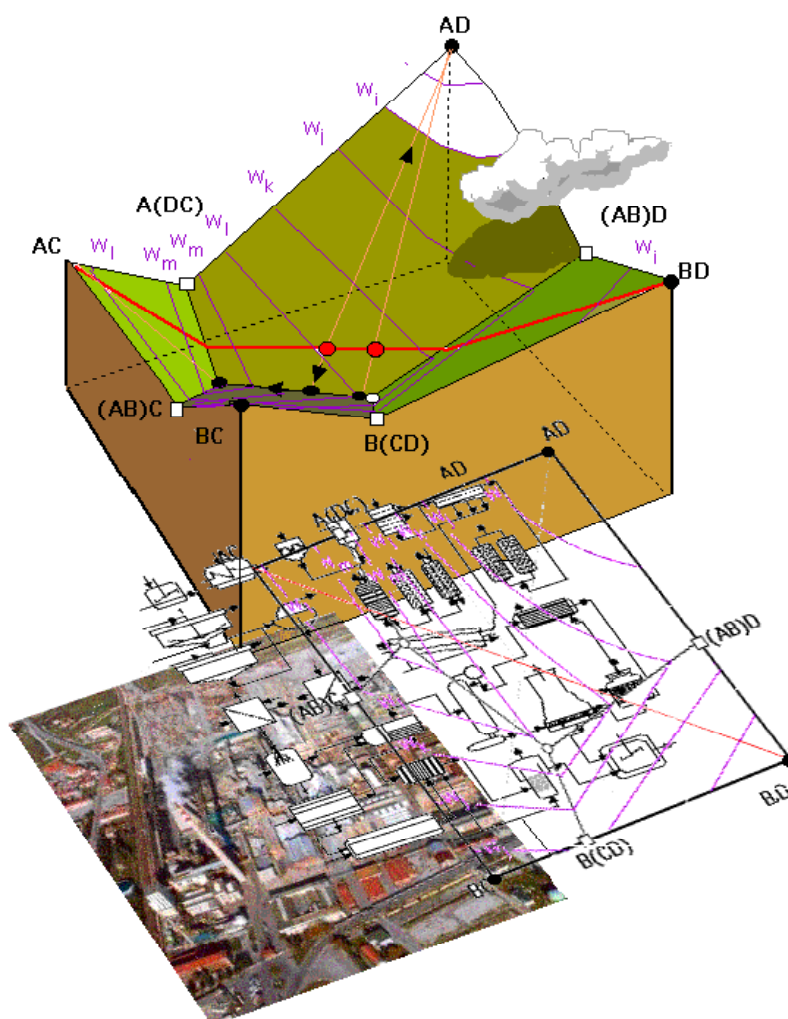


TERMODINÁMICA

para

Ingeniería Química

Julio L. Bueno de las Heras



Universidad de Oviedo

Textos Universitarios

EdiunO

ISBN 978-84-16046-98-0

Servicio de Publicaciones

www.uniovi.es/publicaciones

servipub@uniovi.es

Thermodynamics is a matter to be studied not only once but several times over, focused increasingly, referring back to its foundations and principles in a more and more logical sequence.

Kenneth G. Denbigh

Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.

Arnold Sommerfeld

The study of Thermodynamics, like the making of fresco paint, demands for some time for the setting of the wet lime plaster and absorption of pigments that cannot be avoided, shortened nor supplanted by rushed treatments. The finished masterpiece becomes an integral part of the wall but requires of wise treatments and its maintenance never ends.

Yois M. Fine

"In this house we obey the laws of thermodynamics"- Said by Homer Simpson to his daughter Lisa when she was trying to build a perpetual motion toy.

