

MANUAL PARA LA RESOLUCIÓN DE TRES CASOS TERMODINÁMICOS A TRAVÉS DEL USO DEL COMPLEMENTO “XS-EOS” PARA EXCEL.

*Ayudantía de alumno
Termodinámica Química
2018*

Autores:

- Lucas Bruno
- Julián Lencina
- María Sol Odetti
- María Virginia Sosa

Coordinador:

- Dr. Juan Manuel Milanesio

CASO 1: EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA.

Consideremos la dependencia de la entalpía de un sistema cerrado, de variables de estado como la temperatura y la presión, es decir $H=f(T,P)$. Se puede escribir la diferencial total de la entalpía, como:

$$(1) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

El primer término, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, es igual a la capacidad calorífica a presión constante, C_P . Entonces la ecuación (1) se reescribe como

$$(2) \quad dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Respecto al segundo término, $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$:

- para el Gas Ideal tiene un valor de cero, es decir, que la entalpía es sólo función de la temperatura;
- para Gases reales, la variación de la entalpía respecto a la presión es pequeña, pero puede medirse, por ejemplo, mediante el experimento de Joule-Thompson.

APLICACIÓN DE LA HERRAMIENTA XSEOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA FINAL DE UNA EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA DE NITRÓGENO UTILIZANDO EL MODELO DE ECUACIÓN DE ESTADOS DE SOAVE-REDLICH-KWONG.

Se calculará la temperatura final de un sistema gaseoso de nitrógeno puro donde las condiciones iniciales son $T_i=250^\circ\text{C}$ y $P_i=107 \text{ Pa}$ y su presión final es $P_f=106 \text{ Pa}$.

La expresión general de una Ecuación cúbica de Estado (EOS) es un modelo que relaciona el volumen molar, la temperatura y la presión.

$$(8) \quad P(T, V) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$$

$$(9) \quad a = a_1 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$(10) \quad b = b_1 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$(11) \quad c = c_1 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$(12) \quad \alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

Valores de las constantes para el modelo de SRK:

$$a_1 = 0.42727 \quad b_1 = 0.08664 \quad c_1 = 0 \quad m = 0.48 + 1.5474\omega - 0.26992\omega^2$$

Ecuación para el cálculo de C_p

$$(13) \quad C_p = R(A + BT + CT^2 + DT^{-2})$$

Inicio del cálculo

Lo primero que se debe hacer es abrir la plantilla llamada "Isenthalpic expansion", que se encuentra en

<https://people.qatar.tamu.edu/marcelo.castier/index.htm>, la cual vamos a utilizar como base para los cálculos (Fig. 3).

Podemos visualizar valores predeterminados como la constante R (casilla B16), Temperatura crítica (casilla B6), Presión crítica (casilla B7), coeficientes para el cálculo del CP (casillas de B14 a E14), Temperatura de referencia (casilla B18) y parámetros variables como omega y kij (casillas B8 y B9) y la temperatura y presión inicial a la que se encuentra el nitrógeno (casillas D22 y C22).

Como primer paso debemos seleccionar las 4 celdas horizontales, desde F22 hasta I22 (las cuales recibirán los valores de las propiedades residuales correspondientes a la condición inicial). A continuación, escribimos =srkresv(), lo cual hace referencia a la ecuación que vamos a utilizar (Soave Redlich Kwong) y seleccionamos el valor de R (celda B16, fijando este valor con la tecla F4 y poniendo punto y coma luego), las celdas desde D22 a B22, las cuales son las correspondientes a la temperatura inicial, presión inicial y fracción molar, y como último paso debemos seleccionar consecutivamente y fijar con la tecla F4 los valores de TC, PC, omega y kij (celdas desde B6 a B9). Cerramos paréntesis y presionamos Ctrl+Shift+Enter para obtener los valores que deseábamos, los cuales se muestran en la Fig. 4.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Isenthalpic expansion										
2	Consider the isenthalpic expansion of a Nitrogen stream, initially at 250 K and 100 bar, to a final condition at 10 bar, and determine its final temperature.										
3											
4	Use SI units through the calculation										
5	Nitrogen										
6	Tc(K)	126,2									
7	Pc(Pa)	3,39E+06									
8	omega	0,039									
9	kij	0									
10											
11											
12	Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13	(T^0) coeff.	(T^1) coeff.	(T^2) coeff.	(T^3) coeff.							
14	31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15											
16	R (J/(mol.K))	8,314									
17											
18	Reference T (K)	300									
19											
20											
21	Mole fraction	Pressure (Pascal)	Temperature (K)	ideal gas h (J/mol)	Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.		Spreadsheet formula	Spreadsheet formula		
22	Before the valve	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305	gr(RT)	hr(RT)	sr/R	cpr/R	Residual h (J/mol)	Molar h (J/mol)
23	After the valve	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305						
24											
25											
26											

