

Aplicación de la energía libre de Gibbs y la fugacidad de Lewis al estudio de explosiones mecánicas usando ecuaciones cúbicas de estado

Modeling mechanical explosions using the Gibbs free energy and Lewis' fugacity concepts with cubic equations of state

Calderón, Silvia ^{*1,2}; Iglesias, Edinzo ¹; Medina, Héctor. ^{1,3}

¹ Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 5101

² Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, Oulu, Finland, 90100

³ Applus+. Energy & Industry Division. Barcelona, España, 08193

*silvia.caldern@oulu.fi

Resumen

La fugacidad (f) y la energía libre de Gibbs (G) son conceptos claves en la enseñanza del equilibrio de fases y el equilibrio de las reacciones químicas. Este trabajo es una propuesta docente que pretende ofrecer una visión general de la importancia de ambas propiedades termodinámicas, haciendo particular énfasis en los aspectos históricos relevantes a su definición. Se desarrolla un procedimiento sencillo para estimar el coeficiente de fugacidad y la energía libre de Gibbs residual de sustancias puras a través de la ecuación cúbica generalizada y cuatro de sus adaptaciones más conocidas (Redlich-Kwong, Soave, Peng-Robinson, Patel-Teja). Se incluyen representaciones del coeficiente de fugacidad del metano como función de la temperatura y la presión hasta condiciones supercríticas para destacar la variación en las interacciones moleculares y sus efectos en las propiedades de los fluidos. Finalmente se muestra el uso de f y G para la determinación de la energía durante la explosión mecánica de un tanque presurizado.

Palabras claves: docencia; ingeniería química; equilibrio de fases; ecuaciones cúbicas de estado; diseño asistido por computadoras

Abstract

The fugacity and Gibbs Free Energy are thermodynamic properties to calculate the conditions of phase equilibria and chemical equilibria. Chemical engineering undergraduate students struggle to understand, estimate and use these properties to solve industrial problems. We propose a teaching methodology to introduce these concepts from their historical development to the formulation of their mathematical definitions. Taking advantage of the simplicity and usefulness of the generalizaed cubic equation of state (CEOS), we show the expressions to estimate f and G through the most common adaptations of the CEOS, Redlich-Kwong, Soave, Peng-Robinson, Patel-Teja. The fugacity approach is used to distinguish the correct position in vapor-liquid equilibrium between the multiple solutions offered by the CEOS. The usefulness of this approach is also shown by modeling a mechanical explosion of a pressurized tank of liquefied petroleum gas, Latin-American's most common domestic fuel.

Keywords: teaching; engineering education; phase equilibria; equation of state; computer-assisted design

1 Introducción

La energía libre y la fugacidad son propiedades termodinámicas que permiten determinar si un proceso es espontáneo y cuáles serán sus condiciones al alcanzar el equilibrio. Ambas son esenciales para modelar los procesos industria-

les. Suelen ser difíciles de comprender para los estudiantes de ingeniería química por su naturaleza abstracta, en especial porque los libros textos suelen asociar estos conceptos únicamente a la determinación del equilibrio de fases. Pocos libros texto incluyen ejemplos del uso de la fugacidad para la resolución de problemas de orden práctico (Sandler 2006). Este trabajo surge como una propuesta docente con

dos objetivos, el de lograr la comprensión del alcance e importancia de estas propiedades, y el de facilitar un procedimiento de cálculo para su estimación a partir de la ecuación cúbica generalizada.

Aunque a nivel industrial el cálculo de las propiedades termodinámicas se realiza por medio de simuladores de procesos químicos, no debe obviarse como parte fundamental de la enseñanza a nivel de pregrado. Es necesario instruir al futuro profesional en cuáles son las limitaciones del cálculo y a que problemas puede enfrentarse en términos del método numérico y/o la veracidad de los resultados aportados por el simulador. Debido a que las ecuaciones cúbicas de estado son la base de la enseñanza de la Termodinámica Química en programas de ingeniería química, este trabajo se enfoca en el uso de la ecuación cúbica generalizada para estimar el coeficiente de fugacidad y la energía libre de Gibbs residual de sustancias puras. Se incluyen cuatro de sus adaptaciones más conocidas, Redlich-Kwong (Redlich and Kwong 1949), Soave (Soave 1972), Peng-Robinson (Peng and Robinson 1976), Patel-Teja (Patel and Teja 1982), junto a la forma clásica propuesta por van der Waals (van der Waals 1873).

Este trabajo se inicia con el desarrollo histórico de ambos conceptos y prosigue con su aplicación al estudio del equilibrio de fases para demostrar la importancia de la fugacidad en la correcta interpretación de las múltiples soluciones ofrecidas por las ecuaciones cúbicas cuando se espera la coexistencia en equilibrio de fases líquido-vapor. Se demuestra además la aplicabilidad de estos conceptos en la simplificación del modelado de fenómenos complejos, como la explosión mecánica de un tanque presurizado de gas licuado de petróleo, principal combustible de uso doméstico en Latinoamérica.

2 Aspectos Históricos

La energía libre, es una propiedad que fue definida por Josiah Willard Gibbs (Gibbs 1876) mientras intentaba formular una regla general para predecir el equilibrio de las reacciones químicas y los procesos de transferencia de masa. Gibbs parte de los postulados de Clausius (1865) “La Energía del mundo es constante” y “La Entropía del Mundo aspira a un máximo”. Establece que las condiciones para el equilibrio son aquellas que permiten el cumplimiento simultáneo de las leyes de conservación de la energía y del aumento de entropía. Gibbs demuestra matemáticamente los principios del equilibrio térmico y el equilibrio mecánico, y añade una nueva variable para representar el equilibrio químico: el potencial, hoy conocido como potencial químico. Usando como ejemplo un sistema con mínima influencia de fuerzas externas tales como la gravedad, la electricidad o el magnetismo, Gibbs establece que además de la igualdad de temperatura y presión, el equilibrio requiere que todas las sustancias que componen al sistema muestren un potencial igual y constante en todas las fases donde se encuentren presentes. Demuestra que tales condiciones pueden exten-

derse a sistemas y/o procesos más complejos.

La importancia del trabajo de Gibbs radica en que otorga respuestas a las preguntas de la época ¿Qué propiedad define la posibilidad de efectuar un proceso sobre un sistema sin la adición de energía externa, es decir, espontáneamente?, ¿Cómo se estima la posición final de equilibrio de una reacción química? y ¿Qué define la posibilidad de “generar un producto requerido en cantidades suficientes como para que su método de producción pueda ser práctico”? (Nernst 1921).