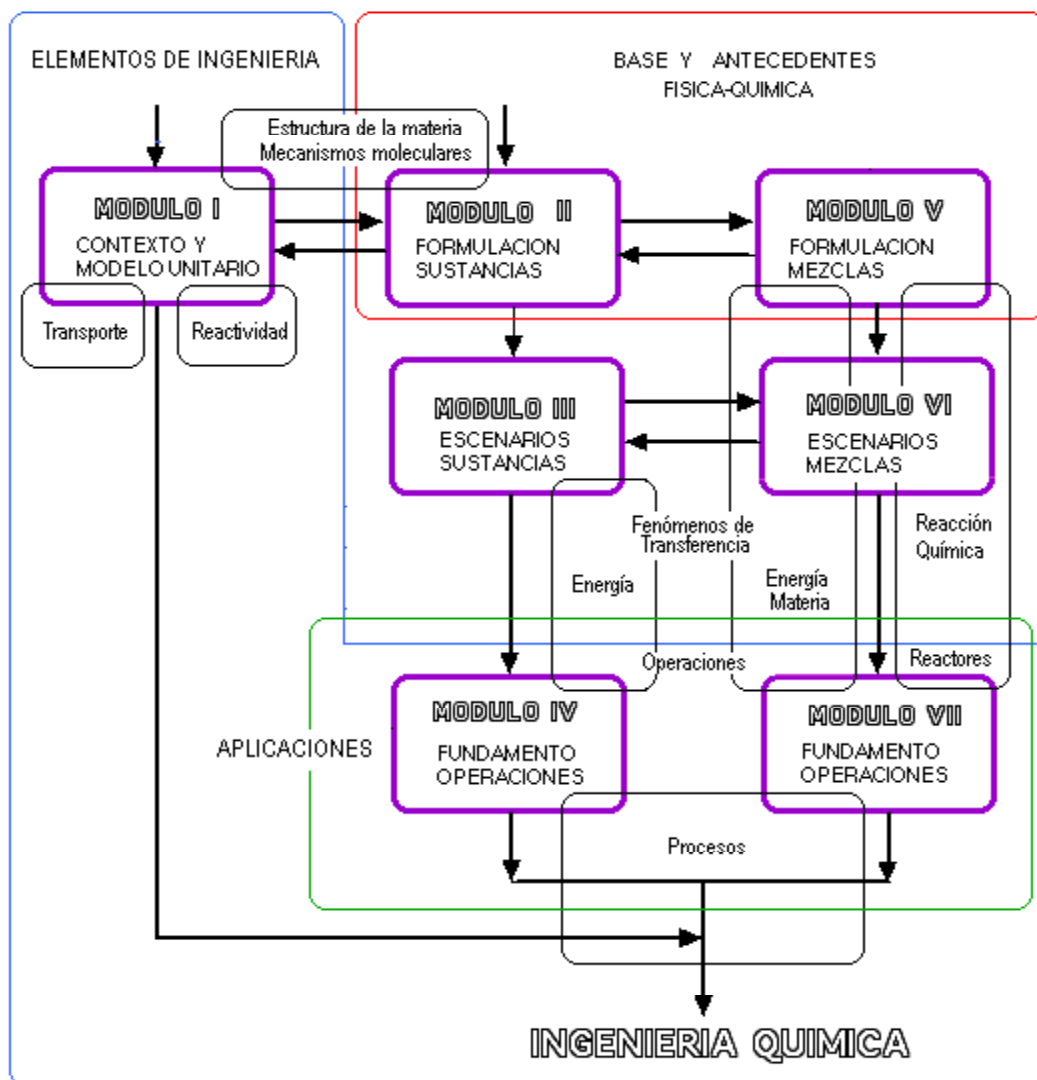
Simon Singh & Michael Hopkin

CONTENIDO

Se pretende ofrecer una visión eminentemente práctica de los conceptos termodinámicos básicos aplicados e implicados en el campo de la Ingeniería Química, una introducción que capacite al estudioso tanto para fundamentar el dimensionado de operaciones sobre diagramas de estado (entendidos como una cartografía en la que configurar líneas de operación, balances de materia y energía y estrategias elementales de diseño), como para introducirle en los más refinados y complejos métodos de experimentación, cálculo, estimación y correlación de propiedades cinéticas y de equilibrio exigidos en la investigación, el desarrollo y la innovación en procesos fisicoquímicos.

Consejos (no pedidos) para seguir este texto:

Consciente, por experiencia propia, de que los periódicos se suelen hojear empezando por la última página, de que los introitos de los libros y los manuales de instrucciones se suelen leer, si es el caso, al final del texto, los unos, o cuando surge el primer estropicio, los otros, pero no queriendo que este manual básico sea menos que esas obras que se pueden acometer por cualquier página o estudiar por bloques temáticos progresivos, transversales, diagonales, a salto de mata o de caballo, propongo tres opciones y sus permutaciones: Una: Seguir el orden natural. Dos: dejar para el final el Módulo I, que 'no entra en el examen' aunque pudiera servir para aventurar buena parte de sus enunciados. Y tres: seguir el temario en progresión transversal: Fundamentos, modelos, diagramas y aplicaciones. O no.



Resumen materias

MODULO I

ELEMENTOS DE INGENIERIA DE PROCESOS QUIMICOS

(Página 1)

La Ingeniería Química como área científica y tecnológica

Industria química y Química Industrial
Ingeniería de Procesos

Recursos de diseño en Ingeniería Química: El modelo de operación básica

Justificación y configuración del modelo
Bases estequiométricas del modelo de operación básica.
Mecanismo intrínseco del proceso
Integración: Dimensionado de operaciones

MODULO II

CONCEPTOS BASICOS PARA TERMODINAMICA

(Página 89)

Elementos de Termodinámica

Termodinámica como área científica
Percepción experimental de las reglas de la naturaleza
Conceptos básicos

Formalismos de cálculo y medida

Recursos instrumentales
Formalismos de formulación de las propiedades

Interpretación molecular de las propiedades termodinámicas

Principios generales
Fundamentos de los modelos moleculares
Estimación de propiedades: Contribuciones de grupo

Metrología termodinámica

El protocolo de medida
La formulación de la medida

MODULO III

ESCENARIOS Y MODELOS DE ESTADO

(Parte 1. Sustancias)

(Página 163)

Diagramas termodinámicos para sustancias puras

Diagramas de campo Tipo I
Diagramas de densidad/campo Tipo II
Diagramas de propiedades de densidad Tipo III
Cálculos elementales sobre los diagramas

Modelos macroscópicos para describir el estado de fases

Modelos de estado: El gas ideal
Discrepancias del modelo de gas ideal
Modelos generalizados: Modelo del factor de compresibilidad z

MODULO IV

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DE LAS OPERACIONES TERMOMECHANICAS

(Página 243)

Operaciones básicas con fases de un único componente

Diseño de operaciones termomecánicas

Clasificación de operaciones (II Termomecánicas)

Operaciones termomecánicas de proceso

Generación de energía

Acarreamiento de materia y energía:

Adecuación térmica: INTERCAMBIADORES DE CALOR

Almacenamiento.

Operaciones de caracterización termomecánica

Bases de metrología

Análisis termodinámicos

Integración de operaciones en procesos.

Conceptos generales

Ciclos de potencia: CENTRALES DE ENERGIA Y MOTORES

Bombas de calor: MAQUINAS FRIGORIFICAS Y CALEFACTORAS

Creación y separación de fases: LICUACION, FLUIDOS SUPERCRITICOS

MODULO V

CONCEPTOS BASICOS EN TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

(Página 369)

Propiedades de fases multicomponentes

Definición y caracterización de sistemas multicomponentes

Formulaciones termodinámicas para fases multicomponentes

Termodinámica de interfases

Formulaciones termodinámicas para interfases

Fenómenos estáticos de interfase

Fenómenos cinéticos por interfase activa

Equilibrio entre fases

Evidencia experimental

Termodinámica del equilibrio entre fases

Termodinámica de sistemas reactivos

Conceptos básicos

Balances energéticos de las reacciones Químicas

Equilibrio químico

MODULO VI

ESCENARIOS Y MODELOS DE ESTADO

(Parte 2. Multicomponentes)

(Página 487)

Generación de diagramas termodinámicos multicomponentes

Generalidades

Diagramas termodinámicos tridimensionales

Diagramas en la región de equilibrio líquido vapor (LV)

Formulación general para mezclas ideales

Discrepancias de la idealidad

Procesos, particularidades y cálculos elementales en diagramas Txy y Hxy

Diagramas de equilibrio en los límites de la región LGV:

Líquidos volátiles en gases permanentes

Gases solubles en líquidos poco volátiles

Diagramas de equilibrio en la región sólido-fluido

Equilibrio sólido-líquido entre sustancias homólogas

Equilibrio sólido-disolvente

Equilibrio de sólidos estables con líquidos, vapores y gases (SLGV)

