

## TERMODINAMICA AVANZADA

Profesores: Dr. Esteban A. Brignole; Dr. Marcelo S. Zabaloy

### **CAPITULO I:**

Equilibrio líquido-vapor. Curva de presión de vapor. Regla de las fases. Diagramas de fases para sistemas binarios bajo equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido, gas-líquido, sólido – fluido , etc. Envoltentes de fases. Diagramas globales. Clasificación rigurosa de diagramas de fases de van Konynenburg y Scott. Evolución del tipo de diagrama en función de las propiedades moleculares. Equilibrio en sistemas multicomponentes a alta presión. Ejemplos.

### **CAPITULO II:**

Variables termodinámicas, variables intensivas, extensivas y de campo. Funciones de estado. Relaciones termodinámicas derivadas del primero y segundo principios de la Termodinámica. Funciones de energía. Balances de energía y entropía en sistemas abiertos. Criterios de equilibrio y estabilidad. Potenciales químicos. Ecuaciones de Clausius-Clapeyron. Teorema de Euler de funciones homogéneas y ecuación de Gibbs-Duhem.

### **CAPITULO III:**

Propiedades de Fluidos puros. Principio de estados correspondientes. Diagramas Pr-Vr y Pr-Tr. Ley de diámetros rectilíneos. Diagramas del factor de compresibilidad. Presiones de vapor. Definición del factor acéntrico. Correlación de Pitzer de propiedades termodinámicas para fluidos normales. Ecuación de Antoine. Correlaciones semiempíricas de propiedades físicas, entalpía, entropía, calor específico. Energías libres de formación y de reacción.

### **CAPITULO IV:**

Ecuaciones de estado. Ecuación del virial. Ecuación simple de esferas rígidas. Ecuaciones cúbicas generalizadas de Van der Waals. Términos repulsivos y atractivos. Cálculo de parámetros en función de propiedades críticas. Análisis y determinación de raíces en ecuaciones de estado. Curva espinodal. Ecuaciones multiparamétricas.

### **CAPITULO V:**

Funciones termodinámicas a partir de relaciones PVT. Relaciones para ecuaciones de estado explícitas en P o en V. Los casos de la ecuación del virial y la ecuación de Van der Waals. Cálculo de funciones residuales. Relación entre entalpía residual, entropía residual y coeficiente de fugacidad. Obtención de ecuaciones de estado a partir de expresiones de la función de Helmholtz. Cálculo de fugacidades a partir de ecuaciones de estado. Cálculo de entalpía y entropía a partir de ecuaciones de estado.

### **CAPITULO VI:**

Propiedades termodinámicas de mezclas. Reglas de combinación y reglas de mezclado clásicas. Nuevas reglas de combinación y/o mezclado. Cálculo de propiedades molares parciales y de coeficientes de fugacidad en mezclas a partir de ecuaciones de estado.

### **CAPITULO VII:**

Equilibrio entre fases. Criterio de isofugacidad. Sublimación de sólidos en gases a alta presión. Corrección de Poynting. Máximos y mínimos de solubilidad en extracción supercrítica. Utilización de la ecuación del virial y de ecuaciones cúbicas en el cálculo de solubilidades de sólidos en gases densos.

### **CAPITULO VIII:**

Equilibrio líquido-vapor a alta presión con ecuaciones de estado. Cálculo de presiones y temperaturas de equilibrio. Envoltente de fases y etapa de equilibrio v-l. Condiciones críticas en mezclas. Efecto de las reglas de mezclado en la predicción del equilibrio entre fases. Ajuste de parámetros de interacción binaria.

Diagramas de fases en equilibrio. Equilibrio termodinámico y simulación de procesos. Estabilidad termodinámica.

### **CAPITULO IX:**

Funciones de exceso y coeficientes de actividad. Expresiones empíricas para funciones exceso (Porter-Margules, Redlich-Kister, etc.). Modelo de Van Laar y ecuación de Van der Waals. Teoría de soluciones regulares. Determinación de equilibrio v-l por el método de Barker. Consistencia termodinámica. Subrutina CONSIST. Introducción a la teoría quásiquímica. Composiciones locales. Método de Scott. Modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC. Concepto de solución de grupos. UNIFAC y ASOG. Diseño Molecular de Solventes. Modelos UNIFAC con asociación : A-UNIFAC. Cálculo de equilibrio v-l con funciones de exceso. Regresión de datos experimentales. Bases de datos de equilibrio entre fases.

### **CAPITULO X:**

Equilibrio L-L en modelos de coeficientes de actividad. Minimización de la función de Gibbs. Modelos para cálculo de equilibrio L-L.. Equilibrio sólido-líquido. Termodinámica de soluciones de polímeros. Teoría de Flory-Huggins.

### **CAPITULO XI:**

Enfoques modernos en el modelado termodinámico utilizando ecuaciones de estado. Reglas de mezclado basadas en composiciones locales. Ecuación de estado a contribución grupal. Sensitividad de procesos de separación a la predicción del equilibrio vapor-líquido.

### **Bibliografía:**

**R. Elliott, C.T. Lira: "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice Hall PTR, New Jersey, (1999).** (Libro de texto del curso).

### **Bibliografía Adicional:**

- Stanley I. Sandler: "Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics", (2006).
- J.P. O'Connell, J.M. Haile: "Thermodynamics: Fundamentals for Applications", Cambridge Series in Chemical Engineering, (2005).
- J.M. Smith, H.C. Van Ness, M. Abbott: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", The McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering, (2001).
- B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell: "The Properties of Gases and Liquids", 5th Edition, McGraw-Hill, New York, (2000).
- J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3rd Edition, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, (1998).
- Stanley I. Sandler: "Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations (Chemical Industries)", (1993).
- K.C. Chao, R.A. Greenkorn: "Thermodynamics of Fluids", M.Dekker, (1975).
- Varias Tesis Doctorales del Grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI y artículos de la literatura.

### **Software:**

SIPREQ, UNIPAC, GC-EOS, SPECS, NIST, ALLPROPS, TERMOINT, GPEC.