

Ecuaciones de Estado y Cálculo de Fugacidades

1. Calcular la variación de energía interna, Δu , de un mol de metano, cuando pasa de 200 K y 100 kPa a 300 K y 1000 kPa.

Datos: $T_c = 190,56 \text{ K}$, $v_c = 98,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c_p^{ig} [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = 19,25 + 5,21 \cdot 10^{-2} T + 1,19 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,132 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\frac{B}{v_c} = 0,430 - 0,866 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2}$$

2. A una turbina ingresa C_5H_{12} a una temperatura de 400 K y 0,7 MPa. La presión de salida es de 0,1 MPa y la eficiencia adiabática, η , es del 80 %. Calcular:

a) El trabajo producido por mol de n-pentano.

b) La temperatura de salida de la turbina.

$$c_p^{ig} = 144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$B [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 124 - 1,2 \cdot 10^5 T^{-1} - 4,4 \cdot 10^7 T^{-2} - 4,6 \cdot 10^{13} T^{-4,5}$$

3. Una mezcla equimolar de CH_4 -(1) y CO_2 -(2) debe ser separada en sus componentes puros a una temperatura de 298 K y una presión de 5 MPa constantes, en un proceso que incluye intercambio de calor con el medio a 298 K. Calcular el mínimo trabajo necesario por mol de mezcla para lograr la separación.

Los fluidos pueden modelizarse adecuadamente por la ecuación del virial truncado al segundo coeficiente, cuyas expresiones se dan seguidamente:

$$B_{11} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 42,5 - 16,75 \cdot 10^3 T^{-1} - 25,05 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 40,4 - 25,39 \cdot 10^3 T^{-1} - 68,70 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 41,4 - 19,50 \cdot 10^3 T^{-1} - 37,30 \cdot 10^5 T^{-2}$$

4. A 300 K y hasta presiones moderadas, el coeficiente de Joule-Thomson, μ_{JT} , de H_2 -(1) es negativo, esto es, durante una expansión isoentálpica H_2 se calienta. Si el comportamiento de los fluidos viene dado por la expresión del virial truncado al segundo coeficiente ¿Cuánto C_2H_6 -(2) hay que añadir por mol de H_2 para que μ_{JT} sea positivo?

$$\frac{B}{v_c} = 0,430 - 0,866 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2}$$

Par	1 – 1	1 – 2	2 – 2
$T_c [\text{K}]$	43,6	111,9	305,4
$v_c [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	51,5	91,4	148,0

5. Probar que la derivada del volumen respecto a la temperatura a presión constante puede calcularse de la siguiente manera y hallar su expresión para un fluido de Van der Waals:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

6. Demostrar que en un diagrama de función de Helmholtz, a , en función del volumen, v para las fases líquida y vapor, los puntos que corresponden a la curva de equilibrio tienen la misma recta tangente.

7. Los siguientes datos se encuentran disponibles para el agua:

$$\ln(P^{sub})[\text{Pa}] = 28,89 - 6140,1T^{-1}$$

$$\ln(P^{sat})[\text{Pa}] = 26,30 - 5432,8T^{-1}$$

a) Obtener el punto triple del agua.

b) Calcular Δh^{vap} , Δh^{fus} y Δh^{sub} .

8. Usando los datos a continuación, calcular la variación en el punto de fusión de las siguientes sustancias cuando la presión se incrementa desde 0,1 MPa hasta 100,1 MPa y compararlas con los datos experimentales.

Especie	$T_{fus}[K]$	$\Delta \hat{h}_{fus}[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$\Delta \hat{v}_{fus}[\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$	$\Delta T^{exp}[K]$
H_2O	273,2	333,8	-90,6	-7,4
$C_2H_4O_2$	289,8	187,0	16,0	2,4
Sn	505,0	58,6	3,9	3,3
Bi	544,0	52,7	-3,4	-3,6

9. Un tanque conteniendo propano-(1) a 303 K se conecta a un cilindro de N_2 -(2), incrementando la presión isotérmicamente hasta 2,07 MPa. Asumiendo que la solubilidad de nitrógeno en propano es despreciable ¿Cuál es la composición de propano en la fase vapor?

Datos: $P_1^{sat} = 1,065 \text{ MPa}$, $v_1^{sat} = 75,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{11} = -380 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{12} = -70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{22} = -4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

10. Una mezcla a 173 K contiene 1 % en moles de CO_2 -(1) y 99 % de H_2 ; la mezcla se comprime isotérmicamente hasta 6 MPa ¿Condensa CO_2 ? En caso afirmativo ¿Cuánto?