Equilibrio sólido no volátil con vapores y gases

Equilibrio sólido insoluble-vapor

Equilibrio multicomponente integrado

Equilibrio multicomponente LV

Equilibrio multicomponente SLG

Equilibrio multicomponente para mezclas, aleaciones y disoluciones

Sistema reactivos

MODULO VII

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DE OOPERACIONES Y PROCESOS

(Parte 2. Sistemas multicomponentes)

(Página 587)

Operaciones básicas de transferencia y transformación de materia

Contextualización

Elementos físicos de diseño

Operaciones de proceso

Operaciones de transferencia

Operaciones de transformación

Procesos integrados

Máquinas termoquímicas

Procesos industriales

Operaciones analíticas

Análisis térmicos (II)

Operaciones con inversión de la transferencia

Protocolo del diseño

Macroscopía

Microscopía: Fenómenos de transporte + Termodinámica de equilibrio =

Termodinámica de procesos irreversibles

Dimensionado de operaciones

SIMBOLOS

BIBLIOGRAFIA

APENDICE

INDICE

724 páginas, 810 figuras

MÓDULO IV

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS DE LAS OPERACIONES TERMOMECHANICAS

En este cuarto módulo del texto se abordan los **fundamentos termodinámicos** de las **operaciones básicas** más frecuentes con sistemas de un solo componente, como aplicación inmediata de lo expuesto en el MÓDULO III acerca de la utilización de los **diagramas de fases** para realizar una primera aproximación al diseño mediante cálculos sencillos con una aceptable precisión. Se trata pues de un primer capítulo, no exhaustivo, (el otro es el MODULO VII), de EJEMPLOS o APLICACIONES a CASOS PRÁCTICOS

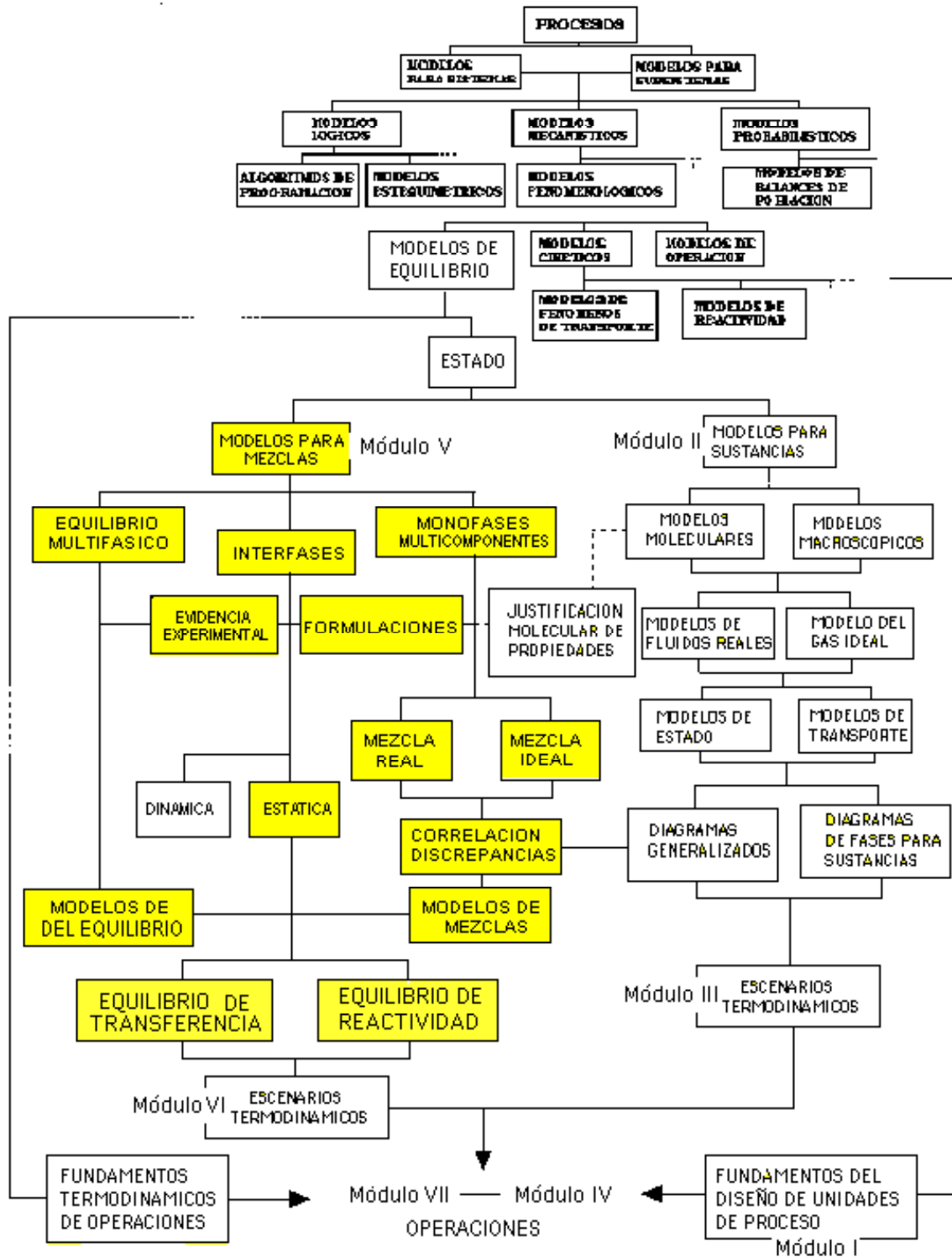
Tal y como se avanzó en el MÓDULO I, se trata de las operaciones de **almacenamiento, flujo, intercambio de calor** (hornos, calderas e intercambiadores), **compresión y expansión** (bombas, turbinas y compresores), y **cambios de estado y separación de fases**.

Estas operaciones se estudiarán a continuación de forma integrada en los ciclos termodinámicos de producción de energía, transporte de calor contra gradiente y separaciones. Estos procesos están configurados con el objetivo de llevar a cabo producción eficiente de energía u otras transformaciones de interés práctico.

