

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INDUSTRIAL Y APLICADA

CATEDRA DE TERMODINÁMICA QUÍMICA

AÑO 2019

Encargado de Cátedra: Profesora Asociada Dra. Raquel Martini

Seminarios de Problemas: Profesor Asistente Dr. Juan Milanesio
Profesor Asistente Lic. Fabián Ibáñez
Profesor Ayudante Dr. Juan I. Ramello

Comisiones de Laboratorio: Profesor Asistente Ing. Gustavo Tejeda

Índice

Programa	2
Condiciones generales	6
Cronogramas	9
Guía de problemas	12
Laboratorios	31



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
República Argentina

Programa de:

Termodinámica Química

Carrera: *Ingeniería Química*
Escuela: *Ingeniería Química*.
Departamento: *Química Industrial y Aplicada*.

Plan: 2004 V05
Carga Horaria: 108
Semestre: *Cuarto*
Carácter: *Obligatoria*
Bloque: *Tecnologías*

Puntos: 4.5
Hs. Semanales: 6.75
Año: *Segundo*

Objetivos:

- Comprender y asimilar los principios fundamentales de la Termodinámica
- Aplicar los conceptos de la Termodinámica a la Ingeniería Química, en particular el equilibrio de fases, y establecer la interrelación entre sus contenidos y el de otras asignaturas mas avanzadas de la carrera.
- Capacitar a los alumnos en la aplicación de los recursos teórico-prácticos para abordar la resolución de ejercicios y situaciones problemáticas.
- Desarrollar aptitudes para montar, calibrar, etc. instrumentos utilizados en mediciones experimentales.

Programa Sintético:

- 1- Conceptos básicos y primera ley de la termodinámica
- 2- Propiedades volumétricas de fluidos puros
- 3- Segunda ley de la termodinámica
- 4- Propiedades termodinámicas de los fluidos
- 5- Equilibrio líquido-vapor (ELV) y equilibrio líquido-líquido (ELL)
- 6- Termodinámica de soluciones
- 7- Principios del modelado y cálculo de equilibrio de fases

Programa Analítico: de foja 3 a foja 4.

Programa Combinado de Examen (si corresponde): de foja a foja .

Bibliografía: de foja 6 a foja 6.

Correlativas Obligatorias: *Física II, Química General II, Probabilidad y Estadística*

Correlativas Aconsejadas:

Rige: 2007

Aprobado HCD, Res.:

Modificado / Anulado / Sust. HCD Res.:

Fecha:

Fecha:

El Secretario Académico de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (UNC) certifica que el programa está aprobado por el (los) número(s) y fecha(s) que anteceden. Córdoba, / / .

Carece de validez sin la certificación de la Secretaría Académica:

PROGRAMA ANALÍTICO

LINEAMIENTOS GENERALES

Termodinámica Química es una actividad curricular que pertenece al segundo año (cuarto semestre) de la carrera de Ingeniería Química e Ingeniería Ambiental. A través del cursado de la asignatura el alumno comprenderá y asimilará contenidos de naturaleza predominantemente básica, de gran importancia para abordar materias mas avanzadas de la carrera, como Química-Física, Fenómenos de Transporte, Balances de Materia y Energía, Operaciones Unitarias I y II, Ingeniería de las Reacciones Químicas.

Las unidades 5 a 7, relativas al Equilibrio de Fases y Termodinámica de Soluciones, representan la diferencia mas importante respecto a los programas usuales de Termodinámica para otras Ingenierías. Desde sus comienzos, la Ingeniería Química dedicó parte de sus esfuerzos a abordar racionalmente los distintos tipos de equilibrio de fases: líquido-vapor, líquido-líquido, etc. ya que en estos se basan las operaciones o procesos de separación, fundamentales para las industrias petroquímicas y químicas en general. Este programa de la asignatura cubre en sus últimas unidades desde la fenomenología del equilibrio de fases y los correspondientes diagramas en los casos más simples (tipos de comportamiento I y II) hasta una introducción a los enfoques de cálculo y modelado, pasando por la ya clásica Termodinámica de Soluciones.

METODOLOGIA DE ENSEÑANZA

La carga horaria de la materia se distribuye entre tres tipos de clases:

Teóricas

Las clases teóricas consisten en una exposición dialogada del Profesor, con soporte multimedia. Las mismas están orientadas a desarrollar los conceptos fundamentales de cada tema poniendo énfasis en los aspectos conceptuales que merecen mayor atención y que el alumno deberá analizar y profundizar en la bibliografía.

Resolución de problemas

Con la asistencia y orientación de un Profesor, los alumnos abordan situaciones problemáticas, diseñando estrategias para su resolución y aplicando criterios para interpretar los resultados por él obtenidos, todo lo cual contribuye a una mejor comprensión de los conceptos y a desarrollar procedimientos. Analizar e interpretar diagramas y ecuaciones abordadas en clases teóricas. También se dedican dos clases a la utilización del software GPEC para la generación de diagramas de fases utilizando ecuaciones de estado, estas tienen lugar en el laboratorio de computación.

Laboratorio

Con los trabajos experimentales de laboratorio, guiado por el Profesor Asistente a cargo, el alumno desarrolla habilidades específicas para el manejo de instrumental, armado de dispositivos e implementación de técnicas, a la vez que relaciona los conocimientos teóricos con el marco experimental.

CONTENIDOS TEMÁTICOS

Unidad 1. Conceptos básicos y primera ley de la termodinámica.

Consideraciones generales. Energía, trabajo, calor y temperatura. Unidades. Experimentos de Joule. Energía interna. La primera ley de la termodinámica. Estado termodinámico y funciones de estado. Equilibrio termodinámico. Procesos reversibles e irreversibles. Funciones de estado. Entalpía. Capacidad calorífica: su dependencia con la temperatura. Calores latentes. Experimento de Joule-Thomson. Aplicación de la primera ley a sistemas abiertos.

Unidad 2. Propiedades volumétricas de fluidos puros.

Diagramas PVT de sustancias puras. Diagramas PT y PV. Ecuaciones de estado viriales. El gas ideal como límite. Cálculo de procesos para gases ideales: procesos isotérmico, isobárico, isocórico, adiabático y politrópico. Ecuaciones de estado cúbicas: generalidades, relación entre parámetros y constantes críticas, estados correspondientes y factor acéntrico, raíces de vapor y líquido. Diagrama de Andrews y parámetros de las ecuaciones de estado. Correlaciones generalizadas para gases. Correlaciones generalizadas para líquidos

Unidad 3. Segunda ley de la termodinámica.

Planteamientos de la segunda ley. Máquinas térmicas. Escalas de temperatura termodinámica. Entropía. Cambios de entropía de un gas ideal. Cálculos de la variación de entropía en distintos procesos. Balance de entropía en sistemas abiertos. Cálculo del trabajo ideal. Trabajo perdido. La tercera ley de la termodinámica. Entropía desde el punto de vista microscópico. Algunos ciclos de potencia y refrigeración.

Unidad 4. Propiedades termodinámicas de los fluidos.

Energías de Gibbs y de Helmholtz. Relaciones entre propiedades termodinámicas. Evaluación de propiedades en fases homogéneas. Propiedades residuales. Las propiedades residuales a partir de ecuaciones de estado. Sistemas de dos fases. Ecuación de Clausius-Clapeyron. Diagramas termodinámicos. Tablas de propiedades termodinámicas. Correlaciones generalizadas de Lee-Kesler.

Unidad 5. Equilibrios líquido-vapor (ELV) y líquido-líquido (ELL).

Naturaleza del equilibrio de fases. Regla de las fases y Teorema de Duhem. Comportamiento cualitativo del ELV (tipo I). Diagramas Pxy, Txy y envolventes de fases. Puntos críticos. Azeotropía. Equilibrio líquido-líquido. Comportamiento de fases de tipo II. Ley de Raoult y su empleo para el cálculo de puntos de burbuja y rocío. Cálculo de vaporización instantánea. Ley de Henry. Ley de Raoult modificada.

Unidad 6. Termodinámica de soluciones.

El potencial químico y el equilibrio de fases. Propiedades molares parciales. Mezclas de gases ideales. Fugacidad y coeficientes de fugacidad de especies puras y en solución. Propiedades residuales en mezclas. Correlaciones generalizadas para el coeficiente de fugacidad. Solución ideal. Propiedades de exceso. Coeficientes de actividad. Propiedades de fase líquida a partir de los datos de equilibrio vapor/líquido. Propiedades de mezclado.

Unidad 7. Principios del modelado y cálculo de equilibrio de fases.

Formulación gamma-phi del EVL. Formulación gamma-gamma del ELL. Formulación phi-phi. Planteo de ecuaciones para el cálculo de equilibrios LV, LL, LLV. Fugacidad de fases fluidas a partir de ecuaciones de estado. Distintos tipos de ecuaciones de estado. Reglas de mezclado y reglas de combinación.

Actividades Prácticas

1. Resolución de problemas

Cada unidad tiene una guía de problemas relacionados con los contenidos teóricos correspondientes. No necesariamente se resolverán en clase de problemas la totalidad de los mismos. Habrá una clase de consulta semanal para problemas.

2. Prácticos experimentales de laboratorio

- 1- Aplicación de las mediciones de temperatura y de presión: leyes de los gases ideales.
- 2- Equivalencia calor-trabajo.
- 3- Determinación experimental de capacidades caloríficas.
- 4- Determinación del C_p y C_v del aire a partir del coeficiente adiabático.
- 5- Determinación de la masa molecular relativa de sustancias gaseosas.
- 6- Determinación de la presión de vapor y de la entalpía de vaporización de un líquido.
- 7- Determinación de propiedades molares parciales.
- 8- Equilibrio líquido – vapor.
- 9- Parafinas.

DISTRIBUCION DE LA CARGA HORARIA

ACTIVIDAD	HORAS
TEÓRICA	48
FORMACIÓN PRACTICA:	
○ FORMACIÓN EXPERIMENTAL	30
○ RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS	30
○ ACTIVIDADES DE PROYECTO Y DISEÑO	
○ PPS	
TOTAL DE LA CARGA HORARIA	108

DEDICADAS POR EL ALUMNO FUERA DE CLASE

ACTIVIDAD	HORAS
PREPARACION TEÓRICA	60
PREPARACION PRÁCTICA	
○ EXPERIMENTAL DE LABORATORIO	10
○ EXPERIMENTAL DE CAMPO	
○ RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS	40
○ <u>PROYECTO Y DISEÑO</u>	
TOTAL DE LA CARGA HORARIA	110

BIBLIOGRAFÍA

El primer texto de la lista que se provee a continuación es la referencia principal sugerida para el estudio de las unidades 1 a 6. Se trata de un libro de texto reconocido y utilizado internacionalmente, de buen nivel en general, y disponible en una versión traducida al castellano.

Sin embargo, otros libros que integran esta lista presentan un mejor y/o más actualizado tratamiento de algunos temas, pero no tienen traducción al castellano, lo que dificulta su utilización por muchos estudiantes. Igualmente se toma al libro de Elliott como referencia al ver los comportamientos de fases en sistemas binarios en la Unidad 5 (los que no son considerados en el libro de Smith, más allá del tipo I no-azeotrópico). También se recomiendan algunas páginas correspondientes a los libros de Prausnitz y de O'Connell.

- Smith, Van Ness y Abbot. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 7ma edición en castellano. Mc Graw-Hill. 2007.
- Elliott y Lira. Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. 2nd Edition. Pearson, 2012.
- O'Connell y Haile. Thermodynamics – Fundamentals for Applications. Cambridge, 2005.
- Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes de Azevedo. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases. 3ra edición. Prentice Hall, 2000.
- Michelsen y Mollerup. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects. Second Editon. Tie-Line Publications, 2007.
- Sandler. Chemical and engineering thermodynamics. John Wiley & Sons, Inc. 1999

CONDICIONES GENERALES

Aquellos alumnos no inscriptos en el sistema Guaraní, no podrán cursar la materia.

Además de la inscripción en el sistema Guaraní, cada alumno deberá registrarse en el Aula Virtual de la materia ingresando en el sitio <http://lev2.efn.uncor.edu>

Por este medio, la cátedra comunicará toda información complementaria a esta guía, y pondrá distintos materiales a disposición de los alumnos.

1) TEÓRICOS

La asistencia a clases teóricas es obligatoria, debiendo tener como mínimo el 60 % de asistencia (salvo presentación de certificado de trabajo que acredite la imposibilidad de asistencia).

El alumno que no cumplimente la asistencia a las clases teóricas no podrá rendir los exámenes parciales.

Las clases de consulta sobre los contenidos teóricos se realizarán exclusivamente en el horario fijado al respecto y durante el dictado de la asignatura. También se acordará una clase de consulta previa a cada turno de examen.

2) SEMINARIOS DE PROBLEMAS

La asistencia a los seminarios es obligatoria, debiendo tener como mínimo el 80 % de asistencia. El alumno que no cumplimente la asistencia a seminarios no podrá rendir los exámenes parciales.

Es obligación de los alumnos concurrir a seminarios con los problemas de la guía de trabajos prácticos resueltos y los contenidos teóricos necesarios para su resolución.

3) LABORATORIOS

Están previstos 9 trabajos experimentales de laboratorio.

Se deberá tener el 80 % de los trabajos prácticos de laboratorio aprobados.

Se examinará al alumno una vez que éste ha realizado el trabajo práctico, antes de realizar el laboratorio posterior. La aprobación de dicha evaluación contribuye a la nota correspondiente al informe del trabajo de laboratorio.

Los trabajos de laboratorio se realizan en grupos de tres o cuatro alumnos y por bloques.

Si un alumno, o el grupo, no demuestra una preparación suficiente, no podrá realizar el práctico de laboratorio, teniendo un ausente en este caso.

Para poder realizar el Trabajo de Laboratorio:

- a) Presentación por parte del grupo de la planificación de él o los trabajos a realizar. Esto incluye los cálculos previos necesarios.
- b) Mientras los grupos preparan el material y las soluciones necesarias para desarrollar sus trabajos, se interrogará a cada alumno sobre el contenido y fundamentos de los mismos.
- c) Por cada trabajo práctico se deberá presentar un informe grupal con los resultados, en el que se deberán consignar todos los datos obtenidos, resultado expresado correctamente, conclusiones a las que se arribe, etc. Este informe debe ser entregado antes de realizar el siguiente práctico de laboratorio.
- d) Para poder presentarse a examen es indispensable exhibir la libreta de trabajos prácticos firmada por el Profesor Asistente correspondiente.**

SISTEMA DE EVALUACIÓN

La evaluación de la materia durante el cursado está integrada por dos (2) exámenes parciales con una (1) instancia de recuperación y un coloquio final integrador, además de la aprobación de los laboratorios (ver a continuación).

Las evaluaciones parciales estarán integradas por contenidos teóricos y situaciones problemáticas. La calificación es integral y debe alcanzarse un mínimo de 60% para la aprobación.

La **aprobación de los laboratorios** en su conjunto implicará:

- a- Haber participado del 80 % de las fechas establecidas para los prácticos.
- b- Haber presentado y aprobado el 100 % de los informes de laboratorio.
- c- Tener la carpeta de trabajos prácticos completa y ordenada.
- d- Haber aprobado el 60 % de las evaluaciones escritas.

Es un requisito indispensable para poder presentarse a examen haber aprobado los laboratorios, según lo antes dispuesto y la presentación de la libreta de trabajos prácticos firmada por el Profesor Asistente.

Condiciones para la Promoción sin examen final

La promoción sin examen final exige aprobar los dos exámenes parciales con el 60% como mínimo más un coloquio oral. El 60% de la asistencia en clases teóricas y el 80% en la asistencia de clases prácticas y aprobar los trabajos de laboratorio como ya se indicó.

En caso de que el alumno hubiera desaprobado ambos exámenes parciales en primera instancia, tiene la posibilidad de recuperar uno a elección, con el fin de alcanzar la regularidad.

El alumno que después de cursada la materia aprobó los dos parciales (con o sin recuperatorio) deberá presentarse y aprobar el coloquio final en la fecha indicada para completar la promoción de la materia. Si no lo hace, perderá la promoción de la asignatura pero podrá anotarse en condición Regular para rendir un examen oral equivalente al coloquio, en los turnos correspondientes y hasta un plazo máximo de 1 año, concurriendo personalmente ante el tribunal examinador con la Libreta del Estudiante. En caso de no aprobar el examen oral en un turno, podrá presentarse en las mismas condiciones en los turnos siguientes, hasta un año luego de finalizada la materia.

Condiciones de alumno REGULAR

Para permanecer en la condición de alumno regular (una vez terminado el cursado) se requiere tener aprobado uno de los dos exámenes parciales con el 60% como mínimo. El 60% de la asistencia en clases teóricas, el 80% en la asistencia de clases prácticas y haber aprobado los trabajos de laboratorio.

