

# Selección y Sistematización de Métodos para la Evaluación de Propiedades Termodinámicas de Sustancias Puras\*

Selection and Systematization of Methods for the Evaluation of Thermodynamic Properties of Pure Substances.

Por: Carlos Eduardo Sierra C., Ingeniero Químico

## ABSTRACT

This paper describes the method used to develop an equation-based data base for the evaluation of thermodynamic properties of pure substances. The data base above mentioned permits to obtain values of volume, enthalpy, entropy and fugacity with high accuracy if we assume that pressure and temperature are known. On the other hand, the data base permits to evaluate thermodynamic properties for liquid-vapour equilibrium and gaseous phase. Of course, solid-liquid and solid-vapour equilibrium and solid and liquid phase were not included in this work. However, liquid phase can be approached to saturated liquid at the same temperature. The data base contains constant banks for forty-six pure compounds both organic and inorganic. The predicted values have an error less than five percent with respect to experimental values of the literature. Besides, the data base permits to realize comparative studies of equations and substances. The equations include: State equations, pressure-vapour equations, saturated liquid density equations and heat capacity equations for perfect gases. In short, the data base developed in this work will be useful for chemical and petroleum engineering purposes.

## RESUMEN

Este artículo describe el método empleado para desarrollar una base de datos fundamentada en ecuaciones para la evaluación de propiedades termodinámicas de sustancias puras. La base de datos citada permite obtener valores de volumen, entalpía, entropía y fugacidad con alta exactitud si asumimos conocidas la pres-

sión y la temperatura. Por otro lado, la base de datos permite evaluar las propiedades termodinámicas para el equilibrio líquido-vapor y la fase gaseosa. Por supuesto, los equilibrios sólido-líquido y sólido-vapor y las fases sólida y líquida no fueron incluidas en este trabajo. Sin embargo, la fase líquida puede ser aproximada al líquido saturado a la misma temperatura. La base de datos contiene bancos de constantes para 46 compuestos puros tanto orgánicos como inorgánicos. Los valores predichos tienen un error inferior al 5% con respecto a los valores experimentales de la literatura. Además, la base de datos permite realizar estudios comparativos de ecuaciones y sustancias. Las ecuaciones incluyen: Ecuaciones de estado, ecuaciones de presión de vapor, ecuaciones de densidad del líquido saturado y ecuaciones de capacidad calorífica para gases perfectos. En resumen, la base de datos desarrollada en este trabajo será de utilidad para propósitos de ingeniería química y de petróleos.

## 1. INTRODUCCION

Para aquellas personas que de una u otra manera tienen algo que ver con la ciencia de la termodinámica, tales como ingenieros, químicos, físicos y científicos en general no será nada extraño lo que a continuación se afirma. Por lo general, cuando de realizar un estimado de alguna propiedad termodinámica de un sustancia pura se trata, el camino casi siempre seguido es echar mano de alguna tabla de propiedades termodinámicas, las cuales se suelen encontrar disponibles en manuales de fisicoquímica o de ingeniería, o también en apéndices de textos de termodinámica. El empleo de dichas tablas conlleva algunos inconvenientes, asociados al hecho de las aproximaciones inherentes a las interpolaciones empleadas. Por supuesto, tales inconvenientes son de carácter relativo, es decir, pueden ser molestos en cálculos científicos y despreciables en cálculos rutinarios de ingeniería.

\* Trabajo presentado en el Congreso Junior de Ingeniería, aportes investigativos de la Universidad Colombiana, Universidad de Los Andes, Bogotá D. E., Septiembre 15 al 17 de 1988.

Teniendo en mente lo anteriormente afirmado, cuando el rigor en los cálculos se torna importante, lo ideal sería estimar las propiedades termodinámicas de una sustancia pura de interés siguiendo el mismo método empleado en la generación de las correspondientes tablas. Sin embargo, este camino ideal implica inconvenientes casi insalvables, los cuales resultan de lo oneroso, largo y tedioso de un cálculo semejante. Para una persona que tan sólo disponga de una modesta calculadora electrónica manual evidentemente lo mejor es seguir con las tablas y las interpolaciones. Si se desea obviar el inconveniente mencionado es imperativo el uso de un computador.