Datos: $P_1^{sat} = 13,62 \text{ kPa}$, $v_1^{sat} = 27,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{11} = -460,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{12} = -32,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{22} = -8,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Algunas expresiones útiles

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k$$

$$dH = Vdp + TdS + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k$$

$$dA = -pdV - SdT + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\sigma = \frac{\Delta h^t}{T\Delta v^t}$$

$$\frac{g^R}{RT} = \frac{BP}{RT}$$

$$\frac{s^R}{R} = -\frac{P}{R} \frac{dB}{dT}$$

$$\frac{h^R}{RT} = \frac{BP}{RT} - \frac{dB}{dT} \frac{P}{R}$$

$$\frac{u^R}{RT} = -\frac{dB}{dT} \frac{P}{R}$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}$$

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij}$$

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left(B_{kk} + (1 - y_k)^2 [2B_{kj} - B_{kk} - B_{jj}] \right)$$

Modelos de Actividad y Equilibrio Líquido-Vapor

- El sistema etanol-(2) y benceno(1) exhibe un azeótropo a 100 kPa y 341,39 K, cuya composición es 44,8 % en moles de etanol. Utilizando las ecuaciones de Van Laar, calcular la composición de la fase vapor, y_1 , en equilibrio con una mezcla líquida equimolar a 100 kPa.

Datos:

$$\log(P_1^{sat})[\text{kPa}] = 6,00 - 1196,76/(T - 53,99 \text{ K})$$

$$\log(P_2^{sat})[\text{kPa}] = 7,23 - 1592,86/(T - 46,97 \text{ K})$$

- Utilizando las ecuaciones de Wilson, estimar la presión total y la composición del líquido en equilibrio con una mezcla en fase vapor que contiene 60 % de etanol-(1) en agua-(2).

Datos: $P_1^{sat} = 100,6 \text{ kPa}$, $P_2^{sat} = 43,9 \text{ kPa}$, $\gamma_1^\infty = 1,6931$ y $\gamma_2^\infty = 1,9523$.

- Utilizando las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand, predecir la existencia o no de un azeótropo en el sistema formado por benceno-(1) y ciclohexano-(2) a presión de 100 kPa.

Datos: $v_1^L = 89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $v_2^L = 109 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\delta_1 = 18,8(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ y $\delta_2 = 16,8(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$.

$$\log(P_1^{sat})[\text{kPa}] = 6,00 - 1196,76/(T - 53,99 \text{ K})$$

$$\log(P_2^{sat})[\text{kPa}] = 6,38 - 1434,15/(T - 27,57 \text{ K})$$

- En una mezcla líquida de los componentes A-(1) y B-(2), el coeficiente de actividad de A puede representarse mediante la expresión $\ln(\gamma_1) = a_2x_2^2 + a_3x_2^3$. Demostrar que el coeficiente de actividad de B puede obtenerse a partir del de A y su expresión es $\ln(\gamma_2) = (a_2 + 3/2 \cdot a_3)x_1^2 - a_3x_1^3$.

- A 333,15 K se determinaron las presiones de vapor de pirrolidina-(1) y ciclohexano-(2) resultando las mismas 39,92 kPa y 51,89 kPa, respectivamente. Tras una adición isotérmica de una pequeña cantidad de pirrolidina a ciclohexano puro, la presión total era de 52,27 kPa para $x_1 = 1,09 \cdot 10^{-2}$, en tanto que, cuando se agregó ciclohexano a la pirrolidina, la presión fue de 40,28 kPa para $x_2 = 0,64 \cdot 10^{-2}$.

a) Obtener los coeficientes de actividad a dilución infinita.

b) Predecir si a 333,15 K exhibe azeótropo.

- Utilizando las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand, calcular la presión de una mezcla líquida equimolar de C_6H_{14} -(1), CCl_4 -(2) y C_6H_6 -(3) a 298,15 K.

Propiedad	C_6H_{14}	CCl_4	C_6H_6
$P_i^{sat}[\text{kPa}]$	20,1	15,1	12,5
$v_i^L[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	132	97	89
$\delta_i[(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	14,9	17,6	18,8

- Utilizando el modelo de Margules de 2 constantes, calcular la presión y composición del vapor en equilibrio con una mezcla líquida equimolar a 300 K formada por los componentes A-(1) y B-(2).