El alumno tiene la posibilidad de recuperar el examen parcial desaprobado; en caso de no aprobar en esta instancia el alumno mantiene su condición de alumno regular.

El alumno regular debe rendir la TOTALIDAD de la materia en forma escrita, más el Examen Oral.

La regularidad tendrá una validez de 1 año, a partir de la fecha de finalización del semestre de cursado, de acuerdo con el Régimen de Alumnos. Cuando un alumno no haya aprobado ninguno de los 2 exámenes parciales queda en condición de libre.

Condiciones de alumno LIBRE

El alumno libre debe rendir las siguientes instancias en turno de examen:

1. Examen sobre trabajo experimental de laboratorio (no corresponde en caso de haber aprobado los laboratorios durante el cursado)
2. Examen escrito de carácter teórico-práctico.
3. Examen Oral.

Si el alumno aprueba el trabajo de laboratorio, entonces accede al examen escrito de contenidos teórico-práctico.

La etapa final de evaluación consiste en un examen oral relacionado con la totalidad de los contenidos de la materia.

Cualquiera de estas tres instancias es eliminatoria. En caso de rendir nuevamente cumpliendo con las 3 instancias de la forma anteriormente citada.

TERMODINÁMICA QUÍMICA

4º cuatrimestre – Año 2019

Horario de clases teóricas Comisiones IAM1 y IAM2:

Lunes de 11:30 – 13:30 horas. Aula 502.

Miércoles de 11:30 – 13:30 horas. Aula 218.

Profesores: Raquel Martini – Juan Milanesio

Cronograma de clases teóricas (60% asistencia obligatoria)

Día	Clase
Lunes 29 de Julio	Presentación e Introducción. Unidad 1
Miércoles 31 de Julio	Unidad 1. Conceptos básicos y primera ley
Lunes 5 Agosto	Unidad 1. Conceptos básicos y primera ley
Miércoles 7 Agosto	Unidad 2. Propiedades volumétricas de fluidos puros
Lunes 12 Agosto	Unidad 2. Ecuación del Virial. Gases Ideales
Miércoles 14 Agosto	Unidad 2. Ecuaciones de estado. Correlaciones.
Lunes 19 Agosto	Feriado
Miércoles 21 Agosto	Unidad 3. Segunda ley de la termodinámica
Lunes 26 Agosto	Unidad 3. Cálculo de cambios de entropía
Miércoles 28 Agosto	Unidad 3. Ciclos de potencia y refrigeración
Lunes 2 Septiembre	Unidad 4. Propiedades termodinámicas de los fluidos
Miércoles 4 Septiembre	Unidad 4. Sistemas de dos fases. Diagramas.
Lunes 9 Septiembre	Unidad 4. Tablas y correlaciones.
Miércoles 11 Septiembre	Repaso y consulta
Lunes 16 Septiembre	Parcial N° 1 (Unidades 1 – 4)
Miércoles 18 Septiembre	Unidad 5. Equilibrio líquido-vapor (ELV)
Lunes 23 Septiembre	Unidad 5. Ley de Raoult. Cálculos.
Miércoles 25 Septiembre	Unidad 5. Azeotropía y Equilibrio líquido-líquido (ELL)
Lunes 30 Septiembre	Asueto
Miércoles 2 Octubre	Unidad 5. Ley de Henry. Ley de Raoult Modificada.
Lunes 7 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Miércoles 9 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Lunes 14 Octubre	Feriado
Miércoles 16 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Lunes 21 Octubre	Unidad 7. Modelado y cálculo de equilibrio de fases
Miércoles 23 Octubre	Unidad 7. Ecuaciones de estado para mezclas
Lunes 28 Octubre	Unidad 7. Parametrización. Software.
Miércoles 30 Octubre	Repaso y consulta
Lunes 4 Noviembre	Parcial N° 2 (Unidades 5 – 7)
Miércoles 6 Noviembre	Consulta recuperatorio.
Lunes 11 Noviembre	Recuperatorio
Miércoles 20 Noviembre	Coloquio

TERMODINÁMICA QUÍMICA
4º cuatrimestre – Año 2019

Horario de clases teóricas Comisiones IQ1, IQ2, IQ3 e IQ 4:

Lunes de 9:00 – 11:00 hs horas. Aula 100.

Jueves de 11:30 – 13:30 horas. Aula 104.

Profesores: Raquel Martini – Juan Milanesio

Cronograma de clases teóricas (60% asistencia obligatoria)

Día	Clase
Lunes 29 de Julio	Presentación e Introducción. Unidad 1
Jueves 1 de Agosto	Unidad 1. Conceptos básicos y primera ley
Lunes 5 Agosto	Unidad 1. Conceptos básicos y primera ley
Jueves 8 Agosto	Unidad 2. Propiedades volumétricas de fluidos puros
Lunes 12 Agosto	Unidad 2. Ecuación del Virial. Gases Ideales
Jueves 15 Agosto	Unidad 2. Ecuaciones de estado. Correlaciones.
Lunes 19 Agosto	Feriado
Jueves 22 Agosto	Unidad 3. Segunda ley de la termodinámica
Lunes 26 Agosto	Unidad 3. Cálculo de cambios de entropía
Jueves 29 Agosto	Unidad 3. Ciclos de potencia y refrigeración
Lunes 2 Septiembre	Unidad 4. Propiedades termodinámicas de los fluidos
Jueves 5 Septiembre	Unidad 4. Sistemas de dos fases. Diagramas.
Lunes 9 Septiembre	Unidad 4. Tablas y correlaciones.
Jueves 12 Septiembre	Repaso y consulta
Lunes 16 Septiembre	Parcial N° 1 (Unidades 1 – 4)
Jueves 19 Septiembre	Unidad 5. Equilibrio líquido-vapor (ELV)
Lunes 23 Septiembre	Unidad 5. Ley de Raoult. Cálculos.
Jueves 26 Septiembre	Unidad 5. Azeotropía y Equilibrio líquido-líquido (ELL)
Lunes 30 Septiembre	Asueto
Jueves 3 Octubre	Unidad 5. Ley de Henry. Ley de Raoult Modificada.
Lunes 7 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Jueves 10 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Lunes 14 Octubre	Feriado
Jueves 17 Octubre	Unidad 6. Termodinámica de soluciones
Lunes 21 Octubre	Unidad 7. Modelado y cálculo de equilibrio de fases
Jueves 24 Octubre	Unidad 7. Ecuaciones de estado para mezclas
Lunes 28 Octubre	Unidad 7. Parametrización. Software.
Jueves 31 Octubre	Repaso y consulta
Lunes 4 Noviembre	Parcial N° 2 (Unidades 5 – 7)
Jueves 7 Noviembre	Consulta recuperatorio.
Lunes 11 Noviembre	Recuperatorio

TERMODINÁMICA QUÍMICA
4º cuatrimestre – Año 2019

Horario de clases de problemas:

IQ1, IQ2, IQ3, IQ4 : Lunes 11:00 hs Aula 100.

IAM1: Lunes 14:00 hs Aula 303

IAM2: Miércoles 19:00 hs Aula 100.

Cronograma de clases de problemas (80% asistencia obligatoria)

Día	Clase
Lunes 29 de Julio	-
Miércoles 31 de Julio	-
Lunes 5 Agosto	Serie I
Miércoles 7 Agosto	Serie I
Lunes 12 Agosto	Serie II
Miércoles 14 Agosto	Serie II
Lunes 19 Agosto	Feriado
Miércoles 21 Agosto	Consulta (todas las comisiones)
Lunes 26 Agosto	Serie III
Miércoles 28 Agosto	Serie III
Lunes 2 Septiembre	Series III y IV
Miércoles 4 Septiembre	Series III y IV
Lunes 9 Septiembre	Serie IV
Miércoles 11 Septiembre	Serie IV
Lunes 16 Septiembre	Parcial N° 1 (Unidades 1 – 4)
Miércoles 18 Septiembre	Devolución y análisis del parcial
Lunes 23 Septiembre	Serie V
Miércoles 25 Septiembre	Serie V
Lunes 30 Septiembre	Asueto
Miércoles 2 Octubre	Serie V
Lunes 7 Octubre	Serie V
Miércoles 9 Octubre	Serie VI
Lunes 14 Octubre	Feriado
Miércoles 16 Octubre	Consulta (todas las comisiones)
Lunes 21 Octubre	Serie VI
Miércoles 23 Octubre	Serie VI y VII
Lunes 28 Octubre	Serie VI y VII
Miércoles 30 Octubre	Consulta
Lunes 4 Noviembre	Parcial
Miércoles 6 Noviembre	Consulta recuperatorio (todas las comisiones)
Lunes 11 Noviembre	Recuperatorio
Miércoles 20 Noviembre	Coloquio

TERMODINÁMICA QUÍMICA
4º cuatrimestre – Año 2019

Serie de problemas de repaso

Problema R- 1

El barómetro de un montañista registra 930 mbar al principio de un ascenso y 780 mbar al final. Desprecie el efecto de la altitud sobre la aceleración gravitacional local y determine la distancia vertical ascendida. Suponga la densidad del aire promedio igual a $1,2 \text{ kg/m}^3$ y tome $g = 9,7 \text{ m/s}^2$.

Respuesta: 1288,65 m

Problema R - 2

Un gas está contenido en un dispositivo de cilindro-émbolo vertical sin fricción. El émbolo tiene una masa de 4 kg y un área de sección transversal de 35 cm^2 . Un resorte comprimido ejerce sobre el émbolo una fuerza de 60 N. Si la presión atmosférica es de 95 kPa, determine la presión dentro del cilindro.

Respuesta: 123,34 kPa

Problema R- 3

La presión de saturación de un líquido-vapor P^{sat} se representa con frecuencia como una función de la temperatura por medio de una ecuación de la forma siguiente:

$$\log_{10} P^{sat} / \text{torr} = a - \frac{b}{t / ^\circ\text{C} + c}$$

Aquí, los parámetros a , b y c son constantes específicas de las sustancias. Suponga que se requiere representar la P^{sat} por la ecuación equivalente:

$$\ln P^{sat} / \text{kPa} = A - \frac{B}{T / \text{K} + C}$$

Muestre cómo están relacionados los parámetros de las dos ecuaciones.

Respuesta: $A = 2.3026 \cdot (a - 0.875)$; $B = 2.3026 \cdot b$; $C = c - 273.15$

Problema R - 4

La temperatura de un sistema aumenta 60°F durante un proceso de calentamiento. Exprese este aumento de temperatura en R, K y $^\circ\text{C}$. Si la temperatura inicial es de 80°C , exprese la temperatura final R, K y $^\circ\text{C}$.

Respuesta: incremento $33,3^\circ\text{C}$; T_f 113,3 $^\circ\text{C}$

Problema R - 5

Hallar la presión absoluta de los siguientes ejemplos:

- una cámara de automóvil donde la presión manométrica es de 15 bar.
- el aire de una habitación.
- un recipiente donde se tiene un vacío relativo de 60 mm Hg.

En todos los casos la presión atmosférica es igual a 0,1 Mpa.

Respuesta: 1,6 MPa; 0,1 MPa; 0,092 MPa

Serie de problemas N° I

Problema I - 1

Un gas es enfriado manteniendo una presión constante de 7 kgf/cm^2 en un cilindro de 25 cm de diámetro. El émbolo recorre 60 cm y se transfieren 6 kcal del sistema al medio externo durante ese proceso. Suponiendo la transformación reversible, calcular la variación de energía interna.

Respuesta: -1,168 kcal

Problema I - 2

Se calienta agua en un recipiente cerrado (volumen constante), mientras se la agita por medio de una hélice. Durante el proceso se añaden 30 kJ de calor al agua, y 5 kJ se liberan hacia el aire de los alrededores. El trabajo aportado por la hélice asciende a 500 Nm. Determine la energía final del sistema si su energía inicial es de 10 kJ. Si el proceso se realiza a presión constante, y no a volumen constante, ¿la energía almacenada sería mayor o menor? ¿Por qué?

Respuesta: 35,5 kJ.

Problema I - 3

Una masa de 15 kg de aire en un dispositivo de cilindro-émbolo se calienta de 25 a 77 °C al pasar corriente por un calefactor eléctrico dentro del cilindro. La presión dentro de éste se mantiene constante en 300 kPa durante el proceso y ocurre una pérdida de calor de 60 kJ. Determine la energía eléctrica suministrada.

Respuesta: 846,9 KJ

Problema I- 4

Un dispositivo de cilindro-émbolo sin fricción contiene aire a 200 kPa, 100 °C y $0,2 \text{ m}^3$. En este estado, un resorte lineal toca el émbolo pero no ejerce fuerza sobre él. Se le entrega calor al aire hasta llegar a un estado final definido por $0,5 \text{ m}^3$ y 800 kPa. Determinar la temperatura final del aire, el trabajo total realizado y el trabajo realizado contra el resorte.

Respuesta: Temperatura: 3731,5 K; Trabajo total: 150 kJ; trabajo contra el resorte: 90 kJ

Problema I-5

Una masa de 1,2 kg. de aire a 150 kPa y 12 °C está contenida en un dispositivo hermético de gas de cilindro-émbolo sin fricción. Se comprime el aire en forma cuasiestática hasta una presión final de 600 kPa.

Durante el proceso se transfiere calor desde el aire para que la temperatura en el interior del cilindro se mantenga constante. Calcule el trabajo realizado durante este proceso.

Respuesta: 136.1 kJ

Problema I-6

¿Cuál es el calor que se requiere para calentar 12 moles de propano por minuto de 250 a 1200 °C a una presión de 1 bar en un intercambiador de calor de flujo continuo?

Respuesta: 1,94 MJ/min

Problema I-7

¿Cuál es la temperatura final de 10 moles de etileno por minuto a los que se proporciona 800 kJ/min de calor en un intercambiador de calor de flujo continuo a una temperatura inicial de 200 °C y una presión aproximadamente igual a la atmosférica?

Respuesta: 1374,47 K

Problema I-8

Circula vapor en estado estacionario a través de una tobera convergente aislada, de 25 cm de largo y un diámetro de entrada de 5 cm. En la entrada de la tobera (estado 1), la temperatura y la presión son 325 °C y 700 kPa, y la velocidad es de 30 m/s. En la salida de la tobera (estado 2), la temperatura y la presión del vapor son 240 °C y 350 kPa. Los valores de las propiedades son:

$$H_1 = 3112,5 \text{ kJ/kg}$$

$$H_2 = 2945,7 \text{ kJ/kg}$$

$$V_1 = 388,61 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_2 = 667,75 \text{ cm}^3/\text{g}$$

¿Cuál es la velocidad del vapor a la salida de la tobera y cuál es el diámetro de salida?

Respuesta: $u_2 = 578,36 \text{ m/s}$; $d = 1,493 \text{ cm}$.

SERIE DE PROBLEMAS N° II

Problema II – 1

Expresa la expansibilidad del volumen y la compresibilidad isotérmica como funciones de la densidad ρ y sus derivadas parciales. Para el agua a 50°C y 1 bar, $\kappa = 44,18 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$. ¿A qué presión debe comprimirse el agua a 50°C para que su densidad cambie en 1%? Suponga que κ es independiente de P .

Respuesta: 226,22 bar

Problema II-3

Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 5 kg. de argón a 400 kPa y 30°C . Durante un proceso de expansión isotérmica cuasiestático el sistema efectúa 15 kJ de trabajo y 3 kJ de trabajo se efectúa sobre el sistema. Determine la transferencia de calor en este proceso. Determinése además el estado final del sistema.

Respuesta: 12 kJ, $P_2 = 385,069 \text{ kPa}$.

Problema II-4

En un sistema cerrado, se expanden $0,15 \text{ m}^3$ de nitrógeno según una politrópica de exponente $m=1,3$ desde 12 atm y 15°C hasta un atm. Calcular el calor y el trabajo intercambiados por el nitrógeno y la variación de energía interna y entalpía del mismo.

Respuesta: $W: -3,48 \text{ kJ/Mol}$; $\Delta U = -2,612 \text{ kJ/Mol}$; $\Delta H = -3,66 \text{ kJ/Mol}$; $Q = 0,87 \text{ kJ/mol}$

Problema II-5

En los motores Diesel la combustión de la mezcla se logra comprimiendo el aire aspirado hasta que este alcance la temperatura de ignición. Calcular la relación de compresión (volumen final/volumen inicial) y la presión final que es necesario alcanzar para que una masa de aire aspirada a 20°C y 0,1 Mpa llegue a los 560°C , si el proceso pudiera considerarse cuasiestático y adiabático.

Respuesta: $V_2/V_1 = 0,073$; presión final 3,87 Mpa.

Problema II-6

Un dispositivo de cilindro émbolo contiene un gas ideal a 200 kPa y 200°C ocupando $0,5 \text{ m}^3$. En este estado un resorte lineal toca el émbolo pero no ejerce fuerza sobre él. Se le transfiere calor lentamente al vapor, lo que provoca que la presión y el volumen aumenten a 500 kPa y $0,6 \text{ m}^3$ respectivamente.

