



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

FISICOQUIMICA Y TERMODINAMICA
DE LOS HIDROCARBUROS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO PETROLERO
P R E S E N T A

SERVANDO GONZALEZ HERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

| | Pág. |
|---|------|
| PROLOGO | i |
| CAPITULO 1.- CONCEPTOS GENERALES. | 1 |
| 1.1. Generalidades. | 1 |
| 1.2. Dimensiones y Unidades. | 3 |
| 1.3. Propiedades intensivas y extensivas. | 5 |
| 1.4. Ecuación de estado, gas ideal y gas real. | 5 |
| 1.4.1. Ecuación de estado | 5 |
| 1.4.2. Gas ideal y gas real. | 6 |
| | |
| CAPITULO 2.- LEYES DE LOS GASES REALES. | 10 |
| 2.1. Teoría cinética de los gases. | 10 |
| 2.2. Aplicación de la ley de los gases ideales. | 13 |
| 2.2.1. Ecuación de estado de Van Der Waals. | 14 |
| 2.2.1.1. Estado crítico. | 16 |
| 2.2.2. Ecuación de estado de Beattie-Bridgeman. | 18 |
| 2.2.3. Ecuación de estado de Dieterici. | 20 |
| 2.2.3.1. Estado crítico. | 21 |
| 2.2.4. Otras ecuaciones de estado. | 23 |
| 2.2.4.1. Ecuación de estado de Peng y Robinson. | 23 |
| 2.2.4.2. Ecuación de estado de -- Benedict-Webb-Rubin. | 23 |
| 2.2.4.3. Ecuación de estado de -- Kamerlingh-Onnes. | 25 |
| 2.3. Factor de desviación del gas. | 36 |
| 2.4. Compresibilidad y expansión térmica. | 39 |
| 2.4.1. Compresibilidad del gas. | 41 |
| 2.4.2. Expansión térmica del gas. | 41 |
| 2.4.3. Fórmulas establecidas por Rutledge para la solución de las ecuaciones diferenciales parciales. | 42 |
| 2.5. Volumen Residual. | 45 |
| 2.6. Fugacidad. | 47 |
| 2.6.1. Energía libre de Gibbs. | 47 |

| | Pág. |
|---|--------|
| 2.6.1.1. Determinación de la Fugacidad. | 49 |
| 2.7. Ecuaciones para calcular el Factor de Desviación. | 52 |
| CAPITULO 3. MEZCLAS DE GASES. | 60 |
| 3.1. Composición. | 60 |
| 3.2. Propiedades. | 64 |
| 3.2.1. Masa molecular media. | 64 |
| 3.2.2. Densidad. | 65 |
| 3.2.3. Densidad relativa. | 65 |
| 3.3. Mezclas de gases ideales. | 66 |
| 3.3.1. Ley de Dalton de las presiones parciales. | 66 |
| 3.3.2. Ley de Amagat. | 67 |
| 3.4. Mezclas de gases reales. | 68 |
| 3.5. Propiedades pseudocríticas y pseudoreducidas. | 69 |
| 3.6. Ley de los estados correspondientes. | 72 |
| 3.7. Cálculo del factor de desviación. | 73 |
| 3.7.1. Cálculo del factor de desviación - del gas a partir de la composición de la mezcla. | 74 |
| 3.7.2. Cálculo del factor de desviación - del gas a partir de la densidad relativa del gas. | 75 |
| CAPITULO 4. CONCEPTOS BASICOS DE TERMODINAMICA. | 80 |
| 4.1. Términos Termodinámicos. | 80 |
| 4.2. Procesos. | 81 |
| 4.2.1. Procesos reversibles e irreversibles. | 81 |
| 4.2.2. Procesos politrópicos. | 85 |
| 4.3. Energía. | 86 |
| 4.4. Conservación de la energía. | 87 |
| 4.5. La primera Ley de la Termodinámica. | 88 |
| 4.6. Entalpia. | 90 |
| 4.7. Capacidad Calorífica. | 91 |

| | Pág. |
|---|---------|
| 4.8. Dependencia de las funciones de estado de las variables. | 93 |
| 4.9. Comportamiento termodinámico de los gases ideales. | 94 |
| 4.9.1. Proceso isotérmico en los gases - ideales. | 95 |
| 4.9.2. Proceso adiabático en los gases - ideales. | 97 |
| 4.10. Segunda Ley de la Termodinámica. | 101 |
| 4.10.1. Entropía. | 102 |
| 4.10.1.1. Cambio entrópico en los sistemas aislados. | 102 |
| 4.10.2. La Segunda Ley de la Termodinámica. | 106 |
| 4.10.3. Variación entrópica de los sistemas únicamente. | 107 |
| 4.11. Energía Libre. | 110 |
| 4.11.1. Energía libre de Helmholtz. | 110 |
| 4.11.2. Energía libre de Gibbs. | 112 |
| 4.12. Relaciones de Maxwell. | 115 |
| 4.13. Coeficiente de Joule-Thomson. | 117 |
| 4.14. Jacobianos. | 118 |
| 4.14.1. Propiedades. | 119 |
| 4.14.2. Aplicación del Jacobiano en la derivación de sistemas de funciones implícitas de varias variables. | 120 |
| CAPITULO 5. COMPORTAMIENTO DE FASES. | 126 |
| 5.1. Sistemas. | 126 |
| 5.1.1. Sistemas monocomponentes. | 127 |
| 5.1.2. Sistemas Binarios. | 134 |
| 5.1.3. Sistemas Multicomponentes. | 140 |
| 5.2. Presión de vapor y punto de ebullición. | 147 |
| 5.2.1. Presión de vapor. | 147 |
| 5.2.2. Punto de ebullición. | 154 |
| 5.3. Equilibrio gas-líquido. | 155 |
| 5.3.1. Desarrollo de las ecuaciones para el cálculo de las constantes de equilibrio de sistema gas-líquido. | 162 |

| | Pág. |
|---|---------|
| 5.3.2. Presión de burbujeo de una mezcla. | 164 |
| 5.3.3. Presión de rocío de una mezcla. | 166 |
| 5.4. Densidad del líquido. | 166 |
| 5.4.1. Cálculo de la densidad del líquido usando los principios de solución ideal. | 169 |
| 5.4.2. Cálculo de la densidad del líquido del yacimiento a una presión de burbujeo usando los principios de solución ideal. | 171 |
| 5.4.2.1. Conociendo la composición del líquido saturado. Procedimiento Iterativo. | 173 |
| 5.4.2.2. Conociendo la composición del líquido saturado, utilizando la correlación de Standing y Katz. | 178 |
| 5.4.2.3. Conociendo la razón gas - disuelto-aceite, composición del gas y la densidad relativa del líquido. | 181 |
| 5.4.2.4. Conociendo la razón gas - disuelto-aceite, las densidades relativas del gas y del líquido. | 182 |
| 5.4.3. Cálculo de la densidad del líquido a presiones mayores de la presión de burbujeo. | 185 |
| 5.5. Compresibilidad isotérmica de un líquido. | 186 |
| 5.6. Aceite y gas estabilizados. | 187 |
| 5.6.1. Separación por etapas. | 188 |
| CAPITULO 6. FACTORES DE VOLUMEN Y CORRELACIONES. | 199 |
| 6.1. Factor de volumen del gas. | 199 |
| 6.2. Razón de solubilidad del gas en el aceite o razón gas disuelto-aceite. | 202 |
| 6.2.1. Determinación de la razón gas disuelto-aceite utilizando la correlación de M.B. Standing. | 205 |
| 6.3. Factor de volumen del aceite. | 207 |
| 6.3.1. Estimación del factor de volumen del aceite a la presión de burbujeo usando los principios de solución ideal. | 209 |

| | Pág. |
|---|------|
| 6.3.2. Estimación del factor de volumen saturado usando la correlación - de Standing. | 211 |
| 6.4. Factor de volumen total. | 212 |
| 6.5. Correlaciones de Vázquez. | 215 |
| NOMENCIATURA. | 315 |

P R O L O G O

En los últimos años se han descubierto en México, importantes yacimientos a profundidades tales que detectan temperaturas superiores a 100°C (212°F). Estas acumulaciones por su profundidad, temperatura y especialmente por las composiciones de las mezclas de hidrocarburos que contienen, se comportan en forma muy diferente a la de los yacimientos que tradicionalmente se habían explotado en el País. Su explotación racional requiere, entre otras cosas, de un entendimiento claro del comportamiento de los fluidos, tanto en el yacimiento, como en las instalaciones superficiales de separación, almacenamiento y transporte.

La finalidad de este trabajo, es proporcionar una guía a los estudiantes de Ingeniería Petrolera sobre la asignatura "Fisicoquímica y Termodinámica de los Hidrocarburos".

Se incluye la aplicación de algunas ecuaciones de estado para predecir el comportamiento de gases puros y los cambios de composición en las diferentes fases en que se encuentran los hidrocarburos al variar las presiones y temperaturas. También se presentan métodos para calcular las propiedades físicas del gas natural y del aceite, que se utilizan en la evaluación de la producción, en términos de volúmenes a condiciones superficiales de gas y de aceite.

Finalmente, se incluyen los cálculos de las cantidades y composiciones de las fases gaseosa y líquida que existen a ciertas condiciones de presión y temperatura dentro de la región de dos fases.

I. CONCEPTOS GENERALES

1.1 GENERALIDADES

Masa.- Es la cantidad de materia contenida en una sustancia.

Peso.- Es la fuerza con que un cuerpo es atraído hacia el centro de la Tierra.

La primera ley del movimiento enunciada por Newton indica que la fuerza de gravedad es directamente proporcional a la masa,

$$W = m \cdot g,$$

en esta ecuación la constante gravedad (g) tiene un valor fijo en un lugar determinado.

