

Universidad politécnica de Valencia.
Valencia –Edo Carabobo

Termodinámica.

Con aplicaciones a la ingeniería de proceso químico.

Recopilador:
Ing. : José Carpavire

Tema I.

Conceptos y campo de aplicación de la termodinámica.

Introducción

Desde los tiempos prehistóricos, el hombre se encontró compartiendo su vida con los cuatro elementos que mucho más tarde consideraba Aristóteles las bases del Universo: la tierra, el agua, el aire y el fuego. Este último comenzó pronto a manejarlo, producirlo y utilizarlo. Al principio sólo para calentarse, después para cambiar sus herramientas de piedra por metálicas, combinando así la combustión con la posibilidad de transformaciones de la materia, reacciones químicas, lo cual hizo posible lentamente, la construcción de su vivienda, y de sus herramientas.

Al principio sólo manejó, como ayuda a su esfuerzo muscular y al de los animales, la fuerza del viento y de las corrientes de agua, y tuvo que remontarse hasta hace unos trescientos años, para crear la máquina que trajo en la historia la revolución industrial.

TERMODINÁMICA. Tiene como objetivo el entender las interrelaciones entre los fenómenos mecánicos, térmicos y químicos. Por ello se puede definir como la Ciencia que estudia todas las transformaciones o conversión de unas formas de energías en otras y también la transmisión o transferencia de determinada clase de energía. En su sentido etimológico, podría decirse que trata del calor y del trabajo.

La Termodinámica se desarrolla a partir de cuatro Principios o Leyes:

- **Principio Cero:** permite definir la *temperatura* como una propiedad.
- **Primer Principio:** define el concepto de *energía* como magnitud conservativa.
- **Segundo Principio:** define la *entropía* como medida de la dirección de los procesos.
- **Tercer Principio:** interpretación física de la entropía como orden de los sistema.

Entre las aplicaciones más importantes de esta ciencia están: los requisitos de calor y trabajo para muchos procesos físicos y químicos, la determinación de las condiciones de equilibrio de las reacciones químicas, la transferencia de especies químicas entre una y otra fase, la predicción del comportamiento de la materia a partir del análisis estadístico, etc.

2.- MATERIA. Es todo aquello que ocupa un lugar en el espacio. En física y filosofía, materia es el término para referirse a los constituyentes de la realidad material objetiva, entendiendo por objetiva que pueda ser percibida de la misma forma por diversos sujetos. Se considera que es lo que forma la parte sensible de los objetos perceptibles o detectables por medios físicos. Es decir es todo aquello que ocupa un sitio en el espacio, se puede tocar, se puede sentir, se puede medir, etc

Estado de la materia



Ley de la conservación de la materia.

Como hecho científico la idea de que la masa se conserva se remonta al químico Lavoisier, el científico francés considerado padre de la Química moderna que midió cuidadosamente la masa de las sustancias antes y después de intervenir en una reacción química, y llegó a la conclusión de que la materia, medida por la masa, no se crea ni destruye, sino que sólo se transforma en el curso de las reacciones. Sus conclusiones se resumen en el siguiente enunciado: *En una reacción química, la materia no se crea ni se destruye, solo se transforma.*

3.- PROPIEDAD TERMODINÁMICA: es cualquier característica evaluable de un sistema, cuyo valor depende de las condiciones de éste. Las propiedades de un sistema definen su "estado". La lista de estas propiedades se puede reducir, si se considera que no todas son significativas para un análisis determinado.

Algunas propiedades internas o termodinámicas son: la masa m , presión P , temperatura T , volumen V , energía interna U , entropía S , y además los factores térmicos o coeficientes termoplásticos, los calores latentes, presión de vapor, capacidades caloríficas, densidad, etc. Para sistemas compresibles cerrados estas propiedades son las apropiadas.

Para sistemas abiertos, o cerrados en movimiento, hay además un segundo tipo de propiedades, que son las externas o mecánicas; dependen del movimiento o de la posición del sistema en el campo gravitatorio: la velocidad c y la altura z , es decir, de la energía cinética y potencial.

Propiedades intensivas de un sistema: Aquellas propiedades que son independientes de la cantidad de materia del sistema. Ejemplo: temperatura, presión, densidad, velocidad, concentración, viscosidad, calor específico, conductividad térmica, y presión entre otro.

Propiedades extensivas de un sistema: Son aquellas que dependen de la

materia del sistema, por ejemplo el volumen, y todas las clases de energía. Es decir, las propiedades extensivas son *aditivas*. Para designar las propiedades extensivas se utilizan letras mayúsculas (la masa m es una excepción importante). Las propiedades extensivas se convierten en intensivas si se expresan por unidad de masa (propiedad específica), de moles (propiedad molar) o de volumen (densidad de propiedad). Las propiedades intensivas se representan con letras minúsculas, con la excepción de la temperatura T .

4.-PROCESO: Serie de operaciones físicas efectuadas sobre un determinado material o cambios físicos y químicos que se verifican en este. También, se suele definir como cualquier transformación o cambio de un sistema de uno a otro estado de equilibrio. La descripción completa de un proceso suele incluir la especificación de los estados iniciales y finales respectivos.

Un proceso es estable o estacionario cuando no se producen variaciones en sus propiedades, como acumulación de materia dentro del sistema (todo lo que Entra es igual a todo lo que Sale), en caso contrario, el proceso es inestable o Transitorio (aquel en el cual las cantidades o condiciones de operación cambian en el tiempo). Los procesos también pueden ser clasificados como continuos o por carga. El cambio de estado puede conseguirse por distintos procesos:

Proceso cíclico: Cuando el sistema a través de una serie de cambios de estado, finalmente vuelve a su estado inicial. Por lo tanto, al concluir el ciclo todas las propiedades tiene el mismo valor que al principio.

Proceso cuasiestático: Aquel que se verifica a través de sucesivos estados de equilibrio. Realmente no existe, es ideal o teórico. Puede aproximarse tanto más cuanto la causa o potencial dirigente del proceso varía en cantidades cada vez más pequeñas. Entonces cada nuevo estado producido, puede

considerarse de equilibrio y viene definido por sus propiedades

Proceso reversible: puede ser llevado de nuevo al estado inicial pasando por los mismos estados intermedios que el proceso directo, y sin que al final, ni en el sistema ni en el medio rodeante, quede ningún efecto residual que pueda revelar que se ha verificado el proceso. Para que esto último suceda, no debe haber rozamientos ni deformaciones, lo que se llaman efectos disipativos. Por último, adelantaremos, que no habrá degradación de la energía y por ello ninguna generación o producción de entropía.

Ejemplo de procesos idealizados como reversibles o en cuasiequilibrio:

1. Expansión o compresión restringida.
2. Movimiento sin fricción.
3. Estiramiento elástico de un sólido.
4. Flujo eléctrico en superconductores.
5. Flujo de gas a alta velocidad a través de boquillas.

Proceso irreversible: Son los procesos reales. En ellos siempre habrá degradación de energía y generación de entropía.

Ejemplo de procesos irreversibles:

1. Flujo de fluidos reales.
2. Fricción entre sólidos.
3. Reacciones químicas espontáneas.
4. Mezcla de porciones de fluido a distintas presiones y temperaturas.
5. Mezcla de gases o líquidos no homogéneos.
6. Procesos de combustión.

