

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	<i>Tc(K)</i>	126,2										
7	<i>Pc(Pa)</i>	3,39E+06										
8	<i>omega</i>	0,039										
9	<i>kij</i>	0										
10												
11												
12		Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13		<i>(T^0) coeff.</i>	<i>(T^1) coeff.</i>	<i>(T^2) coeff.</i>	<i>(T^3) coeff.</i>							
14		31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15												
16	<i>R (J/(mol.K))</i>	8,314										
17												
18	<i>Reference T (K)</i>	300										
19												
20					Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.				Spreadsheet formula	Spreadsheet formula	
21		<i>Mole fraction</i>	<i>Pressure (Pascal)</i>	<i>Temperature (K)</i>	<i>Ideal gas h (J/mol)</i>	<i>gr/(RT)</i>	<i>hri/(RT)</i>	<i>sr/R</i>	<i>cpr/R</i>	<i>Residual h (J/mol)</i>	<i>Molar h (J/mol)</i>	
22	<i>Before the valve</i>	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305							
23	<i>After the valve</i>	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305							
24												
25										<i>Delta h (J/mol)</i>		
26												

Fig. 3: Plantilla base.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Ienthalpic 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 throught the calculation										
5		Nitrogen										
6	<i>T_c(K)</i>	126,2										
7	<i>P_c(Pa)</i>	3,39E+06										
8	<i>omega</i>	0,039										
9	<i>kij</i>	0										
10												
11												
12		Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13		<i>(T^0) coeff.</i>	<i>(T^1) coeff.</i>	<i>(T^2) coeff.</i>	<i>(T^3) coeff.</i>							
14		31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15												
16	<i>R (J/(mol.K))</i>	8,314										
17												
18	<i>Reference T (K)</i>	300										
19												
20						Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.				Spreadsheet formula	Spreadsheet formula
21		<i>Mole fraction</i>	<i>Pressure (Pascal)</i>	<i>Temperature (K)</i>	<i>Ideal gas h (J/mol)</i>	<i>gr/(RT)</i>	<i>hr/(RT)</i>	<i>sr/R</i>	<i>cpr/R</i>	<i>Residual h (J/mol)</i>	<i>Molar h (J/mol)</i>	
22	<i>Before the valve</i>	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305	-0,045	-0,395	-0,001	0,947			
23	<i>After the valve</i>	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305							
24												
25												
26										<i>Delta h (J/mol)</i>		

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	Isoenthalpic 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 throught the calculation										
5		Nitrogen										
6	<i>T₀(K)</i>	126,2										
7	<i>P₀(Pa)</i>	3,39E+06										
8	<i>omega</i>	0,039										
9	<i>kij</i>	0										
10												
11												
12		Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13		<i>(T^0) coeff.</i>	<i>(T^1) coeff.</i>	<i>(T^2) coeff.</i>	<i>(T^3) coeff.</i>							
14		31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15												
16	<i>R (J/(mol.K))</i>	8,314										
17												
18	<i>Reference T (K)</i>	300										
19												
20						Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.				Spreadsheet formula	Spreadsheet formula
21		<i>Mole fraction</i>	<i>Pressure (Pascal)</i>	<i>Temperature (K)</i>	<i>Ideal gas h (J/mol)</i>	<i>gr(RT)</i>	<i>hr(RT)</i>	<i>sr/R</i>	<i>cpr/R</i>	<i>Residual h (J/mol)</i>	<i>Molar h (J/mol)</i>	
22	<i>Before the valve</i>	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305	-0,045	-0,395	-0,001	0,947	-821,008	-2292,312	
23	<i>After the valve</i>	1,000	1000000,000	250,000	-1471,305	-0,006	-0,045	0,000	0,097	-93,048	-1564,352	
24												
25										<i>Delta h (J/mol)</i>		
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 (Delta h), 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 delta h 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).

