COMPUESTOS PUROS

1. Un recipiente de 10 litros se encuentra a una temperatura de 300 °C y una presión de 6.74 bar, estando en su interior únicamente un compuesto puro. El volumen que ocupa el líquido es de 4 litros.

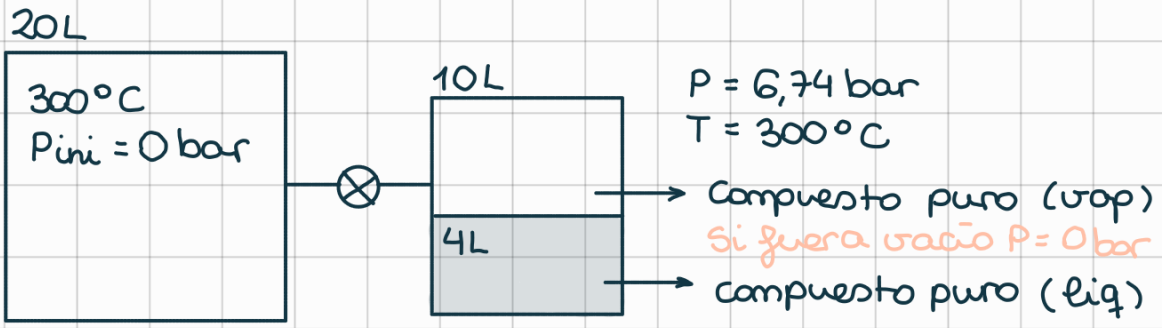
En un momento determinado, se conecta otro recipiente, inicialmente vacío, de 20 litros de volumen, con el anterior. Si la temperatura se mantiene constante en 300 °C

a) calcula la presión que se alcanzará en el segundo recipiente.
b) calcula el volumen final de líquido que quedará.

Datos: Constantes de Antoine (log decimal de P en bar y Tª en K): ~~A= 4,~~ 1,04 B= 100, C= -100, Peso molecular del compuesto= 108 g/mol, densidad del líquido= 0.85 g/cm^3, comportamiento de la fase gas: ideal, volumen de la tubería que conecta los dos depósitos: despreciable.

Soluciones: a) P = 6.74 bar ; b) V = 3.64 litros de líquido

La temperatura no cambia (sino habría transferencia de calor)



a) En primer lugar calculamos la presión de vapor o de saturación para el caso del recipiente 1 sin conectar:

$$P_{sat} = 10^{\left(1{,}04 - \frac{100}{(300+273)-100}\right)} = 6{,}74 \text{ bar}$$

Como la presión en el recipiente 1 es igual a la Psat del compuesto puro, está en equilibrio.

Al conectarlos, la temperatura no cambia. Eso quiere decir que la Psat es la misma, 6,74 bar. Como al conectarlos la presión del recipiente 1 bajará y la del 2 subirá, parte (o todo) el líquido se evaporará (porque la presión en 1 sera menor que Psat) para alcanzar el equilibrio por lo que al final $\boxed{P_{recp2} = 6{,}7 \text{ bar}}$.

Supongo que suponiendo que hay suficiente liq para evap. (si no $P_2 < P_{sat}$)

b) No sabemos si se evaporará todo o cuánta cantidad:

¿Cuántos moles totales de compuesto hay?

→ Sabemos que en el recipiente 1:

- $P \cdot V = nRT \Rightarrow$

$$6{,}74\,bar \cdot (10-4)L = n_g \cdot 0{,}082 \frac{atm\,L}{mol\,K}(300+273)K \cdot \frac{1\,bar}{1{,}01\,atm}$$

$n_g = 0{,}9$ moles de vap

- $n_L = 4L \cdot 10^3 \frac{cm^3}{L} \cdot 0{,}85 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{1}{108} \frac{mol}{g} = 31{,}5$ moles de liq

$n_{TOT} = 0{,}9 + 31{,}5 = 32{,}4$ moles totales

→ Cuando se conectan se cumple que:

- Balance de materia en moles (el nº de moles totales se conserva)

$32{,}4 \text{ moles} = n_L + n_g$

- El volumen ahora: $30L = V_L + V_g$
- Moles de gas: $PV = n_g RT \Rightarrow 6{,}74 \cdot V_g = n_g \cdot 0{,}082 \cdot 573 \cdot \frac{1}{1{,}01}$
- Moles de líquido: $n_L = V_L \cdot 10^3 \cdot 0{,}85 \cdot \frac{1}{108}$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} 6{,}74\,V_g = n_g \cdot 0{,}082 \cdot 573 \;\; 1/1{,}01 \; * \\ 32{,}4 - n_g = (30 - V_g)\,10^3 \cdot 0{,}85 \cdot \frac{1}{108} \Rightarrow n_g = 7{,}87\,V_g - 203{,}71 \end{cases}$$

$* \; 6{,}74\,V_g = 366{,}12\,V_g - 9476{,}75 \Rightarrow V_g = 26{,}36\,L$

$n_g = 3{,}78$ moles $\quad n_L = 28{,}62$ moles $\quad \boxed{V_L = 3{,}64L \text{ de liq}}$

Se evapora hasta que el $V_L = 3{,}64L$ y se alcanza P_{sat}.

Otra opción sería calcular la presión a la que todos los moles son de vapor

$$P_N \cdot 30 = 32,4 \cdot 0,082 \cdot 573 \cdot \frac{1}{1,01}$$

- Si $P_N > 6,74$ no se evapora todo
- Si $P_N < 6,74$ se evapora todo
- Si $P_N = 6,74$ se evapora todo justo en ese instante (última gota)

☆ Si en el recipiente de 10L tengo un volumen de líquido de 3L ¿Qué T y P alcanzaría el depósito?

$\boxed{V_L \text{ resultante} = 3L}$

Para conseguir ese volumen de líquido final se requiere un aumento del volumen total. Entiendo que es porque ya hemos visto que se evapora hasta 3,64L para llegar al equilibrio, entonces, para evaporar más requiere un V algo mayor que permita llegar al mismo Psat. *

$$V = 3L + V_g$$

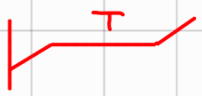
Por otro lado, sabemos que el número de moles totales se mantiene por lo que:

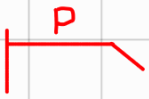
$$n = n_g + n_L = 32,4 \text{ moles}$$

$$n_L = 3L \cdot 10^3 \cdot 0,85 \cdot \frac{1}{108} = \boxed{23,61 \text{ moles de líquido final}}$$

$$n_g = 32,4 - 23,61 = \boxed{8,79 \text{ moles de gas al final}}$$

* Esto se consigue porque Psat no cambia al no cambiar T cuando coexisten 2 fases:





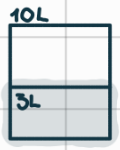
$$\boxed{\begin{array}{l} T = 300\,°C \\ P = 6{,}74\ bar \end{array}}$$

En el gas:

$$PV_g = n_g RT \rightarrow 6{,}74 \cdot V_g = 8{,}79 \cdot 0{,}082 \cdot 573 \frac{1}{1{,}01} \rightarrow \boxed{V_g = 60{,}67\ L}$$

Por lo que el volumen total que buscamos es

$$V = 3 + 60{,}67 = \boxed{63{,}67\ L}$$



El cambio de volumen no cambia la temperatura por lo que T = 300 °C Como T no cambia Psat = 6,74 bar según Antoine

Sabemos que en el recipiente 1:

- $P \cdot V = nRT \Rightarrow$

$$6{,}74\ bar \cdot (10-3)L = n_g \cdot 0{,}082 \frac{atm\ L}{mol\ K} (300+273)K \cdot \frac{1\ bar}{1{,}01\ atm}$$

$n_g = 1{,}01$ moles de vap

- $n_L = 3L \cdot 10^3 \frac{cm^3}{L} \cdot 0{,}85 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{1}{108} \frac{mol}{g} = 22{,}8$ moles de liq

$n_{TOT} = 23{,}81$ moles totales

Cuando se conectan se cumple que:

- $23{,}81$ moles $= n_L + n_g$
- El volumen ahora: $30L = V_L + V_g$
- Moles de gas: $PV = n_g RT \Rightarrow 6{,}74 \cdot V_g = n_g \cdot 0{,}082 \cdot 573 \cdot \frac{1}{1{,}01}$
- Moles de líquido: $n_L = V_L \cdot 10^3 \cdot 0{,}85 \cdot \frac{1}{108}$

Resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} 6{,}74\ V_g = n_g \cdot 0{,}082 \cdot 573\ 1/1{,}01\ * \\ 23{,}81 - n_g = (30 - V_g)\, 10^3 \cdot 0{,}85 \cdot \frac{1}{108} \Rightarrow n_g = 7{,}87 V_g - 212{,}3 \end{cases}$$

$$* \quad 6{,}74\ V_g = 366{,}12\ V_g - 9876{,}36 \Rightarrow V_g = 27{,}48\ L$$

$n_g = 3{,}96$ moles $\quad n_L = 19{,}84$ moles $\quad \boxed{V_L = 2{,}52L \text{ de liq}}$

2. Una empresa tiene, como residuo, 40 L de cloroformo (CCl_3) que se trasvasa a un camión cisterna con un volumen de 45 m^3, de una empresa autorizada para su gestión. Dicha cisterna se encuentra inicialmente a 1 atm de presión (absoluta), conteniendo únicamente aire (que no se evacúa durante el llenado).

Calcula el volumen de líquido y vapor que se alcanzarán en la cisterna tras el trasvase y la presión final de la misma.

Datos:

Densidad CCl_3 líquido: 1.48 g/cm^3

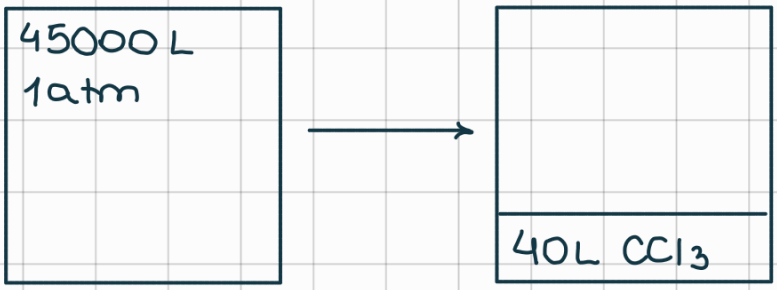
Temperatura: 30 ºC

Peso molecular: 119 g/mol

Parámetros Antoine para la presión de vapor: A=4.20772, B= 1233.129, C= -40.953 ($\log_{10}$, P en atm y T en K)

Comportamiento ideal de la fase gas

Solución : 1.275 atm



$$P_{sat} = 10^{\left(4,20772 - \frac{1233,129}{(30+273)-40,953}\right)} = 0,317 \text{ atm}$$

Cálculo de moles de CCl_3 líquido

$$40 \cdot 10^3 \cdot 1,48 \cdot \frac{1}{119} = 497,5 \text{ moles de } CCl_3 \text{ liq}$$

Si todo se evapora ocuparía:

$$0,317 \cdot V_{CCl_3} = 497,5 \cdot 0,082 \cdot 303 \longrightarrow V_{CCl_3} = 39 \text{ m}^3$$

Todo el cloroformo se evapora pues cabe ($39 < 45$)

$$P_{pCCl_3} \cdot 45000 = 497,5 \cdot 0,082 \cdot 303 \longrightarrow P_{pCCl_3} = 0,275 \text{ atm}$$

$$P_{TOT} = P_{paire} + P_{pCCl_3} = 1 + 0,275 = \boxed{1,275 \text{ atm}}$$

2. Una empresa tiene, como residuo, 40 L de cloroformo (CCl_3) que se trasvasa a un camión cisterna con un volumen de 45 m^3, de una empresa autorizada para su gestión. Dicha cisterna se encuentra inicialmente a 1 atm de presión (absoluta), conteniendo únicamente aire (que no se evacúa durante el llenado).

Calcula el volumen de líquido y vapor que se alcanzarán en la cisterna tras el trasvase y la presión final de la misma.

Datos:

Densidad CCl_3 líquido: 1.48 g/cm^3

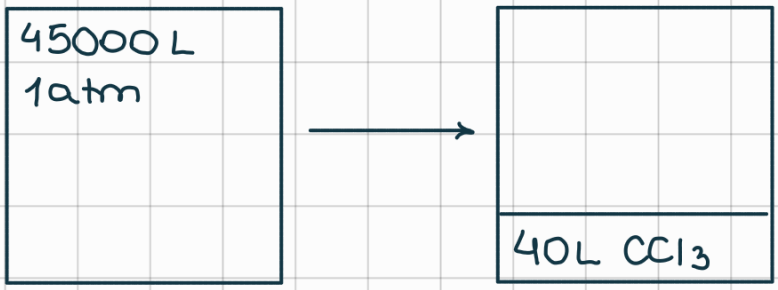
Temperatura: 30 ºC

Peso molecular: 119 g/mol

Parámetros Antoine para la presión de vapor: A=4.20772, B= 1233.129, C= -40.953 ($\log_{10}$, P en atm y T en K)

Comportamiento ideal de la fase gas

Solución : 1.275 atm



$$P_{sat} = 10^{\left(4,20772 - \frac{1233,129}{(30+273)-40,953}\right)} = 0,317 \text{ atm}$$

Cálculo de moles de CCl_3 líquido

$$40 \cdot 10^3 \cdot 1,48 \cdot \frac{1}{119} = 497,5 \text{ moles de } CCl_3 \text{ liq}$$

La presión necesaria para que todos se evaporen es:

$$P = \frac{497,5 \cdot 0,082 \cdot 303}{45000} = 0,275 \text{ atm}$$

Como $P_{sat} > P$ quiere decir que se evaporará todo intentando alcanzar el equilibrio (que no se alcanza)

$$\left.\begin{array}{l} P_{CCl_3\ FIN} = 0,275 \text{ atm} \\ P_{aire} = 1 \text{ atm} \end{array}\right\} \boxed{P_{TOT} = 1,275 \text{ atm}}$$

MEZCLAS BINARIAS

Raoult → se parte de L
Henry → se parte de V

3. Usa la ley de Raoult o de Henry para resolver los siguientes casos:

a) Un gas que contiene 1% en volumen de etano en contacto con agua a 20 °C y 20 atm. Estima la fracción molar de etano disuelto

b) Una mezcla equimolecular de benceno (B) y tolueno (T) está en equilibrio con su vapor a 30 °C. ¿Cuál es la presión del sistema y la composición del vapor?

Soluciones: a) $7.6 \cdot 10^{-6}$, b) Presión 78 mmHg, $y_{benceno} = 0.765$, $y_{tolueno} = 0.235$. (Resolución completa en Moodle).

a) 1% en volumen de etano con agua. P = 20 atm T = 20 °C

A bajas concentraciones de A en líquido se cumple la Ley de Henry.