Densidad.- Es la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que éste ocupa,

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Peso específico.- Es el peso de la unidad de volumen de una sustancia,

$$Pe = \frac{W}{V} = \frac{mg}{V} = \rho \cdot g$$

Volumen específico.- Es el volumen de la unidad de masa de una sustancia,

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

Densidad relativa.- Es un número adimensional que está dado por la relación de la masa del cuerpo a la masa de un volumen igual de una sustancia que se toma como referencia. Los sólidos y líquidos se refieren al agua a 4°C, mientras que los gases se refieren al aire,

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\text{masa de la sustancia}}{\text{masa de igual volumen de agua}} \\ &= \frac{\text{masa específica de la sustancia}}{\text{masa específica del agua}} \end{aligned}$$

Temperatura.- Las sustancias poseen ciertas propiedades relacionadas con este concepto llamado temperatura y -- que son susceptibles de ser medidas, como por ejemplo, volumen, calor específico, etc. La medición del valor de dichas

1.2. DIMENSIONES Y UNIDADES

En el sistema internacional de unidades SI, se tienen cinco unidades básicas, que son; el segundo (seg) para el tiempo; el metro (m), distancia; el kilogramo (kg), masa; el grado Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), temperatura absoluta y el Ampere (amp), corriente. Todos estos conceptos con sus unidades respectivas, son fundamentales y guardan una relación con todas las propiedades y medidas físicas.

Generalmente la masa de un sistema se expresa indicando el número de moles que posee. Y haciendo uso de la definición de mole, tenemos entonces que una mole de metano (CH_4) es igual a 16.04 unidades de masa de metano. Si las unidades se expresan en libras (lb), una mole-lb de metano contiene 16.04 lb; en gramos (g), una mole-g de metano contiene 16.04g; y así sucesivamente para cualquier unidad de masa se cumple lo anterior.

También se tienen cantidades secundarias con unidades derivadas como son: la fuerza, la presión y la densidad. La fuerza se determina mediante la segunda ley de Newton sobre el movimiento, $F=m.a$ y tiene las unidades básicas $(\text{kg})(\text{m})/(\text{seg}^2)$. En el SI, la unidad de este conjunto es el Newton (nt). Las unidades de presión son el $(\text{nt})/(\text{m}^2)$ y de densidad $(\text{kg})/(\text{m}^3)$.

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, sólo se reconoce del SI, al segundo como la unidad básica de tiempo y el Ampere como la unidad de intensidad de corriente.

La temperatura absoluta se mide en grados Rankine ($^{\circ}\text{R}$), la unidad usual de longitud es el pie (pie) y la unidad de masa es la libra masa (lbm).

La unidad de densidad es $(\text{lbm})/(\text{pie}^3)$; la unidad de fuerza es la libra fuerza (lbf) y la unidad de presión es $(\text{lbf})/(\text{pie}^2)$ o $(\text{lbf})/(\text{pg}^2)$. Para la presión absoluta se usa $(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs})$, para la presión manométrica $(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ man})$.

CONSTANTES Y FACTORES DE CONVERSION

Constantes

| | |
|--|-------------------------------|
| Condiciones base (s.c.) | 14.7 lb/pg ² y60°F |
| Temperatura absoluta correspondiente a 0°F | 460 °R |
| Masa molecular media del aire | 28.97 |
| Volumen de 1 mole-g de gas a s.c. | 22.414 l |
| Volumen de 1 mole-lb de gas a s.c. | 379.4 pies ³ |
| Densidad del agua a s.c. | 62.4 lb/pie ³ |

1.3. PROPIEDADES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Una propiedad termodinámica es una característica de un sistema, la cual puede observarse directa o indirectamente (todo lo que se puede medir o cuantificar). Como características observables directamente se pueden anotar la presión, la temperatura, el peso, el volumen, etc. Características observables indirectamente son, por ejemplo, el producto de la presión por el volumen específico, etc.

Generalmente las propiedades termodinámicas se clasifican en dos grandes categorías: Propiedades Intensivas y Propiedades Extensivas.

Las propiedades intensivas no dependen de la masa del sistema, por ejemplo, la temperatura, la presión, la densidad, el volumen específico, etc. En el caso de un sistema homogéneo, una propiedad intensiva tiene igual valor en todo el sistema y en cualquier parte de éste.

Las propiedades extensivas si dependen de la masa del sistema, por ejemplo, el volumen, el peso, etc. Es decir, el valor de una propiedad extensiva en todo el sistema es igual a la suma de los valores de las diferentes partes que lo constituyen.

Si el valor de una propiedad extensiva se divide entre la masa del sistema, la propiedad resultante se conoce como propiedad específica, por ejemplo, el volumen específico (propiedad intensiva) que resulta de dividir el volumen entre la masa.

1.4. ECUACION DE ESTADO, GAS IDEAL Y GAS REAL.

1.4.1. ECUACION DE ESTADO.

Un conocimiento sobre el comportamiento de la presión, el volumen específico y la temperatura de la sustancia misma, implica a menudo poder hacer la predicción de una propiedad termodinámica.

Se denomina ecuación de estado a cualquier expresión en que intervenga la presión, el volumen específico y la temperatura.

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1.1)$$

I. CONCEPTOS GENERALES

1.1 GENERALIDADES

Masa.- Es la cantidad de materia contenida en una sustancia.

Peso.- Es la fuerza con que un cuerpo es atraído hacia el centro de la Tierra.

La primera ley del movimiento enunciada por Newton indica que la fuerza de gravedad es directamente proporcional a la masa,

$$W = m \cdot g,$$

en esta ecuación la constante gravedad (g) tiene un valor fijo en un lugar determinado.

Densidad.- Es la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que éste ocupa,

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Peso específico.- Es el peso de la unidad de volumen de una sustancia,

$$Pe = \frac{W}{V} = \frac{mg}{V} = \rho \cdot g$$

Volumen específico.- Es el volumen de la unidad de masa de una sustancia,

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

Densidad relativa.- Es un número adimensional que está dado por la relación de la masa del cuerpo a la masa de un volumen igual de una sustancia que se toma como referencia. Los sólidos y líquidos se refieren al agua a 4°C, mientras - que los gases se refieren al aire,

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\text{masa de la sustancia}}{\text{masa de igual volumen de agua}} \\ &= \frac{\text{masa específica de la sustancia}}{\text{masa específica del agua}} \end{aligned}$$

Temperatura.- Las sustancias poseen ciertas propieda--des relacionadas con este concepto llamado temperatura y -- que son susceptibles de ser medidas, como por ejemplo, volumen, calor específico, etc. La medición del valor de dichas

propiedades permite la determinación indirecta del valor de la temperatura. Estas propiedades se afectan por la actividad molecular, por ejemplo, cuando se dice que un cuerpo es ta más caliente o más frío, se quiere indicar que tiene mayor o menor temperatura. Esto se debe a la actividad molecular de dicho cuerpo, que es mayor cuando se trata de una -- temperatura alta. Por lo tanto se puede decir que la temperatura es una propiedad de un cuerpo relacionada con su actividad molecular.

Presión.- La presión en un fluido en reposo en un punto dado, es la misma en todas direcciones y se define como la - componente normal de fuerza por unidad de superficie.

Presión barométrica.- Es el valor de la presión atmosférica medida con un barómetro (presión atmosférica).

Presión manométrica.- Es el valor de la presión que registra un manómetro en un sistema (presión relativa).

Presión absoluta en un sistema.- Es la suma del valor - de la presión manométrica (relativa) más el valor de la presión barométrica (atmosférica).

Presión de vapor.- Es la presión parcial generada por - las moléculas de vapor cuando se tiene el fenómeno de vaporización dentro de un espacio cerrado.

Estado de un sistema.- Es su condición física descrita por una lista de valores de sus propiedades como son, presión, volumen específico, temperatura, etc.

Fase.- Es una cantidad de materia homogénea en todas -- sus partes. Cuando están presente más de una fase, las fases están separadas una de otra por los límites de fase llamados interfases. Las fases de la materia son sólida, líquida y ga seosa.

Mole de un compuesto.- Es el número de unidades de masa igual a su masa molecular.

Masa molecular*.- Una molécula es la pieza fundamental de constitución de sustancias como el agua, etano, etc. La - masa molecular es la suma de las masas atómicas de los elementos que forman la molécula, por ejemplo, una vez que se - ha establecido que la molécula de metano se compone de un átomo de carbono y cuatro de hidrogeno, se deduce que la masa molecular del metano es igual a la masa atómica del carbono (12.01) más cuatro veces la masa atómica del hidrógeno - - - (1.008),

$$\begin{aligned} \text{masa molecular del metano} &= 12.01 + 4 (1.008) \\ &= 16.04 \text{ lb/mole-lb} \end{aligned}$$

1.2. DIMENSIONES Y UNIDADES

En el sistema internacional de unidades SI, se tienen cinco unidades básicas, que son; el segundo (seg) para el tiempo; el metro (m), distancia; el kilogramo (kg), masa; el grado Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), temperatura absoluta y el Ampere (amp), corriente. Todos estos conceptos con sus unidades respectivas, son fundamentales y guardan una relación con todas las propiedades y medidas físicas.

Generalmente la masa de un sistema se expresa indicando el número de moles que posee. Y haciendo uso de la definición de mole, tenemos entonces que una mole de metano (CH_4) es igual a 16.04 unidades de masa de metano. Si las unidades se expresan en libras (lb), una mole-lb de metano contiene 16.04 lb; en gramos (g), una mole-g de metano contiene 16.04g; y así sucesivamente para cualquier unidad de masa se cumple lo anterior.

También se tienen cantidades secundarias con unidades derivadas como son: la fuerza, la presión y la densidad. La fuerza se determina mediante la segunda ley de Newton sobre el movimiento, $F=m \cdot a$ y tiene las unidades básicas $(\text{kg})(\text{m})/(\text{seg}^2)$. En el SI, la unidad de este conjunto es el Newton (nt). Las unidades de presión son el $(\text{nt})/(\text{m}^2)$ y de densidad $(\text{kg})/(\text{m}^3)$.