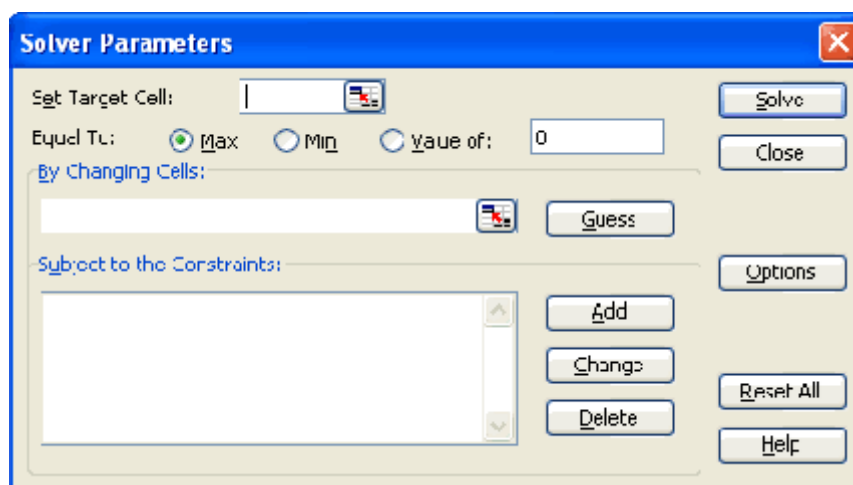


Fig. 6: Ventana emergente del Solver.

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	Isoenthalpic 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	<i>Tc(K)</i>	126,2										
7	<i>Pc(Pa)</i>	3,39E+06										
8	<i>omega</i>	0,039										
9	<i>kij</i>	0										
10												
11												
12		Ideal gas cp coefficients (cp in J/(mol.K))										
13		<i>(T^0) coeff.</i>	<i>(T^1) coeff.</i>	<i>(T^2) coeff.</i>	<i>(T^3) coeff.</i>							
14		31,15	-1,36E-02	2,68E-05	-1,17E-09							
15												
16	<i>R (J/(mol.K))</i>	8,314										
17												
18	<i>Reference T (K)</i>	300										
19												
20					Spreadsheet formula	These 4 columns were calculated with array function srkresv.				Spreadsheet formula	Spreadsheet formula	
21		<i>Mole fraction</i>	<i>Pressure (Pascal)</i>	<i>Temperature (K)</i>	<i>Ideal gas h (J/mol)</i>	<i>gr/(RT)</i>	<i>hr/(RT)</i>	<i>sr/R</i>	<i>cpr/R</i>	<i>Residual h (J/mol)</i>	<i>Molar h (J/mol)</i>	
22	<i>Before the valve</i>	1,000	10000000,000	250,000	-1471,305	-0,045	-0,395	-0,001	0,947	-821,008	-2292,312	
23	<i>After the valve</i>	1,000	1000000,000	225,996	-2177,545	-0,012	-0,061	0,000	0,124	-114,995	-2292,312	
24												
25										<i>Delta h (J/mol)</i>	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 ($T_A = T_B = T_0$).

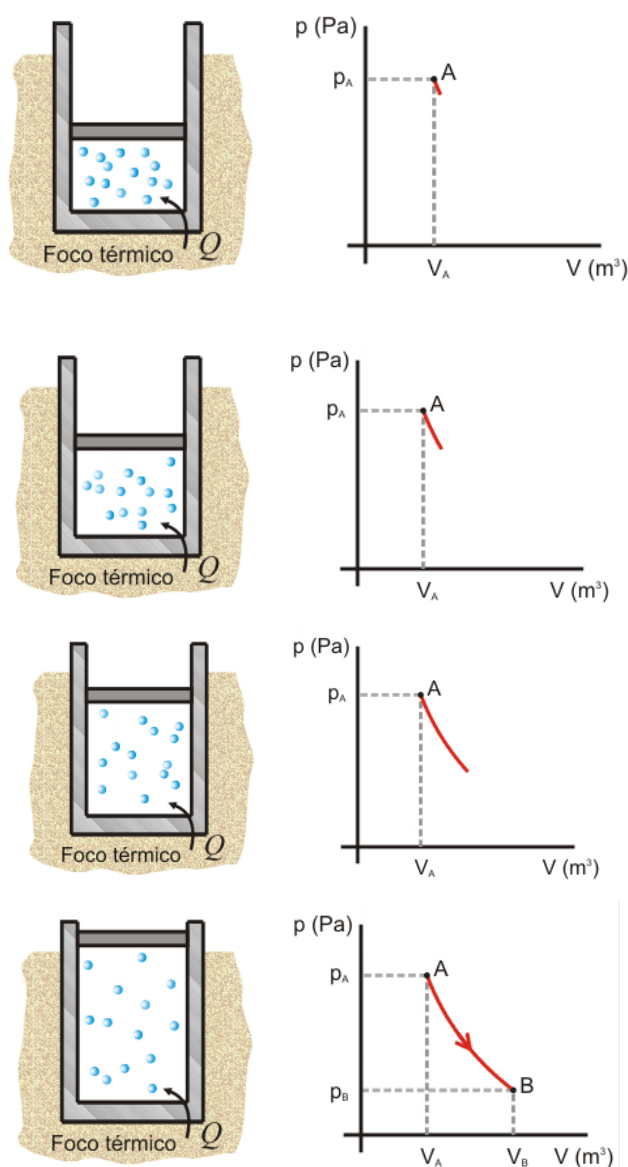


Fig. 8: Descripción de un proceso isotérmico

¿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:

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

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:

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

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 isotermas 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-UfHt0Uyizi0U9CQlf/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.