Datos: $P_1^{sat} = 1,0 \text{ MPa}$, $P_2^{sat} = 0,8 \text{ MPa}$, $H_{1,2} = 1,6 \text{ MPa}$, $H_{2,1} = 1,0 \text{ MPa}$, $B_{11} = -370 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{22} = -665 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{12} = -486 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Una mezcla formada por CO_2 -(1) y CH_4 -(2), de composición $y_1 = 0,3$ se expande en una válvula desde 7 MPa y 313 K hasta 0,1 MPa ¿Condensa algo de CO_2 ? Suponer que solamente puede precipitar el CO_2

Datos: $c_{p1}^{ig} = 37,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $c_{p2}^{ig} = 35,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$B_{11} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 41,4 - 19,50 \cdot 10^3 T^{-1} - 37,30 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 40,4 - 25,39 \cdot 10^3 T^{-1} - 68,70 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}] = 42,5 - 16,75 \cdot 10^3 T^{-1} - 25,05 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\ln(P_1^{sat})[\text{kPa}] = 15,40 - 1980/T \text{ si } 243 \text{ K} < T < 303 \text{ K}$$

9. Una mezcla equimolar de propano-(1) y butano-(2) se ingresa a un flash que opera a 310 K y 600 kPa. Calcular la fracción de vapor, ϕ y la composición de las corrientes líquida y vapor.
Datos: $P_1^{sat} = 1269$ kPa, $P_2^{sat} = 343$ kPa, $B_{11} = -369,5$ cm³ · mol⁻¹, $B_{12} = -486,9$ cm³ · mol⁻¹ y $B_{22} = -665,1$ cm³ · mol⁻¹.
10. Dos líquidos A -(1) y B -(2) poco polares, con densidades similares y para los cuales el comportamiento de sus mezclas puede modelizarse por las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand, se ingresan formando una solución de composición $z_A = 0,4$ a un flash que opera a 323K. Si la recuperación de A en la fase líquida $R_A^L = (x_A L)/(z_A F) = 80\%$, calcular la presión de operación del equipo.
Datos: $P_1^{sat} = 50$ kPa y $P_2^{sat} = 180$ kPa. A y B forman un azeótropo a 323 K a la presión de 180,44 kPa y cuya composición es 4,2 % en moles de A .
11. Se realiza una destilación discontinua (a presión atmosférica) de 100 mol de una mezcla de etanol-(1) y agua-(2) de composición $x_1 = 0,18$; el objetivo de la misma es reducir la composición de etanol hasta un 6 % en moles. Calcular la cantidad de líquido destilado y su composición.

x_1	0,180	0,160	0,140	0,120	0,100	0,080	0,060
y_1	0,517	0,502	0,485	0,464	0,438	0,405	0,353

12. Una mezcla equimolar de A y B se somete a una destilación discontinua a presión atmosférica hasta que la mitad del líquido inicial se ha evaporado. Tomando la volatilidad relativa α_{AB} constante e igual a 1,5, calcular la composición final en el alambique.
13. Una columna de destilación se alimenta con 30,0 kmol · h⁻¹ de propano-(1), 22,9 kmol · h⁻¹ de isobutano-(2) y 25,3 kmol · h⁻¹ de n-butano-(3). El caudal de tope (destilado, D) es un líquido saturado a 323,15 K, cuyo caudal molar es 31,2 kmol · h⁻¹, recuperando el 99 % del propano alimentado a la columna. La corriente de fondo (W) también es un líquido saturado y se conoce que el 96,07 % del isobutano se va por dicha corriente. Sabiendo que la diferencia de presiones entre tope y fondo es $\Delta p = 50$ kPa y, haciendo las simplificaciones que se crean convenientes,
- Hacer un esquema del equipo y calcular los caudales y composiciones de todas las corrientes.
 - La presión de operación en el tope de la columna.
 - La temperatura en el fondo de la columna.
 - La fracción de vapor ϕ en la alimentación, si la misma ingresa a 343,15 K y 1,5 MPa(g).

$$K_i(T, p) = \frac{K_{p,i}(T) \exp(-\beta p)}{p} \log(K_{p,i})[\text{MPa}] = A + \frac{B}{T + C}$$

Componente	A	B	C	$\beta[\text{MPa}^{-1}]$
C_3H_8	3,536	1149,36	24,96	0,03
$i - C_4H_{10}$	3,355	1115,85	-2,07	0,04
C_4H_{10}	3,328	1132,11	0,91	0,02

Algunas expresiones útiles

Ecuaciones de Van Laar

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A_{12}}{RT} \left(1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}} \right)^{-2}$$

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

Ecuaciones de Scatchard-Hildebrand

$$RT \ln(\gamma_i) = v_i^L (\delta_i - \bar{\delta})^2$$

$$\bar{\delta} = \sum_{k=1}^n \phi_k \delta_k, \phi_k = \frac{x_k v_k^L}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^L}$$