En este punto surgen dos posibilidades a considerar. La primera sería almacenar en la memoria del computador un gran número de datos de propiedades termodinámicas junto con subrutinas que contengan sofisticados métodos de interpolación. La segunda posibilidad consistiría en compactar la información numérica de la posibilidad anterior en la forma de ecuaciones apropiadas. Esta última opción ofrece unas ventajas bastante seductoras, a saber: Menor demanda de memoria del computador (al punto en que la primera opción requeriría un computador enorme, difícilmente disponible, mientras que para la segunda bastaría con un computador personal) y sobra la necesidad de las subrutinas de interpolación.

Para el lector será ya evidente en este estado de cosas que la base de datos se desarrolló siguiendo el segundo esquema. El método general estandarizado para la generación de tablas de propiedades termodinámicas se encuentra descrito en el texto de Van Wylen y Sonntag (Van Wylen, 1976, p. 386). De todas maneras será explicado en detalle en la siguiente sección. Antes de pasar a dicha sección es bueno mencionar los objetivos y alcances de este trabajo.

El objetivo primordial de este trabajo radicó en la estructuración de un pequeño paquete el cual le permite al usuario estimar con buena exactitud las principales propiedades termodinámicas de una sustancia pura dada. Para lograr llevar a cabo dicha meta se recurrió al concepto de banco de datos fundamentado en ecuaciones, con lo cual se evadió el serio problema de la no disponibilidad de un computador de elevada capacidad de memoria para el caso en que se hubiese optado por almacenar directamente en el aparato los datos concernientes a propiedades.

El paquete (denominado TERMOPRO) genera valores de las siguientes propiedades termodinámicas, teniendo presión y temperatura como variables independientes: volumen, entalpia, entropía y fugacidad.

Las demás alternativas que ofrece el paquete serán descritas en la última sección de este artículo.

Se centró la atención en el equilibrio líquido-vapor y en la fase gaseosa, en vista de su gran aplicación en ingeniería química y de petróleos. Aunque no se consideró la fase líquida, se dejó montada en el paquete la aproximación a líquido saturado a la misma temperatura. Los equilibrios sólido-líquido y sólido-vapor y la fase sólida no se consideraron puesto que las principales aplicaciones de éstos caen más bien en metalurgia, cristalográfica, etc. El lector podría argüir que el CO<sub>2</sub> ofrece aplicaciones interesantes en el equilibrio sólido-vapor, y no le faltaría razón en ello. Sin embargo, la molestia era enorme para considerar una sola sustancia de interés para este caso.

De momento, TERMOPRO contiene bancos de constantes para 46 sustancias puras de interés. Ahora pasaremos a ver lo concerniente al método de generación de valores de propiedades termodinámicas. Todo se desarrolló en sistema internacional de unidades.

## 2. METODO DE GENERACION DE VALORES DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

De entrada se requiere poseer la siguiente información:

- Ecuación de presión de vapor, cubriendo el rango completo desde el punto triple hasta el punto crítico. Denotémosla por  $p = f_1(T)$
- Ecuación de densidad de líquido saturado en función de la temperatura, cubriendo el mismo rango anterior. Bautízmosla por  $V = f_2(T)$ .
- Presión, temperatura y volumen críticos.
- Ecuación de estado para la fase gaseosa. La llamaremos por  $V = f_3(P, T)$ .
- Ecuación para la capacidad calorífica de gas ideal en función de la temperatura.
- Constantes requeridas por las diversas ecuaciones.

Las ecuaciones en cuestión son lo que podríamos llamar ecuaciones con nombre propio. A continuación se elige un estado termodinámico de referencia. Resulta bastante cómodo elegir para tal propósito el líquido saturado en el punto triple. Bautizamos "1" a dicho punto de referencia. En consecuencia:  $h_1 = 0, S_1 = 0$ .

"h" denota entalpía y "s" entropía. En dicho punto el volumen se evalúa sin problema de la ecuación de densidad del líquido saturado, es decir:

$$V_1 = f_2(T_T)$$

siendo  $T_T$  la temperatura triple. La fugacidad en "1" es:

$$\phi_1 = P_o \exp \left( \frac{1}{RT_T} \left( \frac{P_1}{P_o} - \frac{PdV}{P_o} \right) \right), P_o = 1 \text{ kPa}$$

R es la constante universal de los gases y  $P_1$  la presión triple. El integrando se obtiene de la ecuación de estado para la fase gaseosa.