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, New York, 1987.

4

5 Color convention:

6 Cells such as this one are problem specifications.

7 Other numeric cells are results of calculations.

8

9 Propane isotherms on the PV plane

10

11 R (J/(mol.K))

12 8.314

13 Use SI units throught the calculation

14 propane

15 T_c (K)

16 369.8

17 P_c (Pa)

18 4.25E+06

19 acentric factor

20 0.153

21 k_{ij}

22 0

23 Propane mole fraction

24 1

25 Temperature (K)

26 359.8 369.8 379.8

27

28 Molar volume (m3/mol)

29 Pressure (Pa) Pressure (Pa) Pressure (Pa)

30 1.10E-04

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

1001

1002

1003

1004

1005

1006

1007

1008

1009

1010

1011

1012

1013

1014

1015

1016

1017

1018

1019

1020

1021

1022

1023

1024

1025

1026

1027

1028

1029

1030

1031

1032

1033

1034

1035

1036

1037

1038

1039

1040

1041

1042

1043

1044

1045

1046

1047

1048

1049

1050

1051

1052

1053

1054

1055

1056

1057

1058

1059

1060

1061

1062

1063

1064

1065

1066

1067

1068

1069

1070

1071

1072

1073

1074

1075

1076

1077

1078

1079

1080

1081

1082

1083

1084

1085

1086

1087

1088

1089

1090

1091

1092

1093

1094

1095

1096

1097

1098

1099

1100

1101

1102

1103

1104

1105

1106

1107

1108

1109

1110

1111

1112

1113

1114

1115

1116

1117

1118

1119

1120

1121

1122

1123

1124

1125

1126

1127

1128

1129

1130

1131

1132

1133

1134

1135

1136

1137

1138

1139

1140

1141

1142

1143

1144

1145

1146

1147

1148

1149

1150

1151

1152

1153

1154

1155

1156

1157

1158

1159

1160

1161

1162

1163

1164

1165

1166

1167

1168

1169

1170

1171

1172

1173

1174

1175

1176

1177

1178

1179

1180

1181

1182

1183

1184

1185

1186

1187

1188

1189

1190

1191

1192

1193

1194

1195

1196

1197

1198

1199

1200

1201

1202

1203

1204

1205

1206

1207

1208

1209

1210

1211

1212

1213

1214

1215

1216

1217

1218

1219

1220

1221

1222

1223

1224

1225

1226

1227

1228

1229

1230

1231

1232

1233

1234

1235

1236

1237

1238

1239

1240

1241

1242

1243

1244

1245

1246

1247

1248

1249

1250

1251

1252

1253

1254

1255

1256

1257

1258

1259

1260

1261

1262

1263

1264

1265

1266

1267

1268

1269

1270

1271

1272

1273

1274

1275

1276

1277

1278

1279

1280

1281

1282

1283

1284

1285

1286

1287

1288

1289

1290

1291

1292

1293

1294

1295

1296

1297

1298

1299

1300

1301

1302

1303

1304

1305

1306

1307

1308

1309

1310

1311

1312

1313

1314

1315

1316

1317

1318

1319

1320

1321

1322

1323

1324

1325

1326

1327

1328

1329

1330

1331

1332

1333

1334

1335

1336

1337

1338

1339

1340

1341

1342

1343

1344

1345

1346

1347

1348

1349

1350

1351

1352

1353

1354

1355

1356

1357

1358

1359

1360

1361

1362

1363

1364

1365

1366

1367

1368

1369

1370

1371

1372

1373

1374

1375

1376

1377

1378

1379

1380

1381

1382

1383

1384

1385

1386

1387

1388

1389

1390

1391

1392

1393

1394

1395

1396

1397

1398

1399

1400

1401

1402

1403

1404

1405

1406

1407

1408

1409

1410

1411

1412

1413

1414

1415

1416

1417

1418

1419

1420

1421

1422

1423

1424

1425

1426

1427

1428

1429

1430

1431

1432

1433

1434

1435

1436

1437

1438

1439

1440

1441

1442

1443

1444

1445

1446

1447

1448

1449

1450

1451

1452

1453

1454

1455

1456

1457

1458

1459

1460

1461

1462

1463

1464

1465

1466

1467

1468

1469

1470

1471

1472

1473

1474

1475

<

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:

1° constante universal de los gases

2° temperatura

3° volumen molar

4° fracción molar

5° conjunto de valores que caracterizan al propano (temperatura crítica, presión crítica, factor acéntrico y coeficiente k_{ij}).