Hay varios procesos termodinámicos que ocurren de tal forma que una **propiedad permanece constante** durante el cambio de estado, y se designa con el prefijo *ISO* antepuesto al nombre de la propiedad que no cambia.

Recopilador:
Ing. : José Carpavire

Valencia. Enero 2012

5.-SISTEMA: es una *porción del universo objeto de estudio*. Un sistema es una región restringida, no necesariamente de volumen constante, ni fija en el espacio, en donde se puede estudiar la transferencia y transmisión de masa y energía. Todo sistema queda limitado por un *contorno, paredes, fronteras o límites del sistema*, que pueden ser reales o imaginarios. También se llaman *superficie de control*.

El medio rodeante o entorno es la parte del universo próxima al sistema y que se ve afectada en alguna medida por los procesos que ocurren en el sistema.

Tipos de Sistemas:

En función de los límites, un sistema puede ser:

Cerrado: es una región de masa constante; a través de sus límites sólo se permite la transferencia de energía. Se denomina *masa de control*.

Abierto: es posible la transferencia de masa y de energía a través de sus límites; la masa contenida en él no es necesariamente constante.

Aislado: no puede transferir materia ni energía con el medio rodeante.

El universo en su totalidad se puede considerar como un sistema aislado.

Tipos de límites de los sistemas

- *Adiabáticos*, cuando no pueden ser atravesados por el calor.
- *Diatérmicos*, si permiten la transferencia del calor.
- *Rígidos*, no permiten el cambio de volumen.

6.- Función de estado o punto.

Es una función que depende únicamente del estado inicial y final. No no como llega a ese estado. Ejemplo entalpía y energía interna, la temperatura, presión y la densidad.

7.- Función de trayectoria.

La Variación de energía entre los estado inicial hasta el estado final. Puede tener cualquier valor. Dependiendo del camino seguido. Ejemplo trabajo y calor

8.-ENERGÍA

Es la capacidad que tiene un cuerpo para producir trabajo. Esta energía puede tomar diversas formas, a saber:

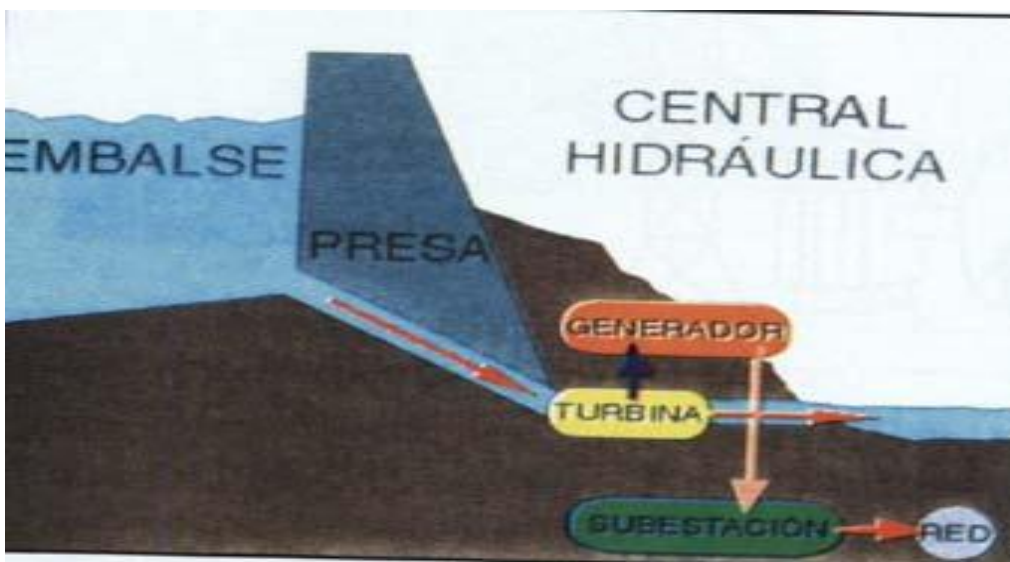


Figura 1

Central hidroeléctrica

Energía Cinética: Es aquella que "posee" un cuerpo debido a su velocidad relativa respecto a un punto de referencia. El trabajo efectuado en un cuerpo al acelerarse, desde una velocidad inicial v_1 a una velocidad final v_2 , es igual al

$$\Delta E_k = m * \Delta V^2 / 2 \quad (J) \quad \text{cambio o variación en la energía cinética del}$$

$$\Delta \hat{E}_k = \Delta V^2 / 2 \quad (J / Kg) \quad \text{cuerpo.}$$

(I)

Energía Potencial: Es aquella que "posee" un cuerpo debido a la posición relativa que ocupa en un instante dado respecto a un punto de referencia. El trabajo efectuado en un cuerpo para elevarlo desde una posición inicial z_1 hasta una posición final z_2 , es igual al cambio registrado en la energía potencial gravitacional del mismo.

Nota: el signo ($\wedge$) se refiere a la energía por unidad de masa (o algunas veces por mol).

$$\Delta E_p = m * \Delta h * g \quad (J)$$

$$\Delta \hat{E}_p = \Delta h * g \quad (J / Kg) \quad (II)$$

Desde un punto de vista macroscópico, las energías cinética y potencial no son energías residentes en un cuerpo, sino que son cantidades relativas a un punto de referencia. Sin embargo, existe una relación entre ambas formas de energía a través del Principio General de Conservación de la Energía Mecánica.



Figura 2.
Variación de la energía potencial y cinética

Energía interna. es una medida macroscópica de la energía molecular, atómica o subatómica, todas las cuales siguen las reglas de conservación microscópicas de los sistemas dinámicos. Ya que no existen instrumentos para medir directamente la energía interna en escala macroscópica, dicha energía se calcula a partir de ciertas variables que pueden medirse macroscópicamente, por ejemplo presión, volumen, temperatura y composición.

Para calcular la energía interna entre unidad de masa, a partir de variables que pueden medirse, se hace uso de una propiedad especial de la energía interna que consiste en que es una diferencial exacta para un componente puro, puede expresarse en términos de la temperatura y del volumen específico solamente.

Si se establece que:

$$\hat{U} = f(T; \hat{V})$$

$$d\hat{u} = \left(\frac{d\hat{u}}{dT} \right)_{\hat{V}} dT + \left(\frac{d\hat{u}}{d\hat{V}} \right)_T d\hat{V} \quad (III)$$

$\left(\frac{d\hat{u}}{dT} \right)_{\hat{V}}$ por definición es la capacidad calorífica a volumen constante C_v , y Para propósitos prácticos, el valor de $\left(\frac{d\hat{u}}{d\hat{V}} \right)_T$ es tan pequeño que el segundo término del lado derecho de la Ec. puede despreciarse. (En condiciones ideales). En consecuencia, los cambios de energía interna pueden calcularse mediante una integración de la Ec. como sigue:

$$\widehat{U}_2 - \widehat{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (IV)$$

Nótese que solamente pueden calcularse las diferencias de energía interna, o la energía interna relativa a cierto estado de referencia, y no los valores absolutos de dicha energía. los cambios de energía interna por lo general se calculan con los valores de entalpía, lo cual constituye el siguiente tema a tratar.

