



PLAN DE ESTUDIOS 2002

ASIGNATURA: **TERMODINÁMICA DE INGENIERÍA
QUÍMICA II**
CÓDIGO **Q806**
ESPECIALIDAD/ES: **Ingeniería Química**

Contenidos Analíticos:

Tema 1. Introducción a la Termodinámica de Sistemas de Composición Variable
Revisión de las relaciones termodinámicas para un sistema de masa y composición constante. Relaciones termodinámicas en sistemas de masa y composición variable. Potencial químico. Concepto físico del potencial químico. Trabajo reversible adicional y potencial químico en sistemas cerrados y abiertos.

Tema 2. Propiedades Molares parciales

Propiedades parciales en una base de moles y en base de masa. Relación entre la propiedad de estado extensiva y las correspondientes propiedades parciales. Interpretación física de una propiedad parcial. Cálculo de las propiedades molares parciales. Determinación gráfica de las propiedades parciales para mezclas binarias. Cambio de propiedad en el proceso de mezclado. Potencial químico como energía molar parcial de Gibbs. Relación entre el potencial químico y otras propiedades molares parciales. Efecto de la temperatura, presión y composición sobre la energía libre de Gibbs y el potencial químico. Relación de Gibbs-Duhem. Efecto de la composición sobre el potencial químico. Relaciones termodinámicas entre las propiedades molares parciales.

Tema 3. Mezclas de Gases Ideales

Desviación o discrepancia. Volumen molar parcial. Energía interna molar parcial. Entalpía molar parcial. Entropía molar parcial. Energía libre molar parcial de Gibbs o potencial químico. Propiedades parciales en base de masa para gases ideales.

Tema 4. Fugacidad y Energía Libre de Gibbs

Concepto de fugacidad. Fugacidad del componente en solución (fugacidad parcial) y potencial químico. Relación entre la fugacidad y la fugacidad parcial. Efecto de la presión y de la temperatura sobre la fugacidad. Variación de la fugacidad parcial con la composición. Cálculo del coeficiente de fugacidad a partir de ecuaciones de estado: a) de una mezcla o de un componente puro; b) de un componente en solución. Efecto de la presión y temperatura sobre la fugacidad.

Tema 5. Mezclas y Soluciones Ideales

Solución ideal de Lewis y Randall. Ley de Henry. Generalización de los modelos de mezclas ideales y definición del Estado Normal. Selección de las condiciones del Estado Normal. Propiedades molares parciales y cambio de propiedad en el proceso de mezclado en una mezcla ideal.



Tema 6. Actividad y Coeficiente de Actividad

Cálculo de propiedades termodinámicas en mezclas reales. Actividad y coeficiente de actividad. Relación entre actividades y coeficientes de actividad referidos a distintos Estados Normales y/o expresados en diferentes unidades de concentración. EN (y modelos ideales) más comunes. Selección del modelo ideal. Ley de Henry. Ley de Lewis y Randall. Relación entre los coeficientes de actividad referidos a las leyes de Henry y de Lewis y Randall. EN con presión distinta a la del sistema para sólidos y gases.

Tema 7. Propiedades de Exceso y Coeficientes de Actividad.

Significado físico de las propiedades de exceso. Relación entre las propiedades de exceso. Relación entre el g de exceso y los coeficientes de actividad. Cálculo del g de exceso y coeficientes de actividad en mezclas binarias. Coeficientes de actividad a dilución infinita. Modelos: ecuación de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y otras. Modelos predictivos (UNIFAC y otras). Introducción a los criterios de optimización. Expansión de Redlich-Kister. Consistencia termodinámica.

Tema 8. Ecuaciones de Estado para Mezclas

Ecuaciones de estado para sustancias puras y para mezclas. Reglas de mezclado. Expresión general de las reglas de mezcla. Reglas de combinación. Reglas de mezclado para diferentes ecuaciones de estado. La ecuación del virial explícita en v y explícita en P . Ecuación virial truncada después del segundo término. Cálculo del coeficiente de compresibilidad dadas P , T de un sistema. Rango de aplicación de la ecuación virial. Correlaciones para el cálculo del segundo coeficiente virial B para mezclas y para componentes puros. Ecuaciones cúbicas de estado (ECE). Fórmulas de Cardano. Reglas de mezcla para ECE. Cálculo del coeficiente de fugacidad para sustancias puras y en solución: con la ecuación virial y con la ECE de Peng Robinson.

Tema 9. Criterios de Equilibrio

Definición del estado de equilibrio. Naturaleza del equilibrio. Ecuaciones en el equilibrio. Criterio general de equilibrio interno. Criterios restringidos de equilibrio. Equilibrio en un sistema cerrado homogéneo de composición variable.

Tema 10. Equilibrio de Fases en Sistemas de Multicomponentes

Deducción de las ecuaciones en el equilibrio a partir de las relaciones fundamentales. Propiedades intensivas, extensivas y específicas. Sistemas homogéneos y heterogéneos. Análisis de estados intensivos y extensivos. Regla de las fases – análisis de estados intensivos. Teorema de Duhem – análisis de estados extensivos.

