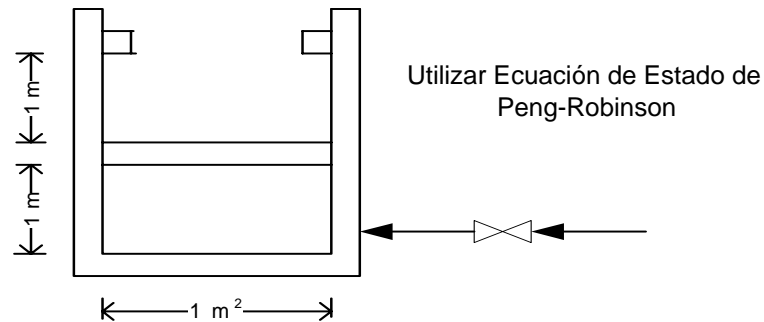




### Problema de Ecuaciones Cúbicas

Se tiene el sistema cilindro pistón mostrado en la figura, que contiene inicialmente una mezcla líquido vapor de agua con una calidad de 0,6. El sistema se calienta hasta que el pistón apenas toca los topes. Luego se introduce un 1 kg de agua, momento en el cual la temperatura alcanza los 200 °C. Determine:

1. Masa inicial de agua.
2. Temperatura del agua al finalizar el proceso de calentamiento (Estado 2)
3. Presión final del sistema.



Propiedades para el agua:

$$T_c := 647.1 \text{ K} \quad P_c := 22048.32 \text{ kPa} \quad \omega := 0.345 \quad M := 18.015 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \quad R_U := 8.31451 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

La constante específica del agua es:  $R := \frac{R_U}{M} \quad R = 0.46153$

Las Constantes de Antoine son:  $A_1 := 6.532470 \quad A_2 := 3985.439 \quad A_3 := -38.9974$

### Solución:

*Estado 1*

$$P_1 := 100 \text{ kPa} \quad (\text{El sistema se encuentra a presión atmosférica})$$

$$x_1 := 0.6$$

Estamos en saturación líquido vapor, se debe aplicar el criterio de Maxwell para determinar los volúmenes específicos de las fases líquido y vapor, además de la temperatura de saturación. Se plantea el procedimiento iterativo:

1. Suponer  $T^{\text{sat}}$ , para lo cual se emplea la ecuación de Antoine:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_c}\right) = A1 - \frac{A2}{T + A3} \quad \text{Donde T va en Kelvin}$$

Despejando:

$$T = \frac{A2}{A1 - \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_c}\right)} - A3$$

Así, el primer estimado es:

$$T1 := \frac{A2}{A1 - \ln\left(\frac{P_1}{P_c}\right)} - A3 \quad T1 = 373.1139 \text{ K} \quad \text{ó} \quad T1 - 273.15 = 99.9639$$

2. Se resuelve la ecuación cúbica (Ec. Peng-Robinson):

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a_c \cdot \alpha}{v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2}$$

Donde:

$$a_c := 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad a_c = 1.84976 \quad b := 0.07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad b = 1.05385 \times 10^{-3}$$

En forma cúbica:

$$v^3 + c_2 \cdot v^2 + c_1 \cdot v + c_0 = 0$$

Con:

$$c_0 = b^3 + \frac{R \cdot T \cdot b^2 - a_c \cdot \alpha \cdot b}{P} \quad c_1 = \frac{a_c \cdot \alpha - 2 \cdot b \cdot R \cdot T}{P} - 3 \cdot b^2 \quad c_2 = b - \frac{R \cdot T}{P}$$

$$\alpha = \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

Para la primera iteración:

$$\alpha_1 := \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T1}{T_c}} \right) \right]^2 \quad \alpha_1 = 1.46527$$

$$c_0 := \left( b^3 + \frac{R \cdot T1 \cdot b^2 - a_c \cdot \alpha_1 \cdot b}{P_1} \right) \quad c_0 = -2.66498 \times 10^{-5}$$

$$c_1 := \left( \frac{a_c \cdot \alpha_1 - 2 \cdot b \cdot R \cdot T_1}{P_1} - 3 \cdot b^2 \right) \quad c_1 = 0.02347$$

$$c_2 := b - \frac{R \cdot T_1}{P_1} \quad c_2 = -1.72099$$

Las raíces de la ecuación cúbica son:

Coefficientes:

Raíces

$$\text{coef} := \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad vv := \text{polyroots}(\text{coef}) \quad vv = \begin{pmatrix} 1.2499 \times 10^{-3} \\ 0.01249 \\ 1.70725 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Líquido} \\ \\ \text{Gas} \end{array}$$

$$v_{f1} := vv_0 \quad v_{f1} = 1.2499 \times 10^{-3} \quad v_{g1} := vv_2 \quad v_{g1} = 1.70725$$