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, sólo se reconoce del SI, al segundo como la unidad básica de tiempo y el Ampere como la unidad de intensidad de corriente.

La temperatura absoluta se mide en grados Rankine ($^{\circ}\text{R}$), la unidad usual de longitud es el pie (pie) y la unidad de masa es la libra masa (lbm).

La unidad de densidad es $(\text{lbm})/(\text{pie}^3)$; la unidad de fuerza es la libra fuerza (lbf) y la unidad de presión es $(\text{lbf})/(\text{pie}^2)$ o $(\text{lbf})/(\text{pg}^2)$. Para la presión absoluta se usa $(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs})$, para la presión manométrica $(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ man})$.

CONSTANTES Y FACTORES DE CONVERSION

Constantes

| | |
|--|-------------------------------|
| Condiciones base (s.c.) | 14.7 lb/pg ² y60°F |
| Temperatura absoluta correspondiente a 0°F | 460 °R |
| Masa molecular media del aire | 28.97 |
| Volumen de 1 mole-g de gas a s.c. | 22.414 l |
| Volumen de 1 mole-lb de gas a s.c. | 379.4 pies ³ |
| Densidad del agua a s.c. | 62.4 lb/pie ³ |

(continuación)

| | |
|--|---|
| Densidad del aire a s.c. | 0.0765 lb/pie ³ |
| Carga hidrostática de 1 pie de agua a 60°F | 0.433 lb/pg ² |
| Constante universal de los gases (R) | 10.732(lb/pg ² abs-pie ³)/(mole-lb-°R) |
| | 0.082 (at-l)/(mole-g-°K) |
| | 0.730 (at-pie ³)/(mole-lb-°R) |
| | 82.060 (at-cm ³)/(mole-g-°K) |
| | 1.314 (at-pie ³)/(mole-lb-°K) |
| | 1.987 (BTU)/(mole-lb-°R) |

Conversiones

Longitud

1 pg = 2.54 cm
1 pie = 30.48 cm
1 m = 3.2808 pies
1 milla = 5280 pies

Volumen

1 bl = 158.987 l
1 bl = 42 gas
1 bl = 5.61458 pies³
1 m³ = 6.2898 bl
1 m³ = 35.314 pies³
1 acre-pie = 43.560 pies³

Temperatura

°F = 1.8 °C + 32
°C = 5/9 (°F - 32)
°K = °C + 273
°R = °F + 460

Masa

1 lb = 453.592 g
1 Kg = 2.2046 lb

Presión

1 at = 760 mm Hg (0°C)
1 at = 29.921 pg Hg (0°C)
1 at = 14.696006 lb/pg²abs
1 at = 1.033 kg/cm²
1 Kg/cm² = 14.223 lb/pg²

Densidad

1 g/cm³ = 62.428 lb/pie³
1 g/cm³ = 350.51 lb/bl
1 g/cm³ = 8.3455 lb/gal
1 lb/pie³ = 5.6166 lb/bl

1.3. PROPIEDADES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Una propiedad termodinámica es una característica de un sistema, la cual puede observarse directa o indirectamente (todo lo que se puede medir o cuantificar). Como características observables directamente se pueden anotar la presión, la temperatura, el peso, el volumen, etc. Características observables indirectamente son, por ejemplo, el producto de la presión por el volumen específico, etc.

Generalmente las propiedades termodinámicas se clasifican en dos grandes categorías: Propiedades Intensivas y Propiedades Extensivas.

Las propiedades intensivas no dependen de la masa del sistema, por ejemplo, la temperatura, la presión, la densidad, el volumen específico, etc. En el caso de un sistema homogéneo, una propiedad intensiva tiene igual valor en todo el sistema y en cualquier parte de éste.

Las propiedades extensivas si dependen de la masa del sistema, por ejemplo, el volumen, el peso, etc. Es decir, el valor de una propiedad extensiva en todo el sistema es igual a la suma de los valores de las diferentes partes que lo constituyen.

Si el valor de una propiedad extensiva se divide entre la masa del sistema, la propiedad resultante se conoce como propiedad específica, por ejemplo, el volumen específico (propiedad intensiva) que resulta de dividir el volumen entre la masa.

1.4. ECUACION DE ESTADO, GAS IDEAL Y GAS REAL.

1.4.1. ECUACION DE ESTADO.

Un conocimiento sobre el comportamiento de la presión, el volumen específico y la temperatura de la sustancia misma, implica a menudo poder hacer la predicción de una propiedad termodinámica.

Se denomina ecuación de estado a cualquier expresión en que intervenga la presión, el volumen específico y la temperatura.

$$f(p, v, T) = 0 \quad (1.1)$$

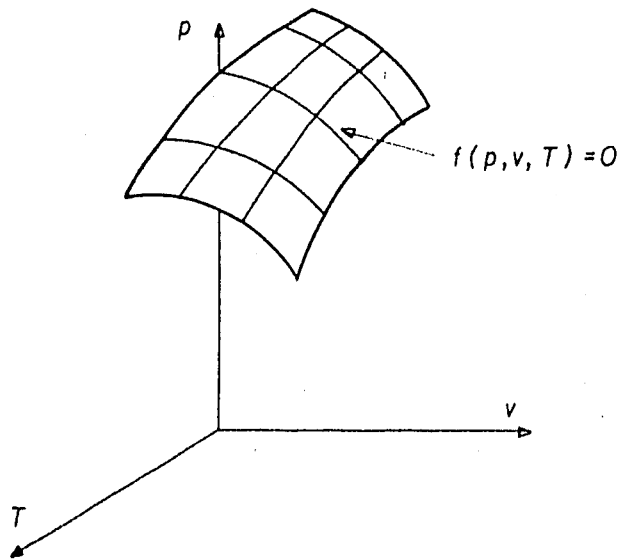


FIG. 1-1 RELACION DE PRESION, VOLUMEN ESPECIFICO Y TEMPERATURA

También, se le llama ecuación de estado incompleta, ya que no permite predecir otras propiedades termodinámicas diferentes de la presión, el volumen específico y la temperatura, es decir, la ecuación de estado como la anterior no proporciona información con respecto a la energía interna, la entalpía, etc., de una sustancia en un estado termodinámico dado. Sin embargo, aparte de suministrar información con respecto al comportamiento p, v, T de una sustancia, puede servir como medio para determinar cualquier propiedad termodinámica.

Existe una gran variedad de ecuaciones de estado para predecir el comportamiento presión, volumen específico y temperatura de un gas o mezcla de gases, algunas de las cuales son extremadamente complejas. En el capítulo siguiente las principales ecuaciones de estado se ven con gran detalle.

1.4.2. GAS IDEAL Y GAS REAL

Un gas ideal o perfecto, se puede definir como un gas cuyo volumen se reduce a la mitad cuando la presión se dobla y cuya presión aumenta dos veces, si mantenimiento su volumen constante, doblamos su temperatura absoluta.

En los gases ideales, el volumen ocupado por las moléculas es insignificante en comparación con el volumen total, y ésto es válido para todas las presiones y temperaturas; - además, la atracción intermolecular es ínfima bajo cualquier condición. Resulta claro que un gas ideal es hipotético, ya que cualquier gas debe tener moléculas que ocupan un volumen definido y ejercen atracciones entre sí.

Todo gas que satisfaga la ecuación de estado:

$$pV = RT, \quad (1.2)$$

se le denomina gas ideal. En donde R es la constante universal para todos los gases, cuyo valor dependerá de las unidades en que estén expresados, el volumen, la presión y la temperatura.

Cuando el volumen se expresa en pies cúbicos por mole-lb, la presión en libras por pulgada cuadrada absolutas y la temperatura en grados Rankine, entonces el valor de la constante R es de:

$$R = 10.732 \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs-pies}^3\text{)/(mole-lb-}^\circ\text{R)}$$

6

$$R = 10.732 \text{ (psia-ft}^3\text{)/(mole-lb-}^\circ\text{R)}$$

La ecuación (1.2), se puede expresar en función del número de moles de gas presentes, como sigue:

$$pV = nRT \quad (1.3)$$

En esta ecuación $n = m/M$, el número de veces que la masa característica M está contenida en la masa m .

Ahora, según la ley de Avogadro volúmenes iguales de gases diferentes contienen igual número de moléculas, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión. Por lo tanto las masas características M deben contener el mismo número de moléculas; llamándole a este número de moléculas N . - Por lo que la masa característica M es N veces la masa m' - de la molécula individual:

$$M = N m' \quad (1.4)$$

Puesto que M es proporcional a la masa de las moléculas individuales, es denominada masa molecular del gas, que significa la masa de N moléculas. La ecuación (1.3) de la ley del gas ideal, es muy importante en el estudio de los gases. No implica aspectos característicos de un gas en particular, sino que es más bien una generalización aplicable a todos los gases.

El gas real o no ideal, es el gas cuyo volúmen se reduce a la mitad de su volúmen original, cuando la presión es menor de dos veces la presión inicial; es decir, el gas es más compresible que el gas ideal o perfecto, debido a que los gases reales presentan dos tendencias:

1) se apartan entre si por su constante movimiento cinético y 2) se atraen por fuerzas eléctricas existentes entre las moléculas. A presiones bajas las moléculas están distantes, las fuerzas atractivas son insignificantes y, como en el caso anterior, el gas se comporta como ideal.

En cambio a presiones muy altas (por ejemplo, mayores de 5,000 lb/pg² abs), los gases pasan de un estado supercompresible a uno en que la compresión es más difícil que si se tratara de gases ideales (a veces se encuentran en estado líquido).

Al valor numérico, que representa una medida de la desviación del comportamiento ideal del gas, se le denomina factor de desviación, de supercompresibilidad, o de compresibilidad y su simbolo es z . Este factor adimensional varía -- por lo general entre 0.40 y 1.20; el valor de 1.00, representa el comportamiento ideal. Y como $z = \frac{V_r}{V_i}^*$, introduciendo la ecuación (1.3) en la definición de desviación z , se tiene que la ecuación de estado para los gases reales en función del número de moles es:

$$pV = znRT \quad (1.5)$$

La ecuación anterior (1.5) se puede expresar de la forma:

$$pV = zRT \quad (1.6)$$

en donde V , es el volumen molar.

