



---

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

---

### RELACIONES TERMODINAMICAS EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

#### PRIMERA Y SEGUNDA LEY COMBINADAS PARA SUSTANCIAS PURAS

Un frasco de gas para rellenar encendedores tiene una capacidad de  $300 \text{ cm}^3$  y contiene propano como mezcla líquido-vapor a  $25 \text{ °C}$  (temperatura ambiente). Inicialmente, el 90% del volumen del recipiente es ocupado por propano en estado líquido.

- Para rellenarlo, se conecta al frasco un encendedor gastado con un volumen de  $5 \text{ cm}^3$ , conteniendo propano a  $1 \text{ atm}$  y  $25 \text{ °C}$ . El frasco tiene paredes metálicas, que permiten transferencia de calor, mientras que el encendedor es de paredes plásticas, que para efectos prácticos pueden considerarse como aislantes. Si en el estado final se alcanza el equilibrio mecánico, determine el estado final del propano contenido en el encendedor (nota: el frasco se voltea para rellenar el encendedor, como se muestra en la figura).
- Calcule el calor transferido al frasco durante el llenado del encendedor.
- Determine el cambio de entropía del universo debido al proceso. Suponga que los alrededores se encuentran a  $25 \text{ °C}$  durante todo el proceso.

Para sus cálculos, utilice:

El siguiente modelo para la fase vapor:

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

La ecuación de Antoine de 3 constantes para la curva de presión de vapor.

La ecuación de Rackett para el líquido saturado.

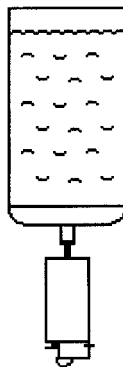
El modelo de líquido incompresible para el líquido comprimido.

Una expresión polinómica en función de la temperatura (por ejemplo, la que se presenta en el apéndice B de la guía de TF-2323), para el calor específico de gas ideal.

Puede tomar como estados de referencia:

$h = 69,4541 \text{ kJ/kg}$  para el líquido comprimido a  $230 \text{ K}$  y  $2000 \text{ kPa}$ .

$s = 3,0503 \text{ kJ/kg K}$  para el vapor sobrecalentado a  $530 \text{ K}$  y  $4000 \text{ kPa}$ .



## SOLUCIÓN.

Propano, R-K-S, Antoine, Rackett, Cp0 de la guía, líquido incompresible.

Constantes de la sustancia:

$$\begin{aligned}
 M &:= 44.097 & A1 &:= 5.353418 & CP1 &:= -0.42244812 \cdot 10^4 & ZRA &:= 0.2763 \\
 Tc &:= 369.8 & A2 &:= 1872.824 & CP2 &:= 0.30626442 \cdot 10^3 & R &:= \frac{8.31451}{M} \\
 Pc &:= 4245.5175 & A3 &:= 25.1011 & CP3 &:= 0.15863785 & & \\
 \omega &:= 0.152 & & & CP4 &:= 0.3214625 \cdot 10^{-4} & & 
 \end{aligned}$$

Frasco, estado inicial:

$$\begin{aligned}
 T1F &:= 298.15 & \text{El 90\% del volumen del frasco está ocupado por líquido.} \\
 VF &:= 300 \cdot 10^{-6}
 \end{aligned}$$

Presión de saturación (Antoine):

$$\text{Psat}(T) := Pc \cdot \exp\left(A1 - \frac{A2}{T + A3}\right) \quad P1F := \text{Psat}(T1F) \quad P1F = 942.0933857867$$

$$\text{Volumen específico de líquido saturado (Rackett):} \quad \frac{T1F}{Tc} = 0.8062466198$$

$$\text{vf}(T) := \frac{R \cdot Tc}{Pc} \cdot ZRA \left[ 1.6 + \frac{0.00693026}{\left(\frac{T}{Tc} - 0.655\right)} \right] \quad \text{vf1F} := \text{vf}(T1F) \quad \text{vf1F} = 1.9773195403 \cdot 10^{-3}$$

Volumen específico del vapor saturado (R-K-S):

$$a := 0.42747 \cdot \frac{R^2 \cdot Tc^2}{Pc} \quad b := 0.08664 \cdot \frac{R \cdot Tc}{Pc} \quad a = 0.4895127975 \quad b = 1.4229260506 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha(T) := \left[ 1 + \left( 0.48508 + 1.55171 \cdot \omega - 0.15613 \cdot \omega^2 \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{Tc} \right)^{0.5} \right] \right]^2$$

$$c0(T,P) := \frac{a \cdot \alpha(T) \cdot b}{P} \quad c1(T,P) := \frac{a \cdot \alpha(T) - b \cdot R \cdot T}{P} - b^2 \quad c2(T,P) := -\frac{R \cdot T}{P}$$

$$\text{vs} := \text{polyroots} \begin{bmatrix} c0(T1F, P1F) \\ c1(T1F, P1F) \\ c2(T1F, P1F) \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{vs} = \begin{pmatrix} 2.2165453119 \cdot 10^{-3} \\ 7.7259191573 \cdot 10^{-3} \\ 0.0497292443 \end{pmatrix}$$