Muestre el proceso en un diagrama $p-v$ y determine a) la temperatura final, b) el trabajo efectuado por el vapor y c) el calor total transferido.

Respuesta: a) $1146,5^\circ \text{C}$ b) 35 kJ c) 807 kJ

Problema II-7

Un tanque de 1 m^3 contiene 2841 gramos de vapor de agua a 0,6 Mpa. Determinar la temperatura utilizando:

- La ecuación de los gases ideales.
- La ecuación de Van der Waals
- La ecuación de Redlich-Kwong.

Respuesta: 457,23 K; 465,6 K y 467,2 K.

Problema II-8

Se tiene nitrógeno en el siguiente estado: 150 K ocupando un volumen específico de $0,041884 \text{ m}^3/\text{Kg}$. Calcular su presión utilizando:

- La ecuación de los gases ideales.
- La ecuación de Redlich-Kwong
- Comparar los resultados con el valor experimental de 1000 kPa

Respuesta: 1062 KPa; 998,8 KPa.

Problema II-9

Se ha sugerido el uso de metano en cilindros a presión, como combustible de emergencia para el sistema de calefacción de una planta. Es necesario mantener en reserva el gas suficiente como para suministrar $25,2 \text{ Kcal/h}$ durante 24 hrs. Si el metano produce 97.2 Kcal/mol.Kg al quemarse, y se entrega en cilindros de 56,62 litros a 138 atm y 21°C , cuántos cilindros deben mantenerse en reserva?

Respuesta: 16 cilindros

Problema II-10

Un tanque de $0,4 \text{ m}^3$ se utiliza para almacenar propano líquido. Consideraciones de seguridad indican que a 320 K el líquido no debe ocupar más del 75% del volumen total del tanque. Para esas condiciones determine la masa de propano contenida en el tanque.

Nota: A 320 K la presión de vapor del propano es 16 bar.

Respuesta: 85,8 Kg

Problema II-11

Se desea construir un tanque de esfera esférico cuya presión máxima de trabajo será de 150 atm, para almacenar temporalmente 125 kg de CO_2 . La temperatura máxima que puede alcanzar el CO_2 es de 200°C . Estímese el diámetro interior del tanque, utilizando:

- La ecuación del gas ideal.
- La correlación generalizada del factor de compresibilidad.
- La ecuación de van der Waals.
- La ecuación de Redlich-Kwong.
- Correlación generalizada de coeficientes viriales.

Respuesta: a) 1,12 m; b) 1,064 m; c) 1,046 m; d) 1,062 m

Problema II-12

En un dispositivo cilindro-pistón se carga propano, cuyo peso molecular es 44.1 g/mol y su coordenada crítica es $369,8 \text{ K}$ y $42,5 \text{ bar}$. A 25°C se observa un equilibrio líquido vapor dentro del dispositivo. El volumen específico es de $24,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ (2.48 l/g) para el vapor y de $3,207 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el líquido en esas condiciones. Calcule:

- La presión en el dispositivo cilindro-pistón calculada según la ecuación de Van der Waals.
- La fracción de vapor si el volumen específico global es en el sistema es de $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$

Ahora suponga que el dispositivo se calienta hasta alcanzar una temperatura de 450 K . Calcule:

- El trabajo necesario para comprimir un gas ideal desde un volumen específico inicial de $3,206 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta un volumen específico final de $24,8 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- El trabajo necesario para comprimir un gas de Van der Waals desde un volumen específico inicial de $3,206 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta un volumen específico final de $24,8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ayuda: La integral INDEFINIDA de la ecuación de Van der Waals respecto del volumen es:

$$\int P_{vdw} dV = RT \cdot \ln(V - b) + \frac{a}{V}$$

Respuesta:

Problema II-13

Una garrafa de 50 litros contiene n-butano. Durante la noche, cuando la temperatura es de 2 °C, la garrafa tiene una mezcla de líquido-vapor, con una calidad de vapor del 70 %. En esas condiciones el volumen molar del líquido es de 156.82 cm³/mol, y el del vapor es 19494.09 cm³/mol.

- ¿Cuál es la masa total y la densidad global en la garrafa a 2 °C?
- ¿Qué volumen de la garrafa está ocupada por el vapor y cuál por el líquido?
- ¿Cuál es la presión en la garrafa durante la noche?
- Si durante el día la temperatura de la garrafa alcanza una temperatura de 45 °C, lográndose vaporizar todo el butano, ¿cuál es la presión en la garrafa durante el día?

Nota: utilice la ecuación de Van der Waals para los cálculos

Respuesta:

SERIE DE PROBLEMAS N° III**Problema III - 1**

Una maquina que funciona siguiendo un ciclo de Carnot reversible recibe 150 kJ/s de calor desde una fuente a 425 °C y cede calor a un sumidero a 30 °C. ¿Cuál es la potencia desarrollada y el calor cedido?

Respuesta: 85 Kw; 65 Kw

Problema III - 2

Las siguientes máquinas desarrollan una potencia de 80.000 kW. Determinése para cada caso las cantidades de calor recibidas y cedidas:

- Una máquina que funciona siguiendo un ciclo de Carnot reversible entre una fuente a 600 K y un sumidero a 300 K
- Una máquina que opera entre las mismas fuentes, pero con un rendimiento térmico igual a 0,3.

Respuesta: a) $Q_{cold} = 80 \text{ Mw}$; $Q_{hot} = 160 \text{ Mw}$; b) $Q_{hot} = 266,67 \text{ Mw}$; $Q_{cold} = 186,67 \text{ Mw}$.

Problema III - 3

Cierta cantidad de un gas ideal (de calor molar a presión constante igual a $7/2 \cdot R$), a 20 °C y 1 bar ocupa un volumen de 70 m³ y se calienta a presión constante hasta 25 °C mediante la transferencia de calor desde una fuente a 40 °C. Calcúlese la variación de entropía del universo. ¿Es irreversible el proceso? En caso afirmativo, ¿cuál es la causa de irreversibilidad?

Respuesta: 79 J/K.

Problema III - 4

Se calienta un gas ideal, $C_p = (7/2)R$ en un intercambiador de calor en flujo continuo, desde 70 °C hasta 190 °C con otro flujo del mismo gas ideal, el cual entra a 320 °C. La rapidez de flujo de los dos flujos de gas es la misma, y las pérdidas de calor en el intercambiador son despreciables.

- Calcule los cambios de entropía molar de los dos flujos de gas.
- ¿Cuál es el valor de ΔS_{total} ?

Nota: En un intercambiador de calor ambas corrientes no entran en contacto directo, si no que una le transfiere calor a la otra por medio de un separador, en general la pared de un tubo metálico.

Respuesta: a) 8,73 J/mol.K; -6,58 J/mol.K; b) 2,15 J/mol.K

Problema III - 5

Un gas ideal, $C_p = (7/2)R$ y $C_v = (5/2)R$, experimenta un ciclo mecánicamente reversible formado por las siguientes etapas:

- Una compresión adiabática desde P_1, V_1, T_1 hasta P_2, V_2, T_2 .
- Una expansión isobárica desde P_2, V_2, T_2 hasta $P_3 = P_2, V_3, T_3$.
- Una expansión adiabática desde P_3, V_3, T_3 hasta P_4, V_4, T_4 .

- Un proceso a volumen constante desde P_4, V_4, T_4 hasta $P_1, V_1 = V_4, T_1$.

Dibuje este ciclo en un diagrama PV y determine su eficiencia térmica si $T_1 = 200^\circ\text{C}$, $T_2 = 500^\circ\text{C}$, $T_3 = 1700^\circ\text{C}$ y $T_4 = 700^\circ\text{C}$.

Respuesta: $\eta = 0,7$

Problema III - 6

Un mol de gas ideal, $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, se comprime adiabáticamente en un conjunto pistón/cilindro, desde 2 bar y 25°C hasta 7 bar. El proceso es irreversible y requiere 35 por ciento más trabajo que una compresión adiabática reversible a partir del mismo estado inicial y hasta la misma presión final. ¿Cuál es el cambio de entropía del gas?

Respuesta: $2,91 \text{ J/K}$

Problema III - 7

Si se calientan 10 moles/min de dióxido de azufre de 200°C hasta 1100°C , en un proceso de flujo continuo a una presión aproximadamente igual a la atmosférica, ¿cuál es su cambio de entropía?

Respuesta: $548,14 \text{ J/K}$

SERIE DE PROBLEMAS N° IV

Problema IV-1

El isobutano líquido es estrangulado por una válvula desde un estado inicial de 360 K y 4000 kPa hasta una presión final de 2000 kPa. Estime el cambio de temperatura y el cambio de entropía del isobutano. El calor específico del isobutano líquido a 360 K es $2,78 \text{ J/(g }^\circ\text{C)}$. Las estimaciones de V y β se pueden encontrar mediante la ecuación propuesta por Rackett.

Respuesta: $-0,79^\circ\text{C}$; $\Delta S = 0,7186 \text{ J/kmol}$.

Problema IV-2

Se llena un recipiente rígido con agua líquida a 25°C y 1 bar. Si se proporciona calor al agua hasta que su temperatura llega a 50°C , ¿cuál es la presión desarrollada? El valor promedio de β entre 25 y 50°C es $36,3 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$. El valor de κ a 1 bar y 50°C es $4,42 \times 10^{-5} \text{ 1/bar}$ y puede suponerse independiente de P . El volumen específico del agua líquida a 25°C es $1,0030 \text{ ml/g}$.

Respuesta: $206,3 \text{ bar}$

Problema IV-3

El estado de 1 lb_m de vapor de agua cambia de vapor saturado a 20 psi a vapor sobrecalentado a 50 psi y 1000°F . ¿Cuáles son los cambios de entalpía y entropía del vapor? ¿Cuáles serían los cambios de entalpía y entropía si el vapor de agua fuese un gas ideal?

Respuesta: $\Delta H = 377,06 \text{ Btu}$; $\Delta S = 0,2656 \text{ Btu/R}$; $\Delta H^{gi} = 372,54 \text{ Btu}$; $\Delta S^{gi} = 0,216 \text{ Btu/R}$

Problema IV-4

Se expande vapor húmedo a 1100 kPa a entalpía constante hasta llegar a 101,33 kPa, donde su temperatura es de 105°C . ¿Cuál es la calidad del vapor en su estado inicial?

Respuesta: $X_v = 0,953$

Problema IV-5

Un dispositivo pistón/cilindro contiene un kilogramo de vapor de agua a 800 kPa y 200°C .

a) Si el vapor experimenta una expansión isotérmica y mecánicamente reversible hasta alcanzar 150 kPa ¿cuánto calor debe absorber? b) Si el vapor experimenta una expansión adiabática reversible hasta 150 kPa, ¿cuál es su temperatura final y cuánto trabajo realiza.

Respuesta: a) $393,3 \text{ kJ}$; b) $T = 111,37^\circ\text{C}$; $W = -256,13 \text{ kJ}$

Problema IV-6

Un dispositivo pistón/cilindro contiene un kilogramo de agua a 25 °C y 1 bar. El agua se comprime mediante un proceso isotérmico y mecánicamente reversible hasta una presión de 1500 bar. Determine Q , W , ΔU , ΔH y ΔS dados $\beta = 250 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\kappa = 45 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$.

Respuesta: $Q = -10,8 \text{ kJ}$; $W = 4,9 \text{ kJ}$; $\Delta U = -5,9 \text{ kJ}$; $\Delta H = 134 \text{ kJ}$; $\Delta S = -0,037 \text{ kJ/K}$

Problema IV-7

Un dispositivo pistón/cilindro trabaja en un ciclo con vapor de agua como fluido de trabajo y ejecuta las siguientes etapas: 1) El vapor a 550 kPa y 200 °C se calienta a volumen constante hasta alcanzar una presión de 800 kPa. 2) A continuación el vapor se expande, reversible y adiabáticamente, hasta la temperatura inicial de 200 °C. 3) Finalmente, el vapor se comprime mediante un proceso isotérmico y mecánicamente reversible, hasta llegar a la presión inicial de 550 kPa. ¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

Respuesta: $\eta = 0,17$

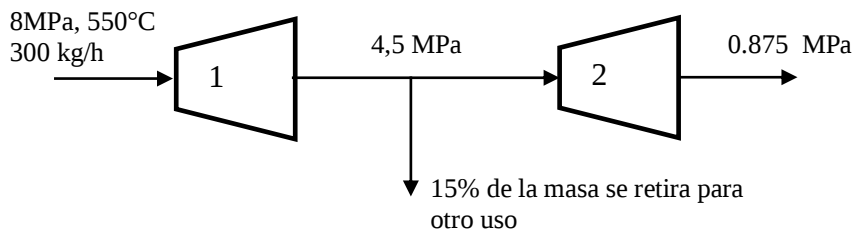
Problema IV-8

Una turbina de vapor funciona adiabáticamente con una rapidez de flujo de vapor de 25 kg/s. El vapor es alimentado a 1300 kPa y 400 °C, y se descarga a 40 kPa y 100 °C. Determine la potencia de salida de la turbina y la eficiencia de su operación en comparación con la de una turbina que trabaja de manera reversible y adiabática a partir de las mismas condiciones iniciales hasta la misma presión final.

Respuesta: $W = -14379,5 \text{ kJ/s}$; $\eta = 0,78$

Problema IV-9

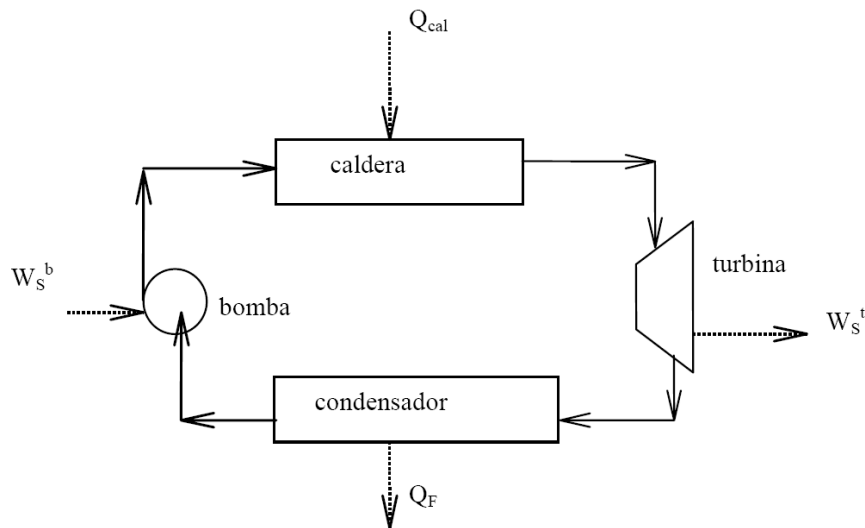
Se utiliza vapor de agua para operar el siguiente sistema de turbinas adiabáticas con el fin de generar electricidad:



- ¿Cuánto trabajo (KJ/h) es generado las turbinas 1 y 2 las cuales tienen una eficiencia del 70,5% y 80,9% respectivamente?
- El vapor para las turbinas es generado por una caldera. ¿Cuánto calor debe ser adicionado en la caldera para entregar 300 kg/h de vapor? La corriente de entrada a la caldera se encuentra a 170 °C y 8 MPa. (Para el agua líquida) $C_p/R = 8,712 + 1,25 \cdot 10^{-3}T - 0,18 \cdot 10^{-6}T^2$

Problema IV-10

Una planta de generación de potencia que utiliza vapor de agua opera según un ciclo Rankine. El vapor ingresa a la turbina a 3500 kPa y 600 °C y sale a 20 kPa. Del condensador sale agua líquida saturada. La operación de la turbina y de la bomba pueden suponerse adiabáticas y reversibles. Calcular la calidad del vapor (fracción en masa de vapor) a la salida de la turbina y la eficiencia del ciclo.



Respuesta: $x_v=0,933$; $\eta=0,38$

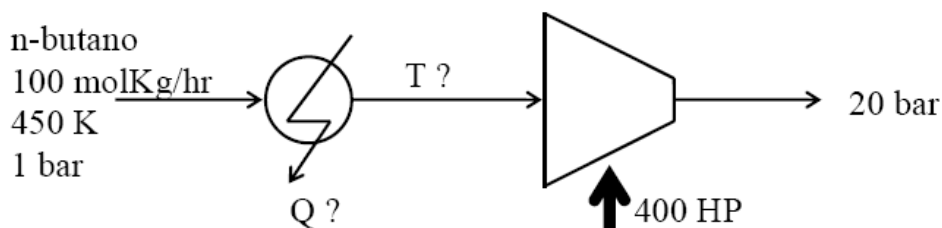
Problema IV-11

En un ciclo de potencia regenerativo funciona con dos turbinas en serie en estado estacionario. El vapor que sale de la primera está aun sobrecalentado, mientras que el que sale de la segunda tiene un título del 90%. A su vez, el condensador produce un leve subenfriamiento del líquido a su salida.

a) Represente la transformación termodinámica que sigue el fluido, en los siguientes diagramas: P-T, P-V, T-S y P-H. En cada diagrama, además, deberán distinguirse e identificarse las regiones en que el fluido se encontrará como líquido subenfriado, equilibrio líquido-vapor, vapor sobrecalentado y fluido supercrítico respectivamente.