Ecuaciones de Wilson

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right)$$

Ecuaciones de Margules

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

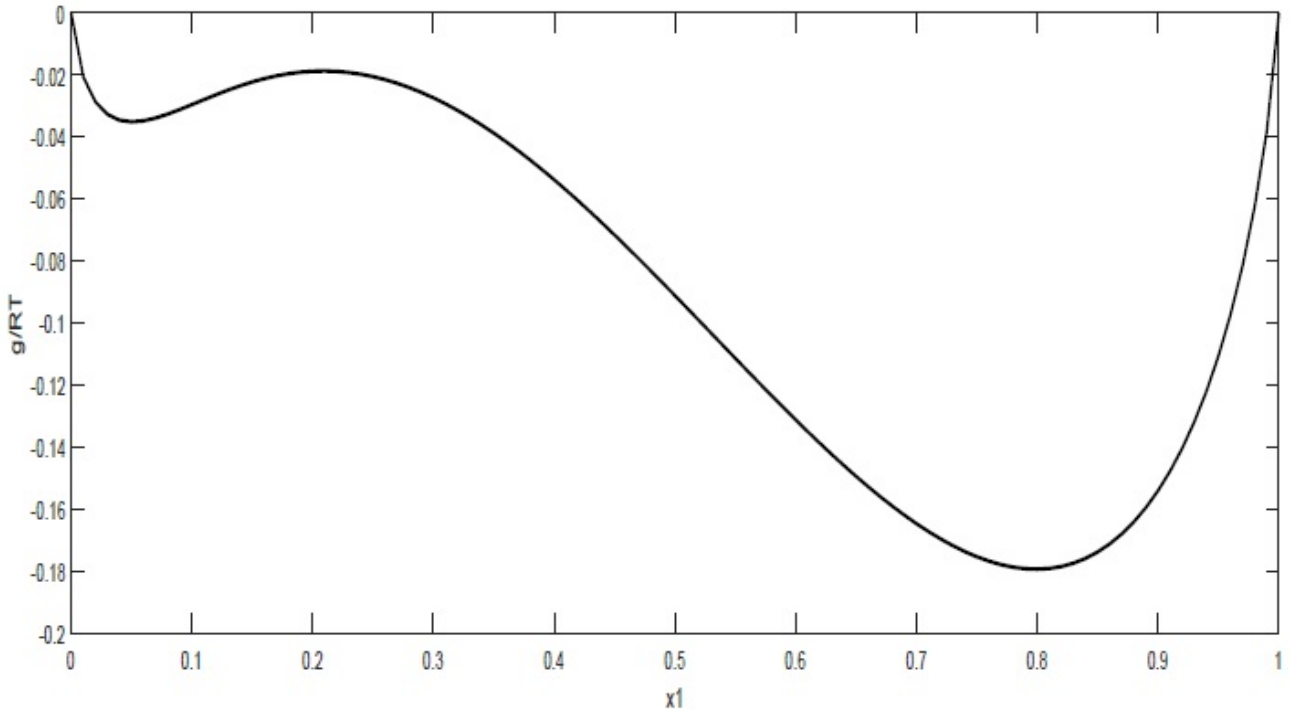
$$RT \ln(\gamma_2) = (A + 3B)x_1^2 - 4Bx_1^3$$

Equilibrio Líquido-Líquido

1. Demostrar la siguiente afirmación:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} < 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} < 0$$

2. En el gráfico a continuación se presenta $\Delta g^{mix}/RT$ a la temperatura de 333 K:



- a) Hallar gráficamente los puntos correspondientes a las curvas binodal y espínodal, explicar su significado y explicar cómo hallarlas analíticamente.
 - b) Hallar las composiciones de equilibrio líquido-líquido a 333 K, teniendo en cuenta que la mezcla puede modelarse por la ecuación de Van Laar con parámetros $A_{12} = 3,612$ y $A_{21} = 1,806$.
3. Las solubilidades mutuas a 298 K de nitrobenzeno-(2) y agua-(1) son $x_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ y $x_1 = 2,1 \cdot 10^{-3}$. Obtener los parámetros de Van Laar que mejor correlacionan al sistema.

4. A 298 K el sistema formado por los componentes 1 y 2 exhibe equilibrio líquido-líquido-vapor. 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 .
- La presión total del sistema y la composición del vapor.

5. Dadas los parámetros de Van Laar, $A_{12} = 1,526$ y $A_{21} = 3,833$, para el sistema agua-(1) e isobutanol-(2), calcular las solubilidades mutuas en el equilibrio líquido-líquido.

6. Utilizando las ecuaciones de Margules con dos constantes y, sabiendo los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_1^\infty = 3,162$ y $\gamma_2^\infty = 1,806$, demostrar si los componentes 1 y 2 son completamente miscibles o no. En caso de que no lo sean, calcular la región de inmiscibilidad.

