



UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE LA PLATA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

Código: **Q1806**

Programa de:

**Termodinámica de Ingeniería Química II**

Fecha Actualización: 02/02/2024

### CARRERAS PARA LAS QUE SE DICTA

Carrera	Plan	Carácter	Cantidad de Semanas		Año	Semestre
Ingeniería Química	2018	Obligatoria	Totales: 0		3	6
			Clases:	Evaluaciones:		

### CORRELATIVIDADES

PARA CURSAR	PARA APROBAR
<b>Química:</b> F1303 - Física I <b>Aprobada</b> F1304 - Matemática C <b>Aprobada</b> Q1801 - Termodinámica de Ingeniería Química I <b>Regularizada</b>	<b>Química:</b> Q1801 - Termodinámica de Ingeniería Química I <b>Aprobada</b>

### DATOS GENERALES

### PLANTEL DOCENTE

Departamento:  
Área:  
Tipificación: Tecnológicas Básicas

Profesor Titular: **Keegan Sergio**  
Profesor Adjunto: **Taulamet María José**  
Jefe de Trabajos Prácticos: **Pérez Federico Martín**

### HORAS BLOQUE

Bloque de CB	Matemática	0.0
	Física	0.0
	Química	0.0
	Informática	0.0
	<b>Total</b>	<b>0</b>
Bloque de TB	<b>96.0</b>	
Bloque de TA	<b>0.0</b>	
Bloque de Complementarias	<b>0.0</b>	
<b>Total</b>	<b>96</b>	

### CARGA HORARIA

### HORAS DE CLASE

Totales: <b>96</b>		Semanales: <b>6</b>	
TEORÍA 48.0	PRÁCTICA 48.0	TEORÍA 3	PRÁCTICA 3

## FORMACIÓN PRÁCTICA

Formación Experimental <b>0.0</b>	Resol. de Problemas <b>8.0</b>	Proyecto y Diseño <b>10.0</b>	PPS <b>0.0</b>
TOTAL COMPUTABLES <b>96.0</b>		HORAS DE ESTUDIO ADICIONALES (NO ESCOLARIZADAS) <b>0.0</b>	

### OBJETIVOS:

El objetivo de la signatura es alcanzar el conocimiento teórico de los principios abstractos (las leyes de la Termodinámica) a través de los conceptos fundamentales de la termodinámica de multicomponentes (potencial químico, fugacidad, actividad, etc.) y de las herramientas prácticas de uso más frecuente en la Ingeniería Química (modelos termodinámicos, ecuaciones de estado, etc.) en su aplicación en la práctica mediante el análisis y el cálculo de estados de equilibrio de sistemas físicos fluidos de una o más fases para la resolución de problemas de equilibrio de fases y equilibrio químico.

### PROGRAMA SINTÉTICO:

MODULO A. Introducción a la Termodinámica de Sistemas con composición variable. Ecuaciones generales fundamentales. Propiedades molares parciales. Definición. Significado físico. Cálculo a partir de la propiedad total. Determinación gráfica. El potencial químico como propiedad molar parcial. Relación con las otras propiedades molares parciales. Relación de Gibbs-Duhem. Mezclas de gases ideales: cálculo de las propiedades molares parciales. Fugacidad y coeficiente de fugacidad. Cálculo a partir de ecuaciones de estado y de datos experimentales. Soluciones reales en fases vapor y condensada. Actividad y coeficiente de actividad. Estado normal, tipo o estándar y estado de referencia. Propiedades de exceso. Relación entre la energía libre de Gibbs de exceso y los coeficientes de actividad. Ecuaciones para su cálculo en función de la composición. Predicción de propiedades en mezclas reales a partir de ecuaciones de estado: reglas de mezclado. MODULO B. Sistemas heterogéneos multicomponentes sin reacción química. Equilibrio de fases en sistemas de multicomponentes. Condiciones de equilibrio. Criterio general de equilibrio. Criterios restringidos. Deducción de las condiciones de equilibrio de fases. Regla de las Fases. Teorema de Duhem. Equilibrio Líquido-Vapor, Puntos de Burbuja y de Rocío y Separación Flash. Ley de Raoult. Relación de equilibrio. Comportamiento azeotrópico. Aire y gases húmedos. Definición. Humedad absoluta, humedad relativa y grado de saturación. Entalpía y volumen específico del aire húmedo. Temperatura de rocío, saturación adiabática y bulbo húmedo. Diagrama psicrométrico y de Mollier. MODULO C. Sistemas multicomponentes con reacción química. Aplicación del Primer Principio a sistemas con reacciones químicas. Termoquímica. Estequiometría. Leyes básicas. Grado de avance y conversión. Independencia de reacciones. Ley de Hess. Ecuación de Kirchoff. Calor de reacción. Calor de combustión. Aplicación del Segundo Principio a sistemas con reacciones químicas. Equilibrio químico, constante de equilibrio químico. Efecto de la temperatura. Conversión de equilibrio en función de presión, temperatura y composición. Reacciones exotérmicas y endotérmicas. Equilibrio químico en sistemas heterogéneos.

