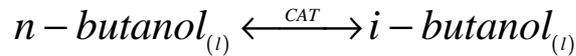


**TQ 4.1****REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

La siguiente reacción de isomerización se produce a 40 °C y a una presión tal que el sistema se encuentra también en equilibrio líquido-vapor:



Calcular la  $P_T$  y las composiciones de cada fase en esas condiciones.

**DATOS:**  $P^{\circ}_{i-but} (40\text{ °C}) = 29,48\text{ mmHg}$        $P^{\circ}_{n-but} (40\text{ °C}) = 19,13\text{ mmHg}$   
 - Para la mezcla i-butanol (1) - n-butanol (2) se cumplen las siguientes ecuaciones de correlación:

$$\ln \gamma_1 = A_1 x_2^2 + B_1 x_2^3$$

$$\ln \gamma_2 = A_2 x_1^2 + B_2 x_1^3$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1.2382 \quad (40\text{ °C})$$

$$\left[ \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} - \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} \right] = -0.098 \quad (40\text{ °C})$$

**TQ 4.2****REACCION QUÍMICA - DISTRIBUCION**

En un reactor se produce la siguiente reacción a 15 atm y 700 K:

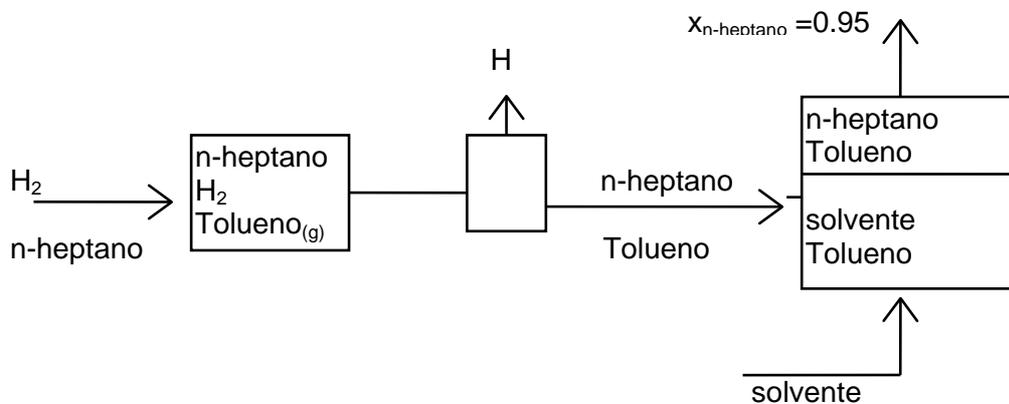


partiendo de  $H_2$  y heptano con  $\frac{n^{\circ}_{hidrogeno}}{n^{\circ}_{heptano}} = 4$

Luego de alcanzado el equilibrio se enfría a 25 °C y se separa solamente el  $H_2$ , quedando una mezcla líquida de n-heptano y tolueno.

Para extraer el tolueno se usa un solvente de PM = 150,17 g/mol, en el que no se disuelve el heptano.

Calcular que cantidad de solvente se debe agregar por Kg de la mezcla líquida, para obtener la solución de heptano purificada con  $x_{n-heptano} = 0,95$ .



**DATOS:**

-  $\Delta C_p \cong 0$

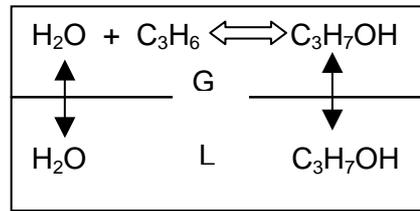
- Sistema n-heptano - tolueno (25°C):  $\gamma^{\infty}_{n-heptano} = 1.4388$        $\gamma^{\infty}_{Tolueno} = 1.3830$

- Sistema solvente - tolueno (25°C):  $\gamma^{\infty}_{Tolueno} = 4.414$        $\gamma^{\infty}_{solvente} = 39.47$

- Usar la ecuación de Margules de 2 constantes para calcular  $\gamma_i$ .

**TQ 4.3****REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Determinar la composición de equilibrio del siguiente sistema reaccionante a la temperatura de 90 °C y P = 10 atm:

**DATOS:**

- Equilibrio L-V C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (1) - H<sub>2</sub>O (2) a P = 1 atm:

T (°C)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
88.95	0.1018	0.35
87.81	0.4810	0.45
88.18	0.6211	0.50
95.53	0.9611	0.90

$$- c_{p_{C_3H_6(g)}} = 3.253 + 4.512 * 10^{-2} T + 1.374 * 10^{-5} T^2 \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right)$$

$$- c_{p_{C_3H_7OH(g)}} = -1.307 + 9.235 * 10^{-2} T + 5.8 * 10^{-5} T^2 \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right)$$

Explicar criterios, suposiciones y aproximaciones que se realicen.