Bien porque existe un sistema termodinámico, por cargas o fluyente, que actúa como vector de potencia y que ha de ser **recuperado** después de las transformaciones objetivo, bien porque las condiciones de operación **se repiten** con fluido fresco que se transforma en el proceso en régimen estacionario, bien porque interesa **reciclar** fracciones residuales, se utiliza el recurso del **ciclo termodinámico** u **operación cíclica**, cuya representación en los diagramas termodinámicos permite la visualización del proceso global, su optimización y la realización de cálculos básicos de balances de calor y energía mecánica.

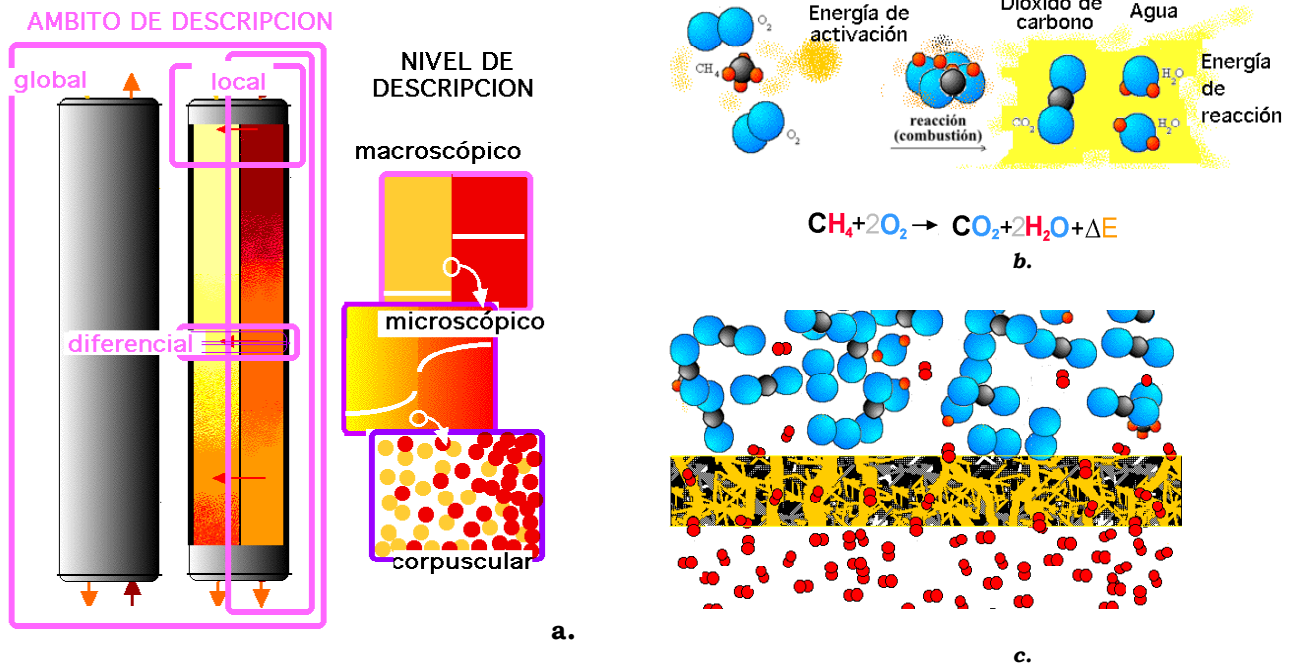
Como se irá viendo, existe un paralelismo entre el desarrollo de este Módulo y el MÓDULO VI, ya que ambos se ocupan respectivamente de introducir las **operaciones unitarias** basadas, respectivamente, en los conceptos termodinámicos propios de sustancias - ahora- y mezclas, posteriormente. En este paralelismo se incide al seguir similar secuencia con apartados homólogos .

♦Ejemplo de esquema de contenidos de un módulo en su contexto



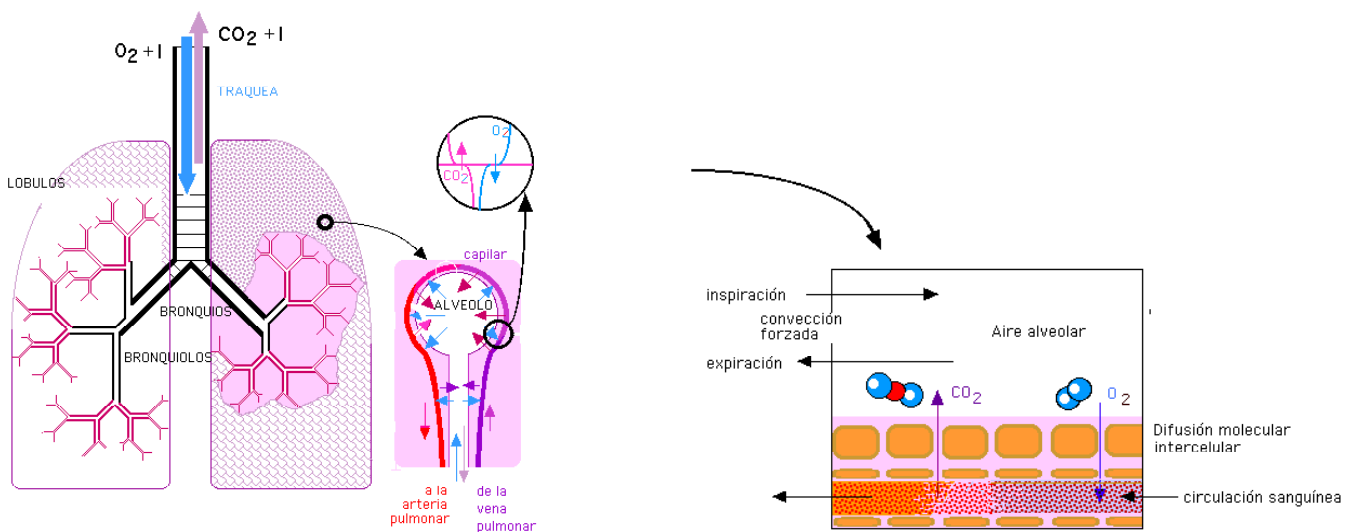
♦Muestra del formato y estilo del texto [Páginas 43(MODULO I), 93(II), 231(III), 284(IV), 429 (V), 473 (VI) y 647(VII)]





Nivel molecular: a. Como tercer nivel de descripción en una columna de transferencia; b. Molecularidad de una reacción de combustión; c. Separación selectiva (filtración molecular) a través de membranas

Un **elemento de volumen** es la parte más pequeña de un sistema termodinámico representativa de la fenomenología que esté teniendo lugar en el mismo (formulada mediante **balances macroscópico y microscópico diferenciales**). Un elemento de volumen ha de contener toda la información necesaria para evocar o reconstruir por integración matemáticamente precisa el sistema (al igual que sucede con el genoma: Una muestra tisular que contenga muchas células encierra información redundante, pero si la muestra no contiene el conjunto mínimo de genes de los cromosomas de la especie biológica en cuestión resulta insuficiente para identificarla).