Problema IV-11

Una corriente de 100 mol.kg/h de n-butano a 1 bar y 450 K debe ser comprimida, en un compresor continuo que opera adiabáticamente y en estado estacionario, hasta 20 bar. La potencia suministrada al compresor es 400 HP. Por razones de proceso, la temperatura de salida del compresor no puede ser superior a 473 K. Para asegurar que este límite no se supere, un ingeniero de procesos sugiere colocar un intercambiador de calor aguas arriba del compresor, a fin de bajar la temperatura de la corriente de n-butano antes de llegar al compresor.



Determinar:

- La temperatura a la que debería enfriarse el n-butano antes de ingresar al compresor.
- El cambio de entropía de la corriente de n-butano al pasar por el compresor.
- Opera el compresor reversiblemente?

Datos: C_p del n-butano = 130 J/mol (constante con la temperatura en el rango considerado).

Problema IV-12

Una turbina que opera en estado estacionario recibe una corriente de 100 kg.mol/h de monóxido de carbono (CO) a 10 bar y 280 K. El gas se expande adiabáticamente hasta 1 bar. Calcular la máxima cantidad de trabajo que puede producir el proceso y la temperatura de la corriente de salida, cuando:

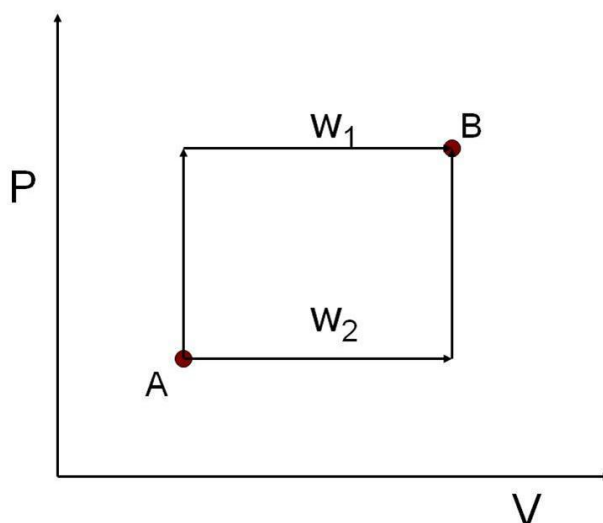
- Se asume que el CO se comporta como un gas ideal.
- La hipótesis de gas ideal no es válida.

Problemas de Parcial o Examen – Unidades 1 a 4

1) Un conjunto vertical cilindro-pistón contiene un gas que está comprimido por un pistón sin fricción que pesa 3000 N. Durante un tiempo, la rueda con paletas que está dentro del cilindro hace un trabajo de 6,8 kJ sobre el gas. Si el calor que transfiere el gas es de -10 kJ y el cambio de energía interna es de -1 kJ, determinar la distancia que se mueve el pistón. El pistón tiene un área de 52 cm² y la presión atmosférica es de 1.0 bar.

2) En base a los dos caminos alternativos representados en el siguiente gráfico P-V y analizados en clase, plantee las relaciones y/o realice los cálculos necesarios para establecer cuál de las siguientes afirmaciones tiene mayor validez si el fluido es un gas ideal monoatómico:

- El cambio de de energía interna es aproximadamente el mismo en las dos expansiones.
- El calor transferido es aproximadamente el mismo en las dos expansiones.



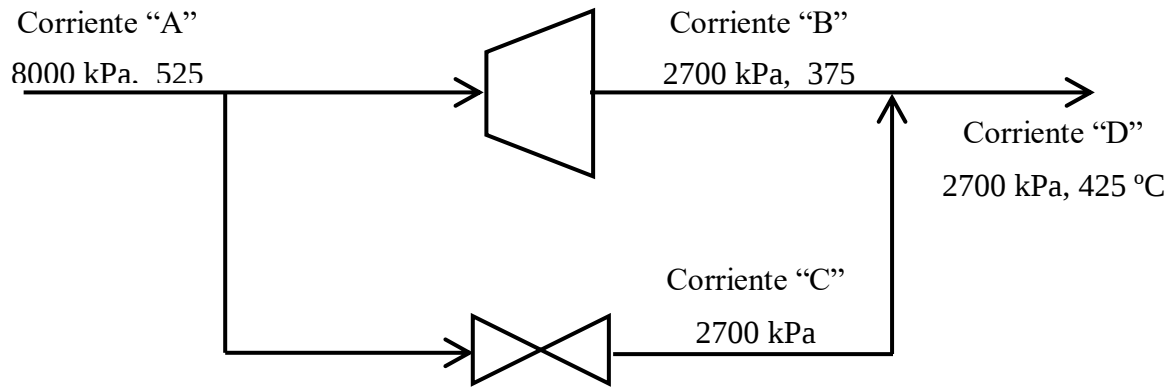
3) 1,4 moles de un gas ideal se expanden siguiendo una transformación adiabática desde su estado inicial a $p_1=10$ atm. y $v_1= 3,5$ l, hasta un estado final a $p_2=1$ atm y $v_2=18,13$ l.

Determina:

- El coeficiente adiabático del gas.
- El trabajo producido en la expansión
- La diferencia de temperaturas entre el estado inicial y el final
- El C_v del gas a volumen constante.
- ¿Cuáles serían la temperatura y volumen final si el proceso fuera irreversible (hasta la misma presión final) con una eficiencia termodinámica del 85%?
- ¿Cuál es el valor de ΔS para ambos procesos (reversible e irreversible)?

4) Una cañería térmicamente aislada transporta 100 kg/s de gas natural. Con el fin de mantener el flujo del gas en la cañería, se instalan estaciones de bombeo cada 80 km. En cada estación de bombeo el gas se comprime adiabáticamente y luego se enfría a presión constante. El trabajo requerido en la etapa de compresión es de 7000 kW. A la salida de la estación de bombeo la presión del gas es 30 bar y su temperatura 25 °C. Al ingresar a la estación de bombeo la presión del gas ha disminuido a 20 bar.

- ¿Cuál es la temperatura del gas al ingresar a la estación de bombeo?
- ¿Cuál es la temperatura del gas a la salida del compresor?
- ¿Qué cantidad de calor debe eliminarse en la etapa de enfriamiento para que a la salida de la estación de bombeo el gas se encuentre nuevamente a 25 °C?



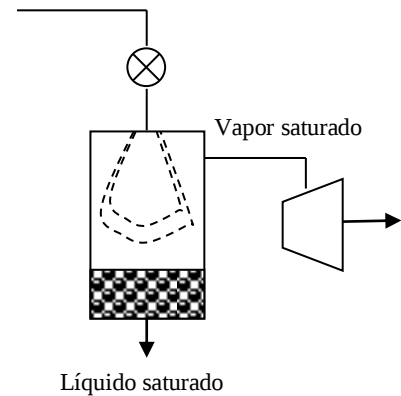
9) Una manguera de jardín con la válvula del agua y la boquilla cerradas se encuentra expuesta a los rayos del sol y llena de agua líquida. Al principio, el agua tiene una temperatura de 10 °C y 6 bar. Después de cierto tiempo la temperatura del agua asciende a 40 °C. Obedeciendo al incremento de temperatura y presión, así como a la elasticidad de la manguera, el diámetro interno de ésta se incrementa 0,35 %. Calcule la presión final del agua en la manguera.

Datos: β (prom) = $250 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; κ (prom) = $45 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$.

10) Se propone utilizar un suministro geotérmico de agua caliente para hacer funcionar una turbina de vapor. Agua líquida saturada a presión elevada (1500 kPa), pasa por una reducción (válvula) hacia la cámara de un evaporador instantáneo, que forma líquido y vapor a una presión de 400 kPa. El líquido se desecha mientras que el vapor saturado alimenta a la turbina y sale a 10 kPa. Si la turbina debe producir 1000 kW y tiene una eficiencia de 70,6% calcule el flujo másico requerido de agua geotérmica caliente.

Calcule:

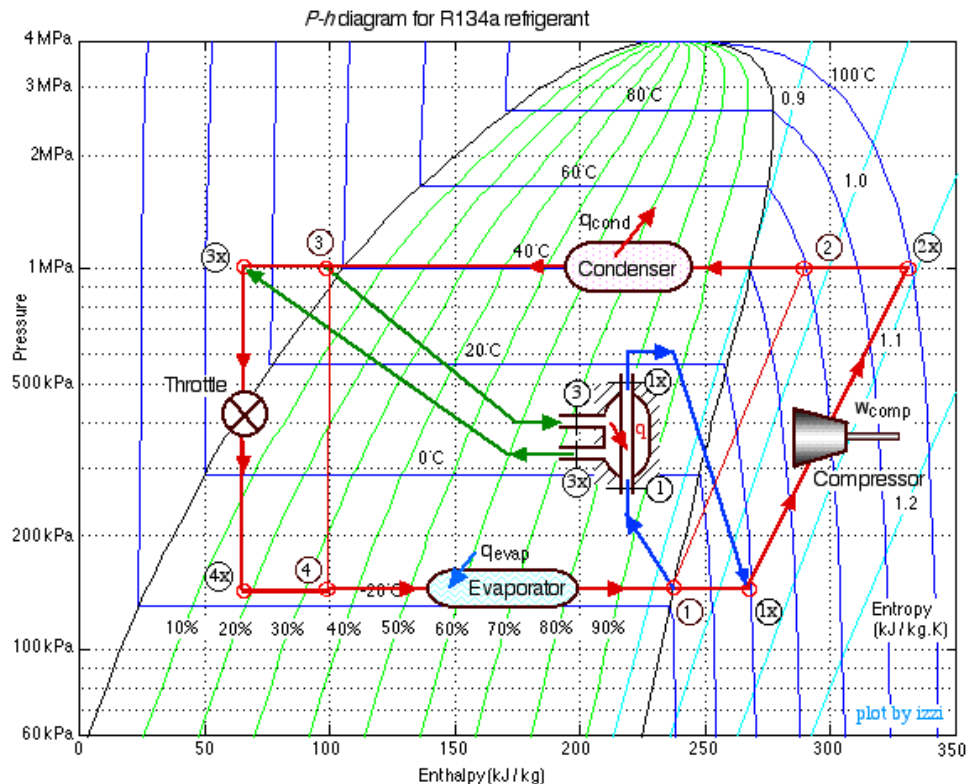
- a- El flujo másico requerido de agua geotérmica caliente
- b- El estado, temperatura y calidad de vapor (si correspondiese) del vapor a la salida de la turbina



11) Una turbina adiabática opera de manera reversible; toma vapor de agua sobrecalentado a 1600 kPa y lo descarga a 40 kPa.

- a) ¿Cuál debería ser la temperatura de entrada para que no exista humedad en la corriente de salida?
- b) ¿Si el caudal de vapor es 5 kg/s, cual es la potencia entregada por la turbina en las condiciones del punto a)? Repetir el inciso a) si se requiere una corriente de salida de vapor húmedo con una calidad igual a 88,2 %.

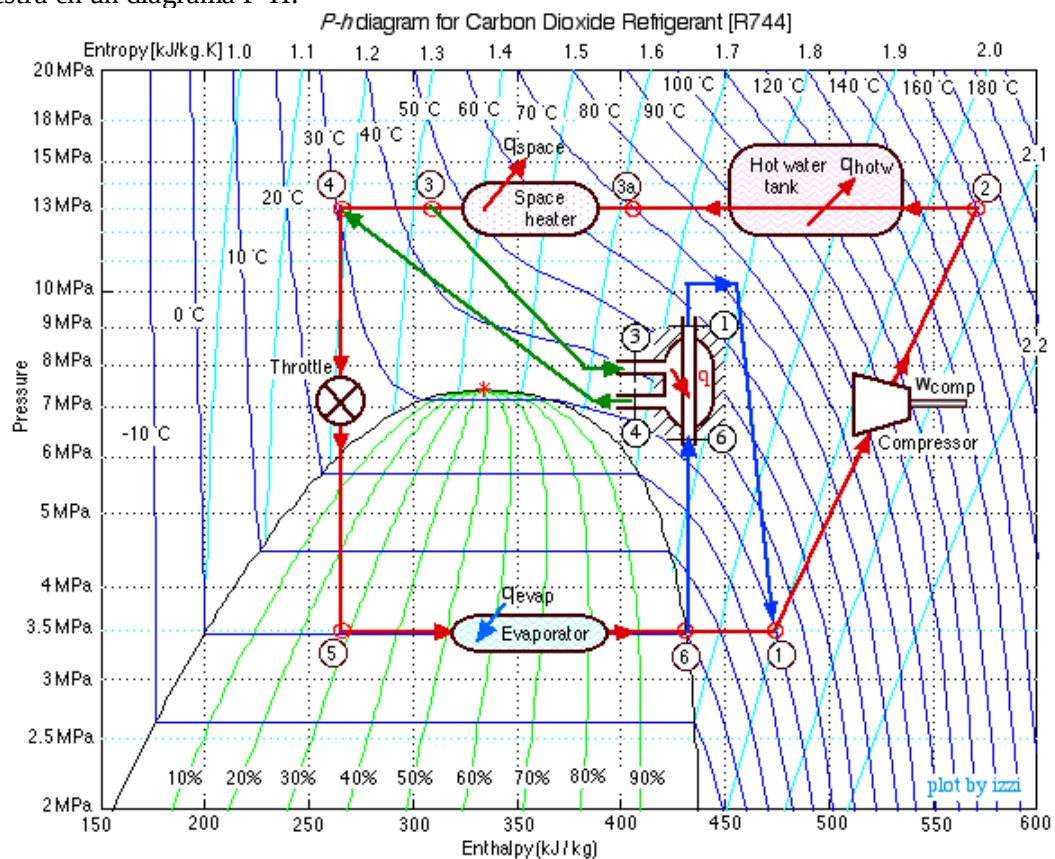
12) De acuerdo al siguiente diagrama, correspondiente a un ciclo de refrigeración que utiliza el refrigerante R134a, determine:



- a) La eficiencia del compresor que actúa entre los puntos 1x y 2x
b) Comparar el coeficiente de desempeño de los dos ciclos mostrados en el diagrama (1-2-3-4 y 1x-2x-3x-4x)

Nota: El calor efectivo intercambiado en el evaporador para el ciclo de refrigeración es aquel considerado hasta el punto 1 para ambos ciclos

13) Represente en diagramas P-T, H-S, T-S y P-V el siguiente ciclo de refrigeración alternativo basado en CO₂, que se muestra en un diagrama P-H:



SERIE DE PROBLEMAS N° V

Problema V-1

Suponiendo que la ley de Raoult es válida, realice los siguientes cálculos para el sistema benceno(1)/tolueno(2):

- Dados $x_1=0,33$ y $T=100^\circ\text{C}$, encuentre y_1 y P (cálculo BUB P).
- Considere $y_1=0,33$ y $T=100^\circ\text{C}$, encuentre x_1 y P (cálculo DEW P).
- Considere $x_1=0,33$ y $P=120\text{kPa}$, encuentre y_1 y T (cálculo BUB T).
- Considere $y_1=0,33$ y $P=120\text{kPa}$, encuentre x_1 y T (cálculo DEW T).
- Considere $T=105^\circ\text{C}$ y $P=120\text{ kPa}$, encuentre x_1 y y_1 (cálculo Flash o vaporización instantánea).
- Para el inciso e) la fracción mol global del benceno es $z_1=0,33$ ¿cuál es la fracción mol de vapor del sistema de dos fases?
- ¿Por qué es probable que la ley de Raoult sea un excelente modelo de EVL para este sistema en las condiciones establecidas (o calculadas)?

Respuesta: a) $P=109,3\text{ kPa}$; $y_1=0,545$; b) $P=92,15\text{ kPa}$, $x_1=0,17$; c) $T=103,3^\circ\text{C}$; $y_1=0,54$; d) $T=109,1^\circ\text{C}$; $x_1=0,17$; e) $x_1=0,28$; $y_1=0,481$.

Problema V-2

Suponiendo que la ley de Raoult sea válida, prepare un diagrama P - x - y para una temperatura de 90°C , y otro t - x - y para una presión de 90kPa para cada uno de los siguientes sistemas:

- Benceno(1)/etilbenceno(2); b) 1-clorobutano(1)/clorobenceno(2).