### PROGRAMA ANALÍTICO:

AÑO DE APROBACIÓN: 2017

#### 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.

### ACTIVIDADES PRÁCTICAS:

No se han cargado las actividades prácticas de la asignatura

### METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA:

La metodología con la que se desarrolla el curso ha sido enfocada desde una óptica que permite hacer más fácil el acceso a los conceptos de la materia. Para esto los alumnos disponen de un material escrito según el cual el alumno puede estudiar y aprobar la materia en forma más que satisfactoria (ver

punto 9). Teniendo en cuenta la disponibilidad de este material las clases se desarrollan en forma de seminarios teórico-prácticos los martes y jueves, de asistencia obligatoria y un horario complementario de consultas sobre la teoría de asistencia libre. El trabajo de los días martes y jueves se efectúa con los alumnos divididos en grupos, en un trabajo de comisión supervisado por el personal de la cátedra. Durante la clase del martes se explican en forma general o en forma personal los puntos más conflictivos e importantes que no hayan sido debidamente comprendidos, se atienden consultas sobre los aspectos prácticos y se resuelven los problemas de la Guía de Trabajos Prácticos de resolución manual. Las clases del jueves se realizan en el Gabinete de Computación del Edificio Central. En éstas los alumnos aprenden herramientas de computación que permiten profundizar en la comprensión de los conceptos teóricos de termodinámica de multicomponentes a través de la resolución de problemas reales y adquieren el conocimiento de un lenguaje de programación (Mathcad Professional) que nuestra experiencia ha encontrado altamente adecuado para las necesidades de la materia, tanto desde un aspecto didáctico como práctico.

#### **SISTEMA DE EVALUACIÓN:**

LA NOTA FINAL obtenida en la cursada por promoción resulta de la suma de tres partes, NP, NC y NTE. Sobre el puntaje total, el peso de cada una es del 60, 20 y 20 % respectivamente. NP se refiere a la Nota de los Parciales, y resulta de sumar y promediar los parciales aprobados. La materia se divide en dos Parciales, que se toman en una primera fecha y un recuperatorio para cada parcial, más una fecha adicional. Para aprobar cada parcial debe obtenerse un mínimo de 40 % del puntaje de teoría y el 40 % del puntaje de práctica. NC es la nota de concepto. El personal docente interroga durante las clases teórico-prácticas a los alumnos con el objeto de incentivar el estudio de la teoría y constituir una nota de concepto de cada alumno, que revela el esfuerzo continuado, global y visible realizado y considera la responsabilidad demostrada por el alumno en los distintos aspectos que abarcan el estudio de la materia. NC considera el promedio de las evaluaciones realizadas y una evaluación personal que la cátedra realiza respecto a cada alumno al final de la cursada en base a los conceptos mencionados más arriba. NTE es una nota obtenida por la realización de un Trabajo Especial de Programación que la cátedra propone a los alumnos. **CONDICIONES REQUERIDAS PARA APROBAR LA MATERIA POR PROMOCIÓN** 1) Obtener una calificación final global mayor o igual a 62) Aprobar ambos parciales con un promedio mayor o igual a 63) Haber aprobado el Trabajo Especial 4) Haber concurrido a las clases con un 80 % de asistencia **HABILITACIÓN PARA RENDIR EXAMEN FINAL** 1) Aprobar ambos parciales en sus contenidos prácticos con calificación mayor o igual a 42) Aprobar el Trabajo Especial

#### **BIBLIOGRAFÍA:**

##### 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)

#### **MATERIAL DIDÁCTICO:**

Para el dictado de la materia han sido desarrollados: 1) APUNTE DE TEORÍA: se trata de un trabajo profundo y en constante elaboración en el que se ha volcado la suma del conocimiento adquirido hasta este momento. Su elaboración se realizó con la convicción de que el tiempo necesario para obtener una comprensión adecuada de la materia es, considerando los textos disponibles, muy superior al de una materia de pregrado. Para profundizar la materia por estos textos, en su mayoría en inglés, debe realizarse un estudio comparativo y crítico, que permita comprender los conceptos necesarios en medio de distintas presentaciones y nomenclaturas y sortear errores conceptuales presentes incluso en textos muy reputados. El texto es original y abarca el programa completo de la materia y para su realización se ha debido profundizar en la materia durante largo tiempo. En la actualidad se trabaja en el proyecto de publicación de este material como libro de texto. 2) GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS: contiene los enunciados de problemas de seminarios destinados a profundizar la comprensión de los temas que se desarrollan en la teoría de la materia. 3) INSTRUCCIONES PARA EL USO DEL MATHCAD PROFESSIONAL: se desarrollan en base ejemplos que permiten al estudiante iniciarse en un lenguaje de programación altamente adecuado para resolver problemas planteados para sistemas reales. 4) SOFTWARE DESARROLLADO a) ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR. Se trata de un programa en Mathcad Professional. El software efectúa el análisis de los datos de ELV mediante pruebas de Consistencia Termodinámica y la representación de estos datos mediante 10 modelos de coeficientes de actividad con el objeto de seleccionar el que mejor representa los datos experimentales. b) PROGRAMAS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS mediante el uso de correlaciones, ecuaciones de estado y de modelos de coeficientes de actividad

**ACTIVIDAD LABORATORIO-CAMPO:**