En los capítulos posteriores se usarán las ecuaciones de estado (1.2) y (1.6), para los gases ideales y reales respectivamente, donde estas ecuaciones relacionan las tres variables intensivas; la presión, el volúmen molar y la temperatura, permitiendo examinar las propiedades del gas ideal y del gas real, sin importar la cantidad de moles con las que se trabaja.

* En el capítulo siguiente se verá con más detalle la defi

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- De la Garza, N. : "Apuntes de la Cátedra Fisicoquímica y Termodinámica de los Hidrocarburos". Facultad de Ingeniería U.N.A.M.
- 2.- Abbot : "Termodinámica". Serie de compendios Schaum.
- 3.- Manrique, J. A. & Cardenas, R. : "Termodinámica". Harlo, S.A. 1976.
- 4.- Craft, B. C. & Hawkins, M. F.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering", McGraw-Hill Book Co., 1958.
- 5.- Castellan, G. W. : "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, S. A., 1974.
- 6.- Maron, S. H. & Prutton, C. F.: "Fundamentos de Fisicoquímica", Limusa, 1974.

2. LEYES DE LOS GASES REALES

2.1. TEORIA CINETICA DE LOS GASES.

Por medio de esta teoría se puede verificar el comportamiento de los gases ideales, por procedimientos teóricos en función de una descripción postulada de un gas.

Los postulados fundamentales son:

- 1.- Se considera que los gases están constituidos por partículas diminutas discretas, llamadas moléculas, de igual masa y tamaño en un mismo gas, pero diferentes para gases distintos.
- 2.- Las moléculas en un recipiente se hallan en movimiento caótico continuo, durante el cual chocan entre sí o con las paredes del recipiente donde se encuentran.
- 3.- El bombardeo de las paredes del recipiente origina una presión; es decir, una fuerza por unidad de área, promedio de las colisiones de las moléculas.
- 4.- Las colisiones de las moléculas son elásticas; es decir, mientras no varíe con el tiempo la presión del gas de un recipiente, a cualquier temperatura y presión no se produce pérdida de energía por fricción.
- 5.- La temperatura absoluta es una cantidad proporcional al promedio de la energía cinética de todas las moléculas de un sistema.
- 6.- A presiones relativamente bajas, la distancia promedio entre las moléculas es grande en comparación con sus diámetros, y de ahí que las fuerzas de atracción, que dependen de la separación molecular, se consideran despreciables.
- 7.- Finalmente, como las moléculas son pequeñas en comparación con la distancia entre ellas, su volumen se considera despreciable en relación al total.

Un análisis matemático de este concepto de gas lleva a conclusiones fundamentales verificables directamente por la experiencia. Se supone un recipiente cúbico lleno con n' -

moléculas de gas, todas iguales y con la misma masa y velocidad, m y U respectivamente. Y si se descompone la velocidad U en tres componentes según los ejes x , y , z , como lo muestra la Fig. 2-1, y designando a estos componentes U_x , U_y , U_z , entonces;

$$U^2 = U_x^2 + U_y^2 + U_z^2 \quad (2.1)$$

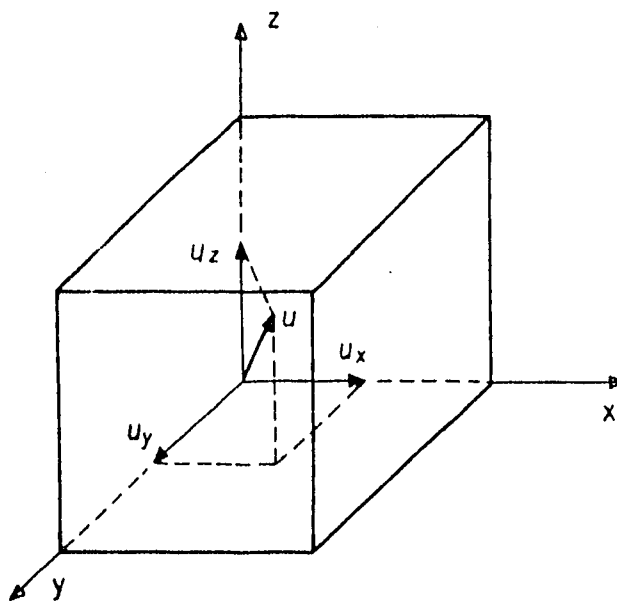


Fig. 2-1. Descomposición de la velocidad en las direcciones de los ejes x , y , z .

donde U es la velocidad cuadrática media. Ahora a cada componente se asocia una molécula de masa m , capaz de desplazarse independientemente en cualquiera de las correspondientes direcciones x , y , z .

El efecto final de estos movimientos independientes, se obtiene por combinación de las velocidades de acuerdo con la ecuación (2.1).

Se supone ahora que la molécula se desplaza en la dirección x hacia la derecha con la velocidad U_x . Chocará con el plano yz con el momento mU_x , y como la colisión es elástica rebotará con una velocidad $-U_x$ y la cantidad de movimiento $-mU_x$. Por consecuencia, la variación de la cantidad de movimiento, o de momento, por molécula y colisión en la dirección x es $(mU_x) - (-mU_x) = 2mU_x$. Antes de que pueda golpear de nuevo la misma pared, debe recorrer el camino de ida y

vuelta a la de enfrente. Al hacerlo recorre una distancia $2l$, donde l es la longitud de arista del cubo. De aquí se deduce que el número de choques con la pared derecha de la molécula, en un segundo será de $U_x/2l$, por lo cuál el cambio de momento por segundo y molécula valdrá:

$$(2 m U_x) \frac{U_x}{2l} = \frac{m U_x^2}{l} \quad (2.2)$$

Igual variación se produce para esa misma molécula en el plano yz , de manera que el cambio total de la cantidad de movimiento por molécula y segundo en la dirección x , es dos veces la cantidad señalada en la ecuación (2.2) o:

Cambio de momento /segundo/molécula, en la dirección $x=2 \frac{m U_x^2}{l}$ (2.3)

De igual manera las variaciones en las direcciones y , z , que se expresan por $2 m U_y^2/l$ y $2 m U_z^2/l$, respectivamente. Se deduce de todo esto:

Variación del momento/molécula/segundo=...

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{2 m U_x^2}{l} + \frac{2 m U_y^2}{l} + \frac{2 m U_z^2}{l} \\ &= \frac{2 m}{l} (U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) \\ &= \frac{2 m}{l} U^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Como existen n' moléculas en el cubo, la ecuación (2.4) al multiplicarse por ese número, se tiene:

$$\text{Cambio total de momento por segundo} = \frac{2 n' m U^2}{l} \quad (2.5)$$

Pero la velocidad con la que varía la cantidad de movimiento es la fuerza que actúa, f . Y como la presión es la fuerza por unidad de área, se tiene:

$$p = \frac{f}{A} = \frac{2 m n' U^2}{l A} \quad (2.6)$$

donde P es la presión, mientras que A es el área total sobre la cual se aplica la fuerza. En nuestro caso $A = 6l^2$ y por lo tanto:

$$p = \frac{m n' U^2}{3 l} \quad (2.7)$$

y l^3 es el volumen V del cubo, de manera que:

$$p = \left(\frac{m \ n' \ U^2}{3 \ V} \right)$$

o bien,

$$pV = \left(\frac{1}{3} \ m \ n' \ U^2 \right) \quad (2.8)$$

Según la ecuación (2.8) el producto pV para un gas cualquiera debe ser igual a la tercera parte del producto de la masa de todas las moléculas ($m \ n'$) por el cuadrado de la velocidad cuadrática media. Esta deducción es general, sin importar la forma del recipiente, es decir, el mismo resultado anterior se obtiene para cualquier caso.

2.2. APLICACION DE LA LEY DE LOS GASES IDEALES.

Los experimentos de Amagat, basados en la concordancia entre las relaciones empíricas agrupadas en la expresión $pV = RT$ y en la teoría cinética de los gases para reproducir las relaciones p - V - T reales de los gases. Considerando para ésto, que a temperatura constante, la ley combinada de los gases se reduce a $pV=RT=$ constante. Deduciendo de lo anterior que en tanto T no varíe, el producto pV , para una cantidad de gas dada, debe permanecer igual a todas las presiones y la gráfica de pV Vs. p bajo esta condición será una línea recta paralela al eje de las presiones.

Al hacer experimentos para distintos gases a 0°C , se observó que pV no es constante para la mayor parte del intervalo de presiones, como se muestra en la Fig. 2-2. Las curvas son en general de dos tipos; en uno se tiene el hidrógeno y helio y comienza en el valor pV exigido por la ecuación $pV = RT$ para la temperatura problema y se incrementa continuamente con la presión. Siempre el producto pV es mayor al que señala la teoría. Y en el segundo tipo, la gráfica comienza como en el caso anterior en el mismo punto, pero primero decrece con la presión, llega a un valor mínimo característico de cada gas y temperatura y luego asciende hasta valores apreciablemente mayores que los teóricos.