Fig. 3: Plantilla base.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2	Isenthalpic expansion											
3	Consider the isenthalpic expansion of a Nitrogen stream, initially at 250 K and 100 bar, to a final condition at 10 bar, and determine its final temperature.											
4		Use SI units through the calculation										
5	Nitrogen											
6	Tc(K)	126,2										
7	Pc(Pa)	3,39E+06										
8	omega	0,039										
9	kij	0										
10												
11												
12		ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13		(T^0) coeff.	(T^1) coeff.	(T^2) coeff.	(T^3) coeff.							
14		31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15												
16	R (J/(mol.K))	8,314										
17												
18	Reference T (K)	300										
19												
20												
21	Mole fraction	Pressure (Pascal)	Temperature (K)	Ideal gas h (J/mol)	Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.	Spreadsheet formula	Spreadsheet formula				
22	Before the valve	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305	gr/(RT)	hr/(RT)	sr/R	cpr/R	Residual h (J/mol)	Molar h (J/mol)	
23	After the valve	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305							
24												
25												
26												

Fig. 4: Resultados obtenidos para los valores residuales.

Obtención de la temperatura final

Debemos calcular la entalpía residual, por lo cual nos posicionamos en la celda J22, insertando el símbolo = para comenzar la operación; seleccionamos la celda G22, la cual vamos a multiplicar por el valor de R (celda B16), fijándola con F4, y por la temperatura del sistema (celda D22), obteniendo un valor aproximado de -821 J/mol.

El siguiente paso será calcular la entalpía molar en la celda K22, la cual no es más que la suma entre la entalpía del gas ideal (celda E22) y la entalpía residual (celda J22), obteniendo un valor aproximado de -2292 J/mol.

Para calcular los valores luego de la válvula (fila 23), lo único que debemos hacer es seleccionar las casillas desde la E22 hasta la K22 y desplazarlas hacia abajo, obteniendo los siguientes valores (Fig. 5):

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Isenthalpic expansion										
2	Consider the isenthalpic expansion of a Nitrogen stream, initially at 250 K and 100 bar, to a final condition at 10 bar, and determine its final temperature.										
3											
4	Use SI units throughout the calculation										
5	Nitrogen										
6	T _c (K)	126,2									
7	P _c (Pa)	3,39E+06									
8	omega	0,039									
9	k _{ij}	0									
10											
11											
12	Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13	(T ⁰) coeff.	(T ¹) coeff.	(T ²) coeff.	(T ³) coeff.							
14	31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15											
16	R (J/(mol.K))	8,314									
17											
18	Reference T (K)	300									
19											
20											
21											
22	Before the valve	Mole fraction	Pressure (Pascal)	Temperature (K)	Ideal gas h (J/mol)	gr(RT)	hr(RT)	sr/R	cpr/R	Residual h (J/mol)	Molar h (J/mol)
23	Before the valve	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305	-0,045	-0,395	-0,001	0,947	-821,008	-2292,312
24	After the valve	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305	-0,006	-0,045	0,000	0,097	-93,048	-1564,352
25											
26											
27											

Fig. 5: Valores obtenidos para la condición "Luego de la válvula".

La diferencia entre la entalpía molar antes y después de la válvula (Δh), se calcula en la casilla K25 realizando la diferencia entre las celdas K22 y K23.

Como último paso, debemos iterar para conseguir la temperatura final. Esto se logra cuando el valor Δh es cero, pues, como se mencionó anteriormente, es una expansión isoentálpica.

Para ello, utilizaremos el complemento *Solver*, el cual se encuentra en la pestaña de Datos de la barra de herramientas. Se abrirá una ventana como se muestra en la Fig. 6 y en la celda "Set target cell" debemos marcar la celda K25 (diferencia de entalpía), luego seleccionamos la opción "Value of" para establecer este valor en cero y en donde dice "By changing cells" debemos seleccionar la celda que queremos calcular, que en este caso es la temperatura luego de la válvula (celda D23).

