

Ing. Federico G. Salazar
correo@fgsalazar.net

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO

CAPÍTULO II. SISTEMAS NO IDEALES

0. PROPIEDADES EN EXCESO Y PARCIALES MOLARES

Contenido

1. Propiedades en exceso
2. Propiedades parciales molares

PROPIEDADES EN EXCESO

Algunas relaciones que definen las propiedades en exceso, según Smith et al, en la Tabla 11.1 (2005:415-416)

asumimos que la capacidad calorífica media es un valor constante $C_p^E = a$

de tabla 11.1 $C_p^E = -T \cdot \frac{d^2}{dT^2} (G^E)_{P,x} \rightarrow \frac{d^2}{dT^2} (G^E)_{P,x} = \frac{-a}{T}$

integrando $\frac{d}{dT} (G^E)_{P,x} = -a \cdot \ln T + b$

y volviendo a integrar $G^E = -a \cdot (T \cdot \ln T) + b \cdot T + c$

por otra parte y también de tabla 11.1 $S^E = -\left[\frac{d}{dT} (G^E)_{P,x} \right] = a \cdot \ln T - b$

pero $H^E = G^E + T \cdot S^E = a \cdot T + c$

Ilustración. Calculo de propiedades en exceso

Para el sistema equimolar metanol benceno entre 22 y 55°C es aplicable según O'Connell la siguiente expresion

$$GERT(T) := 0.25 \cdot \left(\frac{-423.5 \cdot {}^{\circ}\text{K}}{T} - 2.475 \cdot \ln \left(\frac{T}{{}^{\circ}\text{K}} \right) + 17.55 \right)$$

a) con 100 moles de líquido puro de cada una de las sustancias a 30°C y para un mezclado isotérmico, evaluar el calor liberado

$$n_1 := 100 \cdot \text{mol} \quad n_2 := 100 \cdot \text{mol} \quad n_T := n_1 + n_2$$

$$T_m := (30 + 273.15) \cdot {}^{\circ}\text{K} = 303.15 \text{ K}$$

$$GE := n_T \cdot GERT(T) \cdot R \cdot T \quad GE = 253.3484 \text{ kJ}$$

Se sugiere demostrar las siguientes ecuaciones obtenidas con las relaciones anteriores y la función GERT dada al inicio:

$$a := -0.25 \cdot 2.475 \cdot R \quad a = -0.6188 R$$

$$b := (0.25 \cdot 17.55 \cdot R)^{\text{VAPOF}} b = 4.3875 R$$

$$c := -0.25 \cdot 423.5 \cdot R \cdot ^\circ K \quad c = -105.875 K R$$

$$HE(T) := nT \cdot (a \cdot T + c) \quad HE(T) = -487.9721 kJ$$

$$Q_{\text{extr}} := HE(T) = -487.9721 kJ$$

Además

$$SE(T) := a \cdot \ln\left(\frac{T}{^\circ K}\right) - b \quad SE(T) = -0.0659 \frac{kJ}{mol \cdot ^\circ K}$$

b) para un mezclado adiabático, hallar la temperatura final, si los valores de Cp para cada componente son

$$Cp1 := 9.94 \cdot R \quad Cp2 := 15.36 \cdot R$$

$$H_{\text{soln}}(T) := n1 \cdot Cp1 \cdot T + n2 \cdot Cp2 \cdot T \quad H_{\text{soln}}(T) = 6.3769 \times 10^3 kJ$$

$$H_{\text{adiab}}(T) := H_{\text{soln}}(T) + |HE(T)| \quad H_{\text{adiab}}(T) = 6.8649 \times 10^3 kJ$$

$$T_{\text{adiab}} := T \quad \text{Dado} \quad H_{\text{adiab}}(T) = n1 \cdot Cp1 \cdot T_{\text{adiab}} + n2 \cdot Cp2 \cdot T_{\text{adiab}}$$

$$T_{\text{adiab}} := \text{Find}(T_{\text{adiab}}) = 326.3 K$$

c) hallar la Cp isobarica para la mezcla a 30°C

$$CpE := a$$

$$Cp := \frac{n1 \cdot Cp1 + n2 \cdot Cp2}{nT} + CpE \quad Cp = 100.0329 \frac{J}{mol \cdot ^\circ K}$$

$$H(T) := nT \cdot Cp \cdot T \quad H(T) = 6.065 \times 10^3 kJ$$

Archivo en MathCAD 14:

http://www.fgsalazar.net/mcd/Equilibrio_20.mcd