Los hidrocarburos son poco solubles en agua por lo que efectivamente usamos Henry.

(A) Etano ⇝ $y_A = 0{,}01$

$$\left.\begin{aligned} \overline{P_A} &= H_A x_A \\ \overline{P_A} &= y_A \cdot P \end{aligned}\right\} \quad x_A = \frac{\overline{P_A}}{H_A} = \frac{y_A \cdot P}{H_A} = \frac{0{,}01 \cdot 20\,atm}{26300\,atm} = \boxed{7{,}6 \cdot 10^{-6}}$$

Table B.5 Henry's Law Constant (atm), $H_i = {}^{y_i P}/_{x_i} = {}^{p_i}/_{x_i}$, for Gas Dissolved in Water

	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
He	129,000	126,000	125,000	124,000	121,000	115,000
H_2	57,900	63,600	68,300	72,900	75,100	76,500
N_2	52,900	66,800	80,400	92,400	104,000	113,000
CO	35,200	44,200	53,600	62,000	69,600	76,100
O_2	25,500	32,700	40,100	47,500	53,500	58,800
CH_4	22,400	29,700	37,600	44,900	52,000	57,700
C_2H_6	12,600	18,900	26,300	34,200	42,300	50,000
C_2H_4	5,520	7,680	10,200	12,700		
CO_2	728	1,040	1,420	1,860	2,330	2,830
H_2S	268	367	483	609	745	884

Adapted from Hines and Maddox, *Mass Transfer Fundamentals and Applications*, 1985.

→ ¡SON MILES, NO COMAS!

b) Benceno y Tolueno equilibrado con su vapor a 30°C equimolecular

A altas concentraciones de A en el líquido y cuando los compuestos tienen una estructura química similar, como es el caso, Ley de Raoult.

EQUIMOLECULAR $\longrightarrow$ $X_{Benc} = X_{Tol} = 0,5$

Antoine :

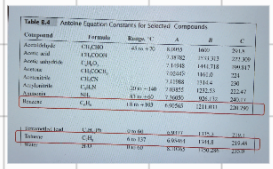


Table E.6 Antoine Equation Constants for Selected Compounds

Compound	Formula	Range, °C	A	B	C
Acetaldehyde	CH_3CHO	45 to −50	6.0993	1600	291.8
Acetic acid	CH_3COOH		7.18782	1714.313	257.309
Acetic anhydride	$C_4H_6O_3$		7.11948	1494.718	199.917
Acetone	CH_3COCH_3		7.02447	1161.0	224
Acetonitrile	CH_3CN		7.11988	1314.4	230
Acrylonitrile	C_3H_3N	20 to −140	7.03857	1232.53	222.47
Ammonia	NH_3	83 to −145	7.36050	926.132	240.17
Benzene	C_6H_6	110 to 103	6.90565	1211.033	220.790
Chlorobenzene	C_6H_5Cl	0 to 86	6.98117	1323.2	219.7
Toluene	C_7H_8	6 to 137	6.95464	1344.8	219.48
Water	H_2O	100 to 374	8.07131	1730.630	233.426

$$P_{Benc} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} = 10^{\left(6,90565 - \frac{1211,033}{30 + 220,790}\right)} = 119,34 \text{ mm Hg}$$

$$P_{Tolu} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} = 10^{\left(6,95464 - \frac{1344,8}{30 + 219,48}\right)} = 36,66 \text{ mm Hg}$$

Raoult:

$$\overline{P_{Benc}} = P_{Benc} \cdot X_{Benc} = 119,34 \cdot 0,5 = 59,67 \text{ mmHg}$$

$$\overline{P_{Tolu}} = P_{Tolu} \cdot X_{Tolu} = 36,66 \cdot 0,5 = 18,33 \text{ mmHg}$$

$$P = \overline{P_{Benc}} + \overline{P_{Tolu}} = \boxed{78 \text{ mmHg}}$$

$$Y_{Benc} = \overline{P_{Benc}} / P = 59,67 / 78 = \boxed{0,765}$$

$$Y_{Tolu} = \overline{P_{Tolu}} / P = 18,33 / 78 = \boxed{0,235}$$

4. Representa los diagramas Txy a 1 atm y Pxy a 100 ºC para el sistema benceno/tolueno.

a) De forma gráfica y analítica calcula la temperatura de burbuja de un líquido que tiene un 40 % en moles de benceno y un 60% de tolueno a 1 atmósfera. Calcula la composición del primer vapor formado.

b) Si se alimentan 100 moles de la mezcla equimolecular de benceno/tolueno y se lleva a 95ºC, ¿cuántos moles se producen de cada fase?

Soluciones: a) T= 95.1 ºC, $y_{benceno}$= 0.622, $y_{tolueno}$= 0.378 b) 54.6 moles de líquido y 45.5 moles de vapor. (Resolución completa en Moodle).

1) Txy a 1 atm = 760 mm Hg = P

Ley de Raoult:

$$P = \sum \overline{P_i} = P_{Benc} \cdot X_{Benc} + P_{Tolu} \cdot X_{Tolu} =$$

$$P_{Benc} X_{Benc} + P_{Tolu} \cdot (1 - X_{Benc}) = 760 \text{ mm Hg}$$

$$\boxed{\frac{760 - P_{Tolu}}{P_{Benc} - P_{Tolu}} = X_{Benc}}$$

Ecuación de Antoine:

$$P_{Benc} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} = 10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{T + 220{,}790}\right)}$$

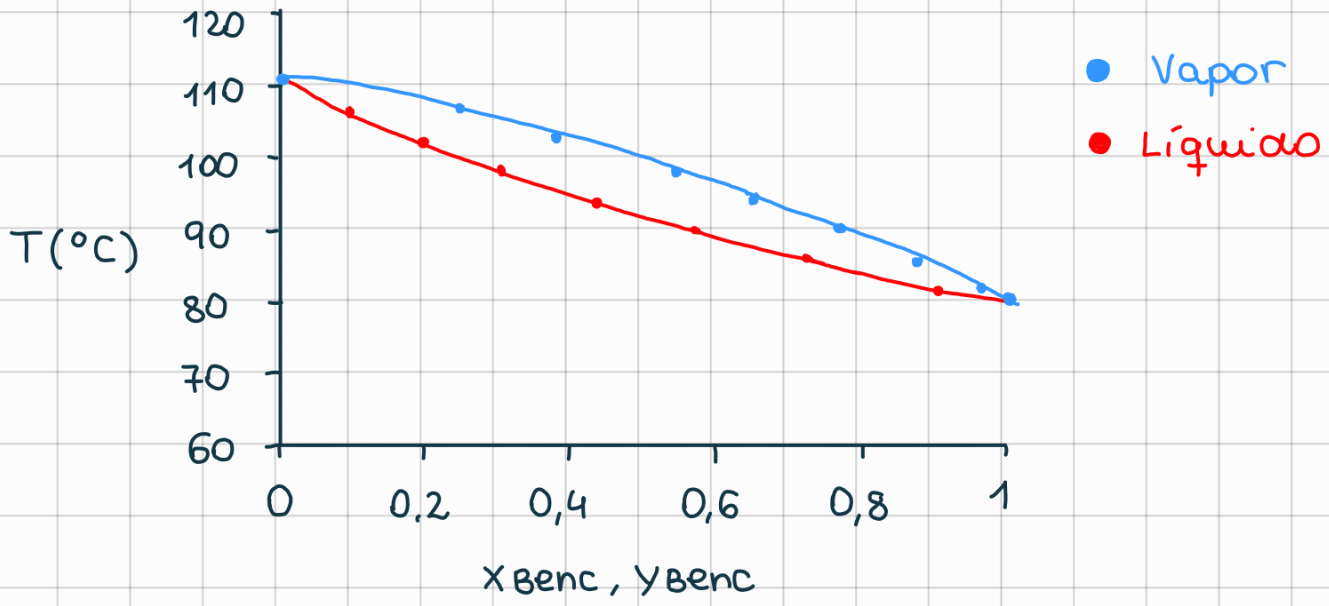
$$P_{Tolu} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} = 10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{T + 219{,}48}\right)}$$