Problema V-3

Suponiendo que la ley de Raoult se aplica al sistema n-pentano(1)/n-heptano(2),

- ¿Cuáles son los valores de x_1 y y_1 a $t=55^\circ\text{C}$ y $P = (P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}})/2$? Para dichas condiciones grafique la fracción del sistema que es vapor V en función de la composición global z_1 .
- Para $t=55^\circ\text{C}$ y $z_1=0,5$, grafique P , x_1 y y_1 en función de V .

Respuesta: $x_1=0,5$; $y_1=0,89$

Problema V-4

Una sola etapa de separación líquido/vapor para un sistema benceno(1)/etilbenceno(2) debe producir fases para las siguientes composiciones de equilibrio. Para cada caso determine la T y P en el separador. ¿Qué información adicional se necesita calcular para las cantidades relativas de líquido y vapor que salen del separador? Suponga que se aplica la ley de Raoult.

- $x_1=0,35$, $y_1=0,70$ b) $x_1=0,35$, $y_1=0,75$

Respuesta: a) $T=133,4^\circ\text{C}$, $P=203,95\text{ kPa}$; b) $T=91,5^\circ\text{C}$, $P=66,5\text{ kPa}$.

Problema V-5

Una solución binaria concentrada en su mayor parte con la especie 2 (pero la fracción molar de 2 distinta de 1) se halla en equilibrio con una fase vapor que contiene ambas especies 1 y 2. La presión de este sistema de dos fases es de 1 bar ; la temperatura es de 25°C . Determine de la siguiente información los cálculos aproximados de x_1 y y_1 : $H_1 = 200\text{ bar}$ y $P_2^{\text{sat}} = 0,10\text{ bar}$. Establezca y justifique todas las suposiciones.

Respuesta: $x_1=0,0045$, $y_1=0,9$

Problema V-6

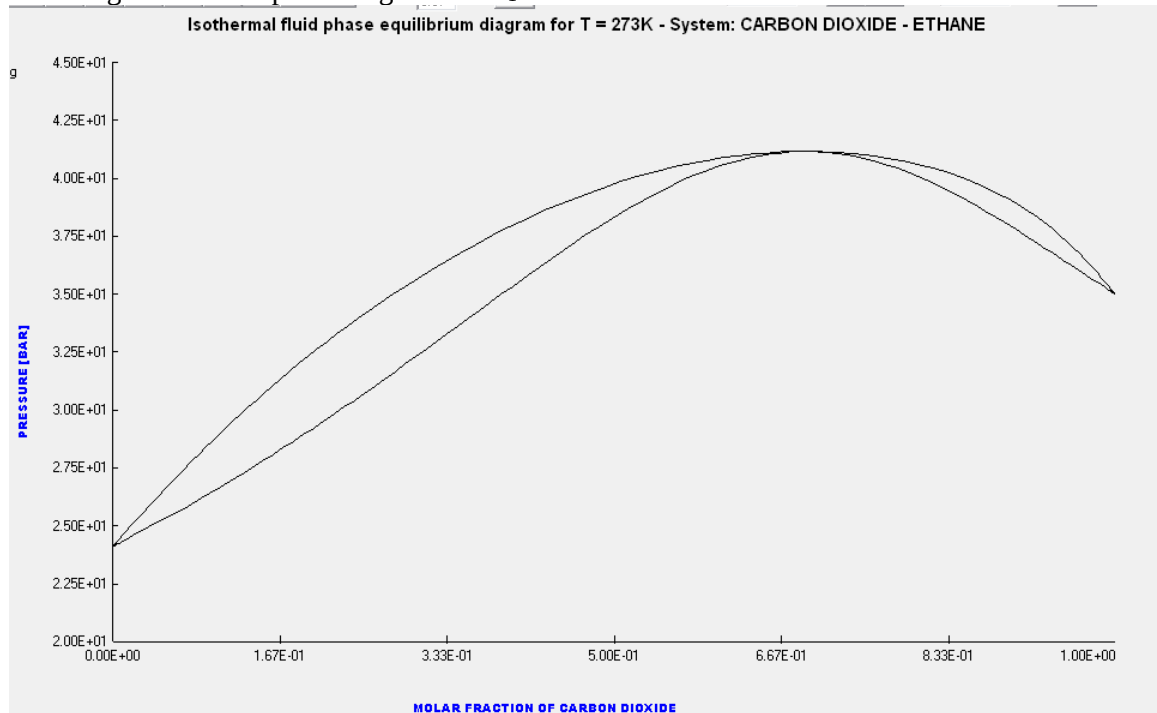
En una planta industrial una unidad flash recibe una corriente de 100 Kg.mol/h de benceno (1) y etilbenceno (2), cuya composición molar es 40% de benceno y 60% de etilbenceno. Se desea operar la unidad a 90°C y 90 kPa . Un ingeniero afirma que en esas condiciones no se producirá separación de fases.

- Indicar si el ingeniero tiene o no razón, y en caso de que la tenga proponer una nueva condición de operación para el tanque flash.
- En ambos casos (es decir, con las condiciones de operación iniciales o con las que Ud. propone) calcular la recuperación de benceno en la fase vapor (moles de benceno en el vapor / moles de benceno alimentados).

Problema V-7

La figura muestra un diagrama Pxy calculado para el sistema Dióxido de carbono (1) + Etano (2), a 273 K.

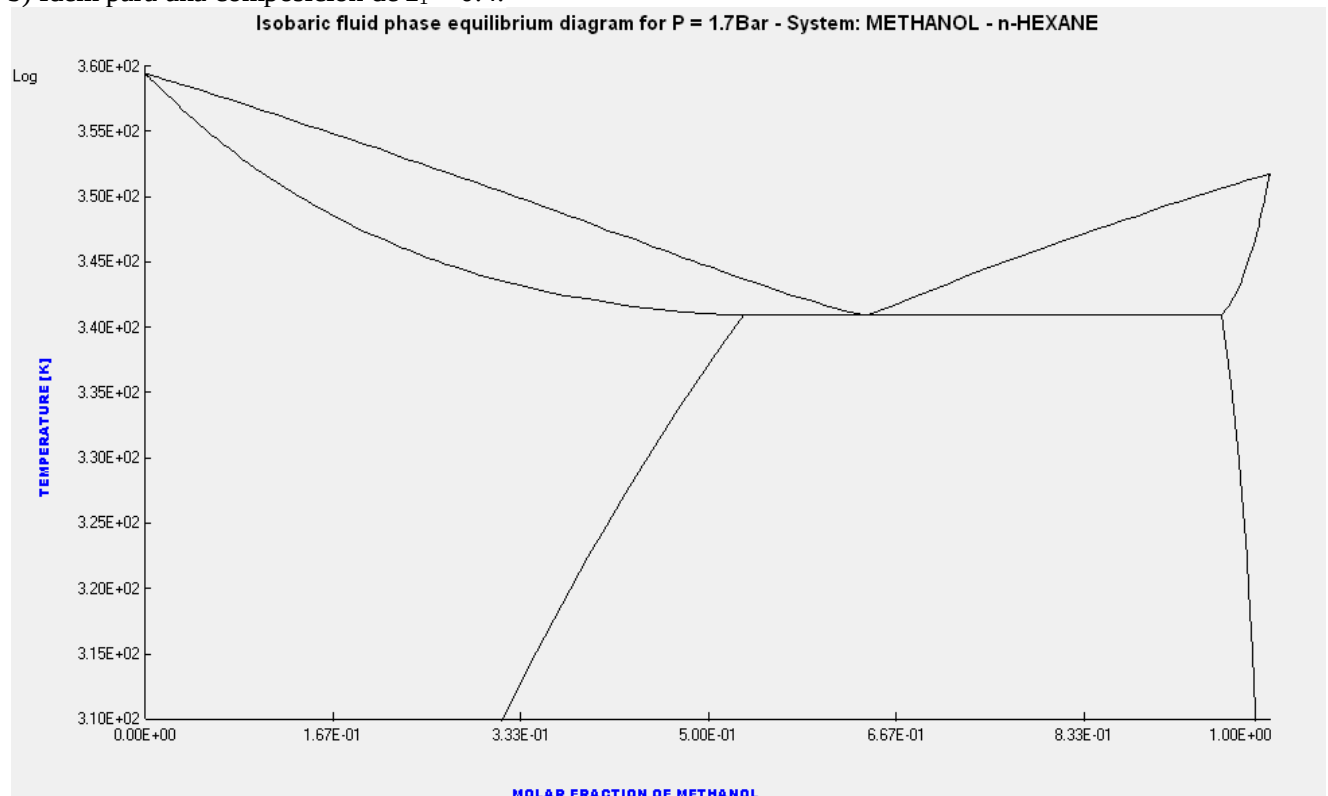
- Señale cuantas y cuales fases se encontrarán en equilibrio en cada región del diagrama.
- Explique, de acuerdo al diagrama, qué se observaría dentro de un sistema cilindro-pistón, que inicialmente contiene CO_2 puro a 273 K y 37.5 bar, si se inyecta lentamente Etano a T y P constantes, hasta llegar a una composición global de $z_1 = 0.20$.



Problema V-8

La figura muestra un diagrama Txy calculado para el sistema Metanol (1) + n-Hexano (2), a 1.7 bar.

- Explique qué se observará dentro de un sistema cilindro-pistón, que contiene una mezcla con la composición del azeótropo heterogéneo inicialmente a 360 K, se enfría a P constante hasta 320 K.
- Ídem para una composición de $z_1 = 0.4$.



Serie de problemas N° VI

Problema VI-1

Un recipiente, dividido en dos partes mediante una separación, contiene 4 moles de gas nitrógeno a 75 °C y 30 bar de un lado y 2,5 moles de gas argón a 130 °C y 20 bar en el otro. Si se elimina la separación y los gases se mezclan adiabática y completamente, ¿cuál es el cambio en la entropía? Considere al nitrógeno un gas ideal con $C_V = 5/2 R$ y al argón un gas ideal con $C_V = 3/2 R$.

Respuesta: $\Delta S_T = 38.27 \text{ J/K}$ ($T_f = 90 \text{ °C}$; $P_f = 24.38 \text{ bar}$)

Problema VI-2

El volumen molar ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) de una mezcla binaria líquida a T y P se da por:

$$V = 120x_1 + 70x_2 + (15x_1 + 8x_2)x_1x_2$$

- encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 a T y P
- Compruebe que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo a la ecuación

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i$$

la ecuación dada para V se recupera.

- Demuestre que estas expresiones satisfacen la ecuación de Gibbs/Duhem.
- Establezca que $(d\bar{V}_1 / dx_1)_{x_1=1} = (d\bar{V}_2 / dx_1)_{x_1=0} = 0$.
- Trace una gráfica de los valores de V , $\bar{V}_1$, y $\bar{V}_2$ calculados a partir de la ecuación dada en a) en función de x_1 . Identifique los puntos V_1 , V_2 , $\bar{V}_1^\infty$ y $\bar{V}_2^\infty$, y muestre sus valores.

Problema VI-3

A partir de los datos siguientes del factor de compresibilidad para CO_2 a 150 °C, prepare gráficas de la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del CO_2 contra P para presiones hasta de 500 bar.

P/bar	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500
Z	0.985	0.970	0.942	0.913	0.885	0.869	0.765	0.762	0.824	0.910

Problema VI-4

Para el SO_2 a 600 K y 300 bar, determine aproximaciones convenientes de la fugacidad y de G^R/RT .

Respuesta: 217,14 bar; $G^R/RT = -0,324$.

Problema VI-5

Estime la fugacidad de ciclopentano a 110 °C y 275 bar. A 110 °C la presión de vapor del ciclopentano es 5.267 bar.

Respuesta: $F_i = 11,91 \text{ bar}$, coeficiente de fugacidad = 0,042

Problema VI-6

Prepare gráficas de f contra P y de Φ contra P para el cloroformo a 200 °C, para el intervalo de presión de 0 a 40 bar. A 200 °C, la presión de vapor del cloroformo es 22,27 bar. Suponga que la ecuación

$$\phi = \exp \left[\frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \right]$$

es válida para la fase de vapor y que el volumen molar del líquido saturado se da mediante la ecuación

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1 - T_r)^{0.2857}}$$

Problema VI-7

Para el sistema etanoato de etilo(1)/n-heptano(2) a 343,15 K, $\ln \gamma_1 = 0,95 x_2^2$ $P^{\text{sat}}_1 = 79,80 \text{ kPa}$ y $\ln \gamma_2 = 0,95 x_1^2$ $P^{\text{sat}}_2 = 40,50 \text{ kPa}$

Suponiendo la validez de la ecuación $y_i P = x_i \gamma_i P^{\text{sat}}_i$:

- Realice un cálculo de P de BURBUJA para T = 343,15K, $x_1 = 0,05$.
- Realice un cálculo de P de ROCÍO para T = 343,15K, $y_1 = 0,05$.
- ¿Cuáles son la presión y la composición del azeótropo a T = 343,15K.

Respuesta: a) $P = 47,9 \text{ kPa}$; b) $P = 42,2 \text{ kPa}$; c) $81,4 \text{ kPa}$

Problema VI-8

El siguiente es un conjunto de datos de EVL para el sistema metanol(l)/agua(2) a 333.15 K :

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
19.953	0.0000	0.0000	60.614	0.5282	0.8085
39.223	0.1686	0.5714	63.998	0.6044	0.8383
42.984	0.2167	0.6268	67.924	0.6804	0.8733
48.852	0.3039	0.6943	70.229	0.7255	0.8922
52.784	0.3681	0.7345	72.832	0.7776	0.9141
56.652	0.4461	0.7742	84.562	1.0000	1.0000

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P^{\text{sat}}_i}$$

- Fundamentando los cálculos en la ecuación , encuentre valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste de G^E/RT a los datos, y prepare un diagrama P_{xy} en el que se comparen los puntos experimentales con las curvas determinadas a partir de la correlación.
- Prepare una gráfica de $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y $G^E/x_1 x_2 RT$ contra x_1 demostrando la correlación y los valores experimentales.

Respuesta: $A_{12} = 0,669$, $A_{21} = 0,510$

Problema VI-9

Un sistema formado por metano y un aceite ligero a 200 K y 30 bar consiste en una fase de vapor que contiene 95 % mol de metano y una fase líquida que contiene aceite y metano disuelto. La fugacidad del metano está dada por la ley de Henry y, a la temperatura de interés, la constante de Henry es 200 bar. Estableciendo cualesquiera suposiciones, estime la fracción mol en equilibrio de metano en la fase líquida. El segundo coeficiente virial del metano puro a 200 K es $-105 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta: $x_1 = 0,118$

Problema VI-10

Para cierto proceso extractivo se desea mantener en estado líquido a 50 °C una mezcla formada por 40% de acetona (1) y 60% de metanol (2).

¿Cuál es la presión mínima del proceso?

En caso de utilizarse la mínima presión ¿Cuál será la composición del vapor en equilibrio con la mezcla?

Para esta mezcla la no idealidad de la fase líquida puede describirse a través de: $G^E/RT = Bx_1x_2$, donde $B = 0.64$ a 50 °C. Las presiones de vapor de los componentes puros pueden calcularse de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\ln P_1^{\text{vap}} = 14,39155 - 2795,817 / (t + 230,002)$$

$$\ln P_2^{\text{vap}} = 16,59381 - 3644,297 / (t + 239,765)$$

donde t es la temperatura en °C y P^{vap} la presión en KPa.

¿De qué manera podría corroborar si el asumir a la fase vapor como gas ideal fue válido?

Respuesta: $P = 78,2 \text{ kPa}$; $y_1 = 0,528$

Problema VI-11

A 25° C y a la presión atmosférica, el cambio de volumen de mezclado de combinaciones líquidas binarias de las especies 1 y 2 se dan por la ecuación:

$$\Delta V = x_1 x_2 (45 x_1 + 25 x_2)$$

en donde ΔV está en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En estas condiciones $V_1 = 110$ y $V_2 = 90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Determine los volúmenes molares parciales en una mezcla que contiene 40% mol de la especie 1 en las condiciones que se proporcionan.

Respuesta: $\bar{V}_1 = 124,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\bar{V}_2 = 93,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Problema VI-12

El volumen de exceso de la mezcla dimetilcarbonato(1) / n-octano (2) a 298.15 K y 1 atm se describe de acuerdo a la siguiente expresión:

$$V^E (\text{cm}^3 / \text{mol}) = -5,16x_1^2 + 5,16x_1$$

Se conoce además que a las mismas condiciones la densidad del dimetilcarbonato puro (PM= 90,078 g/mol) es 1,07664 g/cm³ y la del n-octano (PM=114,229 g/mol) 0,69858 g/cm³.