Combinación más frecuente de ámbitos y niveles de descripción
(Ejemplo del pulmón como sistema termodinámico: Descripción global, nivel macroscópico; descripción local, nivel microscópico, descripción diferencial, nivel molecular)

b. El método termodinámico

Someter un sistema – un compuesto, una mezcla- a una descripción termodinámica es situarlo en el foco de observación de una ciencia experimental que tiene por objetivo fundamental el estudio de las transformaciones la materia que implican cambios de estado, bien sean transformaciones físicas (en cuyo transcurso no cambia la identidad molecular de las sustancias implicadas), bien sean transformaciones químicas (que conciernen a la reactividad con cambio de identidad molecular).



Integración de los elementos metodológicos de la Termodinámica

Como toda ciencia experimental madura, la Termodinámica consta de cuatro elementos complementarios, tres de *know why* y uno de *know how*.

En primer lugar, la observación inteligente, tanto en fenómenos naturales o incontrolables como en experimentos adecuadamente planificados y ejecutados, permite configurar bancos de **datos** fiables. que suministran una **información** que, debidamente procesada, lleva al **conocimiento**, que a su vez propicia cortocircuitos expertos hacia la **evidencia**.

En segundo lugar está un proceso aséptico y técnico de construcción de un recurso idiomático e instrumental – en este caso **la Termodinámica formal**- que exige depurar, individualizar y acotar **conceptos** mediante las **definiciones** adecuadas y utilizar (o descubrir o crear) los **recursos matemáticos** capaces de establecer una correspondencia biunívoca entre conceptos y fenómenos y sus formulaciones exactas.

En tercer lugar está el ámbito de la **modelización** que, como ya se ha visto en forma general, permite aventurar correlaciones que, a la par que integran y simplifican la interpretación del comportamiento de la naturaleza (**modelos descriptivos**, capaces de ofrecer una rigurosa interpretación matemática de los cambios observados) permiten planificar y hacer más eficiente la prospección experimental. (**modelos predictivos** capaces de aventurar con aceptable grado de precisión y exactitud las condiciones en las que transcurrirán procesos de interés especulativo).

En cuarto lugar, y al ser la termodinámica ciencia transversal, una proyección práctica hacia otros ámbitos científicos experimentales y sus correspondientes **ingenierías de desarrollo**, como es en nuestro caso, la Ingeniería Química.

La llamada **termodinámica formal** es el núcleo aséptico y versátil de esta ciencia: con una adecuada definición de **propiedades** y con los adecuados **recursos matemáticos** para la formulación de éstas y de sus variaciones es posible acometer con rigor el análisis de los fenómenos termodinámicos.

Para propiciar una inmediata vinculación de propiedades energéticas de compleja determinación a las propiedades primarias P,V,T, este desarrollo se formula desde una definición de H más fácilmente vinculable a los datos correlacionados en la forma z(Tr,Pr).

Formulación adecuada de la propiedad $H = G + TS$

Selección de la coordenada de referencia ISOTERMA $\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T + T\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T$

$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = V - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$

$PV = RT$ ideal $PV = zRT$ real

$\left(\frac{\delta H^*}{\delta P}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = V - T\left[\frac{RT}{P}\left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_P + \frac{zR}{P}\right] =$

$= \cancel{V} - \cancel{RT^2}\left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_P + \cancel{zRT}$

DISCREPANCIA

$\left(\frac{\delta H^*}{\delta P}\right)_T - \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = \frac{RT^2}{P}\left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_P$ cambio de coordenadas

$\left(\frac{\delta H^* - H}{P_c \delta P_r}\right)_{T_r} = \frac{R(T_c T_r)^2}{P_c P_r} \left(\frac{\delta z}{T_c \delta T_r}\right)_{P_r}$ $P = P_c P_r$
 $T = T_c T_r$

$\left[\frac{\delta(H^* - H)}{\delta P_r}\right]_{T_r} = \frac{RT_c T_r^2}{P_r} \left(\frac{\delta z}{\delta T_r}\right)_{P_r}$ ordenación de variables

$\left[\frac{\delta(H^* - H)}{T_c}\right]_{T_r} = RT_r^2 \left(\frac{\delta z}{\delta T_r}\right)_{P_r} \frac{\delta P_r}{P_r}$ cálculo teórico de la discrepancia para el punto i

IDEAL $P_r \rightarrow 0$ $(H^* - H) = 0$ $\int_{P_r \rightarrow 0}^{P_{r1}} \left[\frac{\delta(H^* - H)}{T_c}\right]_{T_r} = RT_r^2 \int_{P_r \rightarrow 0}^{P_{r1}} \left(\frac{\delta z}{\delta T_r}\right)_{P_r} \frac{\delta P_r}{P_r}$ REAL $P_r = P_{r1}$ $(H^* - H)_{T_r, P_{r1}}$

$\left[\frac{(H^* - H)}{T_c}\right]_{T_r, P_{r1}} = RT_r^2 \int_{P_r \rightarrow 0}^{P_{r1}} \left(\frac{\delta z}{\delta T_r}\right)_{P_r} \frac{\delta P_r}{P_r}$