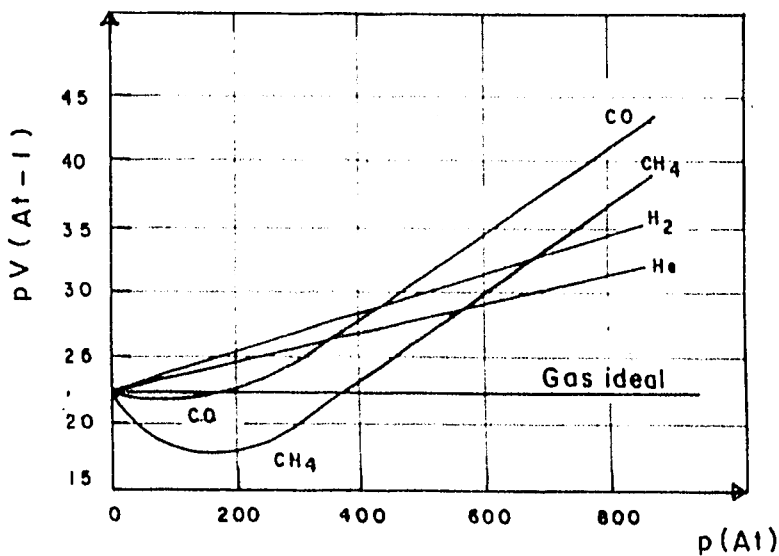


Fig. 2-2. Gráfica de pV vs p , para diversos gases a 0°C

El comportamiento peculiar de cada gas señala que a fin de establecer su ecuación de estado mediante una relación p - V - T , es necesario una que contenga estas variables, pero además otros términos que den cuenta de las fuerzas específicas que operan en el gas en cuestión. El comportamiento de los gases a baja presión se aproxima muy estrechamente al ideal, siendo el acuerdo de los valores pV calculados y observados tanto más próximos entre sí, cuanto menor es la presión a que están sometidos. Entonces pierden sus características particulares y comienzan a obedecer la expresión general y simple deducida de la teoría cinética $pV = RT$, que se considera una ley límite, es decir, aquella que obedecen los gases rigurosamente, sólo cuando se hallan tan diluidos, que el volumen de sus moléculas es despreciable en relación al total que ocupa, y las fuerzas atractivas son tan débiles que no ejercen influencia en la presión del gas. Se establece por lo tanto la conclusión de que un gas es tanto más ideal cuanto menor es la presión a que se encuentra sometido, y se hace ideal totalmente cuando la presión tiende a cero.

2.2.1. ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS

A partir de resultados experimentales, Van der Waals dedujo una ecuación de estado que difiere de la ley de los gases ideales, en la que se toma en cuenta tanto el volumen ocupado por las propias moléculas, como las fuerzas atractivas existentes entre las mismas. Para lo primero, consideró el defecto evidente en la ley del gas ideal, la

predicción de que bajo cualquier presión finita, el volumen del gas es cero a una temperatura de cero absoluto, $V=RT/p$. Al enfriar un gas real este se licúa y finalmente se solidifica; después de la licuación el volumen no cambia apreciablemente. Por lo que llegó a una nueva ecuación que pronosticará un volumen finito positivo para el gas a una temperatura de cero absoluto, añadiéndole una constante positiva b a la ecuación de los gases ideales, quedando:

$$V = \frac{RT}{p} + b \quad (2.9)$$

Con esta ecuación el volumen molar a 0° absolutos es b y al alcanzar la presión valores infinitos, el volumen molar se aproxima al valor límite b .

Esto concuerda con lo expresado en la ley del gas --- ideal, en la cuál se considera que el volumen molar se aproxima a cero a presiones muy altas.

En relación a las fuerzas atractivas, es claro que algunos otros efectos tienen que producir desviaciones en gases como el monóxido de carbono y el metano, ya que este efecto no explica por sí solo su comportamiento en el intervalo de bajas presiones; considerando lo anterior y que por otro lado existe una cierta conexión entre la facilidad de licuarse y el factor de compresibilidad de un gas. Para que se licúe un gas debe suministrarse energía, en forma de calor de vaporización para que una molécula pase del estado líquido al de vapor. Esta energía es necesaria debido a las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas del líquido. La fuerza de atracción es mayor si las moléculas están más cerca entre sí, como en los líquidos, y muy débil si las moléculas están muy separadas, como en un gas.

La presión ejercida por un gas sobre las paredes de un recipiente actúa en dirección externa. Las fuerzas de atracción entre las moléculas tienden a reunir las, disminuyendo así la embestida contra las paredes y reduciendo la presión a valores menores que la de un gas ideal. Esta reducción en la presión debe ser proporcional a la fuerza de atracción entre las moléculas de un gas.

Si se consideramos pequeños elementos de volumen V_1 y V_2 en un recipiente de gas, se supone que cada elemento de volumen contiene una molécula y que la fuerza de atracción entre los dos elementos de volumen es de algún valor pequeño f . Ahora, si se añade otra molécula a V_2 , manteniendo solo una en V_1 , la fuerza que actúa entre los dos elementos será $2f$; otra molécula en V_2 aumentaría la fuerza a $3f$ y así sucesivamente. Por lo tanto la fuerza de atracción entre los dos elementos es proporcional a C_2 , la concentración de moléculas en V_2 . Si en cualquier momento el número de moléculas en V_2 se mantiene constante y se añaden moléculas a

V_1 , entonces la fuerza será doble y triple, etc. La fuerza es proporcional a C_1 , la concentración de moléculas en V_1 . En esta forma, la fuerza que actúa entre los dos elementos puede expresarse como $\propto C_1 C_2$. Y como la concentración en un gas es la misma en cualquier parte, $C_1=C_2=C$, se tiene una fuerza $\propto C^2$. Pero $C=n/V = 1/V$; en consecuencia, la fuerza es proporcional $\propto 1/V^2$.

Si se escribe la ecuación (2.9) en la forma:

$$p = \frac{RT}{(V-b)} \quad (2.10)$$

Ahora debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas, la presión es menor que la resultante de la ecuación (2.10) en una cantidad proporcional a $1/V^2$. Si se resta este término del lado derecho de la ecuación (2.10), se tiene:

$$p = \left(\frac{RT}{(V-b)} \right) - \left(\frac{a}{V^2} \right) \quad (2.11)$$

Donde a y b son constantes específicas para cada sustancia en particular.

La ecuación (2.11) es la ecuación de Van Der Waals, propuesta por él mismo, quién fué el primero en reconocer la influencia del tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares sobre la presión de un gas. Estas débiles fuerzas de atracción se conocen con el nombre de fuerzas de Van Der Waals. Esta ecuación se expresa comunmente con la siguiente forma:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = (RT) \quad (2.12)$$

Para calcular el factor de desviación z para el gas de Van Der Waals, se multiplica la ecuación (2.11) por V y se divide por RT , con lo que se obtiene:

$$z = \left(\frac{pV}{RT} \right) = \left(\frac{V}{V-b} \right) - \left(\frac{a}{RTV} \right) \quad (2.13)$$

ó

$$z = \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \right) - \left(\frac{a}{RTV} \right) \quad (2.14)$$

2.2.1.1. ESTADO CRITICO

Si la ecuación de Van Der Waals se toma en la forma dada por la ecuación (2.12), desarrollado el paréntesis y dividiendo el resultado por p , se puede expresar en la forma:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \left(\frac{a}{p} \right) V - \left(\frac{ab}{p} \right) = 0 \quad (2.15)$$

Como la ecuación (2.15) es cúbica, puede tener tres raíces reales para ciertos valores de presión y temperatura.

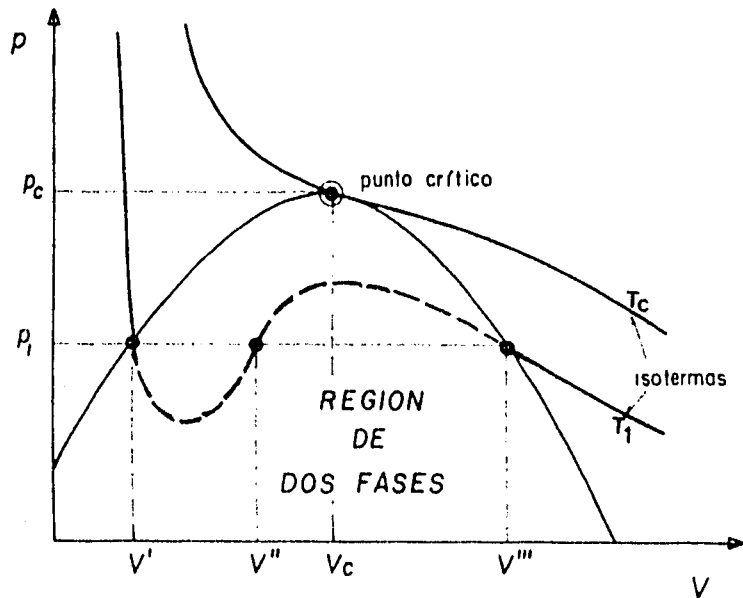


FIG. 2-3 ISOTERMAS DEL GAS DE VAN DER WAALS

En la Fig. 2-3, estas tres raíces para T_1 y p_1 son las intersecciones de la línea horizontal en p_1 con la isoterma a T_1 . Las tres raíces están en los límites o dentro de la región de dos fases. La región de dos fases se estrecha y finalmente se cierra en el vértice, por lo que significa que hay una cierta presión y temperatura máxima para las cuales pueden coexistir el líquido y el vapor. Esta condición de temperatura y presión es el punto crítico y el volumen correspondiente es el volumen crítico V_c . En la medida en que se estrecha la región de dos fases, se aproximan mutuamente las tres raíces de la ecuación de Van Der Waals, ya que tienen que estar en los límites de la región. En el punto crítico las tres raíces son iguales a V_c . La ecuación cúbica puede expresarse en función de sus raíces V' , V'' , V''' ,

$$(v-v') (v-v'') (v-v''') = 0$$

En el punto crítico $V'=V''=V'''=V_c$, de modo que la ecuación anterior viene a ser $(v-V_c)^3$. Desarrollando, se obtiene:

$$v^3 - 3V_c v^2 + 3V_c^2 v - V_c^3 = 0 \quad (2.16)$$

Bajo estas mismas condiciones, la ecuación (2.15) se transforma en:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) v^2 + \left(\frac{a}{P_c}\right) v - \left(\frac{ab}{P_c}\right) = 0 \quad (2.17)$$

Ya que las ecuaciones (2.16) y (2.17) son maneras diferentes de expresar la misma ecuación, por lo que los coeficientes de las potencias individuales de v tienen que ser los mismos en ambas ecuaciones. Igualando los coeficientes se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$3V_c = \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right); \quad 3v_c^2 = \left(\frac{a}{P_c}\right); \quad v_c^3 = \left(\frac{ab}{P_c}\right) \quad (2.18)$$

Las ecuaciones (2.18) pueden analizarse en dos formas. Primero, el conjunto de ecuaciones puede resolverse para V_c, P_c, T_c en función de a, b y R , en la siguiente forma:

$$V_c = \left(\frac{3b}{3}\right); \quad P_c = \left(\frac{a}{27b^2}\right); \quad T_c = \left(\frac{8a}{27Rb}\right) \quad (2.19)$$

Si los valores de a y b son conocidos, las ecuaciones (2.19) se pueden emplear para calcular V_c, P_c y T_c .

