



Materia : Termodinámica II (Ing. Química) (TF-2323)
Fecha : -
Profesor : H. Guerrero – F. Hung
Problemario -

RELACIONES TERMODINAMICAS EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

PRIMERA Y SEGUNDA LEY COMBINADAS PARA SUSTANCIAS PURAS

El sistema cilindro-pistón mostrado en la figura contiene inicialmente 41,25 kg de propileno con una calidad del 90%. El cilindro es de paredes conductoras y tiene un área seccional de 1 m^2 . El pistón, de masa y espesor despreciables, se mantiene a 1 m del fondo gracias a una clavija. A 3 m del fondo del cilindro se encuentran unos topes. Se retira la clavija y se permite que el sistema alcance el equilibrio. Calcule:

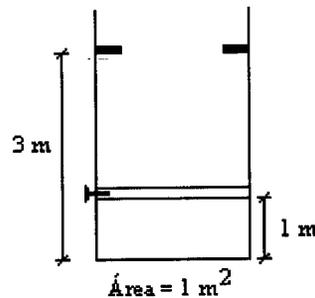
Presión y volumen específico en el estado final.

Calor intercambiado con los alrededores.

Cambio de entropía del universo.

Utilice el siguiente modelo termodinámico:

-Peng-Robinson -Redlich-Kwong-Soave -Redlich-Kwong



SOLUCIÓN.

Propileno por R-K

Constantes de la sustancia.

$$M := 42.081$$

$$A1 := 5.44467$$

$$CP1 := 0.37095048 \cdot 10^4$$

$$R := \frac{8.31451}{M}$$

$$Tc := 365$$

$$A2 := 1875.248$$

$$CP2 := 0.23454454 \cdot 10^3$$

$$Pc := 4620.42$$

$$A3 := -22.9101$$

$$CP3 := -0.11601623$$

$$\omega := 0.148$$

$$CP4 := 0.22047689 \cdot 10^{-4}$$

Estado inicial:

$$x1 := 0.9$$

$$v1 := \frac{1}{41.25}$$

$$v1 = 0.0242424242$$

Tanteo:

Supongo T.

Mediante el procedimiento de Maxwell, calculo Psat, vg, vf.

Recalculo x y debería ser igual a 0,9.

$$T1 := 310.25$$

$$Psat(T) := Pc \cdot \exp\left(A1 - \frac{A2}{T + A3}\right)$$

$$a := 0.42748 \cdot \frac{R^2 \cdot Tc^{2.5}}{Pc}$$

$$b := 0.08664 \cdot \frac{R \cdot Tc}{Pc}$$

$$P1 := 1.7224867239 \cdot 10^3$$

$$P1 = 1.7224867239 \cdot 10^3$$

$$c0(T,P) := \frac{-a \cdot b}{P \cdot T^{0.5}}$$

$$c1(T,P) := \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{a}{T^{0.5}} - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2 \right)$$

$$c2(T,P) := -\frac{R \cdot T}{P}$$

$$vs := \text{polyroots} \left[\begin{array}{c} c0(T1, P1) \\ c1(T1, P1) \\ c2(T1, P1) \\ 1 \end{array} \right]$$

$$vs = \begin{pmatrix} 2.3368435755 \cdot 10^{-3} \\ 6.5726667158 \cdot 10^{-3} \\ 0.0266787301 \end{pmatrix}$$

$$vg1 := vs_2$$

$$vf1 := vs_0$$

$$vg1 = 0.0266787301$$

$$vf1 = 2.3368435755 \cdot 10^{-3}$$

Maxwell:

$$P1 := \frac{1}{vg1 - vf1} \cdot \left[R \cdot T1 \cdot \ln\left(\frac{vg1 - b}{vf1 - b}\right) - \frac{a}{b \cdot T1^{0.5}} \cdot \ln\left[\frac{vg1 \cdot (vf1 + b)}{vf1 \cdot (vg1 + b)}\right] \right]$$

$$P1 = 1.7224867253 \cdot 10^3$$

$$f := \frac{v1 - vf1}{vg1 - vf1} = 0.9$$

$$f = -8.6976971009 \cdot 10^{-5}$$

Estado inicial: T1=310,25, P1=1722,4867 kPa, x1=0,9.

Para el estado final, T2=T1=310,25 K. Supongamos que en este estado, el pistón está comprimido contra los topes, por lo que conocemos su volumen específico. La presión obtenida mediante la ecuación de estado debería ser mayor a la presión atmosférica (101,325 kPa).

$$T2 := 310.25$$

$$v2 := \frac{3}{41.25} \quad v2 = 0.0727272727$$

Como v2 > vg, tenemos VSC. Calculando la presión:

$$P(T, v) := \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5} \cdot v \cdot (v + b)}$$

$$P(T2, v2) = 761.9726053357$$

$$P2 := P(T2, v2)$$

Como vemos, P2 > Patm, por tanto en el estado final el pistón está comprimido contra los topes.