**TQ 4.4****REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Calcular la temperatura y composición de la primer gota de líquido condensado a 1 atm de una mezcla gaseosa de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH y H<sub>2</sub>O cuya composición es idéntica a la de salida de un reactor de síntesis de metanol que opera a 200 °C y 200 atm, el cual es alimentado por una mezcla gaseosa de la siguiente composición:  $y_{CO} = 0.4$   $y_{H_2O} = 0.2$

**DATOS:**

- Reacción de síntesis:  $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_3OH_{(g)}$

$$- \ln K = 22.05 + \frac{9065.5}{T} - 7.78 \ln T + 5.4 * 10^{-3} T$$

$$- K_\gamma = 0.313$$

$$- \text{Solución binaria líquida metanol (1) - agua (2): } \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left. \frac{\partial g^{\text{exc}}}{\partial x_1} \right)_{70^\circ\text{C}} = -0.6308$$

- Sistema correlacionado por Van Laar (considerar A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> no función de T).

- Equilibrio líquido - vapor 1-2 a 70 °C:

x <sub>1</sub>	p <sub>1</sub> (mm Hg)
0.01	22.61
0.04	90.45
0.07	158.29
0.09	203.52

**TQ 4.5**

## REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Una mezcla gaseosa de A y C es calentada a 500 °C en presencia de un catalizador adecuado, produciéndose las siguientes reacciones:



Alcanzado el equilibrio y retirado el catalizador, se procede a enfriar la mezcla hasta la aparición de la primera gota de líquido. Determinar la composición de la gota y la temperatura de equilibrio.

**DATOS:**

- $P_T = 1 \text{ atm.}$
- B y D son gases incondensables.
- $\frac{n_A^0}{n_C^0} = 3$
- Sistema binario A-C (1 atm):

$x_A$	$y_A$	T °C
0.05	0.195	78.10
0.10	0.337	74.70
0.35	0.683	63.80
0.50	0.777	60.25

- Constantes de Antoine:

Compuesto	a	b	c
A	7.0245	1163.0	224.0
C	6.6004	813.05	132.93

**TQ 4.6**

## REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

En un recipiente cerrado de 45 litros de capacidad se tiene el siguiente sistema en equilibrio a 55 °C y presión baja:

HCOOCH<sub>3</sub> : formiato de metilo

HCONH<sub>2</sub> : formamida

HCOOCH <sub>3</sub>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH      NH <sub>3</sub>	
HCONH <sub>2</sub>	<b>L</b>
CH <sub>3</sub> OH	

produciéndose la siguiente reacción:



Hallar la energía libre de formación de la formamida líquida a 25 °C y 1 atm.

**DATOS:**

- $n_T^G = 1.45$  ( $n^0$  de moles totales en fase gas en el equilibrio)

$$\frac{y_{\text{HCOOCH}_3}}{y_{\text{NH}_3}} = 2.4$$

$$- V^L (\text{lt}) = 9.284 \left( \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{0.893} + \frac{x_{\text{HCONH}_2}}{1.028} \right)$$

$$h_0^0 \text{ formamida(l)} = -47.23 \text{ kcal/mol}$$

-  $g_m^l = -314.28 \text{ cal/mol}$  (energía libre de la mezcla líquida a la composición del equilibrio)

-  $\Delta c_p$  de la reacción química  $\cong 0$

- Coeficientes de actividad (ERSP-EC x):

$x_F$	$\gamma_F$
0.005	1.7810
0.011	1.7782
0.017	1.7760
0.027	1.7736
0.035	1.7724