Ley de Raoult:

$$y_{Benc} = \frac{\overline{P_{Benc}}}{P} = \frac{\overline{P_{Benc}}}{760} = \frac{P_{Benc} \cdot X_{Benc}}{760}$$

T (°C)	P_{Benc}	P_{Tolu}	x_{Benc}	y_{Benc}
80,1	760	292,2	1	1
82	805,5	311,9	0,91	0,96
86	908,3	356,8	0,73	0,87
90	1021	406,7	0,58	0,77
94	1144,3	462,1	0,44	0,66
98	1278,8	523,3	0,31	0,53
102	1425,2	590,9	0,20	0,38
106	1584,2	665,1	0,10	0,22
110,6	1783,4	759,4	0	0

¿Fuera de rango?



2) Pxy a 100 °C

Como tenemos el dato de Temperatura, podemos calcular, con Antoine, P_{Benc} y P_{Tolu}

$$P_{Benc} = 10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{100 + 220{,}790}\right)} = 1350{,}5 \text{ mm Hg}$$

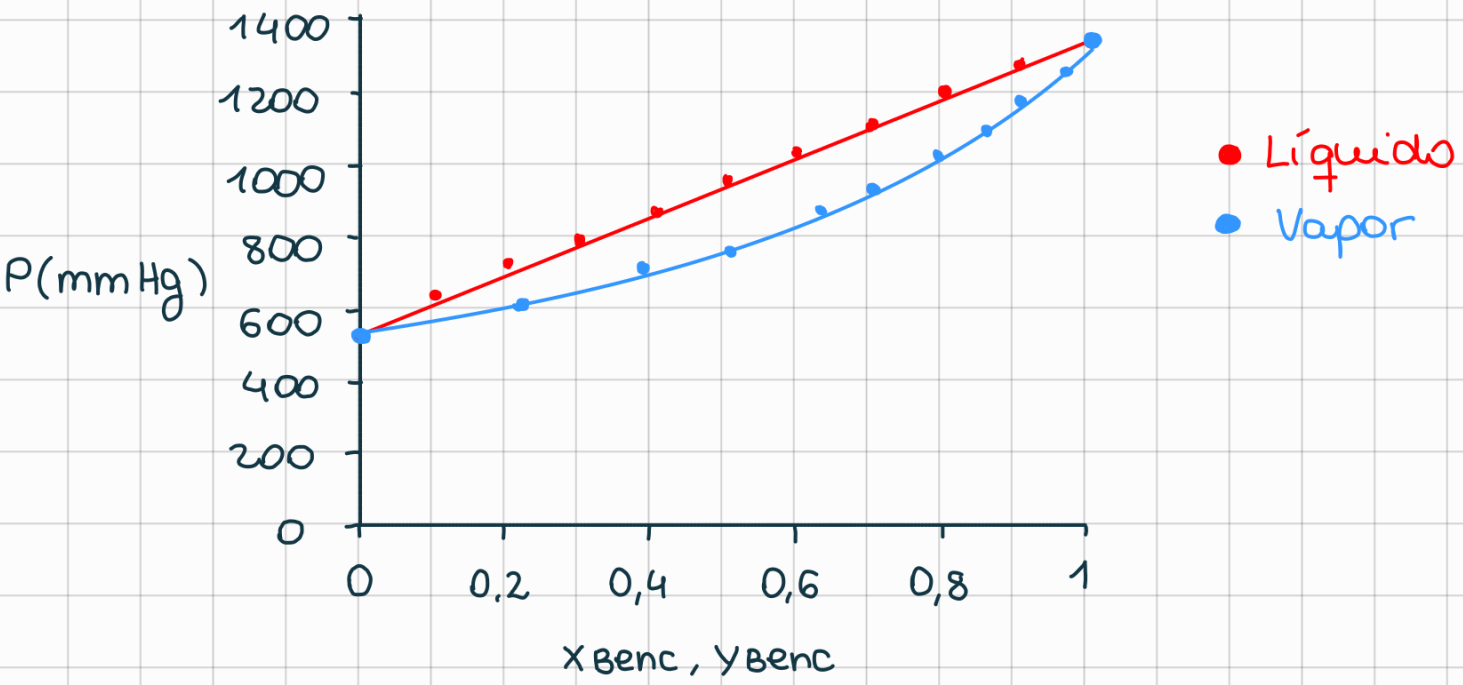
$$P_{Tolu} = 10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{100 + 219{,}48}\right)} = 556{,}3 \text{ mm Hg}$$

$$P = \overline{P_{Benc}} + \overline{P_{Tolu}} = (P_{Benc} - P_{Tolu}) \cdot x_{Benc} + P_{Tolu}$$

$$= 794{,}2\, x_{Benc} + 556{,}3$$

$$y_{Benc} = \frac{\overline{P_{Benc}}}{P} = \frac{\overline{P_{Benc}}}{760} = \frac{1350{,}5 \cdot x_{Benc}}{P}$$

x_{Benc}	P(mmHg)	y_{Benc}
0	556,3	0
0,1	635,7	0,212
0,2	715,1	0,378
0,3	794,5	0,510
0,4	873,9	0,618
0,5	953,4	0,708
0,6	1032,8	0,785
0,7	1112,2	0,850
0,8	1191,6	0,907
0,9	1271	0,956
1	1350,5	1



a) De forma gráfica y analítica calcula la temperatura de burbuja de un líquido que tiene un 40 % en moles de benceno y un 60% de tolueno a 1 atmósfera. Calcula la composición del primer vapor formado.