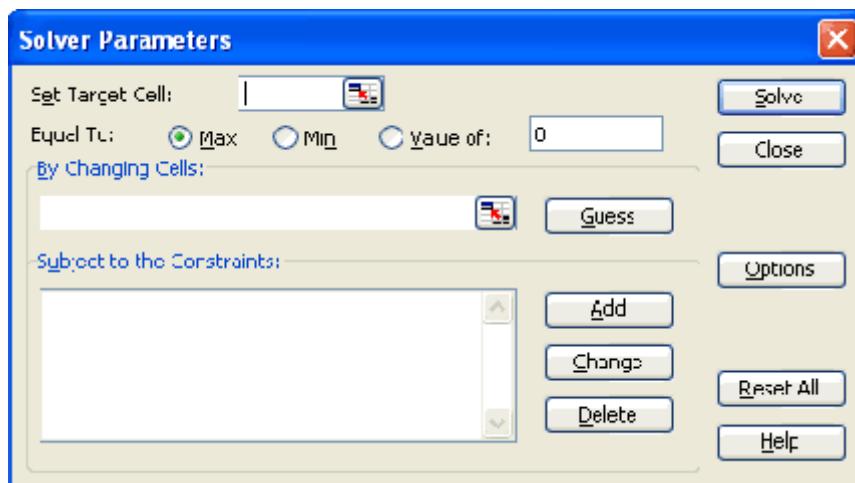


Fig. 6: Ventana emergente del Solver.

Seleccionamos el botón "Solve", dejando marcada la opción "Keep Solver solution" y obtenemos los siguientes resultados que se verifican en la Fig. 7:

- Celda K25 = Delta h = 0 J/mol
- **Celda D23 = Temperatura después de la válvula = 225,996 K**

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Isenthalpic expansion										
2	Consider the isenthalpic expansion of a Nitrogen stream, initially at 250 K and 100 bar, to a final condition at 10 bar, and determine its final temperature.										
3											
4	Use SI units throughout the calculation										
5	Nitrogen										
6	T _c (K)	126,2									
7	P _c (Pa)	3,39E+06									
8	omega	0,039									
9	k _{ij}	0									
10											
11											
12	Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13	(T ⁰) coeff.	(T ¹) coeff.	(T ²) coeff.	(T ³) coeff.							
14	31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15											
16	R (J/(mol.K))	8,314									
17											
18	Reference T (K)	300									
19											
20											
21	Mole fraction	Pressure (Pascal)	Temperature (K)	Ideal gas h (J/mol)	gr(RT)	hr(RT)	sr/R	cpr/R	Residual h (J/mol)	Molar h (J/mol)	
22	Before the valve	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305	-0,045	-0,395	-0,001	0,947	-821,008	-2292,312
23	After the valve	1,000	1000000,000	225,998	-2177,545	-0,012	-0,061	0,000	0,124	-114,995	-2292,312
24											
25									Delta h (J/mol)	0,000	
26											

Fig. 7: Resultados para Delta h y Temperatura final luego de aplicar Solver.

CASO 2: PROCESOS ISOTÉRMICOS

En una transformación isoterma la temperatura del sistema permanece constante; para ello es necesario que el sistema se encuentre en contacto con un foco térmico (sustancia capaz de absorber o ceder calor sin modificar su temperatura).

Supongamos que un gas ideal absorbe calor de un foco térmico que se encuentra a una temperatura T_0 y como consecuencia, se expande desde un estado inicial A a uno final B.

Como se observa en la Fig. 8, al moverse el pistón ascendentemente, aumenta el volumen del gas ideal contenido y disminuye su presión. Manteniendo su temperatura constante gracias al foco térmico con el que está en contacto ($T_A = T_B = T_0$).