Ahora veamos como determinar las propiedades en un punto "2" a la misma temperatura y presión de "1" pero en la condición de vapor saturado. Por la ecuación de Clapeyron:

$$h_2 = T_T (V_2 - V_1) (dp/dT)_{SAT, T=T_T}$$

$V_2$  se evalúa a partir de la ecuación de estado para la fase gaseosa, es decir:

$$V_2 = f_3(P_1, T_T)$$

$(dp/dt)_{SAT, T=T_T}$  se obtiene de la ecuación de presión de vapor; como quien dice:

$$(dp/dt)_{SAT, T=T_T} = f_1(T_T)$$

Por otra parte:  $S_2 = h_2/T_T$ ,  $\phi_2 = \phi_1$

Siguiendo con un punto "3" a la misma temperatura de "1" y "2" pero a una presión menor se llega a la fase gaseosa, para la cual:

$$h_3 = h_2 + \int_2^3 \{V - T(\delta V/\delta T)_p\} dP_T = h_2 \int_2^3 V dP_T + \int_2^3 T(\delta p/\delta T)_V dV$$

$$S_3 = S_2 + \int_2^3 (\delta V/\delta T)_p dP_T = S_2 + \int_2^3 (\delta P/\delta T)_V dV$$

Los integrandos se obtienen sin problema a partir de la ecuación de estado. Además:

$$V_3 = f_3(T_T, P_3); P_3 < P_1$$

$$\phi_3 = P_o \exp \left( \frac{1}{RT_T} \left( \frac{P_3}{P_o} - \frac{PdV}{P_o} \right) \right)$$

Destáquese que  $P_3$  puede ser mayor o menor a 1 KPa. Si  $P_3 > 1$  KPa e interesan las propiedades en un punto "4" a la misma temperatura de "1" y "2" y a  $P_4 = 1$  KPa el procedimiento es exactamente el mismo que para el punto "3".

Ahora evaluemos  $V$ ,  $h$ ,  $s$  y  $\phi$  en un punto "5" a 1 KPa y a una temperatura mayor a la triple. En este caso:

$$h_5 = h_4 + \int_4^5 C_p dT_p, \quad S_5 = S_4 + \int_4^5 (C_p/T) dT_p$$

$$V_5 = f_3(T_5, P_5 = 1 \text{ KPa}), T_5 > T_T$$

$$\phi_5 = P_o \exp \left( \frac{1}{RT_5} \left( \frac{P_5}{P_o} - \frac{PdV}{P_o} \right) \right)$$

Si ahora continuamos con un punto "6" a la misma temperatura de "5" pero a una presión mayor, pero aún en la fase gaseosa:

$$h_6 = h_5 + \int_5^6 V dP_T + \int_5^6 T(\delta P/\delta T)_V dV$$

$$S_6 = S_5 + \int_5^6 (\delta P/\delta T)_V dV$$

$$V_6 = f_3(P_6, T_6), T_6 = T_5, P_6 > P_5$$

$$\phi_6 = P_o \exp \left( \frac{1}{RT_5} \left( \frac{P_6}{P_o} - \frac{PdV}{P_o} \right) \right)$$

Ahora consideramos un punto "7" a la temperatura de "5" y "6" y a la correspondiente presión de saturación, en la condición de vapor saturado:

$$h_7 = h_6 + \int_6^7 V dP_T + \int_6^7 T (\delta p / \delta T)_V dV$$

$$S_7 = S_6 + \int_6^7 (\delta p / \delta T)_V dV$$

$$V_7 = f_3 (P_7, T_7), T_7 = T_5, P_7 = f_1 (T_5)$$

$$\phi_7 = P_0 \exp \left( \frac{1}{RT_5} \left( \frac{P_7}{P_0} - \frac{pdV}{pdV} \right) \right)$$

Por último, evaluamos las propiedades de un punto "8" a la temperatura  $T_5$  y a la presión  $P_7$  pero en la condición de líquido saturado.

$$h_8 = h_7 - T_5 (V_7 - V_8) (dp/dT)_{SAT, T=T_5}$$

$$S_8 = S_7 - (h_7 - h_8)/T_5$$

$$V_7 = f_2 (T_5)$$

$$(dp/dT)_{SAT, T=T_5} = f_1^{-1} (T_5)$$

$$\phi_8 = \phi_7$$

En resumen, el usuario establece de antemano los valores de presión y temperatura deseados y el paquete evalúa las propiedades en dicho punto haciendo el recorrido descrito anteriormente partiendo desde el punto "1". El método aquí descrito presenta unas leves diferencias con referencia a la explicación de Van Wylen y Sonntag (Van Wylen, 1976, p. 386).