Energía nuclear. Es la energía que se libera espontánea o artificialmente en las reacciones nucleares. Sin embargo, este término engloba otro significado, el aprovechamiento de dicha energía para otros fines como, por ejemplo, la obtención de energía eléctrica, térmica y mecánica a partir de reacciones nucleares, y su aplicación, bien sea con fines pacíficos o bélicos. Así, es común referirse a la energía nuclear no solo como el resultado de una reacción sino como un concepto más amplio que incluye los conocimientos y técnicas que permiten la utilización de esta energía por parte del ser humano.

9.- Entalpía. Esta variable se define como la combinación de dos variables que aparecerán con frecuencia en el balance de energía:

$$H = U + pV \quad (V)$$

en donde: U es energía interna, p es la presión y V el volumen.

Para calcular la entalpía por unidad de masa se utiliza la propiedad de que la entalpía es una diferencial exacta que para una sustancia pura, puede expresarse en términos de la temperatura y presión (variable más adecuada para la entalpía que el volumen). Es decir:

$$h = f(T, P)$$

Al tomar la derivada total, se puede formar una expresión que corresponde a la Ec.

$$d\hat{h} = \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{VI})$$

Por definición, $\left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial T} \right)_P$ es la capacidad calorífica a presión constante, C_p y para

todos los propósitos prácticos $\left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial P} \right)_T$ es tan pequeña a presiones bajas que el

segundo término del lado derecho de la Ec. puede despreciarse. En consecuencia, los cambios de entalpía pueden calcularse:

$$\hat{h}_2 - \hat{h}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{VII})$$

Sin embargo, en los procesos a altas presiones no siempre se puede despreciar el segundo término de la parte derecha de la Ec. y algunas veces es necesario evaluarlo en base a datos experimentales. Una de las propiedades importantes de los gases ideales consiste en que sus entalpías y energías internas son funciones de la temperatura únicamente y no son afectadas por las variaciones de presión o volumen.

Como en el caso de la energía interna la entalpía no tiene valores absolutos; solamente pueden calcularse sus variaciones. Con frecuencia se utilizará un conjunto de condiciones (quizá implícitamente) al calcular cambios de entalpía. Por ejemplo, las condiciones de referencia que se usan en las tablas de vapor son agua líquida a 32° F y su presión de vapor. Esto no significa que la entalpía sea realmente cero en estas circunstancias, sino que simplemente se le ha asignado dicho valor en forma arbitraria para las condiciones establecidas al calcular cambios de entalpía, las condiciones de referencia se cancelan, tal como puede observarse en las siguientes expresiones:

Estado inicial del sistema Estado final del sistema

$$\text{entalpia edo1} = h_1 - h_{ref}$$

$$\text{entalpia edo2} = h_2 - h_{ref}$$

$$\text{Cambio de entalpia neto} = h_2 - h_1 = h_2 - h_{ref} - h_1 + h_{ref}$$

10.- Trabajo.

La física, define como trabajo el desplazamiento de un cuerpo por efecto de una fuerza. Se puede expresar de una forma diferencial o Escalar

$$W = \int F \cdot dL$$

En donde F está en la dirección de dL. El trabajo no es una diferencial exacta, Es una función de línea, no una función de estado. Está asociado a procesos y se manifiesta en la frontera del sistema, no es una propiedad del sistema. El trabajo total en un proceso se calcula con la integral de línea a lo largo de ese proceso, y depende del camino.



Figura 3.
Trabajo Mecánico.

11.- Trabajo Termodinámico.

Es una interacción entre un sistema y sus alrededores, el trabajo solo aparece durante un cambio de estado. El trabajo se manifiesta por sus efectos sobre los alrededores. La rapidez con que se hace trabajo sobre el sistema o con que este lo ejecuta se denomina Potencia.

El trabajo neto W hecho sobre un sistema por sus alrededores puede dividirse en:

$$W = W_{fl} + W_{eje} + W_{l.m}$$

El término W_{eje} : se refiere al trabajo de eje o trabajo hecho sobre el fluido del proceso por una parte en movimiento dentro del sistema (por ej.: el rotor de una bomba).

El término W_{fl} : representa el trabajo de flujo, o trabajo hecho sobre el fluido para lograr su entrada al sistema menos el trabajo por el fluido para salir del sistema.

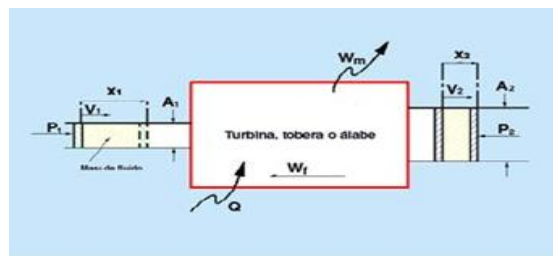


Figura 4.

Representación de un dispositivo con entrada y salida de masa.

El término $W_{l.m}$: representa el *trabajo en el límite móvil*, o trabajo realizado por el fluido al expandirse o comprimirse cuando los límites del sistema no son fijos.

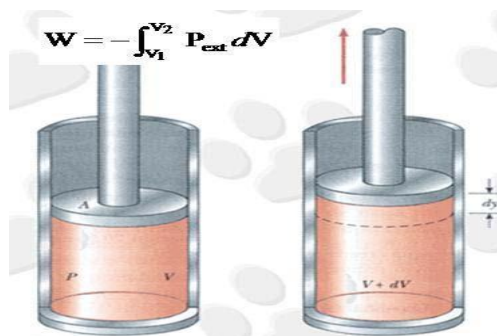


Figura 5.

Expansión de un Gas o Vapor

Ejercicio. 1.

Un gas ideal a 300 K y 200 KPa, está confinado en un cilindro pistón, sin fricción. El volumen del gas se expande desde 0,1 hasta 0,2 m³. Calcule el trabajo realizado por el pistón.

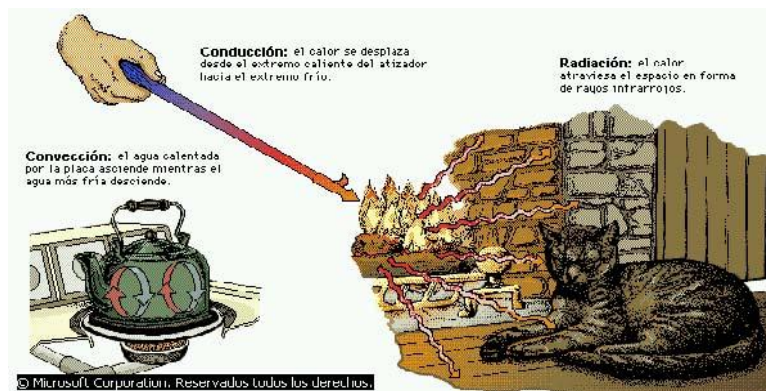
Si sigue dos caminos distintos.

A) Expansión isobárica.

B) Expansión isotérmica.

12.- Calor.

Es una forma de energía transitoria que se transfiere de un cuerpo a otro, cuando existe una diferencia de temperatura, entre el sistema y los alrededores. Hasta llegar al equilibrio térmico. El calor puede transferirse por conducción, convección o radiación.



convección o radiación.

La transferencia de calor puede estimarse en los cálculos de ingeniería por medio de relaciones empíricas que es posible encontrar en libros relacionados con la transferencia de calor o con los procesos de transporte.

Figura 6.

Mecanismo de transferencia de calor.