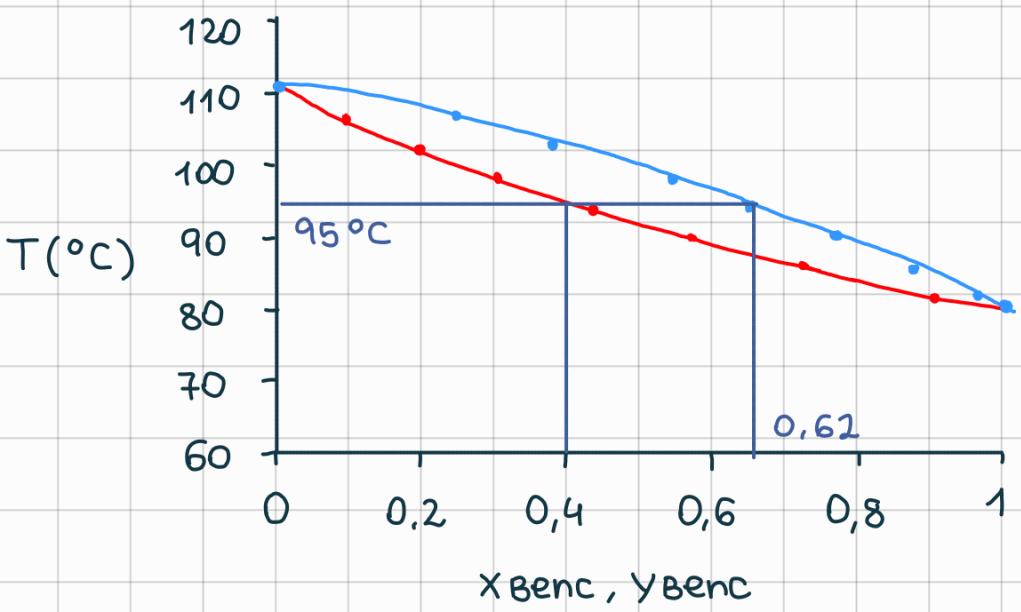
Txy a 1 atm

$X_{Benc} = 0,4$

$X_{Tolu} = 0,6$

$P = 1\ atm$

I) Forma gráfica



$T = 95°C$

$Y_{Benc} = 0,62$

II) Forma analítica

1°) Se suponen valores de temperatura entre las temperaturas de ebullición de ambos compuestos

2°) Calculamos las presiones de vapor con Antoine

3°) Comprobamos que se cumple

$$P_{Benc} \cdot X_{Benc} + P_{Tolu} \cdot X_{Tolu} = P$$

$$P_{Benc} \cdot 0,4 + P_{Tolu} \cdot 0,6 = 760$$

T(°C)	P_{Benc}	P_{Tolu}	P_{TOT}
80,1	760	292,2	479,3
86	908,3	356,8	577,3
90	1021	406,7	652,4
94	1144,3	462,1	735
98	1278,8	523,3	825,5 → *
110,6	1783,4	759,4	

$* \quad T = 95{,}142\,°C \longrightarrow P_{Benc} = 1181{,}5 \text{ mm Hg}$

$P_{Tolu} = 478{,}96 \text{ mm Hg}$

$P = 759{,}98 \sim 760 \text{ mm Hg}$

¡Se puede hacer directo en la calculadora!

ALPHA CALC (=)
CALC → =

$$760 = 0{,}4 \cdot 10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{T + 220{,}790}\right)} + 0{,}6 \cdot 10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{T + 219{,}48}\right)} \longrightarrow \boxed{T = 95{,}1425\,°C}$$

b) Si se alimentan 100 moles de la mezcla equimolecular de benceno/tolueno y se lleva a 95ºC, ¿cuántos moles se producen de cada fase?

→ $z_B = 0{,}5$!

→ BALANCES DE MATERIA

- Balance global

Moles alimentados = Moles en forma de vapor + Moles en forma de liq

$F = V + L$

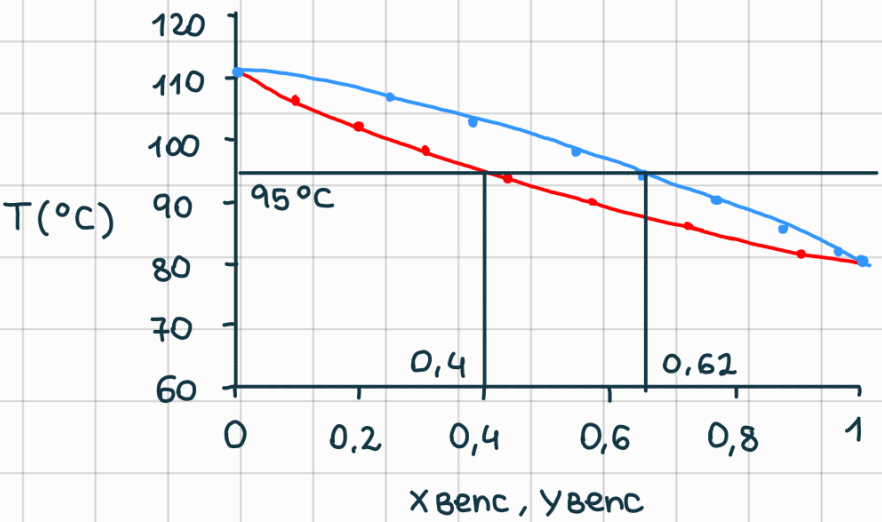
- Balance Benceno

Moles alim. de Benceno = Moles vapor Benceno + Moles liq Benceno

$F \cdot z_B = V \cdot y_B + L \cdot x_B$

$$V z_B + L z_B = V y_B + L x_B$$

$$V(z_B - y_B) = L(x_B - z_B) \Rightarrow \frac{L}{V} = \frac{(z_B - y_B)}{(x_B - z_B)}$$



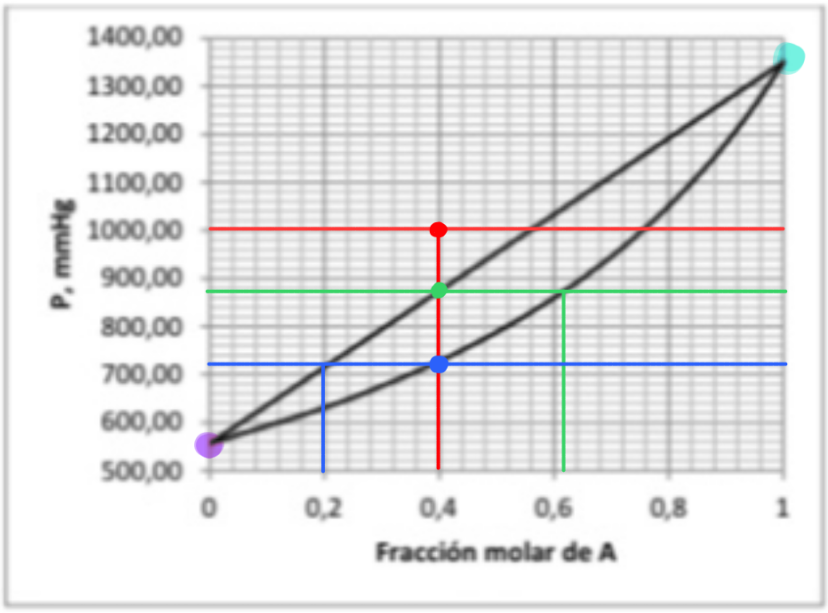
$$\frac{L}{V} = \frac{0{,}5 - 0{,}62}{0{,}4 - 0{,}5} = 1{,}2$$

$L = 1{,}2V$

$100 = 1{,}2V + V \Rightarrow$

$V = 45{,}45$ moles
$L = 54{,}54$ moles

5. En un recipiente cerrado equipado con un pistón se introducen 4 moles de A y 6 de B. El recipiente se sumerge en un tanque de agua hirviendo, de manera que la temperatura se mantiene en 100 ºC. La fuerza que se ejerce sobre el pistón hace que la presión inicial en él sea de 1000 mm Hg. Esta fuerza se disminuye gradualmente hasta que la presión es de 600 mm Hg. Teniendo como base el diagrama de equilibrio A-B, a esa temperatura, se pide:



a) Presiones de vapor de A y B a 100 ºC;
b) En el estado inicial, (1000 mm Hg), ¿qué fases coexisten en equilibrio?
c) ¿A qué presión se produce la primera burbuja de vapor y cuál es su composición?
d) ¿A qué presión se evapora la última gota de líquido y cuál es su composición?
e) Calcular la relación de moles de vapor/moles de líquido a 800 mm Hg