La combinación de las leyes termodinámicas y la geometría diferencial le permitió a Gibbs deducir que toda propiedad termodinámica es una propiedad de estado que puede modelarse usando una ecuación diferencial exacta. Para un sistema homogéneo de n moles totales y de c componentes, la ecuación de G se muestra en (1).

$$d(nG) = \left. \frac{\partial nG}{\partial T} \right|_{P,n} dT + \left. \frac{\partial nG}{\partial P} \right|_{T,n} dP + \sum_{i=1}^c \left. \frac{\partial nG}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i \quad (1)$$

$$d(nG) = -nSdT + nVdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

G es una función continua de las variables independientes, T , temperatura y P , presión, representada por una familia de curvas de nivel del tipo $G(T,P, n_1, n_2, \dots, n_c) = C$, donde C constituye el conjunto de valores constantes que puede tomar G para todas las combinaciones posibles entre las variables independientes; con derivadas de orden superior continuas y derivadas parciales mixtas iguales que garantizan independencia entre su cambio y la trayectoria seguida para lograrlo.

La principal dificultad que limita la aplicación de la energía libre de Gibbs es su determinación cuantitativa a partir de valores de V y S . La entropía no puede medirse experimentalmente de forma directa, y para la época no se sabía cómo estimarla a partir de otras observaciones. Aunque las ideas de Gibbs fueron exploradas en los años siguientes y condujeron a importantes descubrimientos por parte de científicos como Jacobus van'Hoff, Theodore Richards y Walther Nernst (Sandler y col., 2010), es Gilbert Lewis, quién entre 1900 y 1901, las retoma con el objetivo de presentar una nueva propiedad a la que define como fugacidad (f) o tendencia de escape. Lewis usa f “para comprender todos los tipos de equilibrios fisicoquímicos”, y la presenta como una forma de determinar la energía libre de Gibbs a través de una “cantidad física real que puede ser determinada experimentalmente en todos los casos” (Lewis 1901). Lewis define a la fugacidad a través de la ecuación 2, y para asegurar la consistencia con las propiedades del gas ideal $dG = VdP$ exige para su nueva variable cumpla con la condición en (3) (Lewis 1900)

$$d(nG) \equiv RTd \ln f \tag{2}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \tag{3}$$

Dos observaciones importantes surgen de ambas ecuaciones, primero, siendo f una función de G , puede usarse también como criterio de equilibrio y espontaneidad; y segundo, siendo f equivalente a P en el límite de comportamiento del gas ideal, f puede considerarse como una medida de la diferencia entre energía libre de Gibbs de cualquier sustancia y la que tendría si se comportara como un gas ideal a las mismas condiciones de temperatura y presión. Lewis define al coeficiente $\phi \equiv f/P$ como coeficiente de fugacidad (Lewis y col., 1923). Aunque la fugacidad se mide en unidades de presión, y el propio Lewis sugiere considerarla como una “presión de vapor corregida”, es más apropiado considerarla como una medida de la no idealidad con respecto a la energía libre de Gibbs de un gas ideal.

3 Determinación de G y f usando la ecuación cúbica generalizada

La estimación de la fugacidad se inicia considerando la definición dada en la ecuación (4) que establece que la fugacidad es la propiedad que mide la diferencia entre la energía libre de Gibbs de una sustancia y la que tendría si se comportara como gas ideal a la misma presión y temperatura, ocupando un volumen ideal, $V^{id}=RT/P$ con una fugacidad ideal igual a su presión.

$$\int_{G(T,P \rightarrow 0)}^{G(T,P)} dG = \int_{P \rightarrow 0}^P (V - V^{id})dP \tag{4}$$

$$= RT \int_{(T,P \rightarrow 0)}^{f(T,P)} d \ln f$$

La diferencia entre una propiedad termodinámica y su correspondiente valor como gas ideal a las mismas condiciones, se define como propiedad residual. Observamos a partir de la ecuación (4) que la variación de la energía libre de Gibbs de una sustancia cuando se comprime isotérmicamente desde una presión cero $P=0$, donde existe imaginariamente como gas ideal, hasta su presión y estado de existencia real en la temperatura considerada, es equivalente a la variación de su fugacidad. Esta variación de energía libre de Gibbs en referencia al estado de gas ideal a las mismas condiciones es una propiedad residual $G^R(T,P)$ tal como se muestra en la ecuación (5)

$$G(T,P) - G^{id}(T,P) = G^R(T,P) = RT \ln \frac{f(T,P)}{P} \tag{5}$$

La Energía libre de Gibbs residual es directamente proporcional a la relación f/P , o coeficiente de fugacidad ϕ tal como se muestra en la ecuación (6)

$$\phi \equiv \frac{f}{P} = e^{\left(\frac{G^R}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{G(T,P) - G^{id}(T,P)}{RT}\right)} \tag{6}$$

El coeficiente de fugacidad es una medida de la desviación del comportamiento de gas ideal que considera a la energía libre de Gibbs como indicador. ϕ es similar al coeficiente de compresibilidad $z = V(V^{id})^{-1} = PV(RT)^{-1}$ que mide la desviación del comportamiento de gas ideal, usando como indicador al volumen molar. Si ϕ es superior a la unidad, la sustancia posee una energía libre superior a la del gas ideal a la T y P consideradas, y por tanto presenta una mayor fugacidad, tendencia de escape o facilidad de cambio de fase que éste, en igualdad de condiciones.

Combinando las ecuaciones (4-6) podemos encontrar la expresión que nos permite estimar el coeficiente de fugacidad:

$$\ln \phi = \frac{G^R(T,P)}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{P \rightarrow 0}^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \tag{7}$$

La expresión (7) demuestra una de las ventajas que la fugacidad tiene como propiedad termodinámica, ya que su valor puede calcularse usando únicamente las propiedades volumétricas de la sustancia, sea que vengan de datos experimentales, generalmente disponibles con buena precisión para la mayoría de las sustancias de interés industrial; o usando ecuaciones de estado, como las ecuaciones cúbicas derivadas a partir de la formulación de van der Waals. En este caso, la expresión debe transformarse siguiendo un procedimiento sencillo y conocido (Sandler 2006) para obtener la expresión (8), cuya principal ventaja es que, una vez conocido el volumen molar ocupado por una sustancia a una temperatura y presión determinadas, puede resolverse la integración de manera sencilla usando el factor de compresibilidad z , definido como la relación $PV(RT)^{-1}$.