7. Benceno-(1) y agua-(2) son prácticamente inmiscibles. Si se tiene una mezcla equimolar a 348 K, calcular:

- La presión de burbuja de la mezcla y la composición del vapor en equilibrio.
- La presión de rocío de la mezcla.

$$\log(P_1^{sat})[\text{kPa}] = 6,00 - 1197/(T - 53,9 \text{ K})$$

$$\log(P_2^{sat})[\text{kPa}] = 7,19 - 1731/(T - 39,6 \text{ K})$$

8. A 298 K, CS_2 -(1) y C_7F_{16} -(2) son prácticamente inmiscibles en cualquier proporción. Se añade una pequeña cantidad de C_6H_{12} a esta mezcla de dos fases. Utilizando las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand, calcular el coeficiente de reparto $K_3^{12} = x_3^{(1)}/x_3^{(2)}$:

Propiedad	CS_2	C_7F_{16}	C_6H_{12}
$v_i^L[\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	61	226	109
$\delta_i[(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	20,5	12,3	16,8

9. 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 $v^E/RT[\text{MPa}^{-1}] = x_1x_2(1,67,10^{-3} - 1,03,10^{-4}\ln(p))$, con $0,1 \leq p \leq 100$ MPa, calcular la mínima presión a la cual ocurre separación de fases a 273 K.

10. 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 $y_1 = 0,45$, $y_2 = 0,3$ e $y_3 = 0,25$. El sistema se enfría isobáricamente hasta que haya condensado completamente, obteniendo una fase acuosa y otra de hidrocarburos. Asumiendo que el agua es completamente inmiscible con los hidrocarburos, que el vapor se comporta como gas ideal y que los hidrocarburos siguen la ley de Raoult ($\gamma_2 = \gamma_3 = 1$), 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.

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

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

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

Algunas expresiones útiles

Condición de equilibrio líquido-líquido

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$$

Temperatura crítica superior

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,p} = 0$$

Condiciones de estabilidad local

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} > 0 \quad \text{o} \quad \left(\frac{\partial \ln(a_1)}{\partial x_1}\right)_{T,p} > 0$$

Energía de Gibbs de una mezcla

$$g(T, p, x) = \sum_{k=1}^n x_k g_k(T, p) + RT \sum_{k=1}^n x_k \ln(x_k) + g^E(T, p, x).$$

Solubilidad de sólidos en líquidos

- Sabiendo que para el ácido acético el punto de fusión es $T_f = 289,75 \text{ K}$ y el calor de fusión es $\Delta h^{fus} = 11,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calcular la constante de descenso crioscópico, K_c .
- Una solución contiene 22,5 % en moles de etilenglicol en agua tiene un punto de congelación de 240 K, ocurriendo dicho proceso por formación de cristales de agua. Sabiendo que la temperatura de fusión del agua es $T_f = 273,15 \text{ K}$ y el calor de fusión $\Delta h^{fus} = 6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - Calcular la temperatura de solidificación asumiendo que forman una solución ideal.
 - ¿Los resultados anteriores indican que hay desviaciones positivas o negativas de la idealidad? ¿Por qué?
- Generar el diagrama de equilibrio $T-x$ para el sistema naftaleno-(1) y bifenilo-(2), asumiendo que forman soluciones ideales e indicar la temperatura y composición del eutéctico.
Datos: $T_{f,1} = 353,35 \text{ K}$, $T_{f,2} = 342,35 \text{ K}$, $\Delta h_1^{fus} = 18,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta h_2^{fus} = 18,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- A 298 K, la solubilidad del naftaleno-(2) en hexano-(1) es $x_2 = 0,119$. Utilizando el modelo de Margules con un parámetro, calcular la solubilidad a 283 K.
Datos: $T_{f,1} = 178,17 \text{ K}$, $T_{f,2} = 353,35 \text{ K}$, $\Delta h_1^{fus} = 13,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta h_2^{fus} = 18,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- El sistema compuesto por acenafteno-(1) y p-diclorobenceno-(2) presente un eutéctico de composición $x_1 = 0,294$ a la temperatura de 307,75 K. Utilizando la ecuación de Van Laar, calcular la temperatura a la cual aparecerá una fase sólida y su respectiva composición, si la composición en la fase líquida es $x_1 = 0,4$.
Datos: $T_{f,1} = 366,65 \text{ K}$, $T_{f,2} = 326,24 \text{ K}$, $\Delta h_1^{fus} = 21,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta h_2^{fus} = 18,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- El benceno-(3) tiene una temperatura de fusión de 278,7 K y un calor de fusión de 9,94 kJ · mol⁻¹. A 260 K una mezcla equimolar de hexano-(1) y tetracloruro de carbono-(2) contiene 10 % en moles de benceno. Sabiendo que la presión de saturación en esas condiciones es $P_3^{sub} = 1,25 \text{ kPa}$ y, utilizando las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand, calcular la presión parcial de benceno en equilibrio con esta mezcla líquida.