Calor sensible. Es la cantidad de energía absorbida o liberada durante una fase. Es decir ocurre una variación de temperatura

$$q = \hat{h}_{(T2)} - \hat{h}_{(T1)}$$

Calor latente. Es la cantidad de energía absorbida o liberada durante un cambio de fase.

$$q = m\Delta h_f \quad o \quad q = m\Delta h_v$$

Ejercicio 2.

Se tiene agua líquida en cilindro piston a 33 °C y a una presión 0.95 atm. La misma se calienta isobáricamente hasta una temperatura de 350 °C. Determine el calor total Trasferido al sistema. Grafique el proceso en un Diagrama Tv

Universidad politécnica de Valencia.
Valencia –Edo Carabobo

Termodinámica.

Con aplicaciones a la ingeniería de proceso químico.

Recopilador.
Ing. : José Carpavire.
Web Site: <http://térmica.Webnode.es>

Valencia. Octubre 2010

Tema II. Gases ideales.

Cuando se habla de la fase gaseosa, se debe hacer distinción entre gas y vapor. A un gas que se encuentre a una temperatura menor que la *crítica* generalmente se le llama *Vapor*, debido a que puede llegar a condensarse. Se aplica también este término, a la fase gaseosa que está en contacto con su *líquido saturado* o no se ha separado demasiado del estado de saturación. El término *Gas* se utilizará para describir un gas que se encuentra arriba de su *punto crítico* o se usa para el vapor que permanece a una presión muy baja, o se ha separado bastante del estado de saturación.

1.- Gases Ideales

En 1787 Jacques Charles, un químico y físico francés, publicó sus conclusiones acerca de la relación entre el volumen de los gases y la temperatura. Demostró que el volumen de un gas seco varía directamente con la temperatura si la presión permanece constante. Charles, Boyle, Gay-Lussac, Dalton y Amagat, investigadores que descubrieron las relaciones de correlación entre la temperatura, presión y volumen de un gas, trabajaron a temperaturas y presiones de tal manera que la distancia promedio entre las moléculas fuese aumentando lo suficiente para despreciar el efecto de las fuerzas intermoleculares y el volumen de las moléculas mismas. En estas condiciones un gas recibe el nombre de gas ideal. Un gas ideal es un gas imaginario que obedece de modo exacto ciertas leyes sencillas como las leyes de Boyle, Charles, Dalton y Amagat. Ningún gas real las obedece en forma exacta dentro de todos los rangos de temperatura y de presión, aunque los gases "más ligeros" (hidrógeno, oxígeno, aire, etc.) en circunstancias ordinarias obedecen las leyes de los gases ideales pero con desviaciones insignificantes.

Boyle encontró que el volumen de un gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión absoluta. Charles demostró que, a

presión constante, el volumen de una masa dada de gas varía de manera directa con la temperatura absoluta. A partir del trabajo de Boyie y de Charles, los científicos dedujeron la relación ahora conocida con el nombre de la ley de los gases perfectos (la ley de los gases ideales)

$$P^*v = n^* \bar{R}^* T$$

Para resumir, queremos enfatizar que R no tiene un valor universal, aunque algunas veces sea llamada constante universal de los gases. El valor R depende de las unidades de p, v y T es decir:

$$\hat{R} = \frac{P^* \hat{V}}{T} \quad \text{donde} \quad \hat{R} = \frac{\bar{R}}{M}$$

La Constante $\bar{R}$ es la misma para todas las sustancias y su valor es:

8,314 KJ/Kmol K

8,314 KPa.m3/Kmol.K

10,73 psia.Pie3/Lmol.R

Nota: (no olvide que la presión debe ser la presión absoluta en ambos casos).

Al aplicar esta ecuación para un proceso que parte de un conjunto de condiciones iniciales a un conjunto de condiciones finales, pueden establecerse relaciones de términos semejantes que sean adimensionales de la siguiente

manera: $\left(\frac{p_1}{p_2}\right)\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$ En esta ecuación, los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones inicial y final.

Leyes de Dalton. Dalton postuló que la suma de las presiones parciales para cada componente en la mezcla gaseosa será igual a la presión total.

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = p_t$$

Esta ecuación se le conoce la ley de dalton de la suma de la presiones parcial (es la presión que ejercería un solo componentes de una mezcla gaseosa si ocupara por si

solo el mismo volumen y la misma temperatura que ocupa la mezcla)

Se puede suponer que a volumen constante y a temperatura constante la presión es función sólo del número de moléculas de gas presente. Si divide la ley de los gases perfectos del componente 1, $p_1 v_1 = n_1 R T_1$, entre la del componente, 2 $p_2 v_2 = n_2 R T_2$ para la misma temperatura y volumen, puede obtener

$$\left(\frac{p_1}{p_t} \right) = \left(\frac{n_1}{n_t} \right) = y$$

Ley de Amagat. La ley de volúmenes aditivos de Amagat es análoga a la Ley de presiones aditivas de Dalton. Amagat estableció que el volumen total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los volúmenes de los componentes gaseosos individuales si se midieran a la misma temperatura y a la misma presión total de todas las moléculas. Esto se conocen con el nombre de volúmenes parciales (o algunas veces volúmenes de componentes puros} de los componentes individuales

Razonando del mismo modo que en nuestra explicación de presiones parciales, a la misma temperatura y presión, el volumen parcial sólo es función del número de moléculas del gas componente individual presente en la mezcla gaseosa, o bien

$$v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n = v_t \qquad \left(\frac{v_1}{v_t} \right) = \left(\frac{n_1}{n_t} \right) = y$$

2.- Condiciones estándar de un gas ideal.

Temperatura y presión

32 F y 760 mmHg

1 gmol----22,4 l

1 lbmol-----359 pie³

1 kgmol-----22,4 m³

EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR

Si un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho vacío, se llena parcialmente con una sustancia líquida A, ésta se evaporará parcialmente,

(cantidad suficiente para que el proceso no sea total), de modo que se alcanzará finalmente un estado de equilibrio en el que la presión reinante en el recipiente es la **presión de vapor** de la sustancia a la temperatura considerada, P_A^0 . Existen tablas en las que se pueden encontrar directamente las presiones de vapor de sustancias puras a diversas temperaturas. También puede estimarse mediante fórmulas empíricas, como la de Antoine: $P_A^0 = \exp.[A + B/(T + C)]$, estando tabulados los coeficientes A, B, y C para muchas sustancias.

Supóngase ahora un cilindro -Pistón lleno de líquido A, a una temperatura T_0 , modo que una de sus paredes es móvil.

Si la presión externa sobre ella es $P \sim (P_A^0)$ y se le aporta calor, se aumentará la temperatura del líquido y su presión de vapor, de modo que ambas presiones tienden a igualarse. Cuando eso sucede se formará la primera burbuja de vapor, es decir, comienza la ebullición. La temperatura a la cual se igualan ambas presiones es el **punto de ebullición** a la presión P. Si ésta es 1 atm tendremos el punto de ebullición normal. Si se sigue aportando calor, esta temperatura permanece constante entre tanto haya líquido, aumentando de nuevo cuando toda la sustancia esté en fase gaseosa.