$x_M$	$\gamma_M$
0.0080	2.6322
0.0130	2.6296
0.0205	2.6270
0.0320	2.6246

- Sistema correlacionado por la ecuación de Van Laar

### TQ 4.7

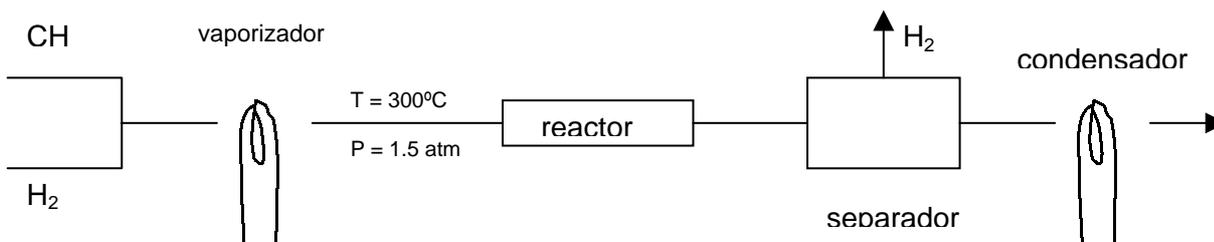
### REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Un reactor es alimentado con un caudal de 36 l/h de  $\text{H}_2$  (g) a 25 °C y 1.5 atm y un caudal de ciclohexano de 4.67 g/h, produciéndose la siguiente reacción a 300 °C y 1.5 atm:



a) Calcular la conversión de equilibrio

b) Calcular la temperatura a la cual se completa la condensación de la mezcla a 1.5 atm.



#### **DATOS:**

- La solución de ciclohexano-benceno es correlacionada por la ecuación de Margules de 1 constante (la solución es regular).

$x_B$	$\Delta h_m$ (cal/mol)
0.1	64.7
0.2	115.0
0.3	151.7
0.4	172.5
0.5	179.8

$$- c_{p_{\text{CH(g)}}} = -13.035 + 0.1461 T \text{ (cal/mol K)}$$

$$- c_{p_{\text{B(g)}}} = -8.107 + 0.1133 T \text{ (cal/mol K)}$$

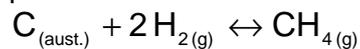
### TQ 4.8

### REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO

A partir de los siguientes datos a 1000 °C:

$p_{CH_4}/(p_{H_2})^2$	$x_C$
0.00153	0.01522
0.00157	0.01554
0.00258	0.02438
0.00312	0.02871
0.00365	0.03305
0.00457	0.03962
0.00514	0.04377

a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción de decarburización de un acero austenítico:



Justifique el estado de referencia adoptado para el potencial químico del carbono.

b) Sabiendo además que sobre la línea a-b se conoce:

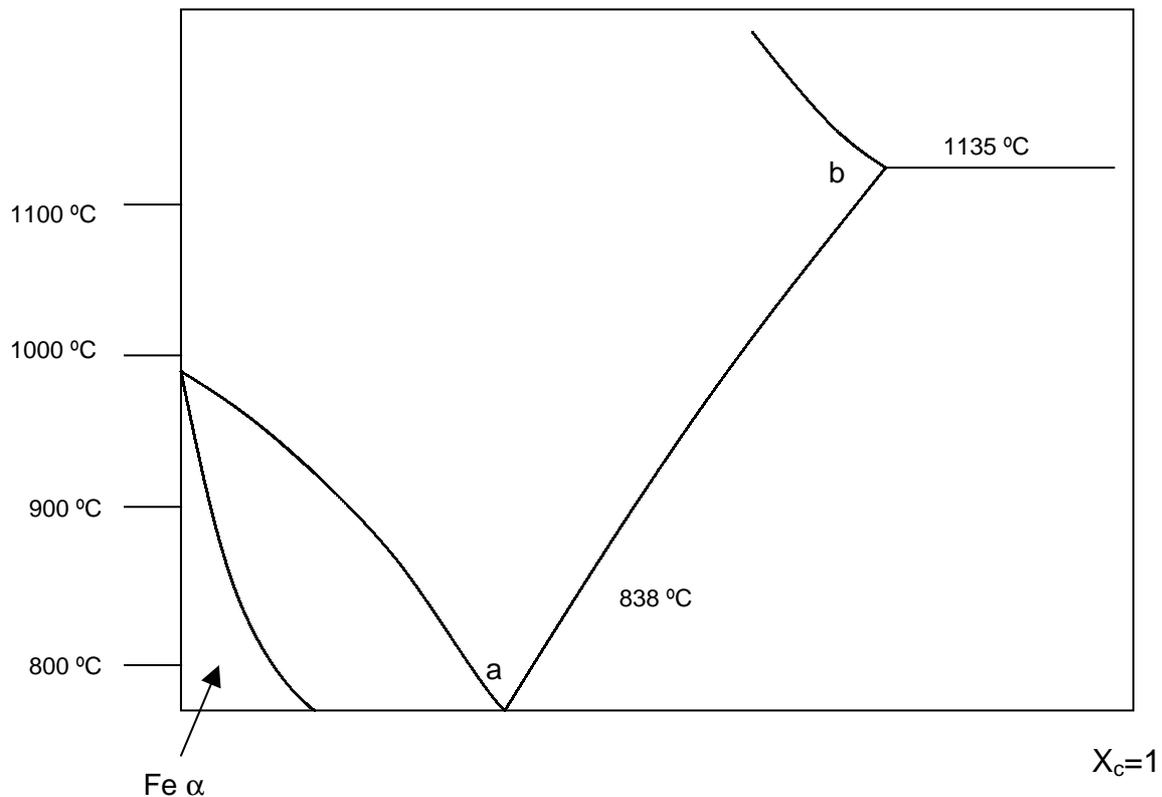
$$a_{C(838\text{ °C})}^0 = 0.631$$

$$a_{C(1135\text{ °C})}^0 = 0.151$$

Calcule la solubilidad del grafito en austenita  $x_C^{sat.}$  a 1000 °C.

c) Determine el coeficiente de actividad  $\gamma_{Fe}$  en la solución saturada de grafito a 1000 °C.

### DIAGRAMA Fe - C



**TQ 4.9**

## REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Se han realizado mediciones de presión de vapor de Mg sobre la solución líquida de Mg - Cu a distintas temperaturas y composiciones, encontrándose que la misma puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\log P_{Mg} = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (\text{K}) \quad \text{kPa}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  dependen de la composición según:

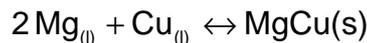
$x_{Mg}$	$\alpha$	$\beta$
0.765	6.93	-6906
0.800	6.9476	-6897
0.900	6.9608	-6841
0.940	6.9796	-6838
1	6.9900	-6818

a) Demuestre que el sistema cumple con la siguiente expresión:

$$\frac{g_e}{RT} = Ax_1x_2$$

y calcule el valor de A a 1100 K

b) Para una dada temperatura la solución líquida ( $0.85 > x_{Mg} > 0.78$ ) está en equilibrio con una fase sólida intermetálica de acuerdo con:



$$\Delta G^0 = -5958.725 \text{ cal/mol (750 K)}$$

Determine la composición de la fase líquida en equilibrio a 750 K, sabiendo que  $A = -2.6306$  a esa temperatura.

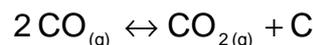
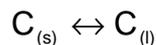
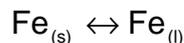
c) Demuestre que  $\bar{q}_{Mg} = (\bar{h} - h^0)_{Mg}$  no es función de la temperatura y calcule el valor del mismo para  $x_{Mg} = 0.9$

$$P_A = 1.033 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$$

**TQ 4.10**

## REACCION QUÍMICA - SÓLIDO-LÍQUIDO

A 1200 °C y 1 atm se tienen los siguientes equilibrios:



Se desea conocer:

a)  $\mu_{C(s)}^0$  potencial químico del C en la solución sólida en el estado tipo (ERSI - ECFM)

b) Una expresión del tipo  $\ln \gamma_{Fe(s)} = f(x_{Fe})$  (ERSP - ECFM)

c) El valor de la constante A de la siguiente expresión:

$$\log \gamma_{C(l)} = -Ax_{Fe(l)}^2$$

d) La relación:

$$\frac{f_{C(l)}^0}{f_{C(s)}^0}$$

**DATOS:** a T=1200 °C

$$x_{Fe(l)} = 0.844$$

$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 176.44 \text{ atm}$$

$$x_{C(s)} = 0.078$$

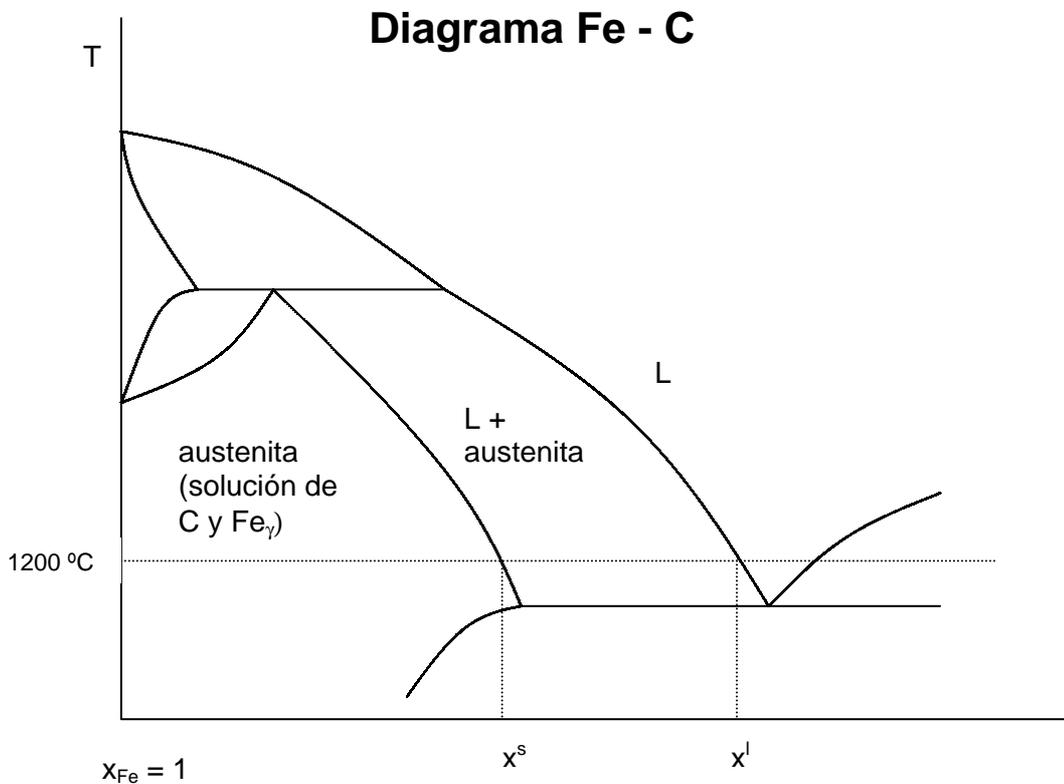
$$g_{Fe(l)}^0 = -12.3 \text{ kcal/mol}$$

$$g_{Fe(s)}^0 = -13.06 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln a_{C(s)}^0 = \ln \frac{x_{C(s)}}{x_{Fe(s)}} + 6.6 \frac{x_{C(s)}}{x_{Fe(s)}} \quad (\text{válido para } W_C \leq 3\%)$$

$W_C = \% \text{ en peso}$

Dato adicional:



### TQ 4.11

### REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR - EQUILIBRIO OSMÓTICO

En el sistema representado en la figura, el recipiente **I** se encuentra separado del recinto **II** por medio de una membrana permeable únicamente al agua.

En el recipiente **I** se produce la reacción:  $H_2O_{(g)} + C_2H_{4(g)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(g)}$

a) Calcular la presión necesaria a aplicar (P) para que en el recipiente **I** se cumpla:

$$\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 3$$

b) ¿Qué sucederá con la relación  $\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}}$  si P es mayor que la calculada en el punto a)?

**DATOS:**

Temperatura : 50 °C       $\Delta h_1 = 50 \text{ cm}$        $\Delta h_2 = 30 \text{ cm}$

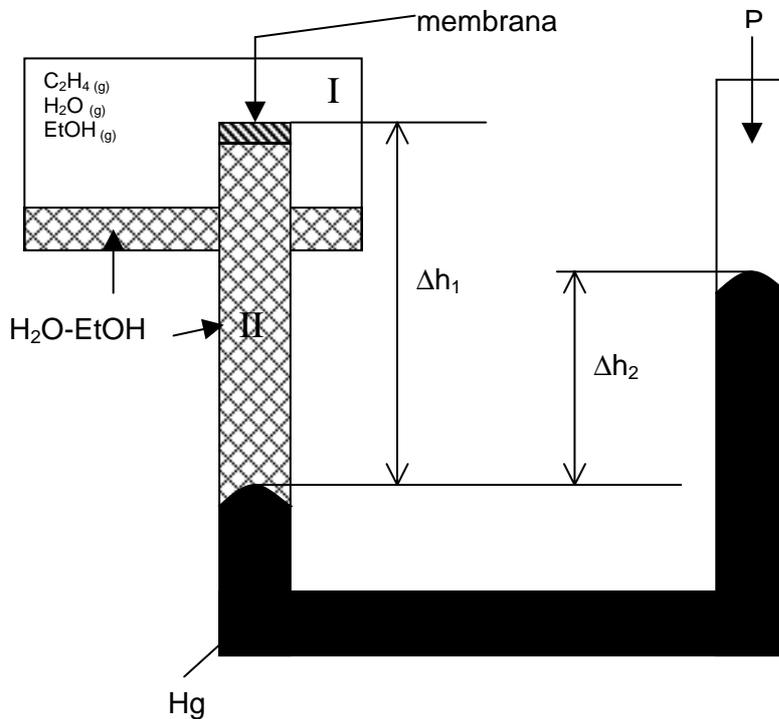
$\rho_{\text{H}_2\text{O}(50^\circ\text{C})} = 0.9848 \text{ g/cm}^3$        $\rho_{\text{Hg}(50^\circ\text{C})} = 13.5 \text{ g/cm}^3$