- a) ¿Cuál será el volumen total de la mezcla si se mezclan 700 gr de carbonato y 1300 gr de n-octano?
c) Encuentre la expresión del volumen molar parcial para el componente 2 e indique el valor de V_2^∞

Problema VI-13

Una mezcla líquida de ciclohexanona (1) / fenol (2) para la cual $x_1 = 0.6$ está en equilibrio con su vapor a 144°C. Determine la presión de equilibrio y la composición del vapor a partir de la siguiente información:

- La dependencia con la composición de G^E está dada por una ecuación de la forma:

, donde B es solamente función de la temperatura. $G^E / RT = Bx_1x_2$

- A 144°C, $P_1^{\text{SAT}} = 75.2 \text{ kPa}$ y $P_2^{\text{SAT}} = 31.66 \text{ kPa}$.

- El sistema forma un azeótropo a 144°C para el cual $x_1^{\text{AZ}} = y_1^{\text{AZ}} = 0.294$.

Realice en forma esquemática un diagrama Pxy, ubicando solamente los puntos más significativos.

¿De qué manera podría corroborar si el asumir a la fase vapor como gas ideal fue válido?

Respuesta: $P = 38,21 \text{ kPa}$; $y_1 = 0,84$

Problema VI-13

¿Cómo cambia el problema VI-1 y sus resultados si antes de eliminar la separación se transfiere hacia el interior del recipiente un calor $Q = 33 \text{ R}^* \text{ mol}^* \text{ K}$? ¿Y si el mismo calor se transfiere luego de mezclados los gases?

Respuesta: $\Delta S_T = 39.02 \text{ J/K}$ ($T_f = 92.4 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_f = 24.543 \text{ bar}$)

Serie de problemas N° VII**Problema VII-1**

Especifique cuantas y cuales ecuaciones genéricas deben satisfacerse para el equilibrio de tres fases en un sistema de siete componentes, cuando el equilibrio se calcula a partir de una ecuación de estado.

Problema VII-2

La energía de Gibbs de exceso para el sistema cloroformo (1)/etanol (2) a 55 °C se representa bien por medio de la ecuación de Margules, escrita como:

$$G^E/RT = (1.42 x_1 + 0.59 x_2) x_1 x_2$$

Las presiones de vapor a 55 °C son $P_1^{sat} = 82.37$ kPa y $P_2^{sat} = 37.31$ kPa.

- a) Realice, en una planilla de Excel, cálculos de BUBL P a 55 °C para fracciones molares de cloroformo en la fase líquida de 0.25, 0.50 y 0.75. Considere los siguientes coeficientes viriales para la fase vapor:

$$B_{11} = -963 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad B_{12} = -1523 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad B_{22} = 52 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

- b) Por comparación, repita los cálculos considerando a la fase vapor como una mezcla de gases ideales.

Problema VII -3

3) Glicerol y acetofenona son parcialmente miscibles a 140 °C, una fase líquida contiene 9.7 % mol de acetofenona y la otra contiene 90.3 % mol de acetofenona. La presión de vapor de la acetofenona a 140 °C es de 0.167 bar y la del glicerol a la misma temperatura es de 0.00313 bar. Para esta mezcla la no idealidad de la fase líquida puede describirse a través de: $G^E/RT = Bx_1x_2$.

De acuerdo a esta información determinar:

- ¿Cuál es la presión de equilibrio L-V para una mezcla líquida conteniendo 8% de acetofenona?
- ¿Cuál será la composición del vapor en equilibrio?
- Esquematice el diagrama P, xy que presenta este sistema a 140°C (El sistema no presenta azeótropo)

Respuesta: Presión: 0.14 bar; $y_1=0.98$

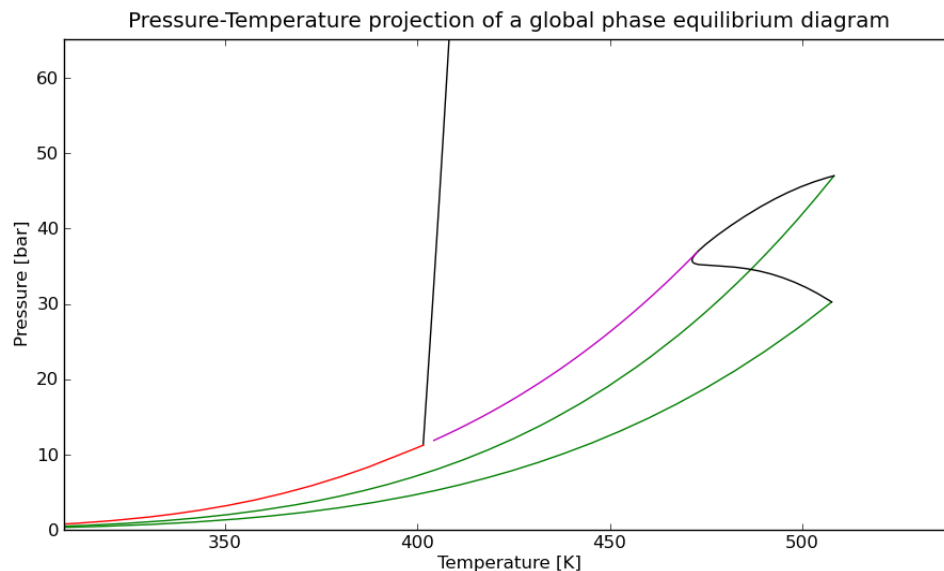
Problema VII -4

Las solubilidades mutuas entre el n-heptano y el agua, como líquidos, son despreciables. Una mezcla de vapor que contiene 65 mol % de agua a 100 °C y 101.33 kPa se enfría lentamente a presión constante hasta que la condensación es completa.

- ¿Podría utilizar, de alguna manera, la ley de Raoult en este sistema? ¿Por qué?
- ¿Qué ecuaciones deberán cumplirse en cada punto de equilibrio?
- Construya una gráfica para el proceso mostrando la temperatura contra la fracción mol de heptano en equilibrio en el vapor residual. Vea la tabla B.2 (pag 682 del libro, 7ª ed) para las ecuaciones de presión de vapor.

Problemas de Parcial o Examen – Unidades 5 a 7

1) La siguiente figura corresponde a un sistema formado por dos compuestos A y B, siendo A el más volátil. Una mezcla que contiene 40 % molar de A se encuentra inicialmente a 380 K y 20 bar. Se calienta a P constante hasta 480K. Luego, manteniendo T y P constantes, se agrega compuesto A hasta tener una composición de $X_A = 0.90$ en el sistema. Finalmente se comprime isotérmicamente hasta 50 bar.



- Represente todo el proceso en los diagramas que considere conveniente, y también sobre el diagrama global.
- Complete la descripción del proceso, más allá de lo que informa el enunciado: qué fases se observarán, aparecerán o desaparecerán a cada momento.
- ¿de qué tipo de comportamiento se trata?
- Esquematice el diagrama Txy que esperarías encontrar para una presión de 5 bar.

2) Respecto a diagramas de fases fluidas para sistemas binarios:

- Qué diferencia a los tipos de comportamiento 1 y 2? Cual o cuales pueden ocurrir cuando las mezclas líquidas son soluciones ideales?
- Qué tipo de azeotropía puede o no puede presentarse en cada uno?
- Para el proceso que se describe a continuación, identifique de qué tipo de comportamiento se trata, y represente las etapas de la transformación en los diagramas específicos que considere conveniente, y también sobre el diagrama global.

“Una mezcla binaria que contiene 40 % molar del compuesto más volátil A inicialmente a 500 K y 100 bar, se encuentra como un gas homogéneo comprimido. Al enfriarse a P constante se alcanza un punto de rocío y la cantidad de líquido va aumentando a medida que sigue descendiendo la temperatura, hasta que la condensación es total. El enfriamiento isobárico prosigue en fase homogénea, hasta que aparece una primera gota de una segunda fase líquida más rica en A. La cantidad de la nueva fase aumenta, hasta que el enfriamiento se detiene en 250 K. Allí se inicia una lenta descompresión isotérmica. En cierto punto comienzan a formarse burbujas de vapor cuya composición es compuesto A casi puro, y se observa que la presión se estabiliza en un valor constante mientras disminuye la cantidad de la fase líquida rica en A y el volumen total continúa aumentando. Recién cuando desaparece la última gota de esta fase, la presión vuelve a disminuir mientras continúa la expansión, generando cada vez más vapor, hasta detenerse en 10 bar.

Finalmente, manteniendo fijo el volumen de la celda, se inyecta compuesto B a temperatura constante, hasta que todo el sistema se encuentra como líquido saturado.”

3) Respecto a propiedades residuales y propiedades de exceso:

- Defínalas conceptualmente y con las ecuaciones que corresponda.
- Explique si los coeficientes de fugacidad y/o de actividad tienen alguna relación con tales tipos de propiedades.
- ¿Alguna de estas propiedades se relaciona con el concepto de idealidad de una solución? Y en caso afirmativo, ¿De qué manera?

4) La entalpía molar parcial de la especie en una mezcla simple puede ser aproximada a la siguiente expresión:

$$\overline{H}_1 = a_1 + b_1 x_2^2$$

$$\overline{H}_2 = a_2 + b_2 x_1^2$$

a) Obtenga la expresión para la entalpía molar de la mezcla en función de la x_1 .

b) A partir de la ecuación obtenida, demuestre que las expresiones de las entalpías molares de la mezcla se obtienen si $b_1 = b_2$.

c) Demuestre que:

$$H_1 = a_1$$

$$H_2 = a_2$$

$$\Delta H = b_1 x_1 x_2$$

5) Una mezcla binaria líquida de nitrometano y 2,2,5 trimetilhexano exhibe equilibrio líquido-líquido. A 100°C una de las fases tiene una fracción molar de 0.361 de nitrometano y la otra fase tiene una fracción molar de 2,2,5 trimetilhexano de 0.0969. A 110 °C las fracciones molares son 0.589 y 0.198, respectivamente.

Para esta mezcla la no idealidad de la fase líquida puede describirse a través de: $G^E/RT = Ax_1x_2$, donde A tiene la siguiente dependencia con la Temperatura (en K):

$$A = a + \frac{b}{T}$$

a) En función de la información experimental encontrar los valores de a y b .

b) Esquematice el diagrama T xy que podría presentar este sistema y muestre los puntos experimentales informados.

6) Una mezcla líquido-vapor de acetato de metilo y metanol se mantiene a temperatura de 60 °C y una presión de 103 kPa. Se observa que en el equilibrio el contenido de acetato de metilo en el líquido es de 10% mol y que en el vapor es de 25.8 % mol. Además se determina que la fracción de vapor (V) es de 0.745.

Se decide aumentar la presión para condensar parcialmente la mezcla anterior, manteniendo la temperatura constante. A la nueva presión se determina que el contenido de acetato de metilo en el líquido es de 19 % mol.

En función de esta información y sabiendo que la no idealidad de la fase líquida puede describirse a través de $G^E/RT = Ax_1x_2$, determinar:

a) La presión a la cual se aumentó el sistema y la composición del acetato de etilo en la fase vapor.

b) La nueva fracción de vapor.

c) Esquematice el diagrama P xy posible y marque los datos dados y los calculados.

7) Se necesita calcular la solubilidad de N_2 gaseoso en CCl_4 líquido a 25°C y una presión **parcial** de nitrógeno de 1 atm. Una presión de vapor hipotética de N_2 a 25°C puede ser tomada como 1000 atm. Calcular

a) La fracción molar de N_2 presente en el CCl_4 líquido en el equilibrio si las dos especies forman una solución ideal.

b) La fracción molar de N_2 presente en el CCl_4 líquido en el equilibrio si la solución es no-ideal y el coeficiente de actividad del N_2 está dado por $\ln \gamma_{N_2} = 0,526(1 - x_{N_2})^2$. (Estimar el coeficiente de actividad con el valor de fracción molar obtenida en el inciso a).

c) Determinar la constante de Henry del sistema a 25°C.

8) Una mezcla de bisulfuro de carbono (1)/acetona (2) conteniendo 30% de bisulfuro de carbono se alimenta al flash A, que opera a 35.17 °C. La corriente gaseosa emergente de este flash se alimenta un nuevo equipo flash, denominado flash B, que opera a la misma temperatura. En el flash A se desea producir un líquido con 15% molar de bisulfuro de carbono mientras que en el flash B la corriente líquida tiene 35 % de bisulfuro de carbono.

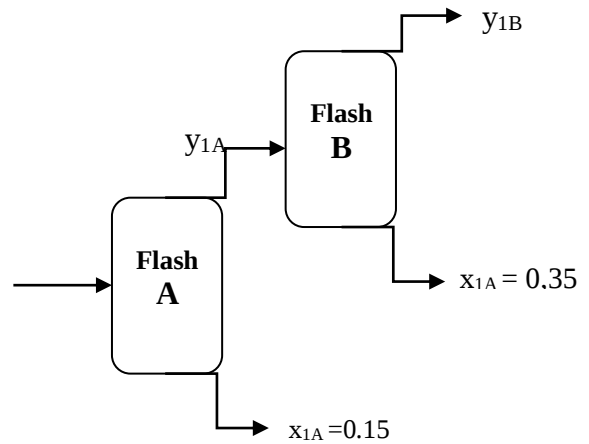
Para esta mezcla la no idealidad de la fase líquida puede describirse a 35.17 °C a través de:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

donde $A_{12} = 1.345$ y $A_{21} = 2.019$

Las presiones de vapor de los componentes puros a esta temperatura son aproximadamente $P_1^s = 0.698$ bar y $P_2^s = 0.469$

- Calcular la presión de operación de ambos flash
- Indicar la composición del vapor en el flash B (y_{1B})
- Calcular la fracción de vapor producida en el flash B
- Esquematizar el diagrama P vs x,y, del sistema y marcar en el mismo la operación de ambos equipos, sabiendo que el sistema presenta un azeótropo a $x_1 = y_1 = 0.67$.



9) El volumen de una mezcla de benceno (1) y ciclohexano (2) en estado líquido a 30°C y 1 atm está dado por:

$$V = 109.4 - 16.8 x_1 - 2.64 x_1^2$$

donde x_1 es la fracción molar de benceno y V está dado en cm³/mol.

- ¿Qué volúmenes de benceno puro y ciclohexano puro a 30°C deben mezclarse para formar 2000 cm³ de una solución que contenga 40% mol de benceno?
- ¿Qué volumen ocupa cada uno de los componentes cuando está en solución en esas condiciones? ¿Las moléculas de benceno y hexano se atraen o se repelen más en solución respecto a su comportamiento puro?

TERMODINÁMICA QUÍMICA
4º cuatrimestre – Año 2019

Horario de prácticos de laboratorio: Lunes de 17:00 – 19:00 h. Laboratorio de Planta Piloto.
 Lunes de 19:15 – 21:15 h. Laboratorio de Planta Piloto.

Profesor: Pablo Tejeda

Cronograma de prácticos (80 % asistencia obligatoria)

Día	Clase
Lunes 12 de Agosto	Práctico N° 1 – Ley de los gases (Com. 1 y 3)
Lunes 19 de Agosto	Feriado
Lunes 26 de Agosto	Práctico N° 1 – Ley de los gases (Com. 2 y 4)
Lunes 2 de Septiembre	Práctico N° 2 – Calor específico y capacidad calorífica (Com. 1 y 3)
Lunes 9 de Septiembre	Práctico N° 2 – Calor específico y capacidad calorífica (Com. 2 y 4)
Lunes 16 de Septiembre	Práctico N° 3 - Determinación de Cp y Cv del aire Práctico N° 4 - Determinación de la MMR de un gas (Com. 1 y 3)
Lunes 23 de Septiembre	Práctico N° 3 - Determinación de Cp y Cv del aire Práctico N° 4 - Determinación de la MMR de un gas (Com. 2 y 4)
Lunes 30 de Septiembre	Asueto
Lunes 7 de Octubre	Práctico N° 5 - Determinación de la Pv de un líquido (Com. 1 y 3)
Lunes 14 de Octubre	Feriado
Lunes 21 de Octubre	Práctico N° 5 - Determinación de la Pv de un líquido (Com. 2 y 4)
Lunes 28 de Octubre	Laboratorio 6 – Propiedades Molares Parciales (Com. 1 y 3)
Lunes 04 de Octubre	Laboratorio 6 – Propiedades Molares Parciales (Com. 2 y 4)
Lunes 11 Noviembre	Laboratorio 7 - Equilibrio Líquido-Vapor (Com. 1 y 3)
Lunes 18 Noviembre	Laboratorio 7 - Equilibrio Líquido-Vapor (Com. 2 y 4)

Laboratorio 1: Leyes de los gases ideales

OBJETIVO

Comprobar el cumplimiento de la ley de Boyle-Mariotte.