Consideremos ahora una mezcla ideal de dos sustancias en fase líquida, A y B. Eso quiere decir, entre otras cosas que: a) la interacción de moléculas de A con moléculas de B es idéntica a la que se da entre las moléculas de A o entre las de B; b) el volumen de mezcla es la suma de los volúmenes de A y B por separado; c) el calor de mezcla es nulo; d) el equilibrio líquido-vapor obedece la ley de Raoult.

La ley de Raoult establece que, en el equilibrio, la presión parcial de una sustancia es igual a su presión de vapor por la fracción molar en la fase líquida, es decir:

$$P_A = P_A^0(T) \cdot X_A, \text{ y también } P_B = P_B^0(T) \cdot X_B$$

Si se introduce una mezcla de A y B en un recipiente en el que se ha hecho el vacío y en el que se mantiene una temperatura constante, se vaporizarán A y B hasta alcanzar un estado de equilibrio en el que la presión reinante será la presión total de vapor de la mezcla, P , que de acuerdo con la ley de Raoult, tendrá el valor:

$$P = P_A + P_B = P_A^0(T) \cdot X_A + P_B^0(T) \cdot (1 - X_A)$$

siendo X_A la composición de la fase líquida en el equilibrio, diferente de la composición inicial de la mezcla. La presión total es menor que P_A^0 , la presión de vapor del más volátil, y mayor que P_B^0 , la presión de vapor del componente pesado. La figura 13.1 muestra el diagrama de equilibrio a una temperatura T constante.

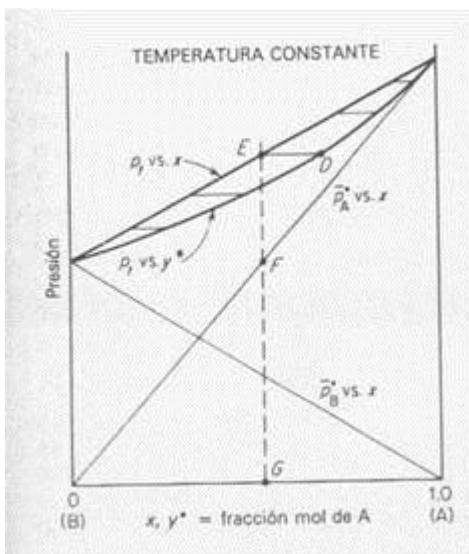


Fig. Equilibrio L-V a T cte. Mezclas ideales (Fuente: Treybal, 1993, pp.385).

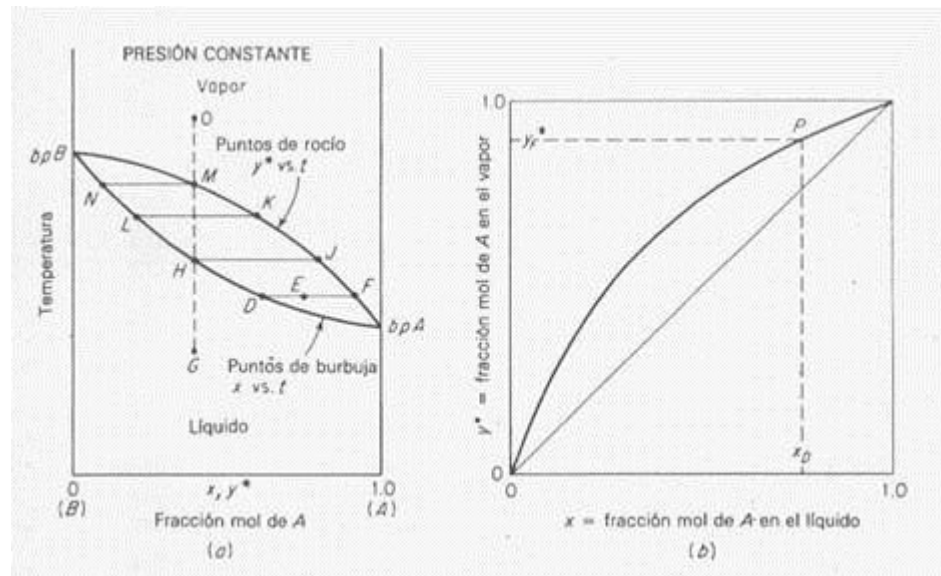


Fig. Equilibrio L-V a P cte. Mezclas ideales (Fuente: Treybal, 1993, pp.381).

Considérese de nuevo una cámara con la tapa desplazable en la que se mantiene una presión P constante. Supóngase que está llena de una mezcla de A y B, de composición $X_{A,0}$. Al aportar calor se irá elevando la temperatura y se llegará un momento en el que la presión de vapor de la mezcla iguale a P . A esta temperatura se llama **punto de burbuja** a P , y a ella se forma la primera burbuja de vapor. La composición del vapor, según la ley de Dalton, será:

$$Y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^0 X_{A,0}}{P} \quad Y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^0 (1 - X_{A,0})}{P}$$

Si A es el componente más volátil, es claro que P_A^0 es mayor que P y consecuentemente, Y_A es mayor que $X_{A,0}$. Se dice que el vapor está enriquecido en el componente más volátil, si bien es obvio que ello no implica que Y_A sea mayor que Y_B . Para el componente pesado se cumple que Y_B es menor que $X_{B,0}$.

Si se sigue aportando calor, la temperatura no se mantiene constante, sino que va aumentando; ello se debe a que el líquido se va empobreciendo en componente volátil, por lo que, para alcanzar la presión total, tendrá que

aumentar P_A^0 y P_B^0 , El calor aportado no solo se invierte en vaporizar, sino también en elevar la temperatura de ambas fases.

Finalmente, llega un momento en el que queda una última gota de mezcla; esta mezcla estará en equilibrio con un vapor cuya composición, será, obviamente, igual a la de la mezcla líquida de partida; por tanto, aplicando la ley de Raoult se puede escribir:

$$P_A^0(T) \cdot X_A = P \cdot Y_A \quad P_B^0(T) \cdot (1 - X_A) = P \cdot (1 - Y_A)$$

siendo $Y_A = X_{A,0}$. Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtiene T_R , la llamada **temperatura de rocío**, y X_A , la composición de la última gota de la mezcla, la más pobre en el componente más volátil, A.

Conviene aclarar que T_R también es la temperatura a la cual se produciría la primera gota de líquido a partir de una mezcla de vapores de A y B de composición $Y_A = X_{A,0}$; de ahí el nombre de temperatura de rocío.

Ahora bien, no todas las mezclas se comportan de este modo. Así, por ejemplo, la mezcla etanol-agua no es ideal, no cumple la ley de Raoult. Las desviaciones respecto a esta ley pueden ser positivas o negativas, según que la presión parcial de cada componente sea superior o inferior a la obtenida por la mencionada ley.

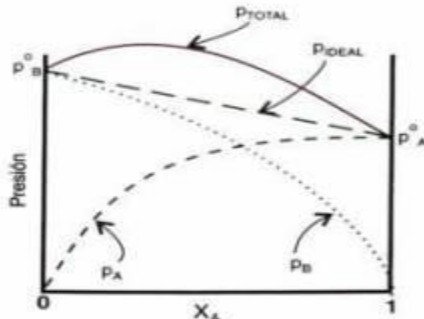


Fig. 13.3. Desviaciones positivas.