integración analítica conociendo función $z = f(T_r, P_r)$

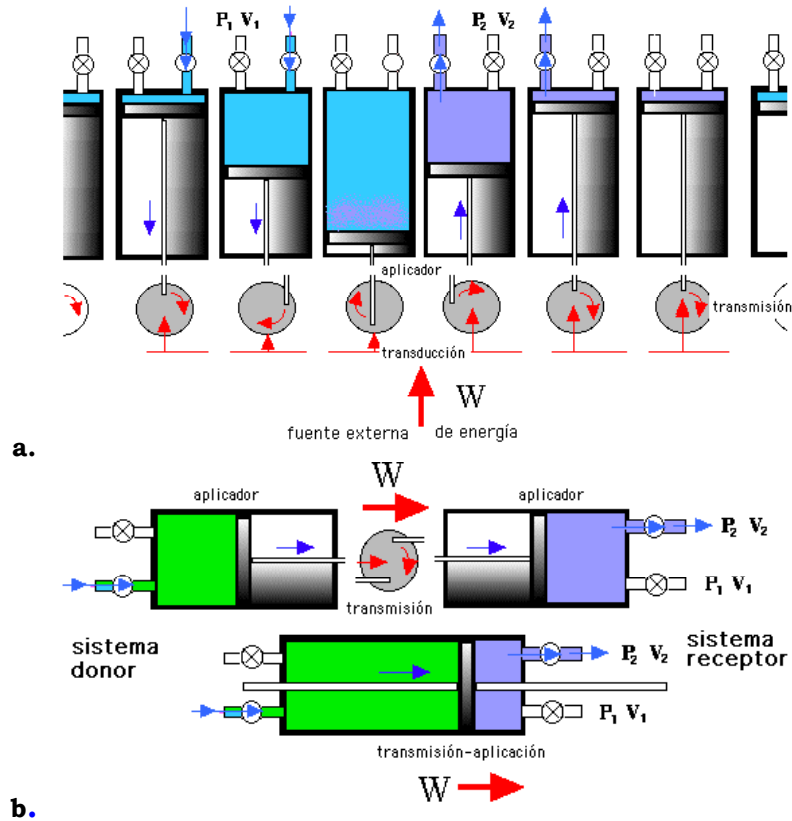
integración numérica o gráfica

$\left[\frac{(H^* - H)}{T_c}\right]_{T_r, P_{r1}} = RT_r^2 A$

construcción del diagrama punto a punto

Fundamento teórico de la correlación generalizada de discrepancia de la entalpía molar

La utilización de **etapas** viene a resolver, como ya se indicó en el MODULO I, un problema de ineficiencia o de **insuficiencia en la capacidad** (elementos de escaso volumen pero similar poder para llevar a cabo un determinado cambio) o en el **grado de avance** (elementos de suficiente volumen pero insuficiente poder para llevar a cabo un determinado cambio). En el primer caso las etapas operan en paralelo y en el segundo lo hacen en serie.



Impulsores/compresores de pistón: a. simples (distintas fases del ciclo) y b. acoplados (el dibujo corresponde a una fase del ciclo)

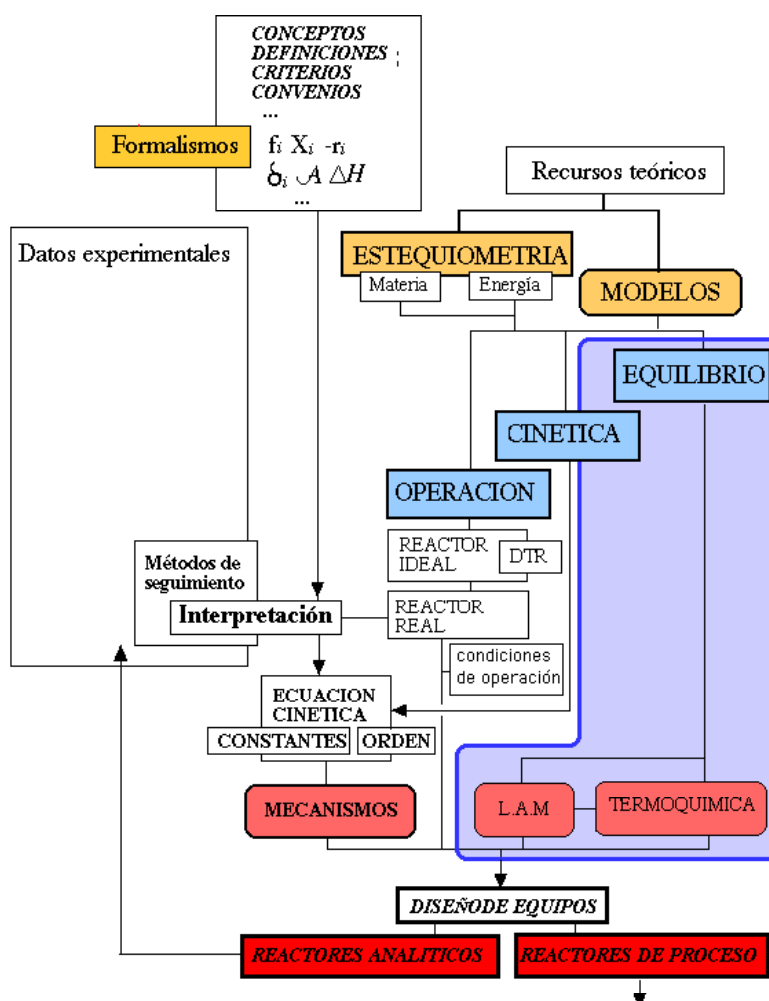
También se indicó que el avance en la transformación que se lleva a cabo en cada etapa, dependiendo de la relación del sistema objetivo con el sistema **aplicador**, puede tener lugar por mecanismos que participan de tres modelos temporales, la **mezcla completa** (CST), la **mezcla uniforme progresiva** (PF), flujo **laminar** (LF) y la **mezcla difusional** (DF).

La traslación de estos conceptos al campo de las operaciones termomecánicas – por ejemplo en la compresión- no requiere demasiado artificio: El sistema aplicador es un pistón, una paleta, un álabe, una membrana o un fluido auxiliar, las condiciones de mezcla completa se dan cuando el cambio en la presión es instantáneo, las de mezcla progresiva cuando la evolución de la presión se produce de forma uniforme en la dirección del flujo y la evolución difusional cuando la señal de compresión avanza en el seno de un sistema material como una onda o un frente molecular en dispersión estadística de gradiente múltiple.