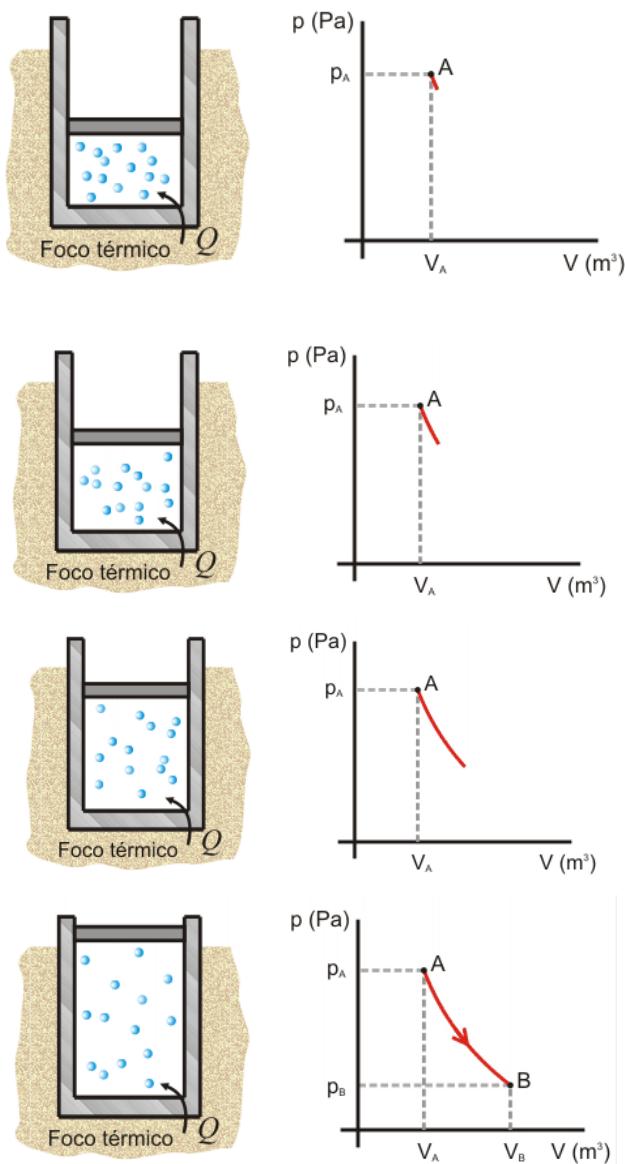


Fig. 8: Descripción de un proceso isotérmico

¿Qué variables termodinámicas podemos obtener con los datos anteriores?

En primera instancia podemos deducir que la energía interna del sistema es constante, por ser su T constante:

$$(14) \quad \Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = 0$$

Luego, conociendo los valores de V_A y V_B , podemos calcular el trabajo que realizó el sistema:

$$(15) \quad W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

Integrando, obtenemos la expresión para el trabajo realizado por el gas en una transformación isoterma a T_0 :

$$(16) \quad W_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Este trabajo es positivo cuando el gas se expande ($V_B > V_A$) y negativo cuando el gas se comprime ($V_A > V_B$).

Aplicamos el primer principio para calcular el calor intercambiado:

$$(17) \quad Q_{AB} = W_{AB} + \Delta U_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Es decir, todo el calor absorbido se transforma en trabajo, ya que la variación de energía interna es nula. En el proceso inverso tanto el calor como el trabajo son negativos: el gas sufre una compresión y cede calor al foco.

Conociendo los valores de cada punto de la curva isotérmica, podremos obtener datos del calor intercambiado y el trabajo realizado por el sistema hasta el momento. Pero, ¿cómo obtenemos dicha curva isotérmica? Podemos utilizar diversos modelos termodinámicos para el cálculo de cada valor de P y V para una T dada en un sistema específico, pero realmente sería un trabajo muy tedioso obtener cada punto hasta dibujar la curva. A continuación, utilizaremos la herramienta XSEOS para la obtención de la curva en Excel, facilitando el trabajo.

En el ejemplo siguiente explicaremos cómo utilizar el programa XSEOS con el modelo de ecuación de estado de Peng-Robinson en un sistema de propano puro.

APLICACIÓN DE LA HERRAMIENTA XSEOS PARA LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE PROPANO EN UN DIAGRAMA P-V UTILIZANDO EL MODELO DE ECUACIÓN DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

Se dibujarán las isothermas de propano en un diagrama P-V a las siguientes temperaturas: 359,8; 369,8 y 379,8 K. Las curvas comenzarán a partir de un valor

mínimo de volumen molar de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ y contendrán 300 puntos, cada uno de sus puntos se calculará como un incremento del volumen molar de $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

A continuación, se presenta la ecuación de estado de Peng-Robinson (18) y sus diversos términos auxiliares definidos en las ecuaciones (19) a (22):

$$(18) \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$$

$$(19) \quad a = \frac{0,477235R^2T_c^2}{P_c} \alpha_{PR}$$

$$(20) \quad b = \frac{0,077796RT_c}{P_c}$$

$$(21) \quad \alpha_{PR} = [1 + \kappa(\omega)(1 - \sqrt{T_R})]^2$$

$$(22) \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

Se observa que la presión es una función explícita de la temperatura y del volumen molar. Para cada valor de T se utilizarán distintos valores de volumen molar y así se construirán las isotermas.