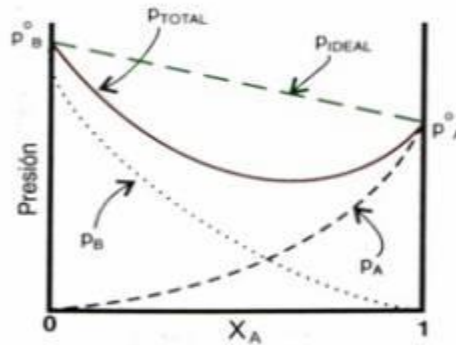
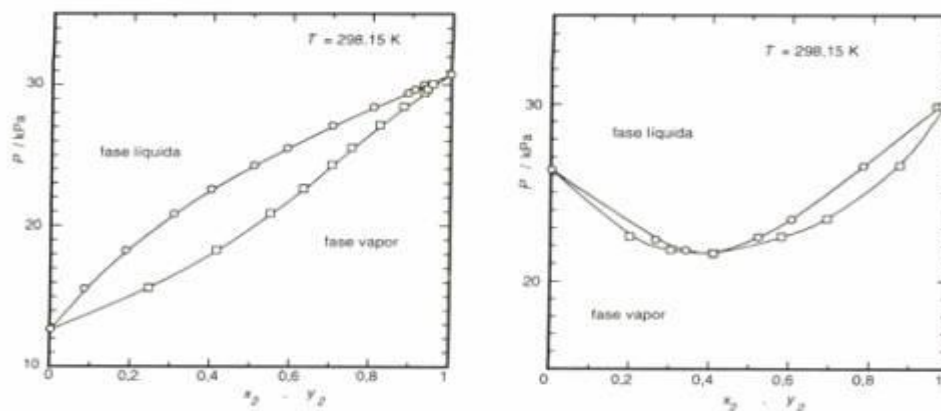
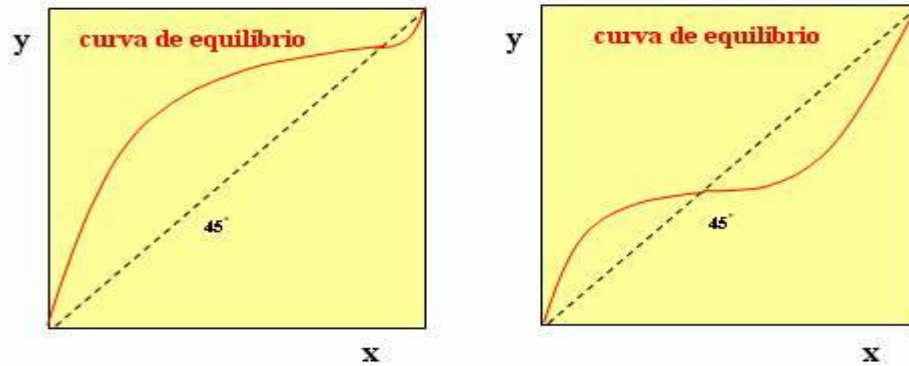


Fig. 13.4. Desviaciones negativas

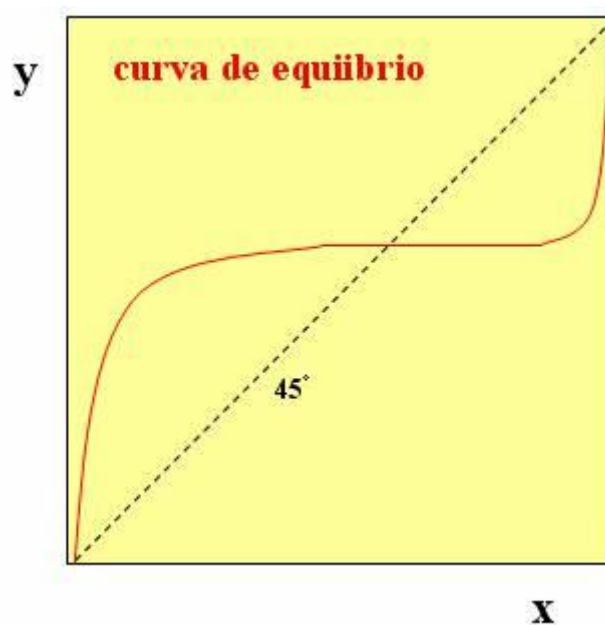
En el entorno de A puro, esto es para $X_A \cong 1$ se cumple la ley de Raoult para A aunque la mezcla sea no ideal. En ese mismo rango ($X_B \cong 0$) se satisface la ley de Henry para B: $P_B = H_B \cdot X_B$, donde H_B es la constante de Henry, que sólo depende de la temperatura.

Si las desviaciones son más acusadas, pueden llegar a formarse "azeótropos", es decir, mezclas de dos componentes que hierven como si fuese una sustancia pura, con un punto de ebullición constante y originando un vapor de igual composición que la mezcla líquida de partida. Es evidente, que para estas mezclas no puede conseguirse ninguna separación mediante el empleo de la destilación.





Si los líquidos son inmiscibles, sus moléculas no interaccionan entre sí y se vaporizan y condensan de forma independiente; se puede decir, a todos los efectos, que la mezcla se comporta como si hubiera un tabique de separación entre los líquidos A y B y compartieran un espacio común para los vapores. En el equilibrio, cada componente se comporta como una sustancia pura; en consecuencia, la presión parcial de equilibrio será igual a la presión de vapor para cada componente.



Si se introducen dos de estos líquidos en un recipiente en el que se ha hecho el vacío, se mantiene una temperatura constante, y se agita para evitar la decantación de uno de los componentes, ambos pasarán al estado de vapor hasta alcanzar un estado de equilibrio en el que la presión total será la suma de

las presiones parciales de vapor de los componentes puros, mientras existan ambos en estado líquido, no importando las cantidades presentes de uno u otro: $P^0 = P_A^0(T) + P_B^0(T)$

Si se introducen ambos en un recipiente con un émbolo, a presión constante, y se aporta calor partiendo de una temperatura baja, ésta aumentará produciéndose la primera burbuja de vapor cuando $P = P^0 = P_A^0(T_B) + P_B^0(T_B)$, siendo T_B la temperatura de ebullición. La composición de esa burbuja de vapor es:

$$Y_A = \frac{P_A^0}{P}, \text{ y } Y_B = 1 - Y_A = \frac{P_B^0}{P}$$

Esto significa que pueden obtenerse vapores de A y B a una temperatura inferior a la de sus puntos de ebullición respectivos: $T_B \sim (T_{B,A} \text{ y } T_B \sim (T_{B,B}))$

Si se sigue aportando calor, la temperatura y la composición del vapor permanecen constantes mientras haya A y B líquidos. Cuando se acabe uno de los dos, la temperatura aumenta de nuevo, hasta que todo pasa, finalmente, a estado de vapor.

3.- Relaciones de los Gases Reales

Hemos dicho que a temperatura y presión ambiente se puede considerar que muchos gases actúan como gases ideales. Sin embargo, para ciertos gases en condiciones normales y para la mayor parte de los gases en condiciones de presiones altas, los valores de las propiedades de los gases que se podrían obtener usando la ley de los gases ideales variarían ampliamente con la evidencia experimental. Así que, es claro que necesitamos alguna manera de calcular las propiedades p-V-T de un gas que no es ideal.