Equipo Necesario	Cantidad
Sensor de Presión	1
Conector de acoplamiento fácil (del Sensor de Presión)	1
Jeringa (del Sensor de Presión)	1
Tubo de plástico (del Sensor de Presión)	1
Glicerina	1 mL

Leyes de los gases:

Toda las masas gaseosas experimentan variaciones de presión, volumen y temperatura que se rigen por las siguientes leyes:

primera ley (Boyle-Mariotte)

Los volúmenes ocupados por una misma masa gaseosa conservándose su temperatura constante, son inversamente proporcionales a la presión que soporta.

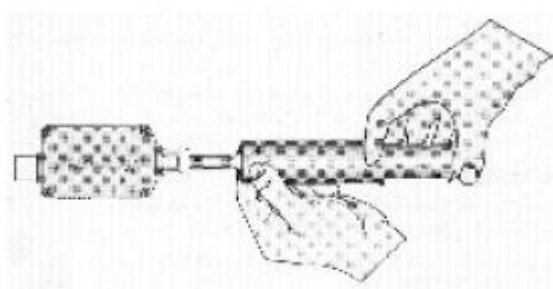
FORMULA	INTERPRETACIÓN
$V \cdot P = V' P'$	V= volumen inicial V'=volumen final P= presión inicial P'=Presión final

En una masa gaseosa los volúmenes y las presiones son directamente proporcionales a sus temperaturas absolutas e inversamente proporcionales entre sí.

FORMULA	INTERPRETACIÓN
$P \cdot V \cdot T' = P' V' T$ (a)	P=presión inicial P'=presión final
$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P' V'}{T'}$ (b)	V=volumen final V'=volumen final
$P = \frac{P' V' T}{V \cdot T'}$ (c)	T'=temperatura final T=temperatura fianal
$P' = \frac{P \cdot V \cdot T'}{V' \cdot T}$ (d)	

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1- Una el sensor de presión a una jeringa de plástico. Como se muestra en la siguiente figura, utilizando una manguerita de PVC de la menor longitud posible.



2- Aplique sobre el émbolo distintas presiones y mida para cada una de ellas el volumen que ocupa el gas.

3- Realice la experiencia con aire, metano y dióxido de carbono o amoníaco.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

Represente gráficamente la presión en función del volumen y la presión en función de la inversa del volumen, utilizando alguna planilla de cálculo.

Analizando las representaciones gráficas obtenidas que conclusión puede extraer referido al comportamiento ideal de los gases.

OBJETIVO

Comprobar el cumplimiento de la ley de Gay Lussac.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1- Para realizar la experiencia utilizamos un recipiente rígido, en este caso un tubo de metal. En el extremo abierto del recipiente ajustamos un tapón de goma al que le incorporamos un manómetro para medir la presión del gas. El gas estudiado es aire. El diseño se muestra en la siguiente figura.



El vaso de precipitación contiene al recipiente con el gas y a un termómetro digital.

2- Calentando lentamente mida la presión que ejerce el gas a distintas temperaturas, cuidando que el recipiente metálico esté siempre completamente sumergido.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

Represente los datos experimentales de P en función de T . ¿Qué representa la pendiente de la representación gráfica?

Se debe destacar que P es la presión absoluta del gas, que es igual a la presión medida (presión manométrica) más la presión atmosférica. Expresar la presión en Pa y la temperatura en grados Kelvin.

¿Qué conclusiones puede extraer de este experimento?

Laboratorio 2: **Determinación experimental de la** **capacidad calorífica y el calor específico**

Objetivos

Que el alumno comprenda los conceptos de capacidad calorífica y de calor específico. Que logre visualizar la influencia de este concepto en diferentes fenómenos cotidianos y que además mediante una interacción energética entre dos sustancias pueda identificar a la propiedad característica de los materiales que permite modificar su temperatura en forma particular, distinguiendo también las unidades en las cuales pueden ser expresadas.

Material y Reactivos

- 5 piezas de plomo
- 1 termómetro digital
- 1 cronómetro
- 1 calorímetro
- 1 probeta
- 1 baño de temperatura constante

Procedimiento experimental (1^{ra} Etapa)

- Solicitar 4 cilindros de aluminio (o 3 cilindros de latón) amarrados con un hilo que tiene 15 cm libres para poderlos sostener.
- Colocar 150 mL de agua a temperatura ambiente en el calorímetro. Tapar el recipiente y colocar el termómetro digital en el orificio de la tapa.
- Calentar los cilindros metálicos de la siguiente manera: colocar los cilindros en aproximadamente 200 mL de agua a 40 °C; dejarlos en el agua por lo menos tres minutos. Mantener el termómetro en el agua durante este tiempo. Después de transcurrido este tiempo, la temperatura del agua caliente y del metal deberán ser iguales; esto es, el agua y el metal deberán estar en equilibrio térmico.
- Registrar la temperatura de los objetos de metal.
- Transferir los cilindros al vaso del calorímetro que contiene el agua a temperatura ambiente. Usar el hilo que quedó libre en el atado de los cilindros para realizar esta operación. Para minimizar la interacción con el aire, transferir los cilindros al agua rápidamente. Agitar cuidadosamente el contenido del calorímetro durante tres minutos.
- Registrar la temperatura final del metal y del agua.

- Repetir el experimento con el metal a las siguientes temperaturas iniciales: 60 °C, 80 °C y ebullición del agua. (En el último caso, el agua en el vaso deberá hervir vigorosamente al calentarlo con el mechero)

CALCULOS Y RESULTADOS (1^{ra} etapa)

1. ¿Cómo se calcula el calor ganado por el agua?
2. ¿Cómo se calcula el calor cedido por los cilindros metálicos?
3. Elaborar una tabla como la que aparece a continuación en la cual se indique el calor ganado y el calor cedido en cada experimento.

A g u a			M e t a l		
Temperatura inicial	Temperatura final	Calor ganado	Temperatura inicial	Temperatura final	Calor cedido

4. Calcular la variación de temperatura para los cilindros de metal en cada experimento. Trazar un gráfico del calor cedido por el metal vs. el cambio de temperatura del mismo. El gráfico debe ser prácticamente una recta. Trazar la mejor recta posible. Si se extrapola la recta, debería llegar al punto (0,0)?
5. Determinar la pendiente de la recta. ¿Qué interpretación se le da a este valor?

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (2^{da} Etapa)

- Colocar 150 g de agua a temperatura ambiente en un recipiente de poliestireno y registrar su temperatura. Amarrar un hilo a uno de los cilindros metálicos para poderlo manipular. Introducir el cilindro en agua caliente (utilizar el baño de temperatura constante a 70 °C aproximadamente) durante tres minutos y luego registrar la temperatura inicial del metal.
- Transferir rápidamente el cilindro metálico al recipiente que contiene el agua a temperatura ambiente. El cilindro debe quedar totalmente cubierto de agua. Registrar la temperatura final después de transcurridos tres minutos.
- Repetir el mismo procedimiento con dos, tres, cuatro y cinco cilindros de metal. Para cada caso, determinar la masa de los cilindros.

CÁLCULOS Y RESULTADOS (2^{da} etapa)

1. Calcular la capacidad térmica para cada caso a partir de los datos experimentales obtenidos.

Núm. Cilindros	Masa de metal	Temp. inicial del metal	Temp. inicial agua	Temperatura final	ΔT agua	ΔT metal	Capacidad térmica del metal
1							
2							
3							
4							
5							

† Indicar las unidades en cada columna.

2. Elaborar un gráfico de la capacidad calorífica vs. la masa de metal. El gráfico debe ser casi una línea recta. Trazar la mejor recta posible.
3. Determinar la pendiente de la línea.
4. ¿Qué unidades tiene esta pendiente?
5. Dar una interpretación de la pendiente obtenida con relación a los valores de capacidad calorífica. ¿Qué significado tiene el haber obtenido una línea recta?

Laboratorio 3

Determinación de Cp y Cv del aire a partir del coeficiente adiabático.

OBJETIVO

Determinar el coeficiente adiabático " γ ", utilizando el método de Clement Désormes.

INTRODUCCION

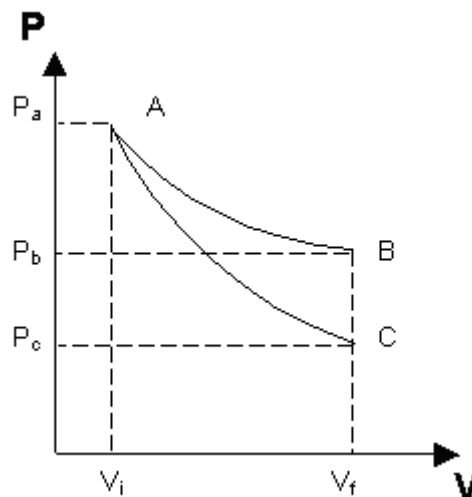
El coeficiente adiabático " γ " de un gas, se define por la relación C_p/C_v . De los métodos que existen para determinarlo se ha seleccionado el de Clemente Désormes por ser un método relativamente sencillo.

Se sabe que el volumen de un sistema gaseoso puede modificarse de tres maneras diferentes: isotérmica, isobárica y adiabáticamente. Cuando el cambio se realiza en forma isotérmica, la relación entre la presión P y el volumen V del gas está dada por la siguiente ecuación:

$$PV = k_1 \quad \dots\dots(1)$$

y cuando se realiza en forma adiabática:

$$PV^\gamma = k_2 \quad \dots\dots(2)$$



La curva AB corresponde al proceso isotérmico y la curva AC al proceso adiabático. De las ecuaciones (1) y (2) puede demostrarse que la relación de la pendiente para el cambio adiabático entre la pendiente del isotérmico es igual a " γ ".

De (1):

$$\begin{aligned}\log P + \log V &= \log k_1 \\ \frac{1}{P} dP + \frac{1}{V} dV &= 0 \\ \frac{dP}{dV} &= -\frac{P}{V} \quad \dots\dots(3)\end{aligned}$$

De (2):

$$\begin{aligned}\log P + \gamma \log V &= \log k_2 \\ \frac{1}{P} dP + \frac{\gamma}{V} dV &= 0 \\ \frac{dP}{dV} &= \left(-\frac{P}{V}\right)\gamma \quad \dots\dots(4)\end{aligned}$$

Dividiendo (4) entre (3):

$$\frac{\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{ADIABATICO}}}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{ISOTERMICO}}} = \gamma \quad \dots\dots(5)$$

Si durante los procesos anteriores los cambios en volumen y en presión son pequeños, las curvas AB y AC pueden considerarse como líneas rectas cuya relación de pendientes es la siguiente:

$$\frac{m_{AC}}{m_{AB}} = \frac{\frac{(P_A - P_C)}{\Delta V}}{\frac{(P_A - P_B)}{\Delta V}} = \frac{P_A - P_C}{P_A - P_B} \quad \dots\dots(6)$$

Sustituyendo (6) en (5);

$$\frac{P_A - P_C}{P_A - P_B} = \gamma \quad \dots\dots(7)$$

En este experimento una muestra de gas se expande adiabáticamente en un intervalo conocido de presión: de P_A a P_C , donde P_C es igual a la presión atmosférica.

Como consecuencia de este proceso, la temperatura del sistema disminuye y habrá un flujo de calor de los alrededores hacia el sistema hasta restablecer la temperatura original. Si en estas condiciones se mide la presión, este valor corresponde a la presión final de la expansión isotérmica: de P_A a P_B .

Si se representan por h^0 y por h las presiones manométricas al inicio y al final de los procesos anteriores y se sustituyen las siguientes igualdades en la ecuación (7), se tiene:

$$P_A = P_{ATMOSFERICA} + h^0$$

$$P_C = P_{ATMOSFERICA}$$

$$P_B = P_{ATMOSFERICA} + h$$

$$\frac{P_{ATMOSFERICA} + h^0 - P_{ATMOSFERICA}}{P_{ATMOSFERICA} + h^0 - P_{ATMOSFERICA} - h} = \frac{h^0}{h^0 - h} = \gamma$$

EQUIPO Y REACTIVOS

- Un garrafón de vidrio o de PVC de 20 litros.
- Una propipeta
- Un tapón bihoradado para el garrafón
- Un manómetro de agua
- Un tubo de hule
- Un tubo de vidrio

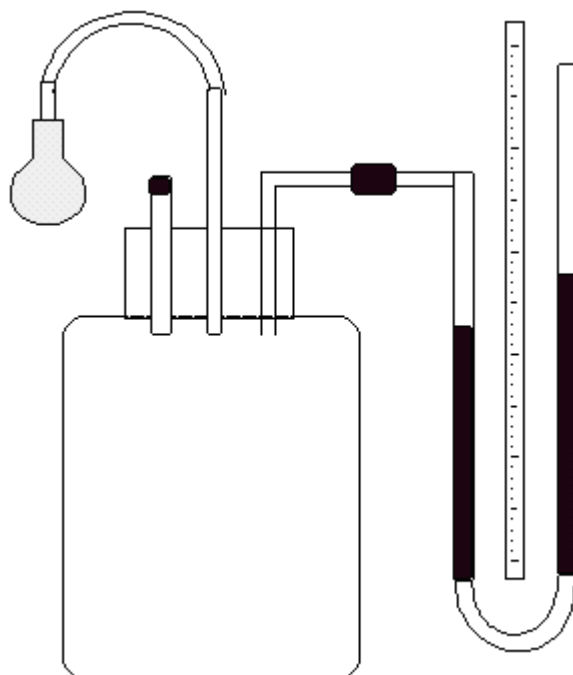
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se monta el equipo ilustrado en la siguiente figura, se bombea aire al garrafón hasta obtener una presión manométrica de 10 a 20 cm (de agua). Cuando se obtiene el equilibrio térmico con los alrededores, la presión debe permanecer constante, en estas condiciones se anota su valor: h^0 .

Se quita el tapón del tubo de vidrio para obtener una presión equivalente a la atmosférica e inmediatamente se vuelve a tapar; esta expansión es adiabática,

Después de un corto tiempo (entre 3 y 5 minutos) el sistema adquiere la temperatura inicial, la presión en éstas condiciones corresponde a la presión final del proceso isotérmico.

El experimento se repite un mínimo de cinco veces.



CALCULOS Y RESULTADOS

1. Con los datos experimentales, calcule " γ " para cada determinación.
2. Suponiendo válida la relación, calcule para cada determinación C_p y C_v .
3. Calcule " γ ", para cada experimento.
4. Con el valor real de " γ ", calcule el porcentaje de error cometido

Exp. No.	h^o	h	γ	$\overline{C_p}$	$\overline{C_v}$
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

Promedio _____

%Error _____

NOTA

El éxito del experimento depende en gran parte del buen ajuste de tapones y conexiones del equipo.

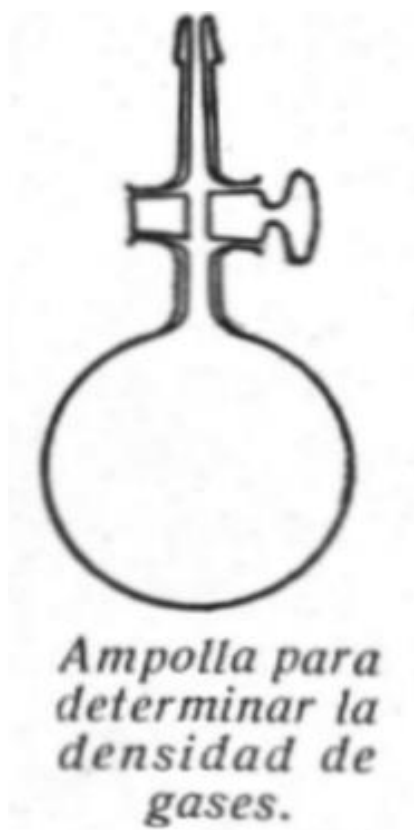
Laboratorio 4

Determinación de la masa molecular relativa de sustancias gaseosas

OBJETIVO

El objetivo de este experimento es estudiar el procedimiento para la determinación de la masa molecular relativa de una sustancia gaseosa midiendo la densidad del gas.

Para medir la densidad del gas se utiliza la ampolla que se describe en la figura de abajo.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1- A la ampolla perfectamente limpia y seca se le hace vacío, se cierra la llave.
- 2- Se determina la masa de la ampolla vacía en una balanza analítica.
- 3- Se abre la llave y se deja entrar el gas, se cierra la llave. (Se determinará la masa molecular relativa promedio del aire y del metano. En este caso se conecta la ampolla mediante una manguera a un pico de gas dejando salir el gas algunos segundos por la manguera).
- 4- Se mide la temperatura ambiente a la cual está el gas.
- 5- Se determina la masa del gas contenido en la ampolla.
- 6- Como último paso y después de medir las masas de los diversos gases, se llena la ampolla con agua destilada hasta que esta alcance la parte inferior de la llave de paso. Se determina la masa de la ampolla con el agua destilada (posiblemente deba usar una balanza granataria ya que las analíticas tienen una capacidad máxima de 120 gramos o

150 gramos según el fabricante. Masa que nunca debe superarse ya que la balanza puede quedar inutilizada).