Soluciones: a) 1340 (A) y 550 mmHg (B); b) 1 fase: líquido subenfriado ; c) 880 mmHg, y_A=0.63 ; d) 720 mmHg, x_A =0.20 e) 0.92

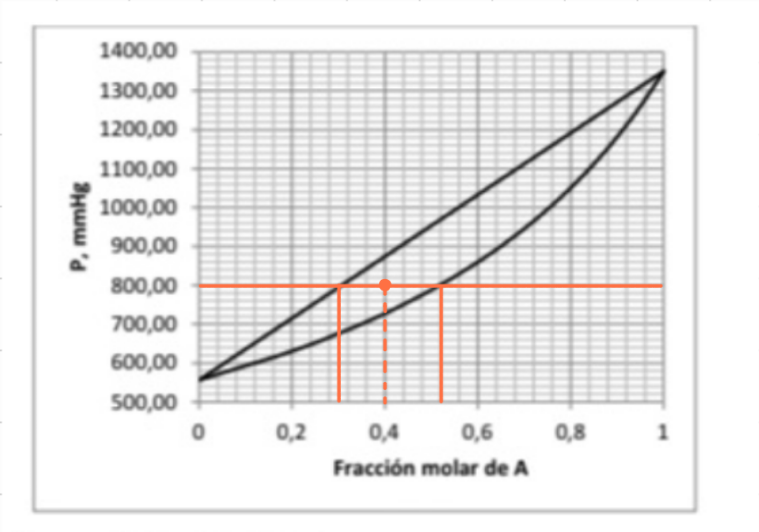
a) $P_A = 1340$ mm Hg
$P_B = 550$ mm Hg

b) 4 moles A + 6 moles B = 10 moles totales se alim.
Fracción molar de A : 4/10 = 0,4
Por lo que está en líquido subenfriado.

c) La primera burbuja de vapor se produce a unos 880 mmHg y tiene una composición de $y_A = 0,63$

d) La última gota de líquido evapora a unos 720 mmHg y tiene una composición de $x_A = 0,2$

e) Relación moles V / moles L a 800 mm Hg



$x_A = 0,30$

$y_A = 0,51$

$$F = V + L$$

$$F \cdot z_A = V \cdot y_A + L \cdot x_A$$

$$\frac{V}{L} = \frac{(x_A - z_A)}{(z_A - y_A)} = \frac{0,3 - 0,4}{0,4 - 0,51} = 0,92$$

6. Para una mezcla metanol/agua al 85 % en peso de metanol :

a) Calcula el punto de rocío a 1 atm, asumiendo comportamiento ideal. ¿Qué composición tendrá el líquido?

b) Si esa mezcla entra en ebullición a 103 ºC, ¿a qué presión está? ¿Qué composición tendrá el vapor?

Soluciones: a) T= 78.4 ºC, $x_{metanol}$= 0.454, x_{agua}= 0.546; b) P= 3.2 atm, $y_{metanol}$= 0.916, y_{agua}=0.084 . (Resolución completa en Moodle).

a) El punto de rocío es el paso de vapor a líquido. Para calcularlo debemos encontrar la temperatura en la que se cumpla *

85 % en peso de metanol → Suponiendo 100 moles totales

(PM met = 32 ; PM agua = 18)

$$y_{met} = \frac{\frac{85}{32}}{\frac{85}{32} + \frac{100-85}{18}} = 0,761 \quad ; \quad y_{agua} = 1 - 0,761 = 0,239$$

$$* \quad \sum x_i = x_{met} + x_{agua} = 1 = \frac{y_{met} \cdot P}{P_{met}} + \frac{y_{agua} \cdot P}{P_{agua}} =$$

$$\left(\frac{y_{met}}{P_{met}} + \frac{y_{agua}}{P_{agua}} \right) P = 1 \qquad (P = 1\,atm = 760\,mm\,Hg)$$

$$P_{Met} = 10^{\left(7{,}97328 - \frac{1515{,}14}{T + 232{,}85}\right)} ; P_{Agua} = 10^{\left(7{,}96681 - \frac{1668{,}21}{T + 228}\right)}$$

	T(°C)	P_{Met} (mmHg)	P_{agua} (mmHg)	¿?
Teb_M =	64,7	760,73	185,11	1,741
	70	933,99	233,77	1,396
	78	1256,31	327,45	1,015
	$\boxed{78{,}3}$	1269,97	331,50	1,00
Teb_A =	100			

Directamente en la calcu: $\boxed{78{,}386\ °C}$

b) Mezcla entra en ebullición a 103°C ¿P y composición de vapor?

El punto en el que entra en ebullición es el punto de burbuja (paso de líquido a vapor)

$$P_{Met} = 10^{\left(7{,}97328 - \frac{1515{,}14}{103 + 232{,}85}\right)} = 2896{,}815\ mmHg$$

$$P_{Agua} = 10^{\left(7{,}96681 - \frac{1668{,}21}{103 + 228}\right)} = 845{,}085\ mmHg$$

85 % en peso de metanol → En el pto de rocío tenemos líquido (que va a pasar a vapor) por tanto ahora:

$x_{Met} = 0{,}761$; $x_{Agua} = 1 - 0{,}761 = 0{,}239$

$$P = (P_{Met} - P_{Agua})\, x_{Met} + P_{Agua} =$$
$$= (2896{,}815 - 845{,}085) \cdot 0{,}761 + 845{,}085 = 2406{,}45\ mmHg$$
$$= \boxed{3{,}16\ atm}$$

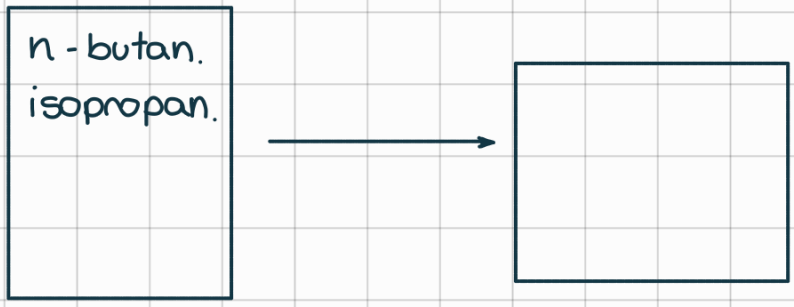
$$y_{Met} = \frac{P_{Met}\, x_{Met}}{P} = \boxed{0{,}916} \quad y_{agua} = \frac{P_{agua}\, x_{agua}}{P} = \boxed{0{,}084}$$

7. Tenemos un depósito con una mezcla de n-butanol e isopropanol que se encuentra como vapor saturado, a 140ºC y 3.525 bar. Si se enfría a 110ºC, calcula a qué valor debemos llevar la presión para que se encuentre como líquido en ebullición.

Datos: Parámetros de la ecuación de Antoine (log10 P en bar , T en K)

	A	B	C
Butanol	4.39031	1254.502	-105.246
Isopropanol	4.57795	1221.423	-87.474

Soluciones: 1.97 bar



→ Lo dibujo con un volumen distinto porque no tiene porque ser el mismo.

Vapor saturado
140 °C
3,525 bar

110 °C
¿P para que esté en líquido en ebullición?

→ No tenemos vapor pero podríamos tenerlo.

En VAPOR SATURADO solo hay 1 fase pero está en equilibrio.

