Cálculo de la Entalpía para fluidos no ideales H=H(T,P)

TERMODINAMICA QUIMICA - 2015740 – 3
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PROFESOR: JAIME AGUILAR ARIAS

Para H=H(T,P)

$$d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P = \hat{C}_P$$

De la ecuación fundamental:

$$d\hat{H} = Td\hat{S} + \hat{V}dP$$

Dividiendo por dP:

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial P}\right)_T + \hat{V}$$

De las relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial P}\right)_T$$

O sea:

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

Entonces:

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT + \left(\hat{V} - T\left(\frac{\partial\hat{V}}{\partial T}\right)_P\right)dP \longrightarrow \text{Gas Ideal}$$

Con el factor de compresibilidad:

$$\hat{V} = \frac{ZRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial\hat{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

Reemplazando

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT + \left(\hat{V} - T\left(\frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right)\right)dP$$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - \frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P dP$$

3

ECUACIÓN VIRIAL

Ecuación virial explícita en el volumen:

$$Z = \frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} + \cdots$$

Ecuación virial explícita en la presión:

$$Z = \frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots$$

Donde:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

4

ECUACIÓN VIRIAL

Para el factor de compresibilidad con la ecuación virial explícita en la presión truncada al segundo término:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P \frac{P}{RT} - \frac{BP}{RT^2}$$

Ya que B es sólo función de T, se puede reescribir como:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{RT}\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right)$$

Reemplazando:

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - T\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) dP$$

El segundo coeficiente virial se puede calcular con correlaciones generalizadas:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^O + \omega B^1$$

5

ECUACIÓN VIRIAL

El segundo coeficiente virial se puede calcular con correlaciones generalizadas:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^O + \omega B^1$$

Con:

$$B^O = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Para obtener la derivada de B con T, resulta más conveniente derivar con respecto a la Tr, así:

$$\frac{dB}{dT} = \frac{dB}{dT_r}\frac{dT_r}{dT}$$

$$T_r = \frac{T}{T_C} \qquad \frac{dT_r}{dT} = \frac{1}{T_C} \qquad \frac{dB}{dT} = \frac{1}{T_C}\frac{dB}{dT_r}$$

6

PARA LA ENTALPÍA

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - \frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P dP$$

Reemplazando:

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - T\left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) dP$$

$$\frac{dB}{dT} = \frac{1}{T_C}\frac{dB}{dT_r}$$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - \left(T_r \frac{dB}{dT_r} - B\right) dP$$

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^O + \omega B^1$$

$$\frac{P_C}{RT_C}\frac{dB}{dT_r} = \frac{dB^O}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}$$

7

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PARA LA ENTALPÍA

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - \left(T_r \frac{dB}{dT_r} - B\right) dP$$

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^O + \omega B^1$$

$$\frac{P_C}{RT_C}\frac{dB}{dT_r} = \frac{dB^O}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}$$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT - \left(\frac{T}{T_C}\frac{RT_C}{P_C}\left(\frac{dB^O}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) - \frac{RT_C}{P_C}(B^O + \omega B^1)\right) dP$$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT + \frac{RT_C}{P_C}\left(-T_r\left(\frac{dB^O}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) + (B^O + \omega B^1)\right) dP$$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT + \frac{RT_C}{P_C}\left(B^O - T_r\frac{dB^O}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right) dP$$

8

JAIME AGUILAR – UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

REEMPLAZANDO

$$\frac{dB^O}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

$$B^O - T_r\frac{dB^O}{dT_r} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} - \frac{0.675}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{1.097}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} - \frac{0.722}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.894}{T_r^{4.2}}$$

$$d\widehat{H} = \hat{C}_P dT + \frac{RT_C}{P_C}\left(0.083 - \frac{1.097}{T_r^{1.6}} + \omega\left(0.139 - \frac{0.894}{T_r^{4.2}}\right)\right)dP$$

ESTADOS DE REFERENCIA Y TRAYECTORIAS DE CÁLCULO