicha temperatura se correlaciona mediante $v^E/RT = x_1x_2 (1,67 \cdot 10^{-3} - 1,03 \cdot 10^{-4} \ln(p))$, con $0,1 \leq p \leq 100\text{MPa}$, calcular la mínima presión a la cual ocurre separación de fases a 273 K.

Problema 9 - Resolución

A 0,1 MPa el parámetro de Margules vale,

$$\frac{A}{RT} = 1,877,$$

pero para que haya separación de fases es necesario que,

$$\frac{A}{RT} \geq 2.$$

Para hayar la mínima presión buscamos que se cumpla la igualdad. Utilizando la relación termodinámica,

$$\left(\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial p} \right)_T = \frac{v^E}{RT},$$

Problema 9 - Resolución

podemos integrar la expresión anterior para obtener la energía libre en exceso como una función de la presión. Así,

$$\frac{g^E}{RT(p)} = 1,877x_1x_2 + \int_{0,1\text{MPa}}^p \frac{v^E}{RT} dp.$$

Si reemplazamos el lado izquierdo por $2x_1x_2$ y despejamos la presión obtenemos,

$$p = 94,4 \text{ MPa.}$$

Problema 10 - Enunciado

El sistema H_2O -(1), C_5H_{12} -(2) y C_7H_{16} -(3) existe como vapor a la presión de 101,3 kPa y temperatura de 373 K, con composición $y_1^0 = 0,45$, $y_2^0 = 0,3$ e $y_3^0 = 0,25$. El sistema se enfría isobáricamente hasta que haya condensado completamente, obteniendo una fase acuosa y otra de hidrocarburos. Asumiendo que el agua es completamente inmisible con los hidrocarburos, que el vapor se comporta como gas ideal y que los hidrocarburos siguen la ley de Raoult, calcular:

- ▶ La temperatura del punto de burbuja y la composición de la primera burbuja de vapor.
- ▶ La temperatura de rocío y la composición de la primera gota de líquido.

$$\ln(P_1^{sat}) [\text{kPa}] = 16,26 - 3800/(T - 46,6\text{K})$$

$$\ln(P_2^{sat}) [\text{kPa}] = 13,82 - 2477/(T - 39,8\text{K})$$

$$\ln(P_3^{sat}) [\text{kPa}] = 13,86 - 2991/(T - 56,4\text{K})$$

Problema 10 - Resolución

Con las suposiciones del enunciado, podemos plantear las ecuaciones de equilibrio para todos los componentes,

$$y_1 P = P_1^{sat},$$

$$y_2 P = x_2^H P_2^{sat},$$

$$y_3 P = x_3^H P_3^{sat}.$$

Sumando las tres ecuaciones obtenemos,

$$P = P_1^{sat} + x_2^H P_2^{sat} + x_3^H P_3^{sat},$$

en donde,

$$x_2^H = \frac{y_2^0}{y_2^0 + y_3^0},$$

$$x_3^H = \frac{y_3^0}{y_2^0 + y_3^0}.$$

Problema 10 - Resolución

Para el cálculo de temperatura de rocío tenemos dos alternativas,

$$y_1 P = P_1^{sat},$$

o,

$$P = \frac{1}{\frac{y_2}{P_2^{sat}} + \frac{y_3}{P_3^{sat}}}.$$

Debemos comparar los valores de temperatura obtenidos de cada una de las ecuaciones y quedarnos con el mayor de ellos. La composición corresponderá a la fase que condense.