Partiendo de un segundo punto de vista se resuelven las ecuaciones para a, b y R en función de P_c, V_c y T_c . Entonces:

$$b = \left(\frac{V_c}{3}\right); \quad a = 3P_c V_c^2; \quad R = \left(\frac{8 P_c V_c}{3 T_c}\right) \quad (2.20)$$

Con las ecuaciones (2.20) se pueden calcular los valores de los constantes a, b y R a partir de los datos críticos toma dos de la Tabla A-1.

2.2.2. ECUACION DE ESTADO DE BEATTIE BRIDGEMAN

La ecuación de Van Der Waals es solo una de las muchas ecuaciones de estado que se han propuesto para analizar el comportamiento de los gases.

La ecuación de Beattie-Bridgeman es una de las ecuaciones de estado mas ampliamente conocida y de mayor exactitud. Esta ecuación describe el comportamiento de las sustancias puras con bastante exactitud; ya que es sumamente precisa en un amplio intervalo de temperatura y presión. Los volúmenes y presiones calculadas con la ecuación, concuerdan con la experiencia con una aproximación no menor de 99.7% para presiones de unas cien atmósferas y temperaturas tan bajas como -150°C . También se aplica con menor seguridad a presiones considerablemente más elevadas. Esta ecuación de estado que posee cinco constantes puede establecerse de dos maneras, una explícita con la presión, la otra en volumen molar;

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4} \quad (2.21)$$

y

$$V = \left(\frac{RT}{P} \right) + \left(\frac{\beta}{RT} \right) + \left(\frac{\gamma}{(RT)^2} \right) P + \left(\frac{\delta}{(RT)^3} \right) P^2 \quad (2.22)$$

donde:

$$\beta = (RTB_0) - (A_0) - \left(\frac{Rc}{T^2} \right) \quad (2.23)$$

$$\gamma = -(RTB_{0b}) + (A_{0a}) - \left(\frac{RcB_0}{T^2} \right) \quad (2.24)$$

$$\delta = (RB_0 b c / T^2) \quad (2.25)$$

Los constantes para algunos gases se presentan en las Tablas 2-1 y 2-2.

TABLA 2-1. CONSTANTES DE BEATTIE-BRIDGEMAN PARA ALGUNOS GASES

(Presión, p, en [At]; Volumen, V, en [litros mole-g⁻¹]; R=0.08206 $\left[\frac{\text{at} \cdot \text{l}}{\text{mole} \cdot \text{g}} \text{ } ^\circ\text{K} \right]$)

| Gas | A ₀ | a | B ₀ | b | c |
|---------------------------------|----------------|----------|----------------|-----------|-----------|
| He | 0.02160 | 0.05984 | 0.01400 | 0 | 40 |
| H ₂ | 0.19750 | -0.00506 | 0.02096 | -0.04359 | 504 |
| N ₂ | 1.34450 | 0.02617 | 0.05046 | -0.00691 | 42,000 |
| O ₂ | 1.49110 | 0.02562 | 0.04624 | 0.004208 | 48,000 |
| Aire | 1.30120 | 0.01931 | 0.04611 | -0.011010 | 43,400 |
| CH ₄ | 2.27690 | 0.01855 | 0.05587 | -0.015870 | 128,300 |
| C ₂ H ₆ | 5.88000 | 0.05860 | 0.09401 | 0.019150 | 900,005 |
| C ₃ H ₈ | 11.92000 | 0.07321 | 0.18097 | 0.042930 | 1,199,936 |
| iC ₄ H ₁₀ | 16.60400 | 0.11169 | 0.23540 | 0.076980 | 3,000,053 |
| nC ₄ H ₁₀ | 17.79400 | 0.12159 | 0.24620 | 0.094210 | 3,532,157 |

TABLA 2-2. CONSTANTES DE BEATTIE-BRIDGEMAN PARA ALGUNOS GASES
 (Presión, p, en [lb/pg² abs]; Volumen, V, en [pies³/mole-lb]; R=10.732 en...
 ... [$\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^3}{\text{mole-lb-}^\circ\text{R}}$])

| Gas | Ao x 10 ⁻³ | a | Bo | b | c x 10 ⁻⁶ |
|---------------------------------|-----------------------|---------|--------|---------|----------------------|
| He | 0.08146 | 0.9586 | 0.2243 | 0 | 0.00374 |
| H ₂ | 0.74478 | -0.0811 | 0.3358 | -0.6983 | 0.04708 |
| N ₂ | 5.07017 | 0.4192 | 0.8083 | -0.1107 | 3.92371 |
| O ₂ | 5.62301 | 0.4105 | 0.7407 | 0.0674 | 4.48424 |
| Aire | 4.90689 | 0.3094 | 0.7387 | -0.1764 | 4.05450 |
| CH ₄ | 8.58630 | 0.2972 | 0.8950 | -0.2542 | 11.98600 |
| C ₂ H ₆ | 22.17400 | 0.9389 | 1.5060 | 0.3068 | 84.08000 |
| C ₃ H ₈ | 44.95100 | 1.1730 | 2.8990 | 0.6877 | 112.10000 |
| iC ₄ H ₁₀ | 62.61400 | 1.7895 | 3.7710 | 1.2330 | 280.27000 |
| nC ₄ H ₁₀ | 67.10200 | 1.9481 | 3.9440 | 1.5090 | 329.98000 |

2.2.3. ECUACION DE ESTADO DE DIETERICI

La ecuación de estado de Dieterici es mucho mejor cerca del punto crítico; sin embargo, se usa poco por la función trascendente que presenta.

La ecuación de estado de Dieterici es la siguiente:

$$p = \left(\frac{RT}{v-b} \right) e^{-\frac{a}{RTv}} \quad (2.26)$$

expresada comunmente en la siguiente forma:

$$\left(\frac{RT}{v-b} \right) = p e^{\frac{a}{RTv}} \quad (2.27)$$

donde a y b, son constantes específicas para cada sustancia o gas en particular y pueden ser calculadas a partir de los datos críticos.

2.2.3.1. ESTADO CRITICO

Si la ecuación de estado de Dieterici se toma de la forma dada por la ecuación (2.26), y derivando a la presión -- con respecto al volumen a temperatura constante, se tiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{RT}{v-b} \left(e^{-\frac{a}{RTv}} - \frac{a}{RTv^2} \right) + e^{-\frac{a}{RTv}} \left(-\frac{RT}{(v-b)^2} \right)$$

o bien,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = p \left(\frac{a}{RTv^2} - \frac{1}{v-b} \right) \quad (2.28)$$

y derivando de nuevo la ecuación (2.28), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = p \left(-\frac{2a}{RTv^3} + \frac{1}{(v-b)^2} \right) + \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{a}{RTv^2} - \frac{1}{v-b} \right) \quad (2.29)$$

Ahora, en la Fig. 2-4a, se puede observar que la isoterma en el punto crítico es diferente de cero; en cambio en las Figs. 2-4b y 2-4c, la variación de las isotermas de la presión en el volumen en el punto crítico son iguales a cero, es decir:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) = 0 \quad \text{a } T=T_c; \quad p=p_c; \quad v=v_c$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right) = 0 \quad \text{a } T=T_c; \quad p=p_c; \quad v=v_c$$

Bajo estas condiciones críticas, la ecuación (2.28) queda:

$$\left(\frac{a}{RT_c v_c^2} - \frac{1}{v_c - b} \right) = 0, \quad (2.30)$$

y la ecuación (2.29),

$$\left(-\frac{2a}{RT_c v_c^3} + \frac{1}{(v_c - b)^2} \right) = 0 \quad (2.31)$$