De modo esencial existen cuatro métodos de manejo de cálculos de gases reales:

(a) Ecuaciones de estado

- (b) Gráficas del factor de compresibilidad
- (c) Propiedades estimadas'
- (d) Datos experimentales reales

Ecuaciones de Estados. Las ecuaciones de estado relacionan las propiedades p-V-T de una sustancia pura (o mezclas) por medio de relaciones semiteóricas o empíricas. Por propiedad deberemos entender cualquier característica medible de una sustancia, como la presión, volumen o temperatura, o bien una característica que se puede calcular o deducir, como la energía interna.

TABLA 3.2 ECUACIONES DE ESTADO (PARA 1 MOL)

Van der Waals:	Beattie-Bridgeman:
$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$p\bar{V} = RT + \frac{\beta}{\bar{V}} + \frac{\gamma}{\bar{V}^2} + \frac{\delta}{\bar{V}^3}$
Lorentz:	$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$
$p = \frac{RT}{\bar{V}^2}(\bar{V} + b) - \frac{a}{\bar{V}^2}$	$\gamma = -RTB_0b + aA_0 - \frac{RB_0c}{T^2}$
Dieterici:	$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}$
$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} e^{-a/\bar{V}RT}$	Benedict-Webb-Rubin:
Berthelot:	$p\bar{V} = RT + \frac{\beta}{\bar{V}} + \frac{\sigma}{\bar{V}^2} + \frac{\eta}{\bar{V}^4} + \frac{w}{\bar{V}^5}$
$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T\bar{V}^2}$	$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2}$
Redlich-Kwong:	$\sigma = bRT - a + \frac{c}{T^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\bar{V}^2}\right)$
$\left[p + \frac{a}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + b)}\right](\bar{V} - b) = RT$	$\eta = c\gamma \exp\left(-\frac{\gamma}{\bar{V}^2}\right)$
$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c}$	$w = a\alpha$
$b = 0.0867 \frac{RT_c}{p_c}$	Peng-Robinson:
Kammerlingh-Onnes:	$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)}$
$p\bar{V} = RT\left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots\right)$	$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c}\right)$
Holborn:	$b = 0.07780 \left(\frac{RT_c}{p_c}\right)$
$p\bar{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$	

TABLA 3.3 CONSTANTES PARA LAS ECUACIONES DE VAN DER WAALS Y DE REDLICH-KWONG CALCULADAS A PARTIR DE LOS VALORES LISTADOS DE LAS CONSTANTES CRÍTICAS

	van der Waals		Redlich-Kwong	
	a^* [atm($\frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$) ²]	$b^\dagger$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$)	$a^\ddagger$ [(atm)(k) ^{1/2} ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$)]	$b^\dagger$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$)
Aire	1.33×10^6	36.6	15.65×10^6	25.3
Amoníaco	4.19×10^6	37.3	85.00×10^6	25.7
Dióxido de carbono	3.60×10^6	42.8	63.81×10^6	29.7
Etano	5.50×10^6	65.1	97.42×10^6	45.1
Etileno	4.48×10^6	57.2	76.92×10^6	39.9
Hidrógeno	0.246×10^6	26.6	1.439×10^6	18.5
Metano	2.25×10^6	42.8	31.59×10^6	29.6
Nitrógeno	1.347×10^6	38.6	15.34×10^6	26.8
Oxígeno	1.36×10^6	31.9	17.12×10^6	22.1
Propano	9.24×10^6	90.7	180.5×10^6	62.7
Vapor de agua	5.48×10^6	30.6	140.9×10^6	21.1

*Para convertir a psia (ft³/lb mol)², multiplíquese el valor de la tabla por 3.776×10^3

†Para convertir a ft³/lb mol, multiplíquese el valor de la tabla por 1.60×10^{-2} .

‡Para convertir a psia (°R)^{1/2}(ft³/lb mol)², multiplíquese el valor de la tabla por 2.807×10^{-3}

Factor de compresibilidad. es una medida de la desviación del comportamiento de gas ideal. Gases se desvían del comportamiento de gas ideal, de manera significativa, en estados cercanos a la región de saturación y al punto crítico. Es posible explicar con exactitud esta desviación del comportamiento de gas a una temperatura y presión determinadas mediante la introducción de Factor de corrección llamado factor de compresibilidad Z, definido como:

$$Z = \frac{p^* \hat{v}}{R^* T}$$

Se puede expresar también

$$Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}$$

Es evidente que $Z=1$ para gases ideales. Para gases reales Z puede ser mayor o menor que la unidad. Cuando más lejos se encuentra Z de la unidad, mayor es la desviación del gas del comportamiento de gas ideal. Los gases se comportan de manera diferente a una temperatura y presión determinada, pero se comportan de manera muy parecida a temperatura y presión normalizadas respecto de su temperatura y presión crítica, lo cual recibe el nombre de principio de estado correspondiente, la normalización se efectúa como:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad V_c = \frac{\bar{R}^* T_c}{P_c}$$

Donde: P_r es la presión reducida

P_c es la presión crítica

T_r : temperatura reducida

T_c : temperatura crítica.

V_r : Volumen reducida

V_c : Volumen crítico.

Los valores de Z se determinaron experimentalmente para varios gases. Una forma más conveniente y exacta que se ha desarrollado para enlazar los conceptos de la ley de los estados correspondientes y la ley de los gases ideales es revertir a una corrección de la ley de los gases ideales, esto es, una ecuación generalizada expresada de la siguiente manera

$$Z=f(P_r;T_r;V_r) \qquad pV = ZnRT$$

Bibliografía

Referencia Bibliografía.

David M, Himmelblau. "Principio Básicos y Cálculos en Ingeniería Química" Sexta edición. Editorial PHH. Prentice Hall. Pag. 388 al 503.

Yunus A. Cengel, Michael A. Boles. "Termodinámica" Quinta edición. Editorial Mc Graw Hill. Pag. 2 a 149

http://ocwus.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operaciones-basicas/contenidosI/temaI3/pagina_02.htm. FECHA:12-12-11

Universidad politécnica de Valencia.
Valencia –Edo Carabobo

Termodinámica.

Con aplicaciones a la ingeniería de proceso químico.

Autor.
Ing. : José Carpavire

TEMA III. PROPIEDADES DE SUSTANCIA PURA.

1.- *Sustancias puras*: Es una sustancia que tiene una composición química fija e invariable. Una sustancia pura no tiene que ser de un solo elemento o compuesto químico, una mezcla de diferentes elementos o compuestos químicos también es una sustancia pura.

2.- *Comportamiento pvt de las sustancias puras*: ver la figura 1. La línea de vaporización se denomina líquido saturado (Líquido a punto de evaporarse) . La línea de saturación representa el vapor saturado. Entre esos dos estados se produce la vaporización: el fluido está formado por dos fases, vapor y líquido; se denomina vapor húmedo. El punto K se llama punto crítico y se define como el punto en el que los estados de líquido saturado y vapor saturado son idéntico. La línea de vaporización y la línea de saturación se une en punto crítico. El área que se encuentra del lado derecho de la línea de saturación representa la zona de vapor sobrecalentado, la zona que esta al lado izquierdo de la línea de vaporización representa la región de líquido subenfriado. La línea triple: las tres fases tienen la misma presión y temperatura, pero cada una tiene su densidad. es decir coexiste en equilibrio la tres fase.