Considérese pues ahora un ejemplo sencillo, la necesidad de llevar a cabo una determinada **compresión** entre dos condiciones predeterminadas, y acéptese una trayectoria simple, como pudiera ser una **isoterma** o una **isoentrópica**. Si el elemento técnico con el que se corresponde la etapa teórica es un compresor de pistón con un par rotativo fijo vinculado a un sistema de motorización en régimen (cuya descripción es ajena al caso), desde la perspectiva del sistema agente, el pistón, la compresión se realizaría desde el inicio en las condiciones de esfuerzo

5.4. Termodinámica de sistemas reactivos

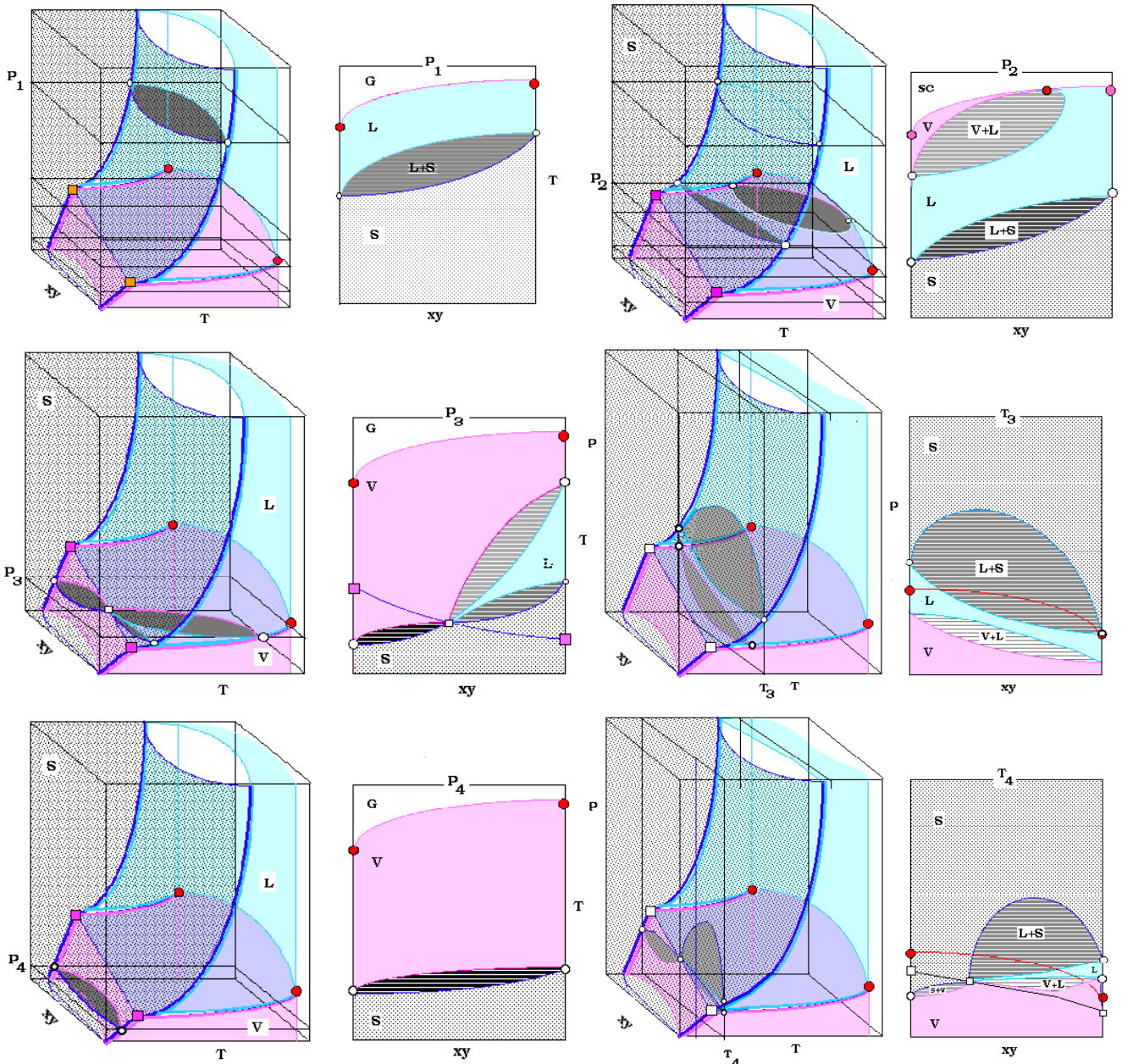
Reiterando el esquema habitual en el que el conocimiento progresa por interacción de **evidencias experimentales** y **modelos** a priori y a posteriori a través de **recursos formales** (conceptuales e idiomáticos), concierne a la Termodinámica aplicada la formulación del **equilibrio con reacción química** con particular atención a los balances energéticos, campo frecuentemente denominado **Termoquímica**.



Ámbito de la Termodinámica Química en el contexto de los fundamentos de la Ingeniería de la Reacción Química, a su vez parte nuclear de la Ingeniería de los Procesos Químicos

Como es sabido la Termodinámica es una ciencia autónoma y consistente, por lo que buena parte de este trabajo se puede realizar teóricamente sin pisar el laboratorio. No obstante, y al igual que se ha venido asumiendo hasta ahora, la conexión con los datos experimentales es fundamental para contrastar y reafirmar la validez del método termodinámico, para poner en evidencia interrogantes y para establecer los nexos entre **cinética y equilibrio**, toda vez que en el campo de la reacción química es tanto o más palpable aún el hecho de que el equilibrio es una situación dinámica, en las que los resultados poblacionales, aún invariantes macroscópicamente, son el resultado neto de constantes cambios de reaccionantes a productos y viceversa, de un flujo equilibrado a través de una coordenada (ahora adimensional) que ya se introdujo en el MODULO I como **coordenada de reacción** (Termodinámica de los procesos irreversibles).

Análogamente, por debajo de la temperatura crítica T_{CA} , del componente más volátil sólo existirán fases vapor (por debajo de la curva del punto de rocío) y fases líquidas (por encima de la curva de puntos de burbuja), no existiendo posibilidad de mezclas incondensables.