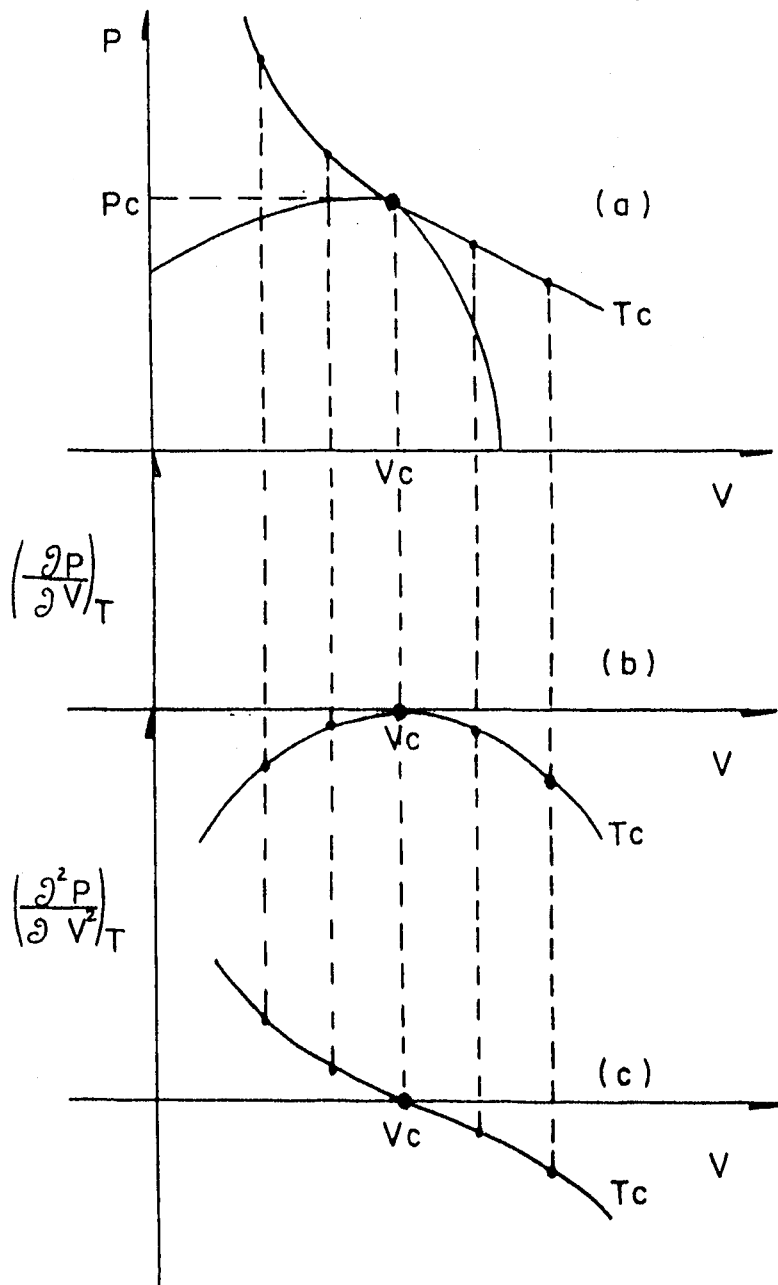


Fig. 2-4. Isotermas del gas de Dietericia las condiciones críticas.

Y por último resolviendo simultáneamente las ecuaciones (2.30) y (2.31), se obtienen las ecuaciones para a y b en función de V_c , T_c , y R , que son:

$$a = \left(2R T_c V_c \right); \quad b = \left(\frac{V_c}{2} \right), \quad (2.32)$$

donde la temperatura crítica y el volumen crítico, pueden ser obtenidos de la Tabla A-1, para calcular los valores de las constantes a y b de la ecuación de estado de Dieterici.

2.2.4. OTRAS ECUACIONES DE ESTADO.

2.2.4.1. Ecuación de estado de PENG y ROBINSON.

Esta ecuación tiene amplia aplicación en la simulación matemática de yacimientos en los que el cambio de composición en las fases muestra diferencias importantes. Tal es el caso de los yacimientos de aceite volátil y de gas y condensado en los que es necesario usar modelos composicionales.

La ecuación de estado de Peng y Robinson es:

$$p = \left(\frac{RT}{V-b} \right) - \left(\frac{aT}{V(V+b) + b(V-b)} \right), \quad (2.33)$$

aplicando la ecuación al punto crítico, se tiene que las ecuaciones de las constantes, a y b, son:

$$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (2.34)$$

$$b = 0.07780 \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) \quad (2.35)$$

2.2.4.2. Ecuación de estado de BENEDICT-WEBB-RUBIN.

Benedict, Webb, y Rubin, modificaron la ecuación de Beattie-Bridgeman, por medio de un análisis de los cambios en las constantes de Beattie-Bridgeman con la presión y la temperatura. Resultando una ecuación con ocho constantes empíricas.

$$p = \left(\frac{RT}{V} \right) + \left(\frac{(B_0 RT - A_0 - C_0/T^2)}{V^2} \right) + \left(\frac{(bRT - a)}{V^3} \right) + \left(\frac{a_1 a}{V^6} \right) + \left(\frac{c}{T^2 V^3} \right) \left(\dots \dots 1 + \frac{y}{V^2} \right) e^{\left(\frac{y}{V^2} \right)} \quad (2.36)$$

TABLA 2-3 CONSTANTES DE BENEDICT-WEBB-RUBIN PARA ALGUNOS GASES

| Gas | A ₀ | B ₀ | C ₀ x 10 ⁻⁶ | a | b | c x 10 ⁻⁶ | d x 10 ³ | f x 10 ² |
|---------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------|----------|----------------------|---------------------|---------------------|
| CH ₄ | 6,995.25 | 0.682401 | 275.763 | 2,984.12 | 0.867325 | 498.106 | 511.175 | 153.961 |
| C ₂ H ₆ | 15,670.70 | 1.005540 | 2,194.270 | 20,850.20 | 2.85393 | 6,413.140 | 1,000.440 | 302.790 |
| C ₃ H ₈ | 25,915.40 | 1.558840 | 6,209.93 | 57,248.0 | 5.77355 | 25,247.80 | 2,495.77 | 564.524 |
| iC ₄ H ₁₀ | 38,587.40 | 2.203290 | 10,384.70 | 117,047.0 | 10.8890 | 55,977.7 | 4,414.96 | 872.447 |
| nC ₄ H ₁₀ | 38,029.60 | 1.992110 | 12,130.50 | 113,705.0 | 10.2636 | 61,925.6 | 4,526.93 | 872.447 |
| iC ₅ H ₁₀ | 4,825.36 | 2.56386 | 21,336.70 | 226,902.0 | 17.1441 | 136,025.0 | 6,987.77 | 1,188.07 |
| nC ₅ H ₁₀ | 45,928.8 | 2.5096 | 25,917.20 | 246,148.0 | 17.1441 | 161,306.0 | 7,439.92 | 1,218.86 |
| nC ₆ H ₁₄ | 5,443.4 | 2.84835 | 40,556.2 | 429,901.2 | 28.0032 | 296,077.0 | 11,553.90 | 1,711.15 |
| nC ₇ H ₁₆ | 66,070.6 | 3.18782 | 57,984.0 | 627,106.0 | 38.9917 | 483,427.0 | 17,905.60 | 2,309.42 |
| C ₂ H ₄ | 12,593.6 | 0.891980 | 1,602.28 | 15,645.5 | 2.20678 | 4,133.6 | 731.661 | 236.844 |
| C ₃ H ₆ | 23,049.2 | 1.362630 | 5,365.97 | 46,758.6 | 4.79997 | 20,083.0 | 1,873.12 | 479.325 |

Los parámetros $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ y β son constantes para compuestos puros y son funciones de la composición para mezclas. Las constantes para algunos gases se dan en la Tabla 2-3. Dichas constantes pueden ser combinadas para su uso en mezclas de gases.

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \left(\sum y_i A_{0i}^{1/2} \right)^2 & ; & \quad b = \left(\sum y_i b_i^{1/3} \right)^3 \\
 B_0 &= \left(\sum y_i B_{0i} \right) & ; & \quad c = \left(\sum y_i c_i^{1/3} \right)^3 \\
 C_0 &= \left(\sum y_i C_{0i}^{1/2} \right)^2 & ; & \quad a = \left(\sum y_i a_i^{1/3} \right)^3 \\
 \alpha &= \left(\sum y_i \alpha_i^{1/3} \right)^3 & ; & \quad \beta = \left(\sum y_i \beta_i^{1/2} \right)^2
 \end{aligned}$$

2.2.4.3. Ecuación de estado de KAMERLINGH-ONNES.

Esta ecuación expresa el producto pV como una serie de potencias de la presión, a cualquier temperatura dada, es decir:

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots, \quad (2.37)$$

donde p es la presión, V es el volumen molar. Los coeficientes, A, B, C, D , etc., son conocidos como el primero, segundo, tercero, cuarto, etc., coeficiente virial. A presiones muy bajas sólo el primer coeficiente es significativo, y es igual a RT , pero a temperaturas mayores los restantes son también importantes y deben tomarse en cuenta. En general, el orden de importancia de los coeficientes y el de la ecuación coinciden. Los coeficientes son constantes para una temperatura, pero son función de la misma. El primero de ellos, A , es siempre positivo; el segundo, B , es negativo a la temperatura bajas y es positivo a temperaturas altas. Si se utiliza un número suficiente de términos, está ecuación satisface los valores experimentales con gran precisión. Los coeficientes viriales de algunos gases se presentan en la Tabla 2-4.

TABLA 2-4 Coeficientes viriales de algunos gases; p , en [At]; V , en [l/mol].

| T (°C) | A | Bx10 ² | Cx10 ⁵ | Dx10 ⁸ | Ex10 ¹¹ |
|-----------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Nitrógeno | | | | | |
| -50 | 18.312 | -2.8790 | 14.980 | -14.470 | 4.6570 |
| 0 | 22.414 | -1.0512 | 8.626 | -6.910 | 1.7040 |
| 100 | 30.619 | 0.6662 | 4.411 | -3.534 | 0.9687 |
| 200 | 38.824 | 1.4763 | 2.775 | -2.379 | 0.7600 |

| T (°C) | A | Bx10 ² | Cx10 ⁵ | Dx10 ⁸ | Ex10 ¹¹ |
|---------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Monóxido de Carbono | | | | | |
| -50 | 18.312 | -3.6878 | 17.900 | -17.911 | 6.225 |
| 0 | 22.414 | -1.4825 | 9.823 | -7.721 | 1.947 |
| 100 | 30.619 | 0.4036 | 4.874 | -3.618 | 0.9235 |
| 200 | 38.824 | 1.3163 | 3.052 | -2.449 | 0.7266 |
| Hidrógeno | | | | | |
| -50 | 18.312 | 1.2027 | 1.1640 | -1.7410 | 1.0220 |
| 0 | 22.414 | 1.3638 | 0.7851 | -1.2060 | 0.7354 |
| 100 | 63.447 | 1.7974 | 0.1003 | -0.1619 | 0.1050 |

En el siguiente ejemplo se aplican algunas de las ecuaciones de estado vistas anteriormente.