Propiedad	C_6H_{14}	CCl_4	C_6H_6
$v_i^L [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	132	97	89
$\delta_i [(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	14,9	17,6	18,8

- Se derraman de un camión 40 m³ de benceno-(3) sobre un camino cuya temperatura ambiente es 263 K. Se desea mezclar el benceno con otro solvente, llevando la mezcla a estado líquido a la temperatura ambiente, ya que se dispone de un drenaje hacia una planta de tratamiento. Los solventes disponibles que se pueden llevar al lugar son: n-hexano-(1) o tetracloruro de carbono-(2).

- a) Elegir el solvente tomando como criterio el que pueda remover todo el benceno siendo el más económico.
- b) ¿Cuántos dm^3 de solvente se deberán utilizar?

Datos: $T_{f,3} = 278,7 \text{ K}$, $\Delta h_3^{fus} = 9,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_1 = 2 \text{ USD} \cdot \text{dm}^{-3}$ y $C_2 = 5 \text{ USD} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Propiedad	C_6H_{14}	CCl_4	C_6H_6
$v_i^L [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	132	97	89
$\delta_i [(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	14,9	17,6	18,8
$Mr_i [\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]$	86	154	78

8. A 260 K se tienen 10 mol de una mezcla saturada de benceno-(3) en n-hexano-(1). Se le agregan a esta mezcla 3 mol de tetracloruro de carbono-(2). Calcular la solubilidad del benceno en la mezcla formada por tetracloruro y n-hexano a una temperatura de 260 K.

Datos: $T_{f,3} = 278,7 \text{ K}$, $\Delta h_3^{fus} = 9,94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Propiedad	C_6H_{14}	CCl_4	C_6H_6
$v_i^L [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	132	97	89
$\delta_i [(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}]$	14,9	17,6	18,8

Algunas expresiones útiles

$$\ln \left(\frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,s}} \right) = \frac{\Delta h_i^{fus}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right) \quad \ln(1+x) \approx x \quad \text{si} \quad x \approx 0$$

$$f_k^{0,s} = \phi_k^{sub} P_k^{sub}$$

Solubilidad de gases en líquidos

1. Se tiene una mezcla formada por CS_2 -(1) y $(CH_3O)_2CH_2$ -(2) a 305,65 K. Se sabe que el comportamiento del CS_2 en la misma puede modelarse a través de la siguiente forma de la ecuación de Margules, $\ln(\gamma_1) = (2B - A)x_2^2 + 2(A - B)x_2^3$.

- a) Determinar los parámetros A y B a partir de los datos experimentales.
- b) Hallar las expresiones para los coeficientes de actividad según Henry γ_1^* y γ_2^* .

Datos: $P_1^{sat} = 62,3 \text{ kPa}$, $P_2^{sat} = 78,4 \text{ kPa}$, $H_{12} = 154,1 \text{ kPa}$ y $H_{21} = 248,9 \text{ kPa}$.

2. La solubilidad del helio-(2) en acetato de arginina-(1) a 293 K es $x_2 = 1,00,10^{-4}$ a 2,5 MPa y $x_2 = 2,86,10^{-4}$ a 7,5 MPa. Mediante aproximaciones razonables, estimar la solubilidad a 15,0 MPa y 293 K.

3. Una mezcla gaseosa contiene 2 % en moles de etano-(2) y 98 % en moles de nitrógeno-(3). El etano ha de ser recuperado por absorción sobre aceite pesado-(1) a 313 K y 5 MPa. Cuando esta mezcla gaseosa está en equilibrio con el aceite ¿Cuál es la volatilidad relativa $\alpha_{32} = K_3/K_2$ del nitrógeno en etano?

Datos: $H_{21} = 10 \text{ MPa}$, $H_{31} = 100 \text{ MPa}$, $v_2^\infty = 60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $v_3^\infty = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{22} = -172,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{23} = -44,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{33} = -1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Se tiene un recipiente con 4 dm^3 de una solución saturada de nitrógeno en agua a 283 K y 300 kPa. Luego, la temperatura se eleva a 313 K. Utilizando la correlación de Benson y Krause ($\alpha = 41,712$, $\beta = 36,855$ y $T_2 = 162 \text{ K}$), calcular

- a) La masa de nitrógeno que pasa a la fase gaseosa cuando se incrementa la temperatura.

b) La presión necesaria para que la solubilidad sea la misma que inicialmente.