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_{V \rightarrow \infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P\right) dV + (z - 1) - \ln z \tag{8}$$

A pesar de que las ecuaciones de estado cúbicas fueron ajustadas principalmente para hidrocarburos, y tienen además inconvenientes como el de sobreestimar las propiedades de la fase líquida y fallar al acercarse al punto crítico, son las más usadas a nivel industrial, por su forma matemática sencilla y manejable, y su habilidad para describir la coexistencia de fases líquida y vapor en equilibrio (Duque y col., 2015; Walas 1985). Si tomamos como modelo la ecuación cúbica generalizada en términos de presión o como polinomio cúbico en términos del volumen mostrada en la expresión (9) (Sandler 2006)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{(V - \eta)\theta(T)}{(V - b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \tag{9}$$

y la usamos para resolver la integral obtenemos la expresión (10) que nos permite calcular el coeficiente de fugacidad en términos de V o z .

$$\ln \phi = \int_{V \rightarrow \infty}^V \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V-b} \right) dV + \frac{1}{RT} \int_{V \rightarrow \infty}^V \frac{(V-\eta)\theta(T)}{(V-b)(V^2+\delta V+\epsilon)} dV + (z-1) - \ln z \quad (10)$$

Si definimos a la segunda integral en la expresión (10) como I:

$$I = \int_{V \rightarrow \infty}^V \frac{(V-\eta)}{(V-b)(V^2+\delta V+\epsilon)} dV \quad (11)$$

Encontramos que el coeficiente de fugacidad puede estimarse usando la ecuación de estado cubica generalizada con la siguiente expresión:

$$\ln \phi = \frac{G^R}{RT} = \ln \left(\frac{V}{V-b} \right) + \frac{\theta(T)}{RT} I + \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{PV}{RT} \quad (12)$$

$$= \ln \left(\frac{z}{z - \frac{bP}{RT}} \right) + \frac{\theta(T)}{RT} I + (z-1) - \ln z$$

Una de las ventajas de la representación de la energía residual de Gibbs en términos del coeficiente de fugacidad, y de su determinación a través de la integral I (ec. 11), es que simplifica la determinación de otras propiedades residuales como la energía interna residual U^R , la entalpía residual H^R y la entropía residual S^R , tal como lo demuestran sus ecuaciones descriptivas en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de las ecuaciones cúbicas en términos de las propiedades del punto crítico y el factor acéntrico.

Tabla 1 Propiedades Termodinámicas Residuales para sustancias puras

Propiedad	Ecuación
Coeficiente de fugacidad	$\phi = \ln \left(\frac{z}{z - \frac{bP}{RT}} \right) + \frac{\theta(T)}{RT} I + (z-1) - \ln z$
Energía libre de Gibbs residual	$G^R = RT \ln \phi$
Energía interna residual	$U^R = \frac{I}{10} \left(\theta(T) - T \frac{d\theta}{dT} \right)$
Entalpía residual	$H^R = U^R + RT(z-1)$
Entropía residual	$S^R = \frac{H^R - G^R}{T}$

Tabla 2 Parámetros de las ecuaciones cúbicas para sustancias puras

Autor(es)	$\theta(T)$	η	δ	ϵ	a	b	c
van der Waals (1873)	a	b	0	0	$\frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$	$\frac{RT_c}{8P_c}$	0
Redlich-Kwong (1949)	$\frac{a}{\sqrt{T_R}}$	b	b	0	$\frac{9(2^{3.5}-1)R^2T_c^{2.5}}{P_c}$	$\frac{2^{3.5}-1}{3} \frac{RT_c}{P_c}$	0
Soave (1972)	$a\alpha(T)$ $\alpha(T) = \left(1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2$	b	b	0	$\frac{9(2^{3.5}-1)R^2T_c^2}{P_c}$	$\frac{2^{3.5}-1}{3} \frac{RT_c}{P_c}$	0
Peng-Robinson (1976)	$a\alpha(T)$	b	2b	-b ²	$\frac{0.45724AR^2T_c^2}{P_c}$	$\frac{0.07780RT_c}{P_c}$	0
Patel-Teja (1982)	$a\alpha(T)$	b	b+c	-bc	$\frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c}$	$\frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$	$\frac{\Omega_c RT_c}{P_c}$

La Tabla 3 muestra la solución de la integral I para cada una de las ecuaciones cúbicas de mayor uso en simuladores de procesos industriales.

Tabla 3 Integral I para calcular el coeficiente de fugacidad según la Ec. 12

Autor(es)	$\frac{\theta}{RT}$	κ	$I = f(V)$
van der Waals	0	0	$-\frac{1}{V}$
Redlich-Kwong	$-\frac{1}{2}\alpha(T)^{-1.5}$	0	$\frac{1}{b} \ln \frac{V+b}{V} = \frac{1}{b} \ln \frac{z+B}{z}$
Soave	$-\frac{\alpha\kappa \sqrt{\alpha(T) \frac{T}{T_c}}}{T}$	$0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	$-\frac{1}{b} \ln \frac{V+b}{V} = -\frac{1}{b} \ln \frac{z+B}{z}$
Peng-Robinson	$-\frac{\alpha\kappa \sqrt{\alpha(T) \frac{T}{T_c}}}{T}$	$0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	$-\frac{1}{2\sqrt{b}} \ln \left(\frac{V+b(1+\sqrt{2})}{V-b(\sqrt{2}-1)} \right)$
Patel-Teja	$-\frac{\alpha\kappa \sqrt{\alpha(T) \frac{T}{T_c}}}{T}$	$0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2$	$-\frac{1}{\sqrt{b^2+6bc+c^2}} \ln \left(\frac{1 + \frac{2V+b+c}{\sqrt{b^2+6bc+c^2}}}{1 - \frac{2V+b+c}{\sqrt{b^2+6bc+c^2}}} \right)$

3.1 Importancia del coeficiente de fugacidad en la estimación de las propiedades termodinámicas de una sustancia pura

Como función matemática, toda ecuación de estado debe tener cuatro características fundamentales: continuidad y derivabilidad del volumen para todo el rango de presión y temperatura estudiados, debe mostrar un punto de inflexión que coincida con el punto crítico observado y único de cada sustancia (Walas 1985). Además, debe mostrar múltiples soluciones en la región PT para describir la coexistencia de las fases líquido-vapor en equilibrio. Las ecuaciones cúbicas cumplen con estos requerimientos, en especial con el de múltiples soluciones, puesto que para cada temperatura el polinomio muestra múltiples raíces reales para el volumen molar en un rango de valores de presión. Esta ventaja se convierte desventaja, porque sin un cálculo adicional, no es posible identificar entre las soluciones propuestas, aquella

correspondiente al estado de equilibrio termodinámico de fases. Es aquí donde la fugacidad entra en juego, mostrando su utilidad para facilitar esta tarea.