$$\text{vg1F} := \text{vs}_2 \quad \text{vg1F} = 0.0497292443$$

$$mf1F := \frac{0.9 \cdot VF}{vf1F} \quad mg1F := \frac{0.1 \cdot VF}{vg1F} \quad mf1F = 0.1365484913 \quad mg1F = 6.0326675866 \cdot 10^{-4}$$

$$x1F := \frac{mg1F}{mg1F + mf1F} \quad x1F = 4.3985346401 \cdot 10^{-3} \quad m1F := mg1F + mf1F$$

$$m1F = 0.137151758$$

Encendedor, estado inicial:

$$VE := 5 \cdot 10^{-6} \quad P1E := 101.325 \quad T1E := 298.15$$

Psat(T1E) = 942.0933857867 El encendedor contiene propano como VSC

$$vs := \text{polyroots} \left[ \begin{array}{c} c0(T1E, P1E) \\ c1(T1E, P1E) \\ c2(T1E, P1E) \\ 1 \end{array} \right] \quad vs = \begin{pmatrix} 2.2394857816 \cdot 10^{-3} \\ 6.4743628355 \cdot 10^{-3} \\ 0.5460981141 \end{pmatrix}$$

$$v1E := vs_2 \quad v1E = 0.5460981141 \quad m1E := \frac{VE}{v1E} \quad m1E = 9.1558638845 \cdot 10^{-6}$$

Encendedor, estado final: P2E=P1F=942.0934 kPa

Aplicando la primera ley, estado uniforme al encendedor y reorganizando, se obtiene:

$$0 = \frac{VE}{v2E} \cdot (h2E - he) - m1E \cdot (h1E - he) - VE \cdot (P2E - P1E)$$

Suponiendo que el encendedor se encuentra en saturación en el estado final (T2E=298.15 K, P2E=942.0934 kPa), se obtiene (luego de reorganizar):

$$0 = \frac{VE \cdot (x2E \cdot (hg - hf) + (hf - he))}{x2E \cdot vg + (1 - x2E) \cdot vf} - m1E \cdot (h1E - he) - VE \cdot (P2E - P1E)$$

Las diferencias de entalpía a evaluar, quedan de la siguiente forma:

1) hf-he es igual a cero: hf se evalúa a P2E=942.0934 kPa, y he es hf a P1F=942.0934 kPa

2) hg-hf: se obtiene de evaluar Clapeyron a T2E, P2E

$$T2E := 298.15$$

$$P2E := P1F \quad P2E = 942.0933857867$$

$$vf2E := vf1F \quad vf2E = 1.9773195403 \cdot 10^{-3}$$

$$vg2E := vg1F \quad vg2E = 0.0497292443$$

$$hfg(T, vg, vf) := T \cdot (vg - vf) \cdot Pc \cdot \exp \left( A1 - \frac{A2}{T + A3} \right) \cdot \frac{A2}{(T + A3)^2}$$

$$hfg(T2E, vg2E, vf2E) = 336.9269521052$$

$$\Delta h_{ghf} := hfg(T2E, vg2E, vf2E)$$

- 3) h1E-he: a) Clapeyron a  $T_e=T1F$   
 b) Entalpía residual a  $T1F$ ,  $P1F$ ,  $vg1F$   
 c) Cambio de gas ideal de  $T1F$  a  $T1E$   
 d) Entalpía residual a  $T1E$ ,  $P1E$ ,  $v1E$

$$\alpha_p(T) := (.48508 + 1.55171 \cdot \omega - 0.15613 \cdot \omega^2) \cdot \sqrt{\frac{\alpha(T)}{T \cdot T_c}}$$

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

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

$$\Delta h1Ehe := hfg(T1F, vg1F, vf1F) + \Delta h(T1F, P1F, vg1F) + \Delta h_{gi}(T1E, T1F) - \Delta h(T1E, P1E, v1E)$$

$$hfg(T1F, vg1F, vf1F) = 336.9269521052$$

$$\Delta h(T1F, P1F, vg1F) = 27.2546255344$$

$$\Delta h_{gi}(T1E, T1F) = 0$$

$$\Delta h(T1E, P1E, v1E) = 2.5328995666$$

Obtenidas las diferencias de entalpías, se resuelve numéricamente el valor de calidad:

$$x2E := 0$$

$$\text{root} \left[ \left[ \frac{VE \cdot (x2E \cdot \Delta h_{ghf})}{x2E \cdot vg2E + (1 - x2E) \cdot vf2E} - m1E \cdot \Delta h1Ehe - VE \cdot (P2E - P1E) \right], x2E \right] = 0.0107863707$$

$$x2E = 0.0107863707$$

El encendedor en el estado final está en L-V. El estado final es:  $P2E=942.0934$  kPa,  $T2E=298.15$  K,  $x2E=0.010786$