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).

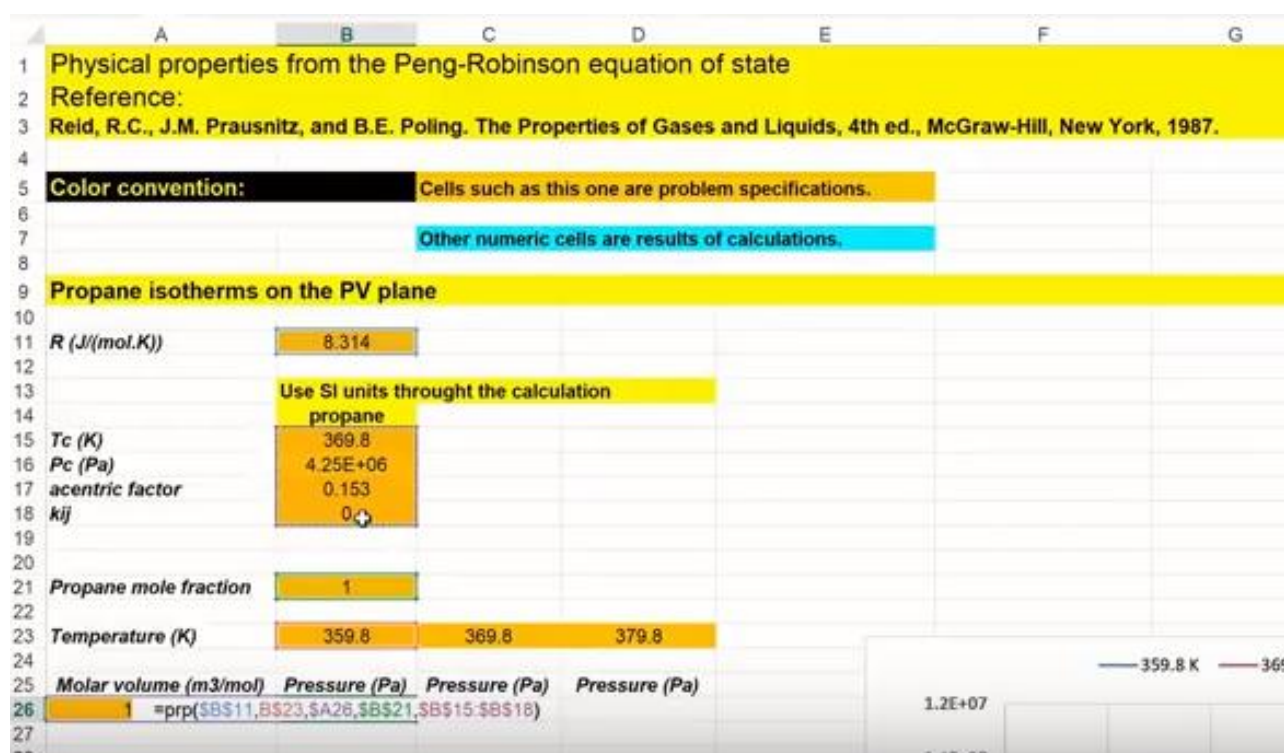


Fig. 10: Cálculo de la presión.

Siguientemente, se extenderá la función hacia las celdas de la derecha, la 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 desplazemos 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	Temperature (K)	359.8	369.8	379.8
23				
24	Molar volume (m3/mol)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)
25	1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07
26				
27				
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 (m3/mol)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)	Pressure (Pa)		
26	1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07	1.2E+07	
27	=A26+2e-6					
28					1.1E+07	

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 recalculamos cada valor de P al modificar V (Fig. 13):

Temperature (K)	359.8	369.8	379.8
Molar volume (m³/mol)			
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 $2,0 \cdot 10^{-6}$ m³/mol y se recalculan las presiones: para ello se marcan las celdas de volumen y presiones y se extienden las fórmulas hasta 300 celdas más abajo (Fig. 14).