3. Comprobamos con el criterio de Maxwell:

$$P_{\text{sat}} = \frac{1}{v_g - v_f} \int_{v_f}^{v_g} P \, dv$$

En este caso (Revisar Guía Relaciones termodinámicas EOS):

$$P_{\text{sat}} = \frac{1}{v_g - v_f} \left[ R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{v_g - b}{v_f - b} \right) - \frac{a_c \cdot \alpha}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \ln \left[ \frac{[v_g + (1 - \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_f + (1 + \sqrt{2}) \cdot b]}{[v_g + (1 + \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_f + (1 - \sqrt{2}) \cdot b]} \right] \right]$$

Comprobamos

$$P_{\text{sat}1} := \frac{1}{v_{g1} - v_{f1}} \left[ R \cdot T_1 \cdot \ln \left( \frac{v_{g1} - b}{v_{f1} - b} \right) - \frac{a_c \cdot \alpha_1}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \ln \left[ \frac{[v_{g1} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f1} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b]}{[v_{g1} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f1} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b]} \right] \right]$$

$$P_{\text{sat}1} = 95.77063 \quad \text{diferente de} \quad P_1 = 100$$

Suponiendo una nueva temperatura (debe ser mayor, puesto quedamos por debajo de la presión)

$$T_2 := 101 + 273.15$$

$$\alpha_2 := \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_c}} \right) \right]^2 \quad \alpha_2 = 1.46304$$

$$c_0 := \left( b^3 + \frac{R \cdot T_2 \cdot b^2 - a_c \cdot \alpha_2 \cdot b}{P_1} \right) \quad c_0 = -2.6601 \times 10^{-5}$$

$$c_1 := \left( \frac{a_c \cdot \alpha_2 - 2 \cdot b \cdot R \cdot T_2}{P_1} - 3 \cdot b^2 \right) \quad c_1 = 0.02342$$

$$c_2 := b - \frac{R \cdot T_2}{P_1} \quad c_2 = -1.72577$$

Recalculemos las raíces del polinomio cúbico:

Coefficientes:

Raíces

$$\text{coef} := \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{vv} := \text{polyroots}(\text{coef}) \quad \text{vv} = \begin{pmatrix} 1.25109 \times 10^{-3} & \text{Líquido} \\ 0.01242 & | \\ 1.7121 & \text{Gas} \end{pmatrix}$$

$$v_{f2} := vv_0 \quad v_{f2} = 1.25109 \times 10^{-3} \quad v_{g2} := vv_2 \quad v_{g2} = 1.7121$$

Comprobemos:

$$P_{\text{sat}2} := \frac{1}{v_{g2} - v_{f2}} \cdot \left[ R \cdot T_2 \cdot \ln \left( \frac{v_{g2} - b}{v_{f2} - b} \right) - \frac{a_c \cdot \alpha_2}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \ln \left[ \frac{[v_{g2} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f2} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b]}{[v_{g2} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f2} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b]} \right] \right]$$

$$P_{\text{sat}2} = 99.56147$$

El error es esá por debajo del 1%, podríamos quedarnos con este valor, sin embargo, realicemos una iteración adicional:

Extrapolamos a P=100

$$T_3 := \text{linterp} \left[ \begin{pmatrix} P_{\text{sat}1} \\ P_{\text{sat}2} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \end{pmatrix}, 100 \right] \quad T_3 = 374.26986 \text{ K} \quad \text{ó} \quad T_3 - 273.15 = 101.11986$$

Comprobemos nuevamente:

$$\alpha_3 := \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T_3}{T_c}} \right) \right]^2 \quad \alpha_2 = 1.46304$$

$$c_0 := \left( b^3 + \frac{R \cdot T_3 \cdot b^2 - a_c \cdot \alpha_3 \cdot b}{P_1} \right) \quad c_0 = -2.65954 \times 10^{-5}$$

$$c_1 := \left( \frac{a_c \cdot \alpha_3 - 2 \cdot b \cdot R \cdot T_3}{P_1} - 3 \cdot b^2 \right) \quad c_1 = 0.02341$$

$$c_2 := b - \frac{R \cdot T_3}{P_1} \quad c_2 = -1.72632$$

Recalculemos las raíces del polinomio cúbico:

Coefficientes:

Raíces

$$\text{coef} := \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{vv} := \text{polyroots}(\text{coef}) \quad \text{vv} = \begin{pmatrix} 1.25123 \times 10^{-3} \\ 0.01241 \\ 1.71266 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \text{Líquido} \\ \\ \text{Gas} \end{matrix}$$

$$v_{f3} := vv_0 \quad v_{f3} = 1.25123 \times 10^{-3} \quad v_{g3} := vv_2 \quad v_{g3} = 1.71266$$