Para calcular la fugacidad de una sustancia pura primero debemos determinar el volumen molar de la sustancia a las condiciones de T y P de existencia usando la ecuación de estado en su forma cúbica tal como se muestra en (12) con los coeficientes mostrados en (13). Los valores para los parámetros b , δ , ε , η y θ dependen de la forma seleccionada, y se encuentran en la Tabla 1.

$$V^3 + E_1V^2 + E_2V + E_3 = 0 \tag{12}$$

$$E_1 = \delta - b - \frac{RT}{P} \tag{13a}$$

$$E_2 = \varepsilon - \delta b - \frac{RT}{P}\delta + \frac{\theta(T)}{P} \tag{13b}$$

$$E_3 = -\left(\eta b + \frac{RT}{P}\varepsilon + \frac{\theta(T)}{P}\eta\right) \tag{13c}$$

Una vez que se conoce el volumen molar de la sustancia V y por ende, el factor de compresibilidad z , se procede a calcular el valor de la integral I usando las expresiones de la Tabla 3.

La solución del polinomio cúbico para el volumen (Ec. 12) puede generar tres soluciones reales, en cuyo caso, se debe verificar si la sustancia se encuentra en el equilibrio líquido vapor. Cuando se desconoce el valor de la presión de vapor, debe iterarse la solución hasta que las fugacidades calculadas con el volumen del vapor saturado y el volumen del líquido saturado (máxima raíz positiva y mínima raíz del polinomio cúbico de volumen) son iguales dentro de los límites de convergencia establecidos. A una temperatura y presión dada, si los coeficientes de fugacidad calculados a partir del volumen molar de las fases vapor y líquido son iguales, la sustancia se encuentra a su presión de vapor.

Si la presión de existencia es menor que la presión de vapor, se toma el coeficiente de fugacidad calculado para el volumen molar del vapor; pero en caso contrario se requiere de un cálculo adicional para estimar el coeficiente de fugacidad del líquido comprimido.

Debe recordarse que a una temperatura constante cuando se alcanza la presión de saturación, ocurre una transición de fase que ocasiona una discontinuidad severa en el integrando $V-RT P^{-1}$ de la ecuación (8), lo que obliga a dividirla y resolverla en partes, una primera desde la presión cero $P=0$ a la presión de saturación $P=P_{sat}(T)$ usando las propiedades del vapor, y una segunda parte, desde la presión de saturación a la presión de existencia usando las propiedades del líquido (Sandler, 2006). La fugacidad del líquido comprimido es la fugacidad del líquido saturado multiplicada por el factor de corrección de Poynting, término exponencial que mide la variación en la fugacidad de una fase conden-

sada cuando se somete a un aumento en su presión a temperatura constante, como se observa en la ecuación (14):

$$\begin{aligned} \ln \frac{f(T,P)}{P} &= \frac{1}{RT} \int_{P \rightarrow 0}^{P_{sat}} \left(V_V - \frac{RT}{P} \right) dP + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P \left(V_L - \frac{RT}{P} \right) \\ &= \ln \frac{f_{sat}}{P_{sat}} + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_L dP - \ln \left(\frac{P}{P_{sat}} \right) \\ &= \ln \frac{f_{sat}}{P} + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_L dP \end{aligned} \tag{14}$$

Para demostrar la aplicabilidad de la fugacidad en la determinación de la presión de vapor de una sustancia pura se muestra en la Figura 1, la relación presión-volumen a la temperatura constante de 390 K para el n-butano propuesta por la ecuación de Patel-Teja (Patel col., 1982). La isoterma está dividida por colores, el negro delimita el intervalo de presión donde la ecuación muestra una única solución real, fuera de él, la ecuación ofrece tres raíces reales como solución al problema PVT . El segmento BDE delimita la solución intermedia al volumen molar que carece de sentido físico. Las líneas grises continuas encierran la banda de posibles soluciones para la presión de saturación. Maxwell en 1875 propuso que la presión de saturación es aquella que permite obtener un trabajo de compresión isotérmico nulo para la trayectoria cerrada ABCDEDCBA (Walas 1985) mostrada en la Figura 1, lo que se corresponde con la suma algebraica nula de las áreas bajo la curva, resaltadas en rosa y azul. Vale decir que la implementación numérica de esta comprobación resulta engorrosa y larga, y que en cambio con las herramientas computacionales actuales, un simple proceso iterativo que converja cuando la diferencia entre los coeficientes de fugacidad calculados para cada fase sea menor a un límite, ofrece mejores resultados. Para el n-butano a 390 K, la ecuación de Patel-Teja estima una presión de vapor de 21.14 bar, con una discrepancia del 1.2% de los valores estimados con ecuaciones de mayor complejidad matemática y dificultad de implementación como la de Benedict-Webb-Rubin (Younglove y col., 1987).

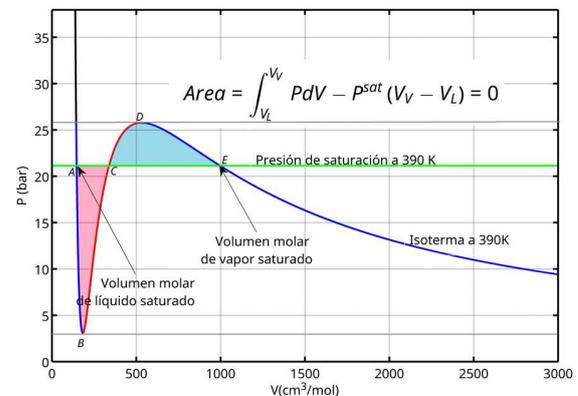


Figura 1 Propiedades volumétricas VPT para el n-butano a 390 K estimadas usando la ecuación de estado de Patel-Teja (Patel y col., 1982)