La masa final del encendedor y del frasco serán:

$$vg2E = 0.0497292443$$

$$m1E = 9.1558638845 \cdot 10^{-6}$$

$$vf2E = 1.9773195403 \cdot 10^{-3}$$

$$v2E := x2E \cdot vg2E + (1 - x2E) \cdot vf2E$$

$$v2E = 2.4923895021 \cdot 10^{-3}$$

$$m2E := \frac{VE}{v2E}$$

$$m2E = 2.0061069892 \cdot 10^{-3}$$

$$me := m2E - m1E$$

$$me = 1.9969511254 \cdot 10^{-3}$$

$$m_{2F} := m_{1F} - m_e$$

$$m_{2F} = 0.1351548069$$

Para hallar el calor transferido al frasco, se hace un balance de energía al frasco, en estado uniforme:

$$Q = m_{2F} \cdot (h_{2F} - h_s) - m_{1F} \cdot (h_{1F} - h_s) - V_F \cdot (P_{2F} - P_{1F})$$

Pero  $P_{2F} = P_{1F}$ ; adicionalmente, los estados 2F y 1F están en saturación, a la misma temperatura. La entalpía de salida es líquido saturado a 25 C. Rearreglando, se obtiene:

$$Q = (h_g - h_f) \cdot (m_{2F} \cdot x_{2F} - m_{1F} \cdot x_{1F})$$

La calidad en el estado final se puede obtener:

$$v_{2F} := \frac{V_F}{m_{2F}} \quad v_{2F} = 2.2196768791 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{2F} := \frac{v_{2F} - v_{f1F}}{v_{g1F} - v_{f1F}} \quad x_{2F} = 5.0753417837 \cdot 10^{-3} \quad x_{1F} = 4.3985346401 \cdot 10^{-3}$$

La diferencia de entalpías  $h_{fg}$  a 25 C ya fue evaluada previamente. Evaluando, se obtiene el calor:

$$Q := h_{fg}(T_{1F}, v_{g1F}, v_{f1F}) \cdot (m_{2F} \cdot x_{2F} - m_{1F} \cdot x_{1F}) \quad Q = 0.0278605167$$

El calor suministrado es  $Q = 0.0351511488$  kJ

El cambio de entropía del universo debido al proceso será:

$$\Delta S_{univ} = (S_{2F} - S_{1F}) + (S_{2E} - S_{1E}) - \frac{Q}{T_{alr}}$$

Reorganizando:

$$\Delta S_{univ} = m_{1F} \cdot (s_{2F} - s_{1F}) + m_{1E} \cdot (s_{2E} - s_{1E}) + m_e \cdot (s_{2E} - s_{2F}) - \frac{Q}{T_{alr}}$$

~~$m_{2F} = m_{1F} - m_e$~~

$$m_{2F} = m_{1F} - m_e$$

$$m_{2E} = m_e + m_{1E}$$

Evaluemos cada una de las diferencias de entropías.

$$1) (s_{2F} - s_{1F}) = s_{fg}(25C) \cdot (x_{2F} - x_{1F}) \quad (\text{luego de reorganizar})$$

$$s_{fg}(T, v_g, v_f) = (v_g - v_f) \cdot P_c \cdot \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T + A_3}\right) \cdot \frac{A_2}{(T + A_3)^2}$$

$$\Delta s_{2Fs1F} = s_{fg}(T_{1F}, v_{g1F}, v_{f1F}) \cdot (x_{2F} - x_{1F})$$

$$\Delta s_{2Fs1F} = 7.6483168897 \cdot 10^{-4}$$

2)  $(s2E-s2F)=sfg(25C)*(x2E-x2F)$  (luego de reorganizar)

$$sfg(T, vg, vf) := (vg - vf) \cdot Pc \cdot \exp\left(A1 - \frac{A2}{T + A3}\right) \cdot \frac{A2}{(T + A3)^2}$$

$$\Delta s2Es2F := sfg(T1F, vg1F, vf1F) \cdot (x2E - x2F)$$

$$x2E = 0.0107863707$$

$$x2F = 5.0753417837 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta s2Es2F = 6.4537969685 \cdot 10^{-3}$$

3)  $(s2E-s1E)=x2E*(sg-sf)+(sf-S1E)$

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

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

$$\Delta s2Es1E := x2E \cdot sfg(T2E, vg2E, vf2E) + \Delta s(T1E, P1E, v1E) + \Delta s_{gi}(T2E, T1E, P2E, P1E) - \Delta s(T2E, P2E, vg2E) - sfg(T2E, vg2E, vf$$

$$\Delta s2Es1E = -1.5950834016$$

$$m1F \cdot (\Delta s2Fs1F) = 1.0489801074 \cdot 10^{-4}$$

$$m1E \cdot (\Delta s2Es1E) = -1.4604366509 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta S_{univ} := m1F \cdot (\Delta s2Fs1F) + m1E \cdot (\Delta s2Es1E) + m_e \cdot \Delta s2Es2F - \frac{Q}{298.15}$$

$$m_e \cdot \Delta s2Es2F = 1.2887917119 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta S_{univ} = 9.7369305903 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{Q}{298.15} = 9.3444630762 \cdot 10^{-5}$$