Diversas regiones de equilibrio binario con fases sólidas en el espacio de equilibrio correspondiente a sistemas cuasideales:

(Espacios tridimensionales y planos isóbaros e isotermos e isopícnos)

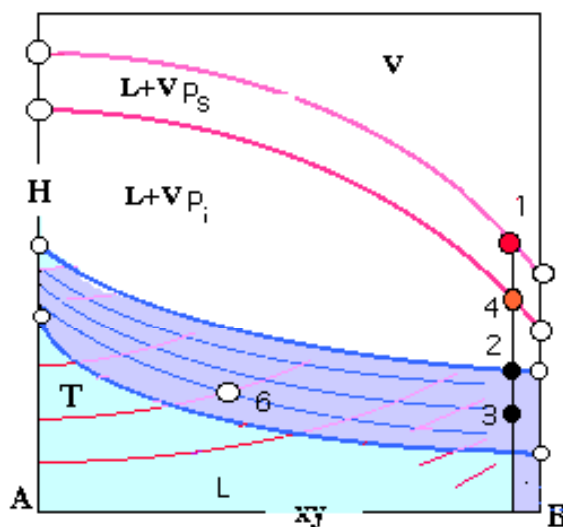
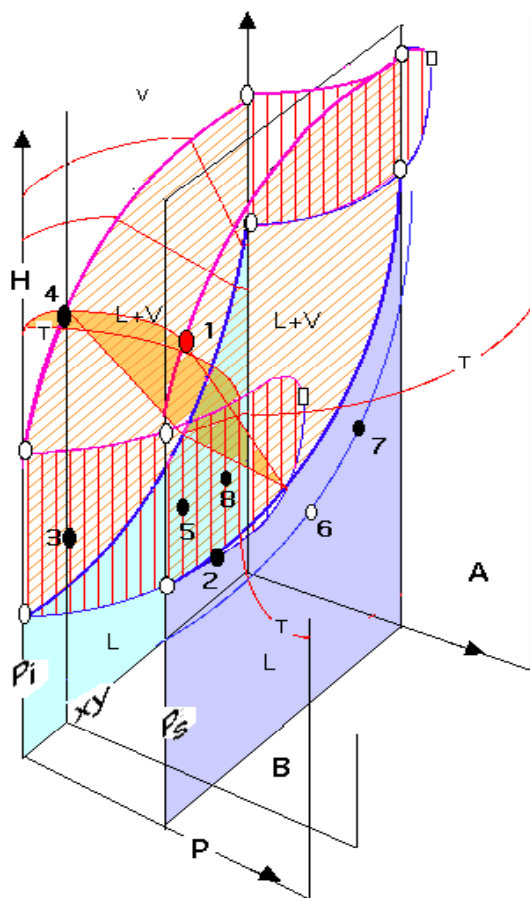
a.2. Diagramas PTxy con discrepancias

Sustancias de estructura química análoga suelen tener propiedades termodinámicas del mismo orden de magnitud e inclusive de valores muy similares. Sustancias de propiedades muy diferentes (proclives a mezclas no ideales, con la

b.2. Sistemas con disoluciones LV/LG

En la siguiente figura se representa un escenario termodinámico tridimensional (similar al descrito en los MODULOS II y III) para un sistema convencional AB, pudiendo asimilarse aquí A al componente absorbedor (menos volátil, caso del agua), y B al más volátil, fluido térmico, (caso del amoníaco).

En el dibujo se mantiene una cierta lógica en las proporciones cualitativas, habida cuenta de que a presión atmosférica la temperatura de congelación de A sería -70°C y la de B 0°C . A pesar de esta diferencia ambas sustancias se encuentran en similar estado correspondiente, por lo que existe una amplia región de condiciones PT en las que coexisten fases líquido vapor-disoluciones de amoníaco en agua y mezclas de ambos vapores- en equilibrio en un amplio intervalo de condiciones xy de interés práctico en este caso. También se han representado líneas y superficies isotermales en consonancia con el hecho experimental de que las mezclas de amoníaco-agua son estables y exotérmicas.



Evolución del proceso en coordenadas HTPxy
(Cualitativamente concordante con las variaciones de entalpías sensible y latente de una mezcla similar al sistema amoníaco agua)
(Ver APENDICE 42)

Recuérdese que las líneas de **presión parcial de mezcla** son continuas en la región monofásica y, en particular, dan idea de cuál sería la correlación entre la temperatura de ebullición de mezcla y la composición o entre la entalpía de saturación para cada temperatura y composición. Algunos de los diagramas referidos en la bibliografía pueden inducir dificultad interpretativa, e incluso a error, si no se conocen o expresan bien las condiciones de operación del proceso.

El **ciclo de refrigeración** se desarrolla como sigue: Al **generador** llega una disolución acuosa AB (6) inicialmente presurizada a resultas del bombeo de la fase líquida (5) desde el **fijador**. A resultas de la ebullición, prácticamente isóbara, se produce un vapor que, ineludiblemente, es mezcla de A+B dada la volatilidad relativa de ambos compuestos, por lo que procede una serie de etapas de condensación y reevaporación con recirculación (rectificación) que suministran como destilado un vapor prácticamente puro de B (1), (en la práctica a $70-75^{\circ}\text{C}$ y 20 bar) y como residuo

- La **Termodinámica** es una ciencia esencial que, teniendo sus orígenes en la tecnología y adoptando el rigor conceptual y formal que le es propio como parte sustancial de la Física, se ejemplifica en todos los ámbitos de la realidad, desde los ciclos biogeoquímicos de la naturaleza hasta las actividades propias de investigación y desarrollo de las ingenierías más avanzadas, desde la Electrónica a la Medicina, pasando por la Ingeniería Química.
 - Son objetivos propios de la **Ingeniería Química** hacer viables, eficientes, rentables y seguros, procesos de transformación de la materia y la energía mediante operaciones básicas de transferencia y reacción química llevadas a cabo desde la escala de laboratorio a la de planta industrial, desde un riñón artificial a una refinería de petróleo.
 - Una **Termodinámica Aplicada a la Ingeniería Química** pretende dar una interpretación inmediata rigurosa de cualquier fenómeno físico-químico implicado en estas operaciones, de sus límites y de los balances de materia y energía propios de cualquier cambio de estado, dando sentido y sustancia a la estequiometría y entreverándose en la fenomenología de los procesos irreversibles de transporte y transformación.
 - **Este texto** está escrito con la pretensión inmediata de ayudar a los estudiantes a adquirir, consolidar y desarrollar ideas claras y sentido físico riguroso, a servirse de principios unitarios analógicos y, particularmente, a utilizar con suficiencia los diagramas termodinámicos como escenarios para interpretar, diseñar y valorar energéticamente cualquier fenómeno operación o proceso. Y está concebido con el propósito de abrirles la puerta a la bibliografía especializada que requiere la competencia profesional a la que aspiran.
-