En primer lugar, podemos calcular la presión de saturación a 140°C de cada uno según Antoine:

$$P_{but} = 10^{\left(4,39031 - \frac{1254,502}{(140+273)+(-105,246)}\right)} = 2,06 \text{ bar}$$

$$P_{ISOP} = 10^{\left(4,57795 - \frac{1221,423}{(140+273)+(-87,474)}\right)} = 6,69 \text{ bar}$$

(P = 3,525 bar está en medio)

Como el Isopropanol es el más volatil, se le denomina A.

$$X_{ISOP} = \frac{P - P_{But}}{P_{ISOP} - P_{But}} = \frac{3,525 - 2,06}{6,69 - 2,06} = 0,316$$ → fracción molar en el líquido de isopropanol → <u>composición de rocío</u>

$$Y_{ISOP} = \frac{P_{ISOP} \cdot X_{ISOP}}{P} = \frac{6,69 \cdot 0,316}{3,525} = 0,6$$ → Si tuviera 100 moles iniciales, 60 serían de isopropanol y 40 de n-butanol

Ahora lo enfriamos hasta que sea líquido en ebullición.
Como cambia T, cambia P:

$$P_{but} = 10^{\left(4,39031 - \frac{1254,502}{(110+273)+(-105,246)}\right)} = 0,75 \text{ bar}$$

$$P_{ISOP} = 10^{\left(4,57795 - \frac{1221,423}{(110+273)+(-87,474)}\right)} = 2,78 \text{ bar}$$

¡La presión total también cambia!
Además, como estamos pasando del punto de rocío al punto de burbuja lo que antes era y_A ahora es x_A nuevo. → $X_{ISOP} = 0,6$

$$P_{TOT} = (P_{ISOP} - P_{But}) X_{ISOP} + P_{But} = (2,78 - 0,75) \cdot 0,6 + 0,75 =$$

$$= \boxed{1,97 \text{ bar}}$$ → Es la presión a la que hay equilibrio LV

☆ Alimento con 100 moles totales y conozco que en esa situación inicial $z_{Ai} = 0,75$ (no se L o V)

Luego lo paso a 110°C y P = 1,97 bar → EQUILIBRIO

¿Qué hay en este recipiente? ¿L, V o mezcla?

¿Cuántos moles hay de L y de V? ¿Con qué composición?

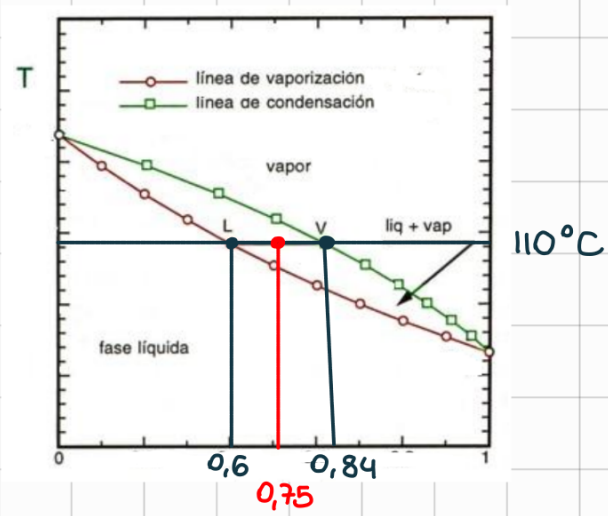
→ En estas condiciones sabemos del problema anterior que es líquido en ebullición y que $x_A = 0,6$ por lo que:

$$y_A = \frac{P_{ISOP} \cdot x_{ISOP}}{P} = \frac{2,78 \cdot 0,6}{1,97} = 0,84 \ (V)$$

(Cuando está en ebullición no hay vapor, pero si lo hubiese, tendría esa composición)

Con esta info sabemos que al inicio tengo mucho más compuesto volati que el que dicta el equilibrio, eso quiere decir que el líquido perderá moles a vapor y el vapor a líquido.

Como 0,75 está entre 0,6 y 0,84 está en mezcla



Para calcular los moles hacemos un balance:

$$F = L + V$$

$$100 \cdot 0,75 = 0,6 \cdot L + 0,84 \cdot V$$

MEZCLAS CON GASES NO CONDENSABLES

Paso de vapor a líquido

8.- Calcula la temperatura de rocío y composición del primer líquido en equilibrio con una mezcla de gases que tiene un 10 % en moles de benceno, 10 % de tolueno y el resto nitrógeno, siendo la presión 1 atmósfera. = 760 mmHg

Soluciones: T= 52.5 °C, $x_{benceno}$= 0.255, $x_{tolueno}$= 0.743, x_{N2}= 0.001 . (Resolución completa en Moodle).

$y_B = 0{,}1$; $y_T = 0{,}1$; $y_N = 0{,}8$

$$\sum x_i = x_B + x_T + x_N = \frac{y_B \cdot P}{P_B} + \frac{y_T \cdot P}{P_T} + \frac{y_N \cdot P}{P_N} = 1$$

$$1 = \frac{0{,}1 \cdot 760 \text{ mmHg}}{10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{T + 220{,}79}\right)}} + \frac{0{,}1 \cdot 760 \text{ mmHg}}{10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{T + 219{,}48}\right)}} + \frac{0{,}8 \cdot 760}{10^{\left(6{,}49457 - \frac{255{,}68}{T + 266{,}55}\right)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{T = 52{,}466\,°C}$$

$$\boxed{\begin{aligned} x_B &= 0{,}255 \\ x_T &= 0{,}743 \\ x_N &= 0{,}001 \end{aligned}}$$

También se podría haber resuelto con la tabla iterando T. Pero es mucho más directo y fácil de ver así ☺

☆ ¿Se podría despreciar N2? Sí, es más no se debe tener en cuenta porque es un GAS NO CONDENSABLE en esas condiciones de P y T

Esto parece verse la composición de líquido que hemos obtenido, pues permanece prácticamente en fase vapor

$y_B = 0{,}1$; $y_T = 0{,}1$

$$\sum x_i = x_B + x_T + x_N = \frac{y_B \cdot P}{P_B} + \frac{y_T \cdot P}{P_T} = 1$$

Da lo mismo

$$1 = \frac{0{,}1 \cdot 760 \text{ mmHg}}{10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{T + 220{,}79}\right)}} + \frac{0{,}1 \cdot 760 \text{ mmHg}}{10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{T + 219{,}48}\right)}} \Rightarrow \boxed{T = 52{,}44\,°C}$$

9. Una mezcla de gases formados por 15 % de benceno, 10 % de tolueno y 75 % de nitrógeno (en moles) se comprimen isotérmicamente a 80 ºC hasta que comienza la condensación. ¿A qué presión se inicia? ¿Qué composición tiene inicialmente el condensado?

Soluciones: P= 1843 mmHg, $x_{benceno}$= 0.365, $x_{tolueno}$= 0.633, x_{N2}= 0.002 (Resolución completa en Moodle).