5. A partir de los siguientes datos experimentales y utilizando el modelo de Margules de 1 parámetro y la ecuación de estado virial truncada al segundo coeficiente, calcular la solubilidad del hidrógeno-(2) en propano líquido-(1) a 255 K y 8,0 MPa.

Datos: $P_1^{sat} = 0,2 \text{ MPa}$, $v_2^\infty = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La solubilidad a 255 K y a una presión parcial de hidrógeno de 0,2 MPa es $x_2 = 1,51 \cdot 10^{-3}$.

El volumen del hidrógeno en fase gaseosa a 255 K y 1,0 MPa es $2092 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La variación de energía libre de mezclado a 255 K para una mezcla equimolar es $\Delta g_{12}^{mix}(x_1 = x_2 = 0,5) = -845 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. La solubilidad del metano-(2) en metanol-(1), a 273 K y presiones hasta 2,0 MPa, sigue la ley de Henry. Mediante aproximaciones razonables y justificando adecuadamente, calcular la solubilidad del metano en metanol a:

a) 273 K y 0,1 MPa.

b) 273 K y 2,0 MPa.

Datos: $H_{21} = 102,2 \text{ MPa}$, $P_1^{sat} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$, $B_{11} = -4068,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $B_{12} = -166,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{22} = -53,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

7. A 298 K se tiene un sistema formado por dos solventes (1 y 3) y un gas (2). Sabiendo que los líquidos pueden modelarse por $g^E = Ax_1x_3$ y considerando fase gaseosa ideal, calcular la presión y composición de la fase vapor en equilibrio con un líquido ($x_1 = 0,3$, $x_3 = 0,7$, $x_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$) a 298 K.

Datos: $H_{21} = 100 \text{ MPa}$, $H_{23} = 300 \text{ MPa}$, $P_1^{sat} = 5,10^{-2} \text{ MPa}$ y $P_3^{sat} = 2,10^{-2} \text{ MPa}$.

El sistema 1-3 tiene una temperatura consoluta superior, $T_c = 200 \text{ K}$.

8. Se quiere estudiar el comportamiento de una mezcla gaseosa equimolar de dos gases A-(2) y B-(3) en un solvente C-(1), cuya presión de vapor es muy baja. De estudios previos se sabe que:

a) Las mezclas gaseosas de 2 y 3 se comportan como soluciones ideales.

b) La fase gaseosa puede modelarse por la ecuación del virial con $B_{22} = -300 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{33} = -125 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Las mezclas ternarias en fase líquida tienen comportamiento ideal.

d) Los volúmenes molares parciales a dilución infinita son $v_2^\infty = 75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $v_3^\infty = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Conociendo que las solubilidades a 298 K y 0,1 MPa de presión parcial son $x_2 = 2,10^{-3}$ y $x_3 = 8,10^{-4}$,

a) Plantear las condiciones de equilibrio de fases en el sistema.

b) Hallar las constantes de Henry a bajas presiones.

c) Expresar la volatilidad relativa, α_{32} en términos de las propiedades físicas del sistema.

d) Hallar la presión para la cual $\alpha_{32} = 1,5$.

e) Predecir cómo varía la volatilidad relativa con la presión del sistema.

9. Se quiere recuperar una corriente de $400 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ de un aceite pesado-(1) utilizado en la absorción de un hidrocarburo liviano-(2), cuya composición es $x_2 = 1,10^{-1}$. Para tal fin se propone contactar a la misma con un gas inerte-(3) que arrastrará al hidrocarburo, en una cámara que opera isotérmica e isobáricamente a 273 K y 1,5 MPa. Por requerimientos del proceso en el que posteriormente se empleará el aceite, la composición del hidrocarburo a la salida no puede exceder $x_2 = 5,10^{-3}$.

a) Calcular el caudal mínimo de gas necesario, \dot{n}_G^{min} .

- b) Se informa que se dispone en planta de un caudal de gas $\dot{n}_G = \dot{n}_G^{min}/2$ ¿Es posible lograr el objetivo modificando alguna variable? Hacer una estimación rápida para obtener el nuevo valor de la variable operativa en base a la información disponible.
- c) ¿Sería posible lograrlo de otra manera? En caso afirmativo, diga qué información adicional requiere.