Inicio del cálculo

Para obtener las isotermas se utilizará el paquete XSEOS en Excel, descargaremos la plantilla llamada “2017_10_05_Propane isotherms on the PV plane using the Peng-Robinson equation of state”, que se encuentra en

https://drive.google.com/file/d/157kZSNpB0IP_wd-UfHt0Uyizi0U9CQIf/view?usp=sharing

En la Fig. 9 se nota que las celdas con fondo naranja son especificaciones del problema, mientras que las de fondo blanco son resultados de cálculos.

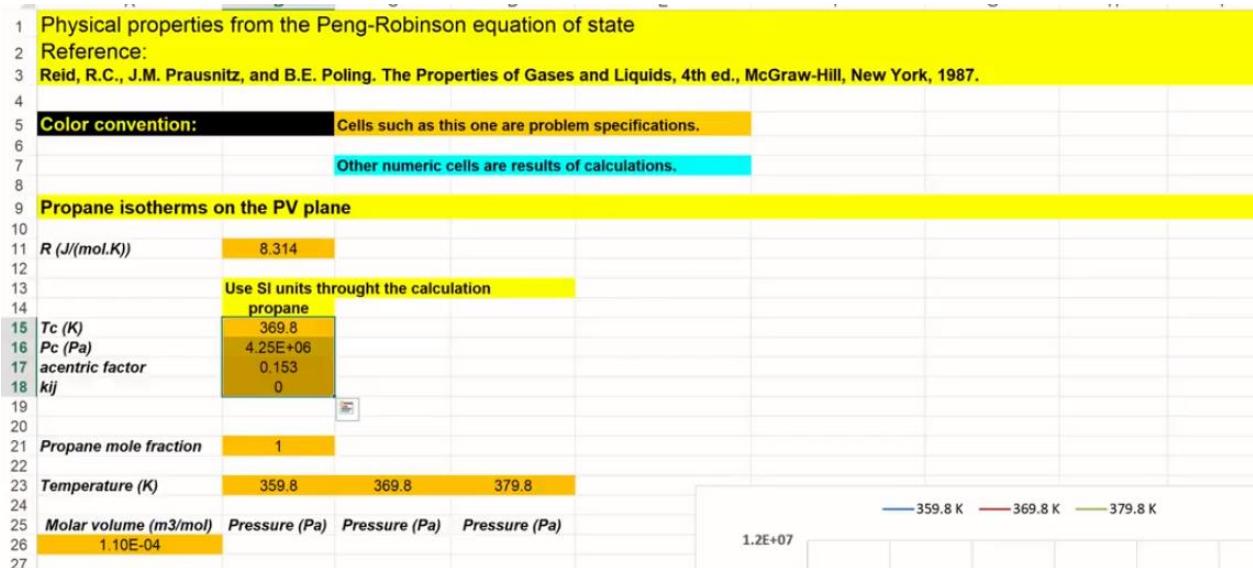


Fig. 9: Plantilla base.

Se observa en la primera celda naranja la constante universal de los gases. A continuación, en el conjunto de celdas naranjas, se encuentran los valores de las

propiedades que caracterizan al propano, tales como temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y coeficiente de interacción binaria. Con respecto a la fracción molar de propano, es igual a 1 ya que estamos trabajando con el compuesto puro.

En la fila 23 se fijan los valores de temperaturas que especifica el problema y por último (fila 26), el valor mínimo de volumen molar desde el cual comenzarán a dibujarse las isotermas.

Cálculo de la presión:

Para el cálculo de la presión usaremos la función =prp (Peng Robinson Presión). Los argumentos de la función son los siguientes:

1º constante universal de los gases

2º temperatura

3º volumen molar

4º fracción molar

5ºconjunto de valores que caracterizan al propano (temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y coeficiente kj).

Llamamos argumentos de la función a los valores que debemos “clickear” una vez que escribimos =prp para que la función pueda realizar el cálculo (Fig. 10).