3.2 Variación del coeficiente de fugacidad como función de la temperatura y la presión

Al igual que ocurre para la fugacidad, la relación de cambio de ϕ no es lineal, es exponencial respecto a las variaciones de T y P , siendo mayor mientras más grande sea la desviación del comportamiento de gas ideal de la sustancia estudiada. En la Fig. 2 se muestra el comportamiento de ϕ para el metano (CH_4) a bajas presiones y temperaturas reducidas. Se selecciona esta sustancia para el estudio debido a la simplicidad de su molécula (apolar, factor acéntrico pequeño, bajo peso molecular, no polarizable), y su importancia en los procesos de producción de gas natural. Por debajo del punto crítico, las superficies descriptivas del vapor (zona roja) y líquido (zona azul) se intersectan en la línea saturación (T_{sat} , P_{sat}), indicando la igualdad de ϕ en ambas fases, es decir el equilibrio líquido-vapor (ELV). Las superficies se extienden más allá de la intersección indicando zonas de inestabilidad; puesto que, a la P_{sat} el metano existe de forma estable sólo en la fase con menor ϕ , es decir como líquido a $T < T_{sat}$ y como vapor a $T > T_{sat}$. La zona negra indica las propiedades del metano a presiones superiores a la presión del punto crítico. A alta T_R , la isobara para $P_R = 0.1$ (línea amarilla) muestra que a baja P se tiene $\phi = 1$ para la fase vapor, es decir la energía libre de Gibbs no dista de aquella del gas ideal. Sin embargo, a medida que se disminuye la temperatura a presión constante, las distancias entre las moléculas se reducen, y comienzan a manifestarse interacciones entre ellas, lo que produce valores de $\phi < 1$. La disminución de T ocasiona que las moléculas dejen de moverse independientemente y sin ninguna correlación entre sus posiciones (Clifford 1999). A la temperatura de ELV, las fuerzas intermoleculares se intensifican provocando la condensación, la línea amarilla se intersecta con la de saturación. El enfriamiento posterior convierte al CH_4 en líquido subenfriado (línea amarilla sobre la zona azul), con valores de $\phi \ll 1$, debido a que el distanciamiento del comportamiento de gas ideal de una fase condensada (líquida o sólida) es superior al de un vapor, con valores de G inferiores a los del gas ideal, y una menor tendencia de escape a consecuencia de las fuerzas cohesivas que mantienen unidas a sus moléculas, impidiendo su movimiento libre. El cambio en la fugacidad de la fase líquida con disminuciones de temperatura equivalentes es mayor que para la fase vapor, nótese la elevada pendiente de la línea amarilla en la zona azul. Para estudiar el efecto de la presión en la zona subcrítica se representa la isoterma para $T_R = 0.808$. En la fase vapor (línea azul claro sobre zona roja) se observa como el aumento de P conduce a una rápida disminución de la tendencia de escape con valores de $\phi < 1$, debido a la disminución de G . Cuando se alcanza el ELV, intersección con la línea negra, el posterior aumento de P causa el cambio de fase a líquido comprimido (línea azul clara sobre zona azul). Debe notarse como la razón de cambio de la isoterma verde disminuye al ocurrir el cambio de fase, debido a que los cambios de G son proporcionales a los cambios de vo-

lumen molar, y éste cambia poco para los líquidos durante una compresión. Un comportamiento similar se observa para la isoterma crítica (línea magenta). En la zona supercrítica, la isoterma para $T_R = 1.5$ (línea verde) indica que el aumento en P conduce a una disminución de la fugacidad, a consecuencia de la disminución de la distancia intermolecular y la aparición de fuerzas atractivas que limitan el movimiento libre. Sin embargo esta tendencia no es constante, en la Fig. 2 se observa que esta misma isoterma, $T_R = 1.5$ (línea verde) muestra un cambio de pendiente a altas presiones reducidas, indicando que ϕ aumenta su valor con aumentos de P , llegando a alcanzar valores $\phi > 1$. Este cambio de comportamiento para la fugacidad se evidencia en toda la superficie supercrítica de la Fig. 3 con isotermas de pendiente positiva para presiones reducidas superiores a veinte ($P_R \geq 20$) en todo el rango de temperatura. Cuando la P aumenta por encima de un determinado valor, las distancias intermoleculares disminuyen por debajo de la distancia de potencial intermolecular mínimo o potencial de equilibrio, y las fuerzas repulsivas adquieren importancia (Clifford 1999). El fluido supercrítico, con densidad molar promedio equivalente a la de un líquido, comienza a comportarse como un "gas", puesto que sus moléculas se agrupan en grandes conglomerados (103 moléculas por grupo), que al repeleerse entre sí, se mueven aleatoriamente, dejando zonas de muy baja densidad molecular entre ellas (Clifford 1999). En este estado especial de propiedades intermedias entre gas y líquido, los fluidos poseen una energía libre de Gibbs superior a la de un gas ideal en las mismas condiciones y una fugacidad superior a ellos. Los fluidos supercríticos muestran lo mejor de cada estado de agregación de la materia: la baja viscosidad y elevados coeficientes de difusión de los gases, y la compresibilidad, alta densidad y capacidad de solubilizar otras sustancias de los líquidos; por lo que encuentran grandes aplicaciones industriales, como solventes de extracción y medios de reacción (Lindy 2015).

4 Uso de la fugacidad en el modelado de explosiones mecánicas

Una explosión es la expansión rápida y uniforme de una sustancia que ocurre luego de la liberación súbita de una gran cantidad de energía por unidad de tiempo en un punto localizado del espacio. La explosión genera un aumento violento de la presión en un punto específico, ocasionando una onda de choque que desplaza la materia circundante a una velocidad igual o superior a la del sonido. La onda de choque viaja disipando la energía liberada, con efectos que decrecen exponencialmente con el tiempo, hasta que la presión de la masa en expansión se iguala a la de los alrededores. Si la energía liberada en la explosión procede sólo de la rápida despresurización de un gas, es decir es de naturaleza mecánica, y no térmica, no procede de su transformación a través de una reacción química, se dice que la explosión es de naturaleza mecánica (Kinney y col., 1985, Sandler 2006)

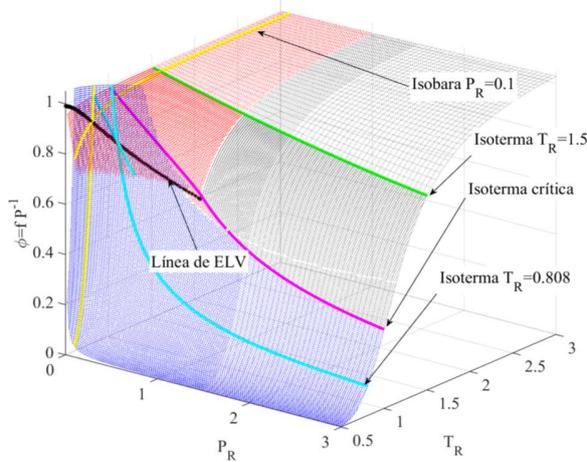


Figura 2. Coeficiente de Fugacidad del Metano según la ecuación de estado de Patel-Teja (Patel y col., 1982) contra la línea de equilibrio líquido-vapor (Younglove y col., 1987)