Comprobemos:

$$P_{\text{sat}3} := \frac{1}{v_{g3} - v_{f3}} \cdot \left[ R \cdot T_2 \cdot \ln \left( \frac{v_{g3} - b}{v_{f3} - b} \right) - \frac{a_c \cdot \alpha_3}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \ln \left[ \frac{[v_{g3} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f3} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b]}{[v_{g3} + (1 + \sqrt{2}) \cdot b] \cdot [v_{f3} + (1 - \sqrt{2}) \cdot b]} \right] \right]$$

$$P_{\text{sat}3} = 99.70522 \quad \text{Nos quedamos con esta temperatura.}$$

Así:

$$T_1 := T_3 \quad T_1 = 374.26986$$

El volumen específico de la mezcla es:

$$v_1 := v_{f3} + x_1 \cdot (v_{g3} - v_{f3}) \quad v_1 = 1.0281$$

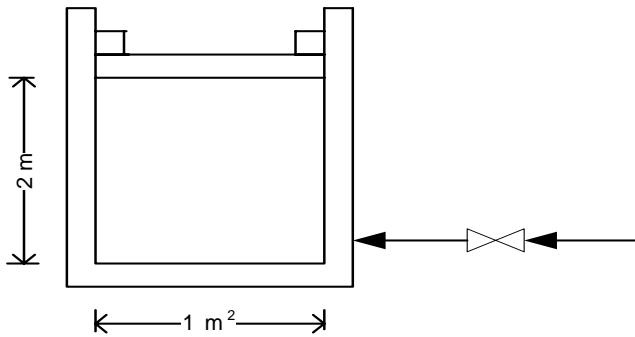
La masa viene dada por:

$$\text{El volumen total en el estado 1 es:} \quad V_1 := 1 \quad \text{m}^3$$

$$m_1 := \frac{V_1}{v_1} \quad m_1 = 0.97267 \quad \text{kg}$$

Estado 2

El sistema se expande hasta tocar solo los topes:



La presión es:  $P_2 := 100 \text{ kPa}$

La masa es la misma:  $m_2 := m_1$

El nuevo volumen del sistema es:  $V_2 := 2 \text{ m}^3$

El volumen específico es:  $v_2 := \frac{V_2}{m_2}$

$$v_2 = 2.05619 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Como la presión es la misma, los volúmenes de líquido saturado y vapor saturado son los mismos que se calcularon para el edo. 1. En este caso se tiene que el estado es vapor sobrecalentado ya que:

$$v_2 > v_g$$

Debemos calcular la temperatura en este estado, lamentablemente, para la Ec. de Peng-Robinson, el cálculo no es directo puesto que la Temperatura no es despejable. Debemos realizar un procedimiento iterativo.

1. Suponer una temperatura:

$$T_1 := 400 \text{ K}$$

2. Calcular la presión mediante la cúbica:

$$P_1 := \frac{R \cdot T_1}{v_2 - b} - \frac{a_c \cdot \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_c}} \right) \right]^2}{v_2^2 + 2 \cdot b \cdot v_2 - b^2}$$

3. Verificar

$$P_1 = 89.21409 \quad \text{diferente de:} \quad P_2 = 100$$

Segunda iteración

$$T_2 := 450$$

$$P_2 := \frac{R \cdot T_2}{v_2 - b} - \frac{a_c \cdot \left[ 1 + \left( 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_c}} \right) \right]^2}{v_2^2 + 2 \cdot b \cdot v_2 - b^2}$$

$P_2 = 100.48534$  El error está por debajo del 1%, sin embargo hagamos una iteración más.

Interpolando:

$$T_3 := \text{linterp}\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right), \left(\frac{T_1}{T_2}\right), 100\right] \quad T_3 = 447.84701 \text{ K} \quad \text{ó} \quad T_3 - 273.15 = 174.69701 \text{ °C}$$

$$P_3 := \frac{R \cdot T_3}{v_2 - b} - \frac{a_c \cdot \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T_3}{T_c}}\right)\right]^2}{v_2^2 + 2 \cdot b \cdot v_2 - b^2}$$

$P_3 = 100.00008$  Nos quedamos con este valor

Así:  $T_2 := T_3$   $T_2 = 447.84701$  K  $T_2 - 273.15 = 174.69701$  °C

### Estado 3

Ahora cambia la masa del sistema y por ende su volumen específico.

$$v_3 := \frac{V_2}{m_2 + 1} \quad v_3 = 1.01385 \quad \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Se sabe:

$$T_3 := 200 + 273.15 \quad T_3 = 473.15 \text{ K}$$

Resolviendo por la cúbica:

$$P_3 := \frac{R \cdot T_3}{v_3 - b} - \frac{a_c \cdot \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T_3}{T_c}}\right)\right]^2}{v_3^2 + 2 \cdot b \cdot v_3 - b^2}$$

$$P_3 = 213.33438 \text{ kPa}$$

Sin embargo, deberíamos aplicar Maxwell para determinar el estado:

1. Estimado de presión de saturación por Antoine

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_c}\right) = A_1 - \frac{A_2}{T + A_3}$$

$$P_{\text{sat}1} := P_c \cdot \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T_3 + A_3}\right) \quad P_{\text{sat}1} = 1561.88743 \text{ kPa}$$

Como se ve, el primer estimado inicial está muy por encima del estado determinado con la ecuación cúbica. El resultado de criterio de Maxwell debería dar un valor cercano a este estimado, por lo que se puede concluir que el estado es de vapor sobrecalentado.  $P_3 < P_{\text{sat}}@T_3$