Datos: $H_{21} = 99,1 \text{ MPa}$, $H_{31} \gg H_{21}$, $v_2^\infty = 73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{22} = -40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{23} = -80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $B_{33} = -140 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Algunas expresiones útiles

$$\begin{aligned}
 H_{ij} &= \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} & \gamma_k^* &= \frac{\gamma_k}{\gamma_k^\infty} \\
 H_{ij} &= \gamma_i^\infty f_i^0 & \ln(H_{ij}) &= \alpha \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) - \beta \left(1 - \frac{T_2}{T}\right)^2 \\
 \hat{f}_k^L &= x_k \gamma_k^* H_{kj}(P^{ref}) \exp\left(\frac{v_k^\infty}{RT}(P - P^{ref})\right) & \ln(H_{2m}) &= x_1 \ln(H_{21}) + x_3 \ln(H_{23}) - \frac{g_{13}^E}{RT}
 \end{aligned}$$

Teoría Química

A menos que se indique lo contrario, el estado de referencia es el gas ideal a la temperatura del sistema y presión de 100 kPa.

- Una sustancia X tiene tendencia a formar dímeros $2X \rightleftharpoons X_2$. A 100 kPa y 298 K el factor de compresibilidad es $Z = 0,88$, mientras que a la misma presión y 323 K es $Z = 0,95$. Considerando únicamente desviaciones químicas de la idealidad, calcular el factor de compresibilidad a 313 K y 100 kPa.
- El HF ($Mr = 20 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$) tiene tendencia a asociarse en fase gaseosa. Se han propuesto las siguientes posibilidades, $4HF \rightleftharpoons (HF)_4$, o bien, $6HF \rightleftharpoons (HF)_6$. Para decidir cuál de las dos alternativas es, se determinó la densidad a 142 kPa, resultando $\rho = 1,400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ y a 284 kPa, $\rho = 5,450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ambos valores se midieron a 323 K. Considerando que las desviaciones del comportamiento ideal vienen únicamente de interacciones químicas, decidir cuál de las dos alternativas es posible.
- Suponer que dos especies A y B tienen tendencia a asociarse según todas las posibilidades: $iA \rightleftharpoons A_i$, $jB \rightleftharpoons B_j$ y $kA + lB \rightleftharpoons A_k B_l$, donde i, j, k y l son enteros positivos. Demostrar que los potenciales químicos de las especies aparentes μ_A y μ_B coinciden con los potenciales químicos de sus respectivos monómeros, μ_{A_1} y μ_{B_1} .
- A 440 K se determinaron las siguientes propiedades del ácido propanoico, volumen molar, $v = 89,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y presión de vapor, $P^{sat} = 172 \text{ kPa}$. La constante de dimerización es $K = 0,375$. Desestimando las interacciones físicas en fase vapor, determinar la fugacidad del ácido propanoico a 100 kPa y 10 MPa.
- Se tiene una mezcla de ácido acético-(1) y nitrógeno-(2) a 323 K, cuya composición es $y_1 = 0,2$. Suponiendo que la solubilidad del nitrógeno es suficientemente baja en el líquido como para considerarlo como ácido acético y tomando en cuenta las desviaciones químicas únicamente, calcular la presión a la cual comienza a condensar ácido acético.
Datos: $P_1^{sat} = 7,30 \text{ kPa}$, $K_1 = 1,827$.
- Los gases A y B no tienen tendencia a asociarse, pero sí a solvarse, $A + B \rightleftharpoons AB$. Sabiendo que la constante de solvatación a 373 K es $K_{AB} = 1,4$, calcular las fugacidades de A y B en una mezcla gaseosa de composición $y_A = 0,6$ a la temperatura de 373 K y 1 MPa de presión.

7. En una mezcla gaseosa de A y B , el primero de ellos forma dímeros $2A \rightleftharpoons A_2$; la constante de dimerización fue determinada a 298 K, valiendo $K_A = 0,1$, mientras que la variación de entalpía es $\Delta h = -9,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Considerando únicamente desviaciones químicas de la idealidad, calcular los coeficientes de fugacidad de las especies aparentes ($\hat{\phi}_k$) y las fugacidades de las especies en una mezcla equimolar a 273 K y 1,5 MPa.

Algunas expresiones útiles

$$n_k = n_k^0 + \sum_{i=1}^{N_{rxn}} \nu_{ik} \xi_i$$

$$z_k = \frac{n_k}{\sum_{j=1}^{n_{comp}} n_j} = \frac{n_k^0 + \sum_{i=1}^{N_{rxn}} \nu_{ik} \xi_i}{\sum_{j=1}^{n_{comp}} \left(n_j^0 + \sum_{i=1}^{N_{rxn}} \nu_{ij} \xi_i \right)}$$

$$\hat{\phi}_k = \frac{z_k}{y_k} \zeta_k$$

$$\sum_{k=1}^n \nu_k \mu_k = 0$$

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{f_k^0} \right)$$

$$K_i = \prod_{k=1}^n \left(\frac{\hat{f}_k}{p^0} \right)^{\nu_{ik}}$$