7- Por diferencia se determina la masa de agua destilada.

8- Buscando en una tabla de densidades del agua en función de la temperatura (se debe determinar con un termómetro) se determina el volumen ocupada por la misma.

9- Colocar la ampolla con el robinete desarmado en una estufa a 110°C para secar la ampolla y que quede en condiciones de utilización.

10- Medir la presión atmosférica.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

Determinar la masa molecular relativa del gas considerando que se comporta idealmente, aplicando la ecuación $M = w R T / (P V)$.

Laboratorio 5

Determinación de la presión de vapor de un líquido y de su entalpía de vaporización

OBJETIVO

Analizar el equilibrio entre fases para una sustancia pura.

Procedimiento experimental para determinar la presión de vapor a diversas temperaturas

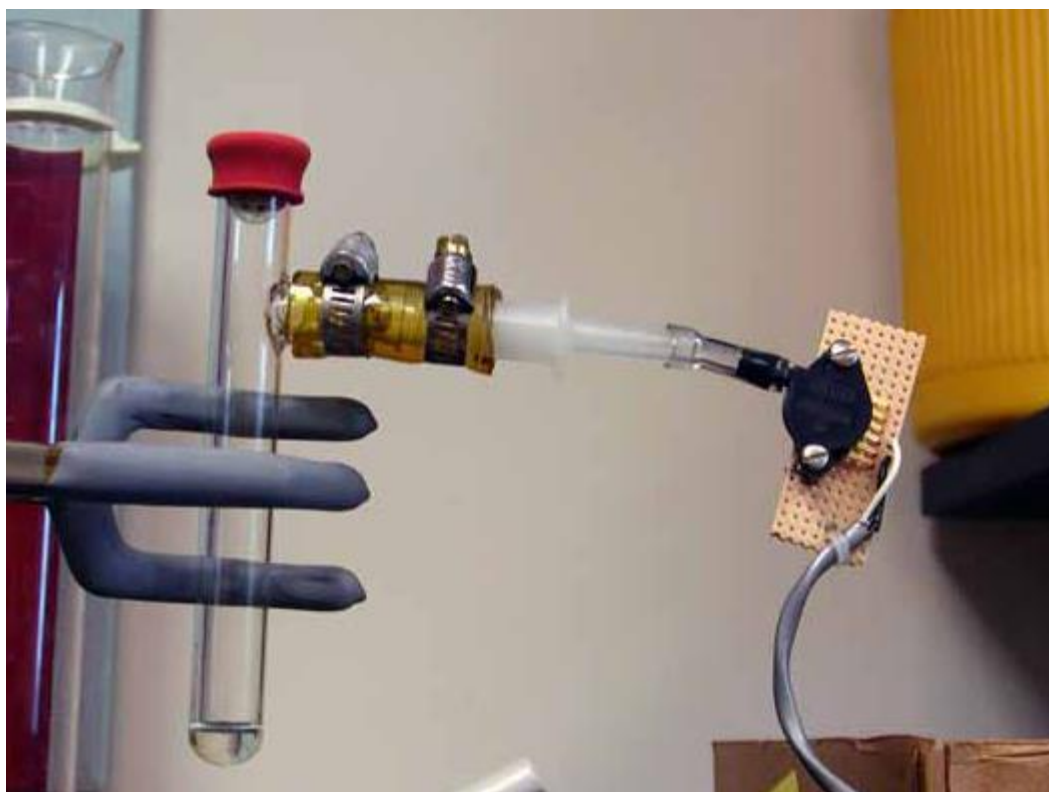
Coloque en un tubo de ensayo con tubuladura lateral aproximadamente 2 mL del líquido cuya presión de vapor se desea determinar. Conecte la tubuladura al sensor de presión.

Efectúe vacío en el tubo con una trampa de agua hasta que se evaporen aproximadamente las tres cuartas partes del volumen vertido (deben quedar unos 0,5 mL del líquido), ya que para poder medir la presión de vapor de un líquido este necesita previamente ser desgasificado.

Coloque el tubo en un termostato, mida la temperatura y la presión de vapor.

Repita el procedimiento a varias temperaturas que deben ser superiores a la temperatura ambiente y menor que la de ebullición del líquido.

Esquema del dispositivo utilizado



CALCULOS Y RESULTADOS

Se construye la curva de saturación para el equilibrio L-V (P vs T_{sat}), sobre la que pueden descartarse los puntos erráticos o dudosos.

Represente $\ln P$ vs $1/T$ mediante una hoja de cálculo y determine la pendiente. Aplicando la ecuación de Clapeyron-Clausius integrada en forma indefinida, determine la entalpía media de vaporización del líquido y el valor de la constante "C" de integración.

Laboratorio 6 - Volumen de Mezclado

Objetivo

Observación de la diferencia de comportamiento entre una mezcla real y una mezcla perfecta.

Fundamento Teórico

Se circunscribirá el análisis al caso de mezclas binarias.

Si al mezclar dos sustancias puras, el volumen ocupado resulta ser: $V_P = V_1 + V_2$, se dice que para esa solución se cumple la aditividad de volúmenes, ya que el volumen final es la suma de los volúmenes iniciales antes del mezclado.

El volumen ocupado por una sustancia pura está dado por $V_i = n_i \cdot v_i^0$, por lo tanto:

$$V_1 = n_1 \cdot v_1^0 \quad V_2 = n_2 \cdot v_2^0$$

que es la misma expresión que resultaría de aplicar la ecuación (1).

Es decir, que los enunciados de aditividad de volúmenes y mezcla perfecta son equivalentes.

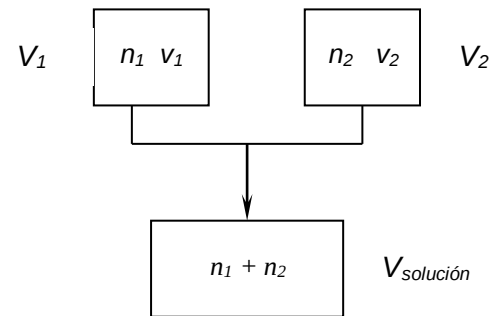
Para el caso de mezclas reales, según la ecuación (2):

$$V_{\text{solución}} = n_1 \cdot \bar{v}_1 + n_2 \cdot \bar{v}_2$$

Al efecto de comparar el comportamiento de una mezcla real con el de una mezcla perfecta, se tomará como ejemplo el sistema binario agua-etanol en fase líquida.

En la figura (I) se ha graficado v_m vs. w_{etanol} para dicho sistema (extraído de "Thermodynamics"; Abbott, N., y Van Ness, H., pág. 239-239), y donde:

$$v_m \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{solución}}}{M_{\text{total}}} \quad w_{\text{etanol}} \left(\frac{\text{g etanol}}{\text{g}} \right) = \frac{M_{\text{etanol}}}{M_{\text{total}}}$$



En dicha figura se ha ejemplificado el cálculo de los volúmenes másicos parciales de etanol y agua en una solución cuya fracción en peso es $w_{\text{etanol}} = 0,5$. Así, para cada w_{etanol} pueden obtenerse los valores numéricos de los volúmenes másicos parciales y graficarse estos vs. w_{etanol} . La curva que resulta se representa en la figura (II).

En las figuras (I) y (II), la línea de trazos representa el comportamiento perfecto.

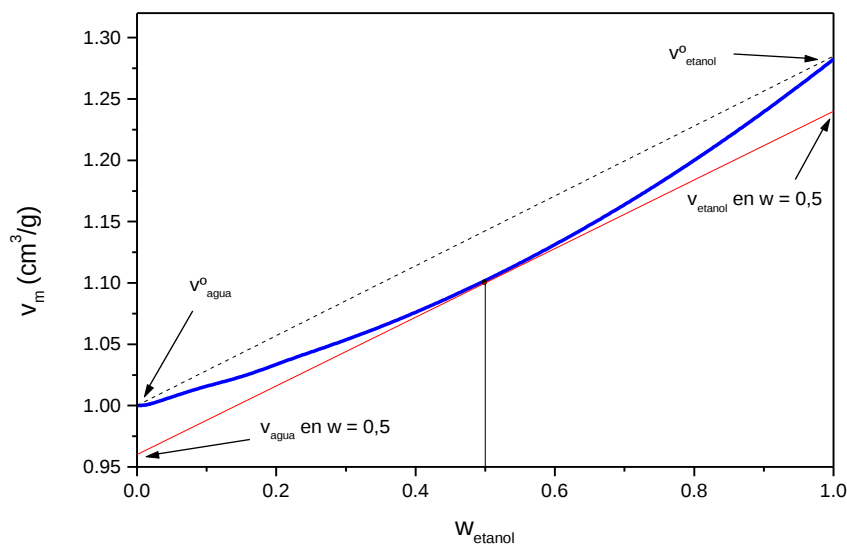


Figura I

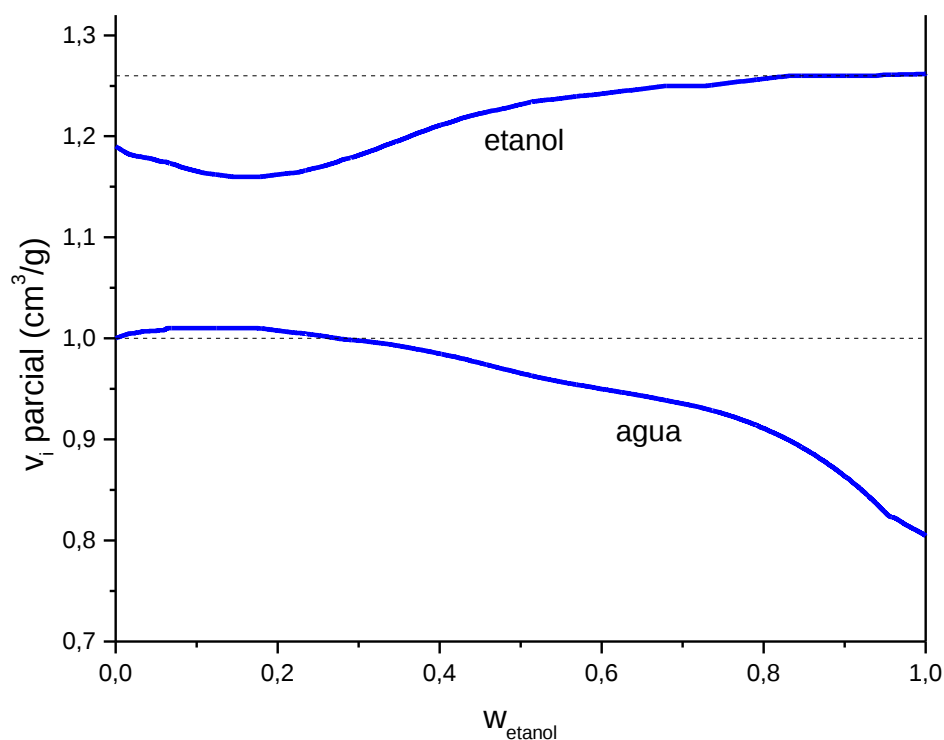


Figura II

Técnica Operatoria

- ▪ En un matraz de 50 ml, agregar mediante bolpipeta, 25 ml de etanol 96%w.
- ▪ Agregar 25 ml de agua desde una bureta.
- ▪ Observar que no se ha logrado enrasar el aforo del matraz.
- ▪ Enrasar con agua midiendo la cantidad agregada.

Cálculos

- a) a) Con los datos de la experiencia, hallar el volumen específico de la mezcla: $v_m (\text{cm}^3/\text{g})$
- b) b) Verificar ese valor con el valor de v_m obtenido, para igual w_{etanol} , de la figura (I) y de la figura (II)
- c) c) Comparar los valores de v_m obtenidos en los puntos a y b, con el obtenido por la aplicación de la ecuación de mezcla perfecta.

Laboratorio 7

Equilibrio Líquido-Vapor

OBJETIVO DEL TRABAJO PRÁCTICO

Determinar el diagrama temperatura-composición (Txy) para un sistema líquido de dos componentes con una mezcla con punto de ebullición mínimo.

Consideraciones Teóricas

Los sistemas que presentan mínimo en las curvas de presión de burbuja y de rocío (en diagramas Pxy) presentan un máximo en la curva temperatura-composición (Txy), y los que tienen un máximo en presión presentan un mínimo en la curva temperatura-composición (mezclas azeotrópicas).

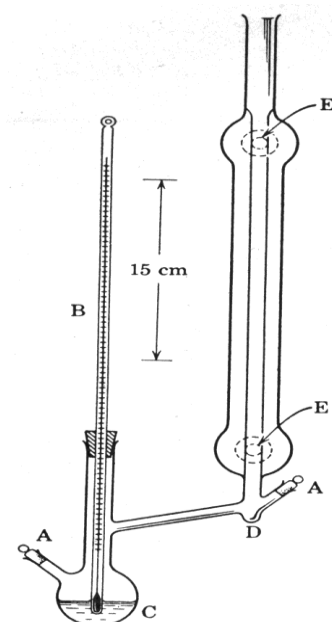
El par líquido benceno-metanol se comporta como una solución no ideal con una mezcla azeotrópica de punto de ebullición mínimo. La mezcla azeotrópica a la presión de 1 atmósfera tiene un punto de ebullición de 58,2°C y una composición del 39,6% en peso de metanol.

Cuando el sistema tiene una mezcla azeotrópica, las dos curvas (la de vapor y de líquido) se intersecan en un punto con pendiente nula a la composición del azeótropo.

Para determinar experimentalmente un diagrama de este tipo se determinan los puntos de ebullición de distintas soluciones y la composición del vapor asociado con cada disolución. En este experimento se determinarán las composiciones de los residuos y de los destilados midiendo sus índices de refracción.

TÉCNICA OPERATORIA

Se armará el aparato que se describe en la figura siguiente:



A: Tapones de vidrio, B: Termómetro, C: Balón de destilación,

D: depósito para recoger destilado, E: conexiones de agua para el refrigerante.

Se calientan las distintas soluciones de manera que se produzca una ebullición vigorosa a temperatura constante. En el fondo del refrigerante quedarán retenidos los destilados. Con una pipeta se toma una muestra de cada destilado y al mismo tiempo se toma una muestra del residuo del balón. Se lee y anota la temperatura de ebullición de cada solución.

Recuérdese que se están manejando dos líquidos volátiles e inflamables. Por ello, se debe apagar el mechero antes de abrir los tapones A. Se tomarán muestras de 1 mL aproximadamente que se pondrán en tubos de ensayos secos y cerrar con tapones de corcho.

Se debe medir la presión atmosférica.

Determinar en primer lugar el punto de ebullición del metanol puro. A continuación añadir porciones sucesivas de benceno hasta que las composiciones del destilado y del residuo se hagan esencialmente iguales. Vaciar los recipientes y añadir benceno puro. Determinar su punto de ebullición, añadir porciones sucesivas de metanol hasta que las composiciones del residuo y del destilado se hagan otra vez esencialmente iguales. Una serie recomendable de volúmenes a agregar se da en la siguiente tabla.

	<i>Incrementos de benceno para añadir a 25 ml de metanol</i>	<i>Incrementos de metanol para añadir a 25 ml de benceno</i>
1. ^{er} incremento	2 ml	0,2 ml
2. ^o incremento	2 ml	0,5 ml
3. ^{er} incremento	4 ml	1,0 ml
4. ^o incremento	4 ml	2,0 ml
5. ^o incremento	6 ml	2,0 ml
6. ^o incremento	6 ml	4,0 ml
7. ^o incremento	6 ml	5,0 ml
8. ^o incremento	—	5,0 ml

Se mide el índice de refracción de cada destilado y residuo. Midiendo los índices de refracción de mezclas como las indicadas en la siguiente tabla:

<i>Muestra núm.</i>	<i>Composición de la muestra</i>
1	Metanol puro.
2	Benceno puro.
3	5 ml de metanol y 1 ml de benceno.
4	4 ml de metanol y 2 ml de benceno.
5	3 ml de metanol y 3 ml de benceno.
6	2 ml de metanol y 4 ml de benceno.
7	1 ml de metanol y 5 ml de benceno.

A partir de las densidades del metanol y benceno, calcular el número de moles de cada componente en las mezclas y la fracción molar. Represente los índices de refracción frente a la fracción molar. Determine por regresión lineal la ecuación de la recta que representa en índice de refracción vs. la fracción molar de uno de los componentes.

Cálculos y resultados

1. Determinar para cada destilado (composición del vapor) y residuo (composición del líquido) la fracción molar de los componentes.
2. Represente para cada temperatura la composición del líquido y del vapor.
3. Determine la composición de la mezcla azeotrópica a la presión barométrica que se realizó el experimento.
4. Compare con el valor hallado en tablas y explique posibles diferencias entre los valores.