Para calcular en valor intercambiado, hacemos un balance de energía:

$$Q - W = m \cdot (u2 - u1)$$

Rearreglando:

$$Q = m \cdot (h2 - h1) + Patm \cdot (V2 - V1) - P2 \cdot V2 + P1 \cdot V1$$

Como el estado inicial está en L-V:

$$Q = m \cdot ((h2 - hf) - x1 \cdot (hg - hf)) + Patm \cdot (V2 - V1) - P2 \cdot V2 + P1 \cdot V1$$

Evaluando los cambios de entalpía:

- 1) h2-hf:
 - a) Residual a T1, P1, vf1.
 - b) Cambio de gas ideal de T1 a T2 = 0.
 - c) Residual a T2, P2, v2.

$$\Delta h(T, P, v) := R \cdot T \cdot \left(1 - \frac{P \cdot v}{R \cdot T} + \frac{1.5 \cdot a}{b \cdot R \cdot T^{1.5}} \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right)$$

$$\Delta h_{gi}(T2, T1) := \left[\frac{CP1}{1000 \cdot M} \cdot (T2 - T1) + \frac{CP2}{2000 \cdot M} \cdot (T2^2 - T1^2) + \frac{CP3}{3000 \cdot M} \cdot (T2^3 - T1^3) + \frac{CP4}{4000 \cdot M} \cdot (T2^4 - T1^4) \right]$$

$$\Delta h_{2hf} := \Delta h(T1, P1, vf1) + \Delta h_{gi}(T2, T1) - \Delta h(T2, P2, v2)$$

$$\Delta h_{2hf} = 305.0621181074$$

- 1) hg-hf:
 - a) Residual a T1, P1, vf1.
 - b) Cambio de gas ideal de T1 a T1 = 0.
 - c) Residual a T1, P1, vg1.

$$\Delta h_{ghf} := \Delta h(T1, P1, v_{f1}) - \Delta h(T1, P1, v_{g1})$$

$$\Delta h_{ghf} = 277.6398940925$$

Evaluando el calor:

$$P_{atm} := 101.325 \quad V2 := 3 \quad V1 := 1 \quad m := 41.25$$

$$Q := m \cdot [(\Delta h_{2hf}) - x1 \cdot (\Delta h_{ghf})] + P_{atm} \cdot (V2 - V1) - P2 \cdot V2 + P1 \cdot V1$$

$$Q = 1.915650213 \cdot 10^3$$

El calor transferido fue de 1915,6502 kJ.

Para el cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_{univ} = m \cdot (s2 - s1) - \frac{Q}{T_{alr}}$$

Desarrollando y reorganizando:

$$\Delta S_{univ} = m \cdot ((s2 - s_f) - x1 \cdot (s_g - s_f)) - \frac{Q}{T_{alr}}$$

Donde las diferencias de entropía se evalúan de la misma forma que para las entalpías.

$$\Delta s(T, P, v) := -R \cdot \left[\ln \left[\frac{P \cdot v}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{a}{2 \cdot b \cdot R \cdot T^{1.5}} \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \right]$$

$$\Delta s_{gi}(T2, T1, P2, P1) := \left[\frac{CP1}{1000 \cdot M} \cdot \ln \left(\frac{T2}{T1} \right) + \frac{CP2}{1000 \cdot M} \cdot (T2 - T1) + \frac{CP3}{2000 \cdot M} \cdot (T2^2 - T1^2) + \frac{CP4}{3000 \cdot M} \cdot (T2^3 - T1^3) - R \cdot \ln \left(\frac{P2}{P1} \right) \right]$$

$$\Delta s_{2sf} := \Delta s(T1, P1, v_{f1}) + \Delta s_{gi}(T2, T1, P2, P1) - \Delta s(T2, P2, v2)$$

$$\Delta s_{2sf} = 1.1189030255$$

$$\Delta s_{gsf} := \Delta s(T1, P1, v_{f1}) + \Delta s_{gi}(T1, T1, P1, P1) - \Delta s(T1, P1, v_{g1})$$

$$\Delta s_{gsf} = 0.8948908754$$

Entonces:

$$T_{alr} := T1$$

$$\Delta S_{univ} := m \cdot [(\Delta s_{2sf}) - x1 \cdot (\Delta s_{gsf})] - \frac{Q}{T_{alr}}$$

El ΔS_{univ} es igual a 6,757389