La línea discontinua representa la temperatura critica, T_c , y presión critica, P_c , cuyos valores son los mas alto que puede existir el material puro en equilibrios vapor/líquidos, por encima de los mismo esta la región gaseosa

En la Figura 1 se indica con línea gruesa un proceso isobaro de calentamiento: paso desde sólido (A) a vapor (F) pasando por el calentamiento del sólido (A-B), fusión (B-C), calentamiento del líquido (C-D), vaporización (D-E) y calentamiento del vapor. La línea L-M indica un posible proceso de vaporización sin ebullición (sin burbujeo), por encima del punto crítico.

Nota: La temperatura a la cual se forma la primera gota de líquido desde su vapor condensable es conocida como *Punto de Rocío*. La temperatura a la

cual se forma la primera partícula de vapor a partir del líquido vaporizable se conoce como *Punto de Burbuja*.

líquido comprimido o subenfriado: cuando el fluido existe en fases líquida, ejemplo, considere agua a 20 °C y 1 atm

líquido saturado: es un líquido que esta a punto de evaporarse.

Vapor saturado: es un vapor que esta a punto de condensarse.

Vapor sobrecalentado: es un vapor que esta por encima de su punto de saturación. Es decir un vapor que no está a punto de condensarse.

Temperatura de saturación: Es la temperatura a la cual la sustancia pura cambia de fase a una determinada presión

Presión de saturación: Es la presión a la cual la sustancia pura cambia de fase a una determinada Temperatura.

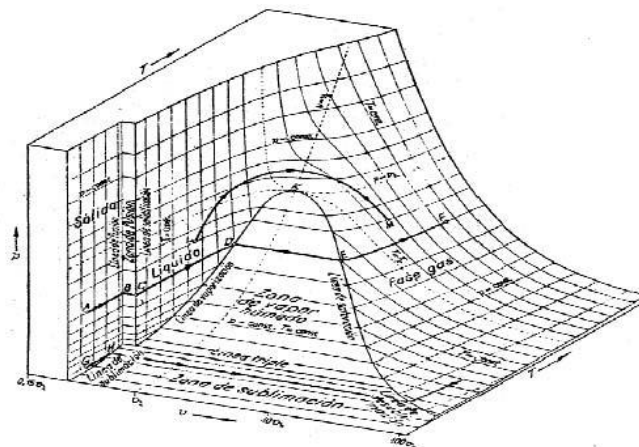


Figura 1 – Superficie P-v-T de una sustancia pura, con indicación de las isotermas e isobaras.

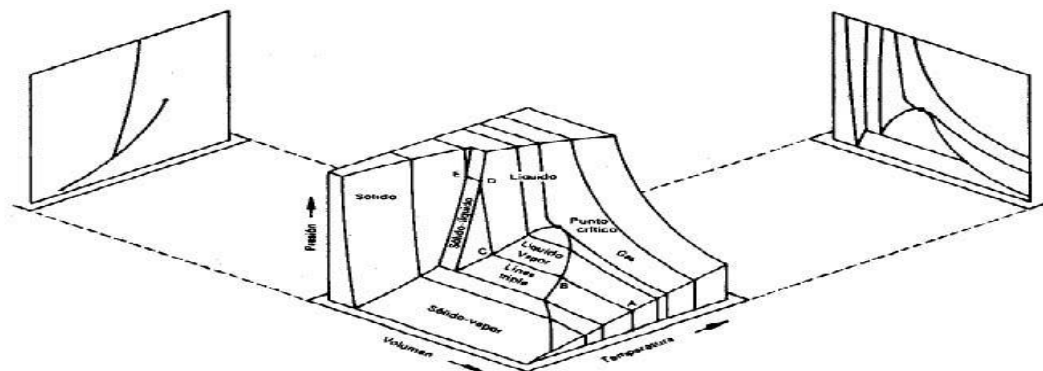


Figura 2 – Superficie P-v-T de una sustancia pura; proyecciones sobre los planos P-T y P-v.

3. Mezcla saturada de liquido-vapor: Durante un proceso de evaporización, una sustancia existe como una parte líquida y otra de vapor. Para analizar esta mezcla de manera apropiada, es necesario conocer las proporciones de las dos fases en equilibrio. Esto se obtiene al definir una nueva propiedad llamada la Calidad x como la razón entre la masa de vapor y la masa total de la mezcla.

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}}$$

Donde

$$m_{\text{total}} = m_{\text{liquido}} + m_{\text{vapor}} = m_f + m_g$$

La calidad tiene significado solo para mezcla saturada de liq-vapor.

Los valores de x $0 < x < 1$ o $0\% < x < 100\%$

Considere un tanque que contiene una mezcla saturada de líquido – vapor el volumen ocupado por el líquido saturado es v_f y el volumen que tiene el vapor saturado es v_g . El volumen total es la suma de ambos, es decir:

$$I) \quad V = V_f + V_g, \quad II) \quad V = m * \hat{V} \quad III) \quad V_f = m_f * \hat{V}_f \quad IV) \quad V_g = m_g * \hat{V}_g$$

al dividir la expresión por m

$$m * \hat{V} = (m - m_g) * \hat{V}_f + m_g * \hat{V}_g$$

$$\hat{V} = \hat{V}_f + x * \hat{V}_g$$

El análisis acaba de exponerse también es válido para la demás propiedades como: energía interna y la entalpía entre otras. Podemos expresar en una forma general

$$\hat{Z} = \hat{Z}_f + x * \hat{Z}_g$$

Donde Z es cualquier propiedad dentro del domo.

4.- La regla de las fases de gibbs

La regla de las fases de Gibbs se formula:

$$L + F = C + 2$$

- L es el número de grados de libertad o varianza.
- F es el número de fases en el sistema.
- C es el número de componentes.

En sistemas de un solo componente ($C = 1$), que serán los que estudiemos en esta asignatura, pueden darse las siguientes posibilidades:

- Si $F = 1$, $L = 2$: para una sola fase, P y T son variables independientes;
- Si $F = 2$, $L = 1$: cuando hay dos fases en equilibrio, P es función de T (o viceversa);
- Si $F = 3$, $L = 0$: el equilibrio de tres fases es un estado invariante (punto triple)

4.- Tablas de propiedades termodinámicas: Las relaciones entre las propiedades termodinámicas de la mayoría de la sustancia son demasiado complejas para expresarse por medio de ecuaciones sencillas, por tanto, las propiedades frecuentemente se presentan en la forma de tabla. Algunas propiedades termodinámicas pueden medirse con facilidad pero con otras no es posible hacerlo de manera directa, así que se calculan mediante las relaciones que las vinculan con propiedades medibles. Los resultados de estas mediciones y cálculos se presentan en tablas. La misma proporciona las propiedades de líquido saturado, f , vapor saturado, g , y el incremento de las propiedades específicas cuando el estado cambia de líquido saturado a vapor saturado, fg . En el siguiente análisis se utilizarán tablas de vapor de agua, para mostrar el uso de tablas de propiedades termodinámicas. Las tablas de propiedades de otras sustancias se utilizan de la misma manera.

Referencia Bibliografía.

David M, Himmelblau. "Principio Básicos y Cálculos en Ingeniería Química" Sexta edición. Editorial PHH. Prentice Hall. Pag. 388 al 503.

Yunus A. Cengel, Michael A. Boles. "Termodinámica" Quinta edición. Editorial Mc Graw Hill. Pag. 2 a 149