22				
23	Temperature (K)	359.8	369.8	379.8
24				
25	Molar volume (m³/mol)			
26	1.10E-04	7.185E+06	9.521E+06	1.184E+07
27	1.12E-04	6.663E+06	8.919E+06	1.116E+07
28				
29				
30				
31				
32				
33				

Fig. 14: Cálculo para todos los puntos.

Gráfico de las isotermas

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 primer 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.

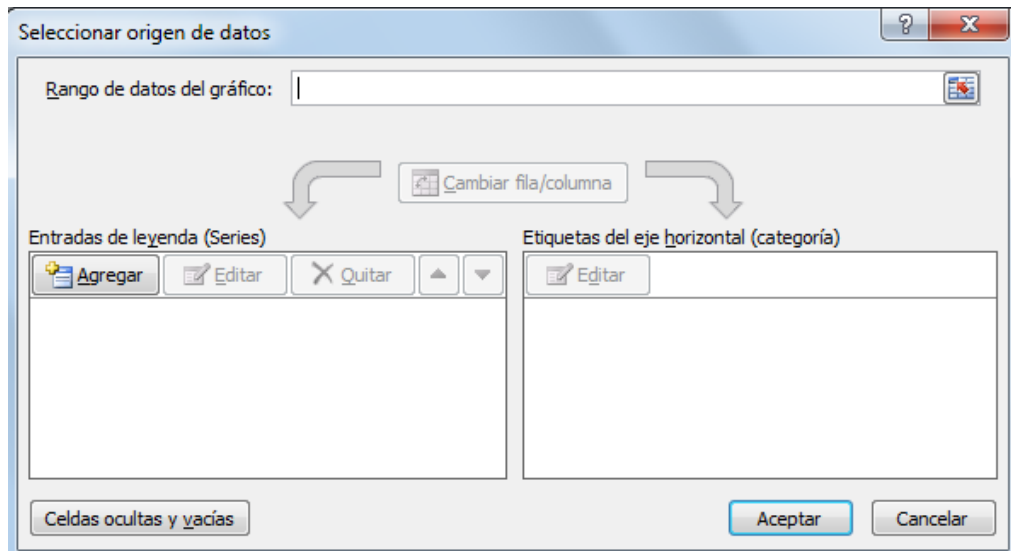


Fig. 15: Ventana de selección de datos a graficar.

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

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.

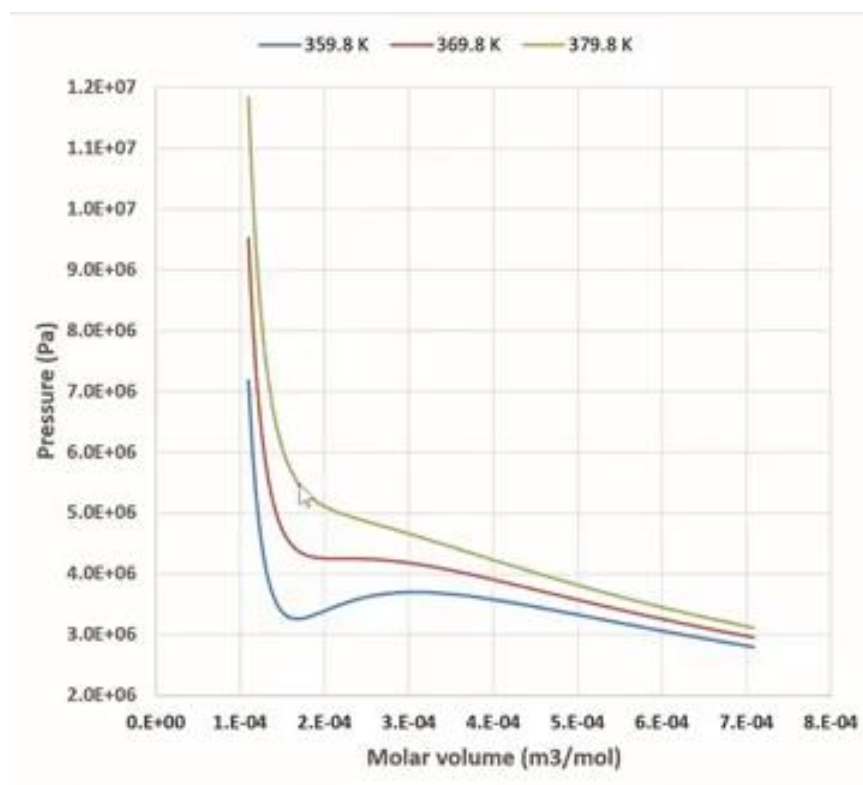


Fig. 16: Isothermas obtenidas.

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.