La condensación es el paso de vapor a líquido, así que los datos que tenemos son vapor:

$$y_B = 0{,}15 \; ; \; y_T = 0{,}1 \; ; \; y_N = 0{,}75$$

$$\sum x_i = \frac{y_B \cdot P}{P_B} + \frac{y_T \cdot P}{P_T} + \cancel{\frac{y_N \cdot P}{P_N}} = 1$$

El N_2 se puede omitir por ser un gas no condensable.

$$P_B = 10^{\left(6{,}90565 - \frac{1211{,}033}{80 + 220{,}79}\right)} = 757{,}66 \text{ mm Hg}$$

$$P_T = 10^{\left(6{,}95464 - \frac{1344{,}8}{80 + 219{,}48}\right)} = 291{,}199 \text{ mm Hg}$$

$$1 = \left(\frac{0{,}15}{757{,}66} + \frac{0{,}1}{291{,}199}\right)P \Rightarrow \boxed{P = 1847{,}1 \text{ mmHg}}$$

$$x_B = \frac{0{,}15 \cdot 1847{,}1}{757{,}66} = \boxed{0{,}365} \qquad x_T = \frac{0{,}1 \cdot 1847{,}1}{291{,}199} = \boxed{0{,}634}$$

No calculo x_N porque lo hemos eliminado, pero se haría igual (como en el B)

Creo que lo entiendo pero es ronillo.

10. En una mañana fría de otoño, con una temperatura exterior de 4 ºC, se empañan los cristales de la ventana de la cocina que está a 22 ºC. Determina la humedad mínima que debe haber en la cocina (gramos de agua por metro cúbico de aire seco) para que se empañen los cristales a la temperatura de 4 ºC.

$\rho_{H_2O}(P_{sat}, 22°C)$

Datos: Composición molar del aire: 21% O_2, 79% N_2. Pesos moleculares(g/mol): 18 =H_2O, 32= O_2, 28= N_2

Solución = 5.95 g de agua por m^3 de aire seco

$y_{O_2} = 0{,}21 \qquad y_{N_2} = 0{,}79$

Calculamos la presión de vapor del agua a 4°C

$$P_{H_2O} = 10^{\left(8{,}10765 - \frac{1750{,}286}{4+235{,}0}\right)} = 6{,}085 \text{ mm Hg}$$

¡Para que se condense, la presión en la cocina debe ser P_{H_2O}!

$$P \cdot V = nRT \Rightarrow P \cdot \frac{\cancel{m}}{\rho} = \frac{\cancel{m}}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{P \cdot M}{RT}$$

$$\rho = \frac{6{,}085 \cdot \frac{1}{760} \text{ atm} \cdot 18 \text{ g/mol}}{0{,}082 \cdot (22+273) \text{ K}} = 0{,}0059 \text{ g/L}$$

$$= \boxed{5{,}95 \text{ g } H_2O / m^3 \text{ aire seco}}$$

Se pone por m^3 aire seco porque es prácticamente el volumen total porque hay muy poco vapor.

$P = P_{H_2O} + P_{aire} = 760$

$$\frac{y_{H_2O} = \frac{6}{760}}{y_{aire} = \frac{756}{760}} \rightsquigarrow \frac{6 \text{ mol } H_2O}{756 \text{ mol aire seco}} \begin{matrix} \rightarrow \text{masa } 18 \text{ g/mol} \\ \rightarrow m^3 \end{matrix}$$

MEZCLAS MULTICOMPONENTES

11. La acetona se produce por deshidrogenación de 2-propanol. Una corriente resultante del proceso se encuentra a 1.1 bar y se enfría para separar el hidrógeno del resto de componentes. ¿A qué temperatura comenzará a condensar?

Composición de la corriente: H_2: 769.5 mol, acetona: 76.95 mol, 2-propanol: 9.55 mol, H_2O: 36.6 mol

Solución: T= 37.1 ºC . (Resolución completa en Moodle).

Moles totales = 769,5 + 76,95 + 9,55 + 36,6 = 892,6 moles

$$y_H = \frac{769,5}{892,6} = 0,862 \; ; \; y_A = 0,086 \; ; \; y_P = 0,011 \; ; \; y_W = 0,041$$

$$\Sigma x_i = x_H + x_A + x_P + x_W = 1$$

$$1 = \frac{y_H \cdot P}{P_H} + \frac{y_A \cdot P}{P_A} + \frac{y_P \cdot P}{P_P} + \frac{y_W \cdot P}{P_W}$$

No tiene coeficientes para Antoine por lo que no se tiene en cuenta.

$$1 = \frac{0,086 \cdot 1,1 \cdot 750,06}{10^{\left(7,02447 - \frac{1161}{T+224}\right)}} + \frac{0,011 \cdot 1,1 \cdot 750,06}{10^{\left(8,11778 - \frac{1580,92}{T+219,61}\right)}} + \frac{0,041 \cdot 1,1 \cdot 750,06}{10^{\left(8,10765 - \frac{1750,286}{T+235,0}\right)}}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{T = 37,137\,°C}$ $\boxed{x_A = 0,187}$ $\boxed{x_P = 0,099}$ $\boxed{x_W = 0,713}$

12. Para una mezcla de etano, propano, butano, pentano y hexano, calcula a) punto de burbuja y de rocío a 5 bar; b) la presión a que la mezcla estaría totalmente condensada a 313 K. La composición y las constantes de Antoine para ln(P) en bar y T en K, se encuentran en la tabla siguiente:

Component	Formula	Feed (kmol)	A_i	B_i	C_i
1. Ethane	C_2H_6	5	9.0435	1511.4	−17.16
2. Propane	C_3H_8	25	9.1058	1872.5	−25.16
3. *n*-Butane	C_4H_{10}	30	9.0580	2154.9	−34.42
4. *n*-Pentane	C_5H_{12}	20	9.2131	2477.1	−39.94
5. *n*-Hexane	C_6H_{14}	20	9.2164	2697.6	−48.78

Soluciones: a) T burbuja= 23.2ºC, T rocío= 86 ºC, b) P =7.4 bar (Resolución completa en Moodle).

Moles totales = 5 + 25 + 30 + 20 + 20 = 100

a1) Punto de burbuja:

$X_E = 0{,}05$; $X_P = 0{,}25$; $X_B = 0{,}3$; $X_{nP} = 0{,}2$; $X_H = 0{,}2$

$$P = \sum \bar{P}_i = P_E X_E + P_P X_P + P_B \cdot X_B + P_{nP} X_{nP} + P_H \cdot X_H = 5 \text{ bar}$$

=> T (Antoine)

a2) Punto de rocío:

$Y_E = 0{,}05$; $Y_P = 0{,}25$; $Y_B = 0{,}3$; $Y_{nP} = 0{,}2$; $Y_H = 0{,}2$

$$\sum X_i = \frac{Y_E P}{P_E} + \frac{Y_P \cdot P}{P_P} + \frac{Y_B \cdot P}{P_B} + \frac{Y_{nP} \cdot P}{P_{nP}} + \frac{Y_H \cdot P}{P_H}$$

=> T (Antoine)

b) P a la que la mezcla estaría totalmente condensada

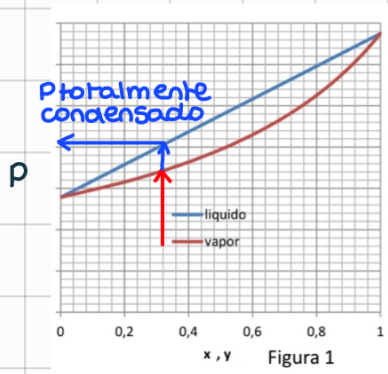


Figura 1

Estará totalmente condensado en el punto de burbuja (en el cual aparece la primera burbuja, por lo que es el último punto en el que esta condensado por completo)

$$P = \sum \bar{P}_i = P_E X_E + P_P X_P + P_B \cdot X_B + P_{nP} X_{nP} + P_H \cdot X_H = 7{,}355 \text{ bar}$$

↳ Antoine con los datos (cuidado, es ln, bar, K)