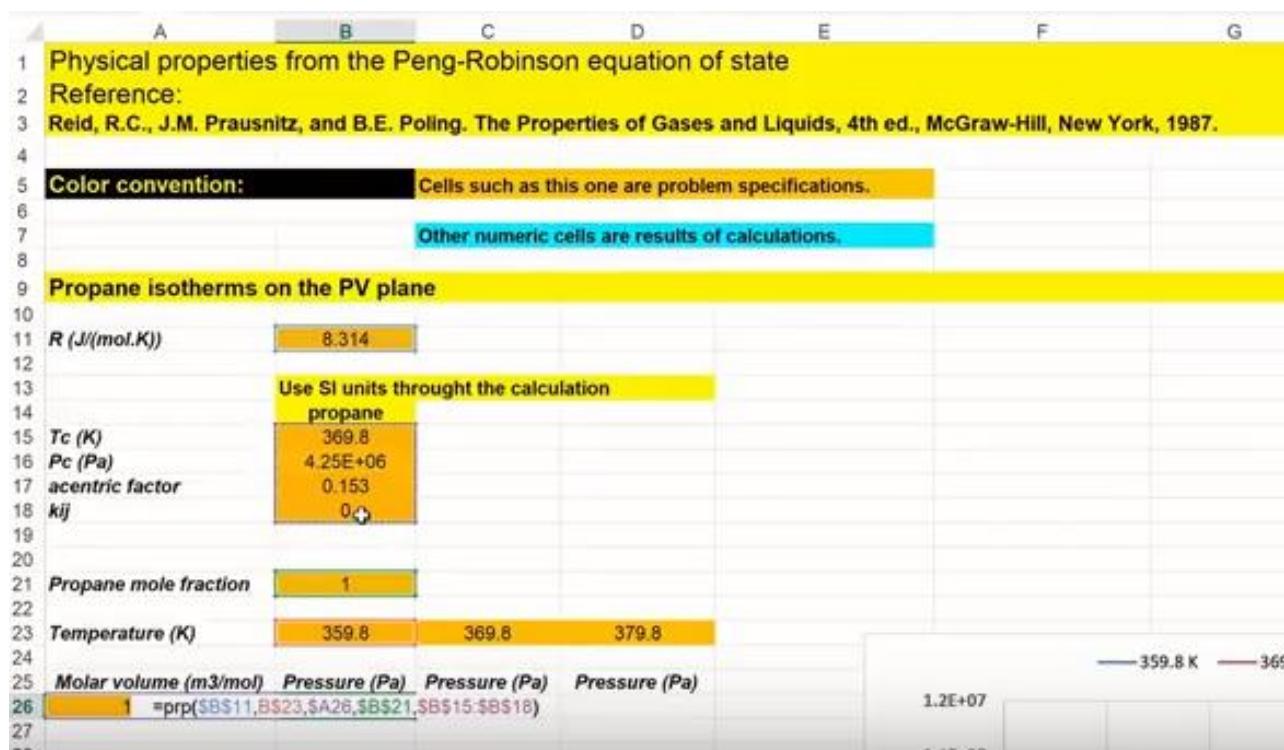


Fig. 10: Cálculo de la presión.

Siguentemente, se extenderá la función hacia las celdas de la derecha, las cuales corresponden al cálculo de las presiones a distintas temperaturas. Es por ello que aquellos valores que se mantendrán fijos para el cálculo de las 3 presiones se fijan con

la tecla f4, puede observarse que las celdas fijas tienen el signo \$ antes de la letra de la columna y/o antes del número de fila.

En este caso, se fija la constante de los gases (\$B\$11). Para la temperatura se fija solo la fila 23 (B\$23), así podremos desplazarnos hacia las demás temperaturas horizontalmente, pero cuando nos desplacemos verticalmente no habrá modificaciones. Por el contrario, en el caso del volumen molar, se fija solo la columna A (\$A26), y así al desplazar verticalmente variará el valor de volumen molar pero no así al desplazarnos horizontalmente. En cuanto a los valores característicos del propano, no variarán en ningún sentido (\$B\$15:\$B\$18).

Por consiguiente, obtenemos los valores de las presiones para cada una de las temperaturas (Fig. 11).