Debido a su gran rapidez, se asume que las explosiones mecánicas ocurren sin el intercambio de masa y/o energía a través de las fronteras del sistema en expansión, por lo que se suelen estudiar usando un modelo de sistema cerrado. Aunque en el tiempo cero de la explosión, el aumento súbito de presión implica un aumento local de la temperatura, la energía liberada se estima en primera instancia, suponiendo que proviene de la expansión isotérmica del material explosivo (Kinney y col.,1985), esto debido a la imposibilidad de conocer con exactitud la evolución en el tiempo de los gradientes de presión y temperatura de este evento súper rápido e irreversible. Se sabe además que la energía estimada de esta forma es más grande que la calculada por expansión isentrópica (Crowl 1992). La energía de explosión también puede estimarse a través de un balance de exergía o disponibilidad en el sistema en expansión, pero los resultados obtenidos se encuentran entre los ofrecidos por la opción isentrópica (límite inferior) y la opción isotérmica (límite superior) (Crowl 1992). En este estudio optamos por la opción isotérmica porque en términos de seguridad, nos provee una idea del máximo en daños, y porque además nos permite demostrar la utilidad de la fugacidad y la energía libre de Gibbs.

Imaginemos la existencia de un tanque de almacenamiento para gas licuado de petróleo (GLP) de 46 Kg, máxima capacidad para unidades de uso doméstico unifamiliar, que se encuentra a una presión de almacenamiento de 180 psig y a una temperatura ambiente de 298 K, y estimemos la energía que liberaría si ocurre una explosión mecánica hasta una presión final de 1 atm, debido a una falla estructural del tanque, por ejemplo.

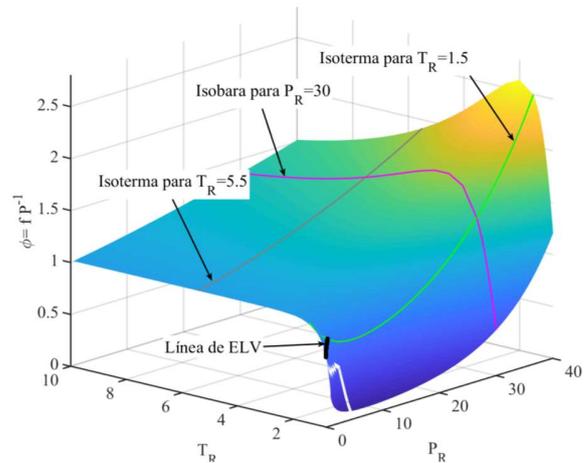


Figura 3 Coeficiente de Fugacidad del Metano(CH₄) a Altas Presiones según la ecuación de estado de Patel-Teja (Patel y col., 1982) y la correlación de Lee-Kesler (Lee y col., 1975) contra la línea de equilibrio líquido-vapor(Younglove y col., 1987)

Inicialmente debemos suponer para facilitar los cálculos, que el GLN está principalmente compuesto por propano, y que el sistema a estudiar estará limitado inicialmente por las paredes del tanque. Al desarrollar el balance de energía y entropía para el conjunto sistema-alrededores obtenemos las ecuaciones (15) y (16).

$$\Delta(M_{sist}U_{sist}) = Q^T - W^T = M_{sist} [U(T, P_f) - U(T, P_i)] \quad (15)$$

$$\Delta(M_{sist}S_{sist}) = \int \frac{\delta Q^T}{T} + S_{gen}^T = M_{sist} [S(T, P_f) - S(T, P_i)] \quad (16)$$

Durante una explosión, la temperatura del sistema (volumen de control equivalente al gas inicialmente presente en el tanque) no permanece constante. Podemos estimar la energía total liberada entre el momento inicial, y el momento en el que ha alcanzado el equilibrio térmico y mecánico con los alrededores (estado muerto). Si suponemos que la temperatura en ambos estados es la temperatura de los alrededores, podemos modelar la explosión como un proceso isotérmico. Así mismo, dado que la explosión es un proceso irreversible, debemos suponer que cualquier transferencia de energía en forma de calor que ocurra, se puede aproximar a la de una ruta reversible equivalente que ocurra a la temperatura de los alrededores, entonces podemos combinar la ecuación (14) con la ecuación (15), para obtener la ecuación (16), que nos indica que la energía de la explosión liberada en forma de trabajo es exactamente igual al cambio en la energía libre de Helmholtz del sistema cerrado, menos el trabajo perdido debido a la generación de entropía.

$$\begin{aligned} \frac{W^T}{M_{sist}} &= - [U(T, P_f) - TS(T, P_f) - (U(T, P_i) - TS(T, P_i)) - TS_{gen}] \quad (17) \\ &= - [A(T, P_f) - A(T, P_i) - TS_{gen}] \\ &= - [\Delta A - TS_{gen}] \end{aligned}$$

En la ecuación (17) el cambio de energía libre es siempre

negativo debido a que el proceso es espontáneo e irreversible; con una entropía generada siempre mayor que cero. Debido a que es imposible cuantificar con exactitud las irreversibilidades que conducen a la generación de entropía, estimamos que el trabajo máximo a realizar con la liberación de la energía de la explosión es igual al cambio de energía libre de Helmholtz del sistema, o usando la relación $G=H-TS=U+PV-TS=A+PV$, es igual al cambio en la energía libre de Gibbs menos el cambio en la propiedad PV del sistema, tal como se muestra en la ecuación (18).

$$W_{max}^T = -M_{sist} \Delta A = -M_{sist} [\Delta G - \Delta(PV)] \quad (18)$$

Existen dos formas para estimar el cambio en la energía libre de Gibbs para este proceso isotérmico, uno a través de la definición $G=H-TS$ usando las propiedades residuales que se muestra en la ecuación (19), y otra equivalente a través de la fugacidad y el coeficiente de fugacidad en la ecuación (20), que implica un menor número de operaciones matemáticas, y por ello resulta más práctica.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = \Delta H^{id} + \Delta H^R - T(\Delta S^{id} + \Delta S^R) \\ &= \Delta H^R - T \int \frac{C_p}{T} dT + RT \ln \frac{P_f}{P_i} - T\Delta S^R \\ &= \Delta H^R - T\Delta S^R + RT \ln \frac{P_f}{P_i} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{f(T, P_f)}{f(T, P_i)} = RT \ln \frac{\phi(T, P_f) P_f}{\phi(T, P_i) P_i} \quad (20)$$