### 3. DESCRIPCION DEL PAQUETE TERMOPRO

En esta sección se entrará en algún detalle en lo que concierne a las principales características del paquete TERMOPRO. Sin embargo, dicha descripción no será muy exhaustiva, considerando que una descripción tal demandaría mayor espacio del disponible en este artículo, y en estas condiciones ya se estaría hablando de un manual de instrucciones para el usuario.

En vista de lo anterior invitamos amablemente al lector curioso a que profundice éste y otros aspectos del trabajo con la ayuda del texto de la tesis de grado de Sierra y Suárez (Sierra, 1987), además del paquete en sí, el cual se encuentra disponible en la sala de micros de la Facultad Nacional de Minas.

En la somera descripción que aquí se presenta se hará caso omiso de ciertos detalles técnicos y se enfatizará más bien lo concerniente a las prestaciones del paquete.

TERMOPRO es una abreviación de "Propiedades Termodinámicas". Los programas y subrutinas fueron elaborados en lenguaje Fortran. El disco magnético respectivo es autoejecutable.

Para mejorar la precisión de los cálculos se echó mano del coprocesador numérico 8087. La estructura de los menús es jerarquizada (estructura de árbol), facilitándose así el manejo de TERMOPRO por parte de un usuario quien tan sólo haya recibido una ligera instrucción al respecto. Por supuesto, cualquier usuario de TERMOPRO ha de poseer un conocimiento básico de la termodinámica clásica para obtener el máximo provecho del mismo.

TERMOPRO ofrece al usuario las siguientes alternativas:

- Elaboración de una tabla completa de propiedades termodinámicas.
- Evaluación de las propiedades termodinámicas en un estado termodinámico ( $P, T$ ) definido por el usuario.
- Estudio comparativo de ecuaciones, el cual incluye los siguientes tipos de ecuaciones:
  - Ecuaciones de estado para la fase gaseosa.
  - Ecuaciones de presión de vapor para el equilibrio líquido-vapor
  - Ecuaciones de la densidad del líquido saturado en función de la temperatura.
  - Ecuaciones de la capacidad calorífica de los gases a presión nula en función de la temperatura.

Previo a lo anterior el usuario ha de haber seleccionado una sustancia pura de interés. TERMOPRO, permite trabajar con 46 sustancias, repartidas entre hidrocarburos, refrigerantes clorofluorocarbonados, compuestos orgánicos oxigenados y compuestos inorgánicos.

No viene al caso mencionar la totalidad de las ecuaciones con nombre propio seleccionadas en cada caso para garantizar la mayor precisión posible en los resultados. Sin embargo, son realmente dignas de destacar las ecuaciones de estado para gases reales desarrolladas por Joseph J. Martín, la ecuación de presión de vapor de G. R. Somayajulu y las ecuaciones de capacidad calorífica de gas perfecto de P. A. Thompson y de M. Bures. Detalles de las anteriores y muchas más ecuaciones por el estilo pueden ser consultadas en la tesis de grado antedicha.

De la combinación de una selección adecuada de las ecuaciones, del uso del lenguaje Fortran y del procesador numérico 8087 se logró que los resultados obtenidos mediante TERMOPRO no excedan del 5% de error con respecto a valores experimentales de la literatura.

En esto último, la referencia empleada para dicho chequeo fue la excelente recopilación de Canjar y Manning (Canjar, 1967).

#### 4. NOTA FINAL

Los autores de este trabajo esperan que las expectativas concernientes a la difusión y aplicabilidad en ingeniería química y de petróleos, tanto en aspectos docentes como profesionales, cristalicen ampliamente en la realidad.

#### REFERENCIAS

- Canjar, L. N. and Manning, F. S. Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases. Houston, Gulf Publishing Co., 1967. 212 p.
- Sierra C., Carlos E. y Suárez O., Orlando A. Selección y Sistematización de Métodos para la Evaluación de Propiedades Termodinámicas de Sustancias Puras. Medellín, Universidad Nacional de Colombia, 1987. 278 p. (Tesis de Grado en Ingeniería Química).
- Van Wylen, Gordon J. and Sonntag, Richard E. Fundamentals of Classical Thermodynamics. 2a. edition. New York, John Wiley and Sons Inc., (c) 1976. 718 p.