22					
23	Temperature (K)	359.8	369.8	379.8	
24					359.8 K
25	Molar volume (m ³ /mol)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	
26	1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07	1.2E+07
27	+ +				1.1E+07
28					

Fig. 11: Presiones obtenidas

Como se definió en el enunciado, se calculan las presiones a continuación con un incremento del volumen molar de $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ (Fig. 12):

A	B	C	D	E	F
1	Physical properties from the Peng-Robinson equation of state				
2	Reference:				
3	Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling. The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill,				
4					
5	Color convention:	Cells such as this one are problem specifications.			
6					
7		Other numeric cells are results of calculations.			
8					
9	Propane isotherms on the PV plane				
10					
11	R (J/(mol.K))	8.314			
12					
13		Use SI units through the calculation			
14		propane			
15	T _c (K)	369.8			
16	P _c (Pa)	4.25E+06			
17	acentric factor	0.153			
18	k _{ij}	0			
19					
20					
21	Propane mole fraction	1			
22					
23	Temperature (K)	359.8	369.8	379.8	
24					
25	Molar volume (m ³ /mol)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	
26	1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07	1.2E+07
27	+ +				1.1E+07
28	=A26+2e-6				

Fig. 12: Cálculo del volumen molar.

Nuevamente, se calculan las presiones a cada temperatura, con el nuevo valor de volumen molar ya que, como vimos en la introducción, al ir aumentando el volumen, disminuye la presión y es por ello que debemos recalcular cada valor de P al modificar V (Fig. 13):

Temperature (K)	359.8	369.8	379.8
Molar volume (m ³ /mol)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)
1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07
1.12E-04	6.663E+06	8.919E+06	1.116E+07

Fig. 13: Nuevas presiones calculadas.

Este proceso se repite para los 300 puntos que contendrán cada una de las isotermas; se incrementa el volumen en $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ y se recalcularán las presiones: para ello se marcan las celdas de volumen y presiones y se extienden las fórmulas hasta 300 celdas más abajo (Fig. 14).

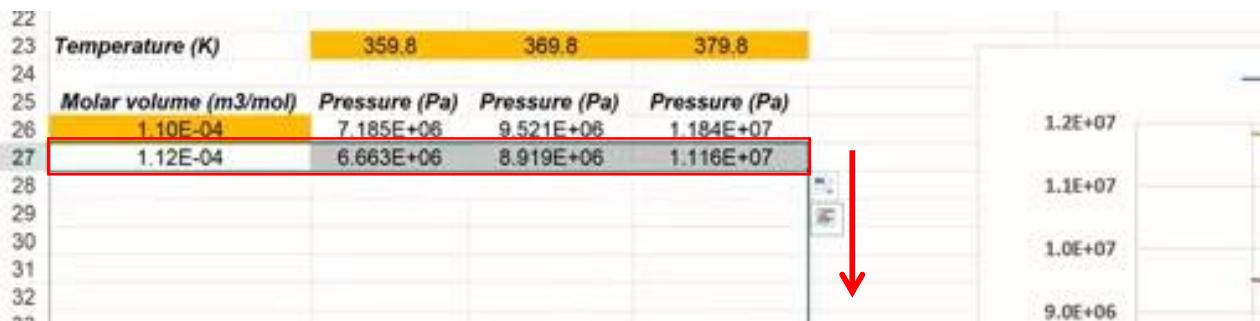


Fig. 14: Cálculo para todos los puntos.

Gráfico de las isothermas

Luego del cálculo, dibujamos las 3 curvas en un gráfico P-V:

1. Ir a la opción INSERTAR de la barra superior → opción LÍNEA (en el cuadrante de gráficos) → línea 2D.
2. A continuación, se abrirá un cuadro en blanco, hacer click derecho sobre el mismo e ir a la opción “seleccionar datos...”. Se abrirá una ventana como muestra la Fig. 15.
3. En la ventana izquierda, seleccionar Agregar y marcar la primera columna de presión. Repetir con las demás columnas.
4. Una vez cargadas las columnas de presiones, hacer click en Editar de la ventana derecha y cargar la columna de volumen molar.