Fracción molar del agua en II :  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.93$

$$\bar{q}_{\text{H}_2\text{O en EtOH}}^\infty = \bar{q}_{\text{EtOH en H}_2\text{O}}^\infty = 0$$

La solubilidad del etileno en la fase líquida es despreciable.

Suponer  $\Delta c_p$  de la reacción como despreciable.



**TQ 4.12**

**REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR**

Al poner en contacto  $\text{CH}_4$  con exceso de  $\text{O}_2$ , en presencia de un catalizador adecuado, se produce la siguiente reacción en fase gaseosa a 50 °C:



El sistema se encuentra en equilibrio líquido-vapor, siendo la presión total de 2 atm y la fracción molar del  $\text{O}_2$  en fase gaseosa ( $y_{\text{O}_2}^{\text{eq}}$ ) igual a 0,85.

- a) Calcular las constantes a, b y c de la ecuación de  $g_{\text{ex}}$ .
- b) Calcular las composiciones de las fases líquida y vapor.

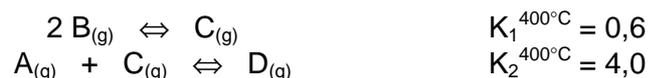
**DATOS:**

- $g_{\text{ex}}^{\text{líquido}} = a \cdot x_e + b \cdot x_e^2 - c \cdot x_e^3$  ( $x_e$  = fracción molar del formiato de metilo en la fase líquida)
- $\ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^\infty = -3 \cdot 10^{-3}$        $\ln \gamma_e^\infty = 0,59$

**TQ 4.13**

## REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

Los gases A y B reaccionan solo en presencia de un catalizador, produciendo C y D de acuerdo a los siguientes equilibrios:



Se realizó una experiencia en la cual inicialmente solo A y B estaban presentes en una relación de  $n_A^0/n_B^0 = 0,5$  y el sistema alcanzó el equilibrio a  $400^\circ\text{C}$  y 1 atm. Luego se retiró el catalizador y se enfrió a  $P_T = 1$  atm.

Calcular la temperatura y la composición de equilibrio a la cual aparecerá la primera gota de líquido a  $P_T = 1$  atm.

**DATOS:**

- B y C son incondensables.
- Constantes de Antoine:

Compuesto	a	b	c
A	7,60093	1660,65	271,689
D	6,6105	1235,48	188,647

-  $\gamma_D^\infty = 1,12337$

- Del equilibrio líquido-vapor para el sistema A-D a 600 mmHg se obtuvo:

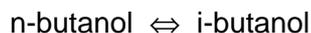
$X_A$	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
$P_A/P_A^0$	$1,0826 \cdot 10^{-2}$	$2,161 \cdot 10^{-2}$	$3,243 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$	$10,71 \cdot 10^{-2}$

- El sistema binario A-D es correlacionado con las ecuaciones de Wilson.
- Suponer que las constantes de las ecuaciones de Wilson,  $\Lambda_{AD}$  y  $\Lambda_{DA}$ , no dependen de T y P.

**TQ 4.14**

## REACCION QUÍMICA - LÍQUIDO-VAPOR

En un recipiente cerrado, previamente evacuado, de volumen  $V = 1$  litro, se colocaron  $4,48 \cdot 10^{-3}$  moles de n-butanol gaseoso. En estas condiciones ocurre la reacción:



Se enfrió el recipiente hasta el punto de rocío. Calcular la temperatura, presión total y composiciones de ambas fases en dicho punto.

**DATOS:**

- La fase líquida se comporta como una solución regular, siendo aplicable la ecuación de Margules de una constante.
- A  $T = 30^\circ\text{C}$  el sistema está en equilibrio, siendo la composición  $x_{\text{i-butanol}} = 0,1252$ .
- $\ln P_{\text{i-butanol}}^0$  (mm Hg) =  $21,695 - 5715,077/T(K)$
- $\ln P_{\text{n-butanol}}^0$  (mm Hg) =  $19,562 - 5260,165/T(K)$
- $70^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$