Para estimar la energía de la explosión mecánica del tanque de n-propano se debe conocer cuál es el estado de existencia inicial de la sustancia, estimando su presión de vapor a 298 K. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos, y se deduce que el propano en su estado inicial se comporta como líquido comprimido, por lo que para estimar la energía de la explosión debe usarse la ecuación (21).

$$\Delta G = RT \ln \frac{\phi(T, P_f) P_f}{f_{sat}(T) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_L dP\right)} \quad (21)$$

La Tabla 4 muestra las propiedades termodinámicas descriptivas del n-propano y la energía de la explosión estimada con el modelo de expansión isotérmica reversible. Como se observa el cambio en la energía libre de Gibbs causado por la explosión es negativo, tal como se espera para un fenómeno espontáneo e irreversible como éste. Para evaluar los daños causados por la energía liberada durante una explosión se suele usar el TNT como referencia ya que es un explosivo conocido. Aunque las propiedades del n-propano varían con la ecuación de estado seleccionada, la cantidad de energía de explosión varía muy poco, y en promedio equivale a (1.7269 ± 0.0335) Kg TNT en un intervalo de

confianza de [1.6735-1.7803] Kg TNT con un nivel de confianza del 95%. Para estimar la cantidad de TNT equivalente se divide la energía total de la explosión de propano entre el factor de conversión estándar de 4610J por g de TNT (Kinney and Graham 1985). Para una explosión del tipo mecánico de esta magnitud se esperan daños graves a personas con tasas de fatalidad de 99% para un radio inferior a 2 m, y un 10 % de fatalidad a una distancia de 3 m; además se esperan daños estructurales en un radio inferior a 13 m, que van desde el colapso parcial de estructuras de concreto reforzado en un radio de 5 m, a la destrucción total de éstas en un radio inferior a 3 m, tal como se aprecia en la Figura 4. Sin embargo, la gran mayoría de explosiones de tanques de gas, van acompañadas de la combustión de éste, implicando la liberación adicional del calor o entalpía de combustión, no contabilizada en nuestro enfoque de expansión isotérmica reversible. En este caso, la fugacidad también podría usarse en la estimación de la energía de una explosión química, sólo que implicaría su redefinición como propiedad molar parcial y la inclusión de una regla de mezcla apropiada para representar las propiedades termodinámicas de la mezcla explosiva. Con la finalidad de comparar el nivel de destrucción y afectación de personas alcanzado por una explosión mecánica en relación al de una explosión química, se empleó el método tradicional de TNT equivalente, ecuación (22), que permite estimar la masa de TNT estándar equivalente a la entalpía total de combustión del propano, donde α es un factor de ponderación que estima la energía efectivamente disipada en la onda de choque, y que en este caso equivale al 3% debido a la existencia de vías alternativas de disipación: energía luminosa, energía calórica, etc. (Casal 2008).

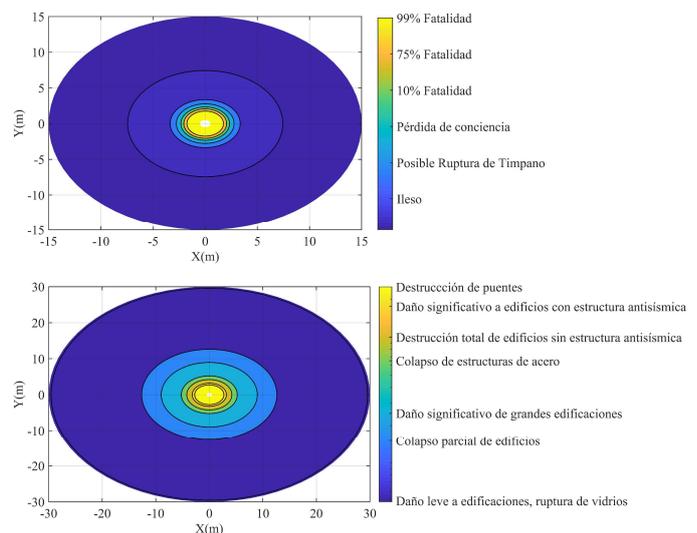


Figura 4 Daños a humanos y estructuras causados por sobrepresión de la explosión mecánica de un tanque de propano de 46 Kg de capacidad según fórmula de Sadowsky (Bajic y col., 2009)

En este caso, una explosión química para el tanque de 46 Kg de propano equivaldría a la detonación de 14.97 Kg de

TNT; y se esperarían daños graves con tasas de fatalidad de 99% para un radio inferior a 4.5 m, y un 10 % de fatalidad a una distancia de 5.5 m; además de daños significativos a estructuras en un radio de 17 m, con el colapso parcial de estructuras de concreto reforzado en un radio de 11m, y la destrucción total de éstas en un radio inferior a 6 m. Si bien la diferencia pareciera poco notable, un aumento en 3 m o 10 m es significativo cuando se considera que dichos depósitos de gas doméstico se encuentran muy cerca o inclusive dentro de viviendas residenciales.

$$masa_{TNT} = \alpha \frac{masa_{gas} (mol) \Delta H_{combustion} \left(\frac{J}{mol}\right)}{(\Delta E_{exp})_{TNT} \left(\frac{J}{g_{TNT}}\right)} \quad (22)$$

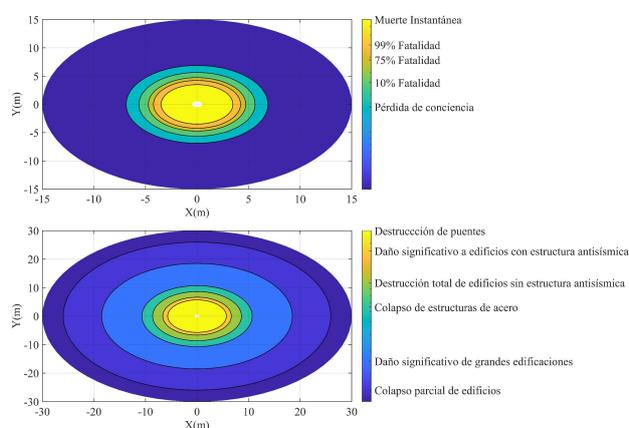


Figura 5 Daños a humanos y estructuras causados por sobrepresión de la explosión química de un tanque de propano de 46 Kg de capacidad según fórmula de Sadowsky (Bajić y col., 2009)

Conclusiones

El coeficiente de fugacidad, como medida de la energía libre de Gibbs residual referida al gas ideal, es una propiedad termodinámica clave para el análisis y modelado de procesos isotérmicos, ya que puede ser calculada usando únicamente las propiedades volumétricas de las sustancias. Cuando se aplica al modelado del equilibrio de fases, la fugacidad y el coeficiente de fugacidad ofrecen una vía rápida y sencilla para estimar las propiedades de los sistemas; especialmente cuando se usan ecuaciones cúbicas de estado. Ambos conceptos simplifican el procedimiento para estimar la máxima energía liberada durante una explosión mecánica cuando se usa el modelo de expansión isotérmica reversible.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (ULA) de Venezuela por la formación académica y profesional recibida durante más de dos décadas de trabajo.