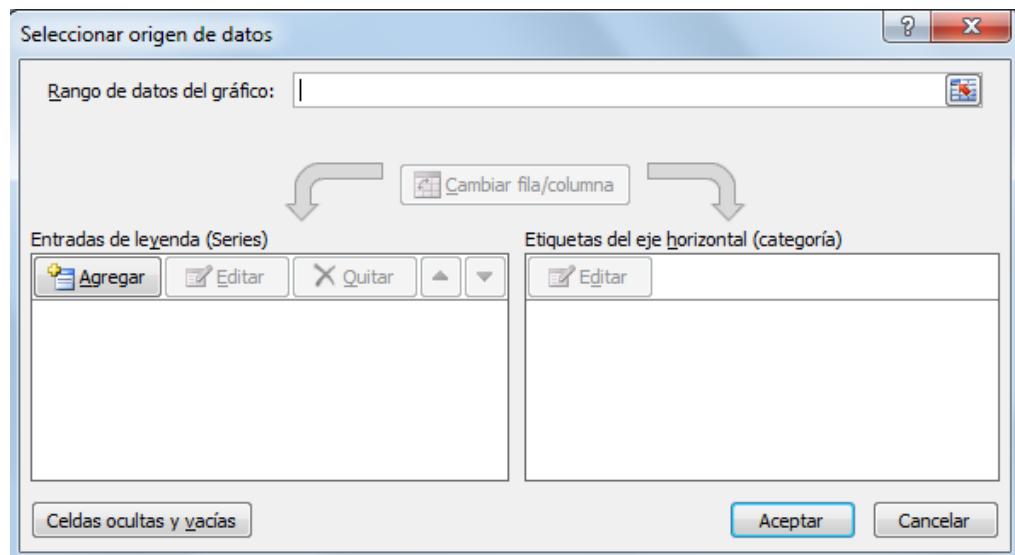


Fig. 15: Ventana de selección de datos a graficar.

Pueden editar las leyendas de los ejes para un mejor entendimiento del gráfico obtenido (Fig. 16), en el cual se observan las 3 isotermas.

La isoterma verde, de mayor temperatura, se encuentra por encima de la temperatura crítica del propano; es supercrítica y vemos que no presenta puntos máximos o mínimos, sino que cae continuamente.

La isoterma roja, es la crítica.

Finalmente, la isoterma azul es la subcrítica, se observa un punto mínimo y uno máximo en ella.

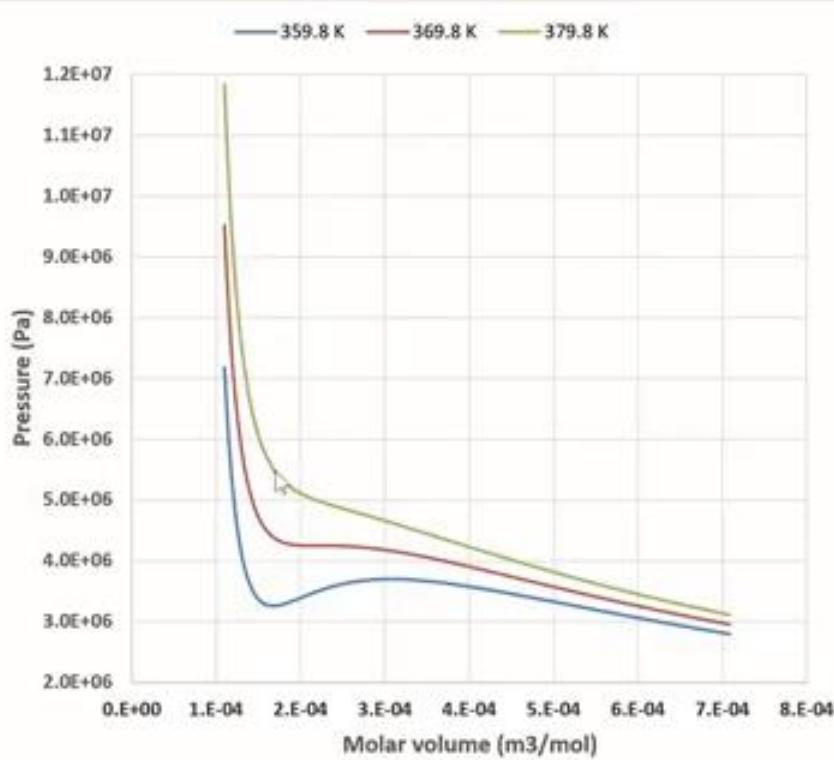


Fig. 16: Isotermas obtenidas.

Se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1. Isotermas subcríticas, críticas y supercríticas de una sustancia pura como lo es el propano, presentan diferentes formas en un diagrama P-V utilizando ecuaciones de estado cúbicas (como Peng-Robinson) para su cálculo.
2. Para un volumen molar dado, mayores temperaturas implican mayores valores de presión.