Tema 11. Modelos Termodinámicos Para el ELV

Modelos de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad. Compuestos livianos y pesados (relación de ELV K_i). Ecuaciones para el cálculo con el modelo de coeficientes de actividad. Ecuaciones simplificadas para el ELV. Ley de Raoult. ELV en condiciones moderadas.

Tema 12. ELV en Sistemas Binarios.

Representación gráfica tridimensional del ELV. Puntos de burbuja y puntos de rocío. Diagrama bidimensional P vs x, y a temperatura constante. Ley de Raoult en un sistema binario. Desviaciones de la ley de Raoult para sistemas a bajas presiones. Comportamiento azeotrópico. Diagramas a temperatura constante y a presión



constante.

Tema 13. Esquemas de Cálculo

Modelos termodinámicos de ELV. Problemas tipo: Cálculo de Puntos de Burbuja y de Puntos de Rocío – estados intensivos. Cálculo de una Separación Flash – estados extensivos. Esquemas de cálculo en problemas de ELV. Cálculo de K_i con el modelo de ecuaciones de estado y de coeficientes de actividad. Esquemas de cálculo de ELV con lazo de iteración interno y sin lazo de iteración interno.

Tema 14. Mezclas de Gases y Vapores

Ecuaciones y definiciones. Humedad absoluta. Grado de saturación. Humedad relativa. Aire húmedo. Volumen específico (y densidad) del aire húmedo. Entalpía específica del aire húmedo. Diagramas y tablas del aire húmedo. Diagrama de Mollier. Variación de la presión total y diagrama de Mollier. Aplicaciones del diagrama. Mezcla adiabática de dos caudales de aire húmedo. Mezcla adiabática de aire húmedo y agua. Determinación de la humedad del aire. Temperatura de saturación adiabática. Psicrometría. Temperaturas de bulbo seco y de bulbo húmedo. Diagrama psicrométrico

Tema 15. Condiciones de Equilibrio en Sistemas Reactivos

Estequiometría de una reacción. Propiedades de la reacción. Relación entre la estequiometría de una reacción y las propiedades de la reacción. Fuerza impulsora de la reacción y afinidad. Energía libre normal de la reacción. Constante de equilibrio químico K_a . Reacciones completas o irreversibles. Afinidad y dirección de la reacción. Regla de las fases y teorema de Duhem en sistemas con reacción. Determinación de las condiciones de equilibrio. Cálculo del equilibrio utilizando K_a . Expresión de las actividades para algunos casos concretos.

Tema 16. Cálculos Termodinámicos en un Proceso Reactivo

Esquema de cálculo del cambio de propiedades en sistemas reactivos. Reacción en el estado estándar. Relaciones entre las propiedades de la reacción. Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio. Propiedades estándar de la reacción. Entropías estándar de la reacción. Entropías absolutas: Tercer Principio de la Termodinámica. Entalpía estándar de la reacción. Reacciones y propiedades estándar de formación. Combinación de reacciones. Determinación de las entalpías estándar de formación. Reacciones de combustión. Determinación de la energía libre de formación. Cálculo de las propiedades estándar de la reacción. Predicción de propiedades de formación.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL:

Textos Básicos:

- * Pereira Duarte S.I., Termodinámica de Multicomponentes, Texto en elaboración aun no editado. Se accede al mismo por fotocopiado.
- * Smith J.M., Van Ness H.C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Ed. Mc. Graw Hill, 5ta Ed. Biblioteca DIQ - FI (UNLP).
- * Balzhiser R.E., Samuels M.R. (1979), Termodinámica Química para Ingenieros, Ed. Prentice/Hall Internacional. Biblioteca DIQ.- FI (UNLP)



Textos Complementarios:

- * Elliott, J.R., Lira C.T., Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, Ed. Prentice Hall, 1999. Biblioteca DIQ - FI (UNLP)
- * Gess M.A., Danner R.P., Nagvekar M., Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended Models and a Standard Data Base, DIPPR, AIChE., 1991. Biblioteca DIQ - FI (UNLP)
- * Kyle, B.G., Chemical and Process Thermodynamics, 2nd Ed., Ed. Prentice Hall, 1992 Biblioteca DIQ - FI (UNLP)
- * Malanowski S., Anderko A., Modelling Phase Equilibria, Thermodynamic Background and Practical Tools, John Wiley & Sons, 1992 Biblioteca DIQ - FI (UNLP)
- * Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., The Properties of Gases and Liquids, 5ta Ed., Ed. McGraw-Hill, 2000. Biblioteca del DIQ - FI (UNLP)
- * Prausnitz J.M., Anderson T.F., Grens E.A., Eckert C.A., Hsieh R., O'Connell J.P., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Ed. Prentice Hall, 1980. Biblioteca IFLYSIB
- * Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo E., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd Ed., Ed. Prentice Hall, 1986 Biblioteca del CINDECA - FCE (UNLP)
- * Sandler, S.I., Chemical and Engineering Thermodynamics, Ed. John Wiley & Sons, 2nd ed, 1989, Biblioteca del DIQ - FI (UNLP)
- * Smith W.R. & Missen R.W., Análisis del Equilibrio en Reacciones Químicas, Teoría y Algoritmos, Ed. Limusa, 1987. Biblioteca CINDECA- FCE (UNLP)