Tabla 4 Estimación de las propiedades del n-propano y la energía de explosión usando diferentes ecuaciones de estado. Redlich-Kwong y col., 1972

Ecuación de Estado	RK	S	PR	PT
Presión de vapor a 298 K (bar)	11.039	9.634	9.529	9.596
Volumen molar de líquido saturado a 298 K	100.36	97.70	86.47	90.99
Fugacidad de líquido saturado a 298 K (bar)	9.2647	8.22	8.07	8.15
Fugacidad inicial a 13.42 bar y 298 K	9.35	8.351	8.181	8.267
Volumen molar final a 1atm y 298 K (cm ³ mol ⁻¹)	2.410* 10 ⁴	2.408* 10 ⁴	2.405* 10 ⁴	2.406* 10 ⁴
Fugacidad final a 1atm y 298 K (bar)	0.9982	0.9976	0.9965	0.9969
Cambio en la energía libre de Gibbs (KJ mol ⁻¹)	-	-	-	-
Energía de la explosión estimada con modelo de expansión isotérmica por mol de n-propano (KJ mol ⁻¹)	7.8536	7.5760	7.5399	7.5597
Energía de la explosión mecánica en Kg TNT para un tanque de propano de 46 Kg (4610J/g TNT)(Kinney and Graham 1985)	1.7770	1.7142	1.7060	1.7105
Energía de la explosión química en Kg TNT según el método de TNT equivalente (Casal 2008)	14.96			

Referencias

Bajić ZJ, Bogdanov RJ, 2009, Blast Effects Evaluation Using TNT Equivalent, Scientific Technical Review LIX(3).
 Casal J, 2008, Evaluation of the Effects and Consequences of Major Accidents in Industrial Plants, Elsevier, Amsterdam.
 Clifford T, 1999, Fundamentals of Supercritical Fluids, Oxford University Press, New York.
 Coffey P, 2008, Cathedrals of Science : The Personalities and Rivalries That Made Modern Chemistry, Oxford University Press, New York.
 Crowl DA, 1992, Using Thermodynamic Availability to Determine the Energy of Explosion for Compressed Gases, Plant/Operations Progress, Vol. 11 No. 2, pp. 47–49.
 Duque Vega PR, Gracia-Fadrique J, 2015, van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado, Educación Química, Vol. 26, No. 3, pp. 187–194.
 Gibbs JW, 1876, On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Transactions of the Connecticut Academy III, pp. 108–248.
 Kinney GF, Graham, KJ, 1985, Explosive Shocks in Air, Springer Berlin Heidelberg, Berlin.

Lee BI, Kesler, MG, 1975, A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 3, pp. 510–527.

Lewis GN, Randall M, 1923, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book Company, Incorporated: New York.

Lewis GN, 1900, A New Conception of Thermal Pressure and a Theory of Solutions, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, Vol. 36, No. 9, pp. 145–168.

Lewis GN, 1901, The Law of Physico-Chemical Change, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, Vol. 37, No. 3, pp. 49–69.

Lindy J, (editor), 2015, *Supercritical Fluid Extraction: Technology, Applications and Limitations*, Nova Publishers: New York.

Nernst W, 1921, The Nobel Prize in Chemistry 1920: Walther Nernst, Award Ceremony Speech, Nobel Media AB 2014. Retrieved from (https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1920/press.html).

Patel NC, Teja, AS, 1982, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures, *Chemical Engineering Science*, Vol. 37, No. 3, pp. 463–473.

Peng DY, Robinson DB, 1976, A New Two-Constant Equation of State, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 15, No. 1, pp. 59–64.

Redlich O, Kwong JNS, 1949, On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chemical Reviews*, Vol. 44, No. 1, pp. 233–244.

Sandler SI, 2006, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, 4th ed, John Wiley: New York.

Sandler SI, Woodcock LV, 2010, Historical Observations on Laws of Thermodynamics, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 55, No. 10, pp. 4485–4490.

Soave G, 1972, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong, 1972, Equation of State, *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, No. 6, pp. 1197–1203.

van der Waals JD, 1873, *Over de Continuïteit van Den Gas-En Vloeistoftoestand*.

Walas S, 1985, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth-Heinemann, London.

Younglove BA, Ely JF, 1987, Thermophysical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 16, No. 4, pp. 577–798.

Silvia Margarita Calderón: Investigadora, Universidad de Oulu, Finlandia. Profesora Titular de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (ULA, Vzla) entre 1999 y 2018. Graduada en Ingeniería Química (1998, ULA, Vzla), MSc en Matemática Aplicada a la Ingeniería (2002, ULA, Vzla), PhD en Ingeniería Química (2006, USF, EE.UU.). Correo electrónico: silvia.caldern@oulu.fi, silviamargaritacalderon@gmail.com

Edinzo Jesús Iglesias Sánchez: Profesor Titular de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (ULA, Vzla). Graduado en Ingeniería Química (1993, ULA, Vzla), MSc en Ingeniería Química (1998, ULA, Vzla), PhD en Ingeniería Química (2006, USF, EE.UU.). Correo electrónico: iedinzo@ula.ve, edinzoiglesias@gmail.com

Héctor Rafael Medina Bastidas: Ingeniero en Applus+ TIPS. Energy & Industry Division. Barcelona, España, 08193. Profesor Asociado de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes (ULA, Vzla), 2000 - 2019. Graduado en Ingeniería Química (2000, ULA, Vzla), Doctor en Ingeniería de Procesos Químicos, (UPC, Barcelona, España). Correo electrónico: hector.medina@applus.com

Recibido: 10 de enero de 2020

Aceptado: 12 de marzo de 2020