EJEMPLO 2-1. Determinar el volumen que ocupan 200 libras de metano (CH₄), que se encuentran a una presión de 2,000 - lb/pg² abs. y a una temperatura de 104°F, aplicando las siguientes ecuaciones de estado:

- a) Gas ideal
- b) Gas real
- c) Van Der Waals
- d) Beattie-Bridgeman
- e) Dieterici

Solución:

Datos:

$$\begin{aligned}
 p &= 2000 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2} \text{ abs} \right) = 136.05 \left(\frac{\text{at}}{\text{m}^2} \right) \\
 T &= 104 \left(^\circ\text{F} \right) = 564 \left(^\circ\text{R} \right) = 40 \left(^\circ\text{C} \right) = 313 \left(^\circ\text{K} \right) \\
 R &= 10.732 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2} \text{ abs} \cdot \text{pie}^3 / \text{mole} \cdot \text{lb} \cdot ^\circ\text{R} \right) \\
 R &= 0.082 \left(\frac{\text{at} \cdot \text{pie}^3}{\text{mole} \cdot \text{g} \cdot ^\circ\text{K}} \right)
 \end{aligned}$$

a) GAS IDEAL

Con la ecuación de estado de los gases ideales (1.2), el volumen es:

$$v = \frac{RT}{p}$$

Sustituyendo los datos en la ecuación se obtiene:

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{10.732 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2} \text{ abs} \cdot \text{pie}^3 \right) \cdot 564 \left(^\circ\text{R} \right)}{2000 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pg}^2} \text{ abs} \right)} \\
 v &= 3.026 \left(\text{pies}^3 / \text{mole} \cdot \text{lb} \right)
 \end{aligned}$$

El volumen que ocupan 200 lb de metano es:

$$1 \text{ mole lb de CH}_4 = 16 \text{ lb de CH}_4$$

$$V_{\text{CH}_4} = 3.026 \text{ (pies}^3/\text{mole-lb)} \left(\frac{1 \text{ mole-lb}}{16 \text{ lb}} \right) (200 \text{ lb})$$

$$V_{\text{CH}_4} = \underline{37.830} \text{ (pies}^3)$$

b) GAS REAL

Con la ecuación de estado de los gases reales (1.6), se tiene que el volumen es:

$$V = \frac{zRT}{p} \quad ,$$

con la Fig. 2-7, del factor de compresibilidad para el metano (CH_4), se obtiene que a una presión de 2000 lb/pg² abs y una temperatura de 104°F, el factor de desviación, z, es:

$$z = 0.86$$

Sustituyendo este valor y los respectivos datos en la ecuación anterior, se obtiene el volumen:

$$V = \frac{(0.86) 10.732 \left(\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs} \cdot \text{pie}^3}{\text{mole-lb} \cdot \text{°R}} \right) 564 \text{ (°R)}}{2000 \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs)}}$$

$$V = \underline{2.603} \text{ (pie}^3/\text{mole-lb)}$$

Y se calcula el volumen que ocupan 200 lb de metano;

$$V_{\text{CH}_4} = 2.603 \text{ (pie}^3/\text{mole-lb)} \left(\frac{\text{mole-lb}}{16 \text{ lb}} \right) (200 \text{ lb})$$

$$V_{\text{CH}_4} = \underline{32.538} \text{ (pies}^3)$$

c) VAN DER WAALS

Con la forma de la ecuación (2.12) de Van Der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = (RT), \quad (2.12)$$

y las ecuaciones (2.20), para obtener los valores de las constantes a y b, del metano;

$$b = \left(\frac{V_C}{3} \right); \quad a = \left(3 p_C V_C^2 \right), \quad (2.20)$$

donde los valores críticos para el metano se obtienen de la Tabla A-1:

$$V_C = 0.0991 \text{ (pie}^3/\text{lb)}$$

$$p_C = 667.8 \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs)}$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (2.20), se tiene:

$$a = 3 \left[0.0991 \left(\text{pie}^3/\text{lb} \right) \left(\frac{16 \text{ lb}}{\text{mole-lb}} \right) \right]^2 667.8 \left(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} \right)$$

$$a = 5036.803 \left(\frac{\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} - \text{pie}^6}{(\text{mole-lb})^2} \right)$$

$$b = \frac{0.0991 \left(\text{pie}^3/\text{lb} \right) \left(\frac{16 \text{ lb}}{\text{mole-lb}} \right)}{3}$$

$$b = 0.529 \left(\text{pie}^3/\text{mole-lb} \right)$$

Sustituyendo estos valores y los datos anteriores en la ecuación (2.12) se tiene:

$$\left[2000 \left(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} \right) + \frac{5036.803 \left(\frac{\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} - \text{pie}^6}{(\text{mole-lb})^2} \right)}{v^2 \left(\frac{\text{pie}^3}{\text{mole-lb}} \right)} \right] \left[v \left(\frac{\text{pie}^3}{\text{mole-lb}} \right) - 0.529 \left(\text{pie}^3/\text{mole-lb} \right) \right] = \dots = \left[10.732 \left(\frac{\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} - \text{pie}^3}{\text{mole-lb} - ^\circ\text{R}} \right) 564 \left(^\circ\text{R} \right) \right]$$

Como se puede observar, la ecuación es de segundo grado, se procede a resolverla por aproximaciones para diferentes valores de volumen; despejando a la presión, se tiene:

$$\left[2000 \left(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} \right) \right] = \left[\frac{6052.848}{v - 0.529} \left(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} \right) \right] - \left[\frac{5036.803}{v^2} \left(\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} \right) \right]$$

Utilizando la ecuación de estado para los gases ideales (1.2), se obtiene una aproximación del volumen para el primer ensayo.

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{(10.732) \left(\frac{\text{lb}/\text{pg}^2 \text{ abs} - \text{pie}^3}{\text{mole-lb} - ^\circ\text{R}} \right) (564) \left(^\circ\text{R} \right)}{(2000 \text{ lb}/\text{pg}^2 \text{ abs})}$$

$$v = 3.026 \left(\text{pie}^3/\text{mole-lb} \right),$$

con este valor de volumen, se procede a aproximar hasta tener un valor en la presión resultante equivalente a la presión deseada e igual a 2000 lb/pg² abs.

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|-------|----------------|---------|------------------------|------------------------|---------------|
| n | v | v ² | v-0.529 | $\frac{6052.848}{(3)}$ | $\frac{5036.803}{(2)}$ | p = (4) - (5) |
| 1 | 3.026 | 9.157 | 2.497 | 2424.048 | 550.049 | 1873.999 |

Como el valor de la presión resultante es menor de 2000 lb/pg² abs, por lo tanto se supone un nuevo valor de volumen menor, con el objeto de aumentar la presión. Se hace de nuevo el cálculo para un valor de volumen de 2.8 pies³/mole-lb, y se tiene una presión resultante de:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|-------|----------------|---------|------------------------|------------------------|-----------|
| n | v | v ² | v-0.529 | $\frac{6052.848}{(3)}$ | $\frac{5036.803}{(2)}$ | p=(4)-(5) |
| 1 | 3.026 | 9.157 | 2.497 | 2424.048 | 550.049 | 1874 |
| 2 | 2.800 | 7.840 | 2.271 | 2665.279 | 642.449 | 2023 |

Como se puede observar, la presión resultante es mayor que la presión deseada, con un error del 1.15%. Ahora, como se tiene un intervalo pequeño de presiones, podría decirse que la curva se comporta como lineal, es decir, que la variación de la presión con el volumen es lineal en este intervalo de presiones; considerando lo anterior y aplicando la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta v} \right) = \left(\frac{p - p_n}{x} \right)$$

donde;

Δp ; es la diferencia de presiones entre los dos valores.

Δv ; es la diferencia de volúmenes entre los dos valores.

p ; es la presión deseada (2000 lb/pg² abs).

p_n ; es la presión correspondiente a cualquier valor de volumen.

x ; es la fracción que se sumará o se restará al volumen correspondiente a p_n .

Se tiene una fracción, x , de:

$$\frac{(2023 - 1874)}{(2.800 - 3.026)} = \frac{(2000 - 2023)}{(x)}$$

$$\left(\frac{149}{-0.226} \right) = \left(\frac{-23}{x} \right)$$

$$x = 0.035$$

Ahora, como se tomó $p_n = p_2 = 2023$ lb/pg² abs para diferenciarla con la presión deseada de 2000 lb/pg² abs, esta fracción es positiva y se tendrá que sumar al valor del volumen correspondiente de la presión dos; con lo que se tiene así un nuevo volumen aproximado de:

$$v_3 = (2.800) + (0.035) = 2.835 \text{ (pies}^3\text{/mole-lb) ,}$$

y obteniéndose con este valor una presión correspondiente de:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|-------|----------------|---------|------------------------|------------------------|-----------|
| n | v | v ² | v-0.529 | $\frac{6052.848}{(3)}$ | $\frac{5036.803}{(2)}$ | p=(4)-(5) |
| 1 | 3.026 | 9.157 | 2.497 | 2424.048 | 550.049 | 1874 |
| 2 | 2.800 | 7.840 | 2.271 | 2665.279 | 642.449 | 2023 |
| 3 | 2.835 | 8.037 | 2.306 | 2624.826 | 626.684 | 1998 |

como la presión resultante es menor que la presión deseada y - con un error del 0.1% y como dicha presión es de un valor muy cercano al de la presión deseada, se puede interpolar de una - manera más confiable en el intervalo de la presión dos con la obtenida anteriormente, con lo que se tiene así:

$$\frac{(1998-2023)}{(2.835-2.800)} = \frac{(2000 - 1998)}{(x)}$$

$$\left(\frac{-25}{0.035} \right) = \left(\frac{2}{x} \right),$$

una fracción de: $x = -0.0028$

Ahora como se tomó la $p_n = p_3 = 1998$ lb/pg² abs., esta fracción x, resultó negativa; por lo tanto se le restará al valor del volumen correspondiente de dicha presión. El nuevo valor de volumen aproximado es:

$$V_4 = (2.835) - (0.0028) = 2.8322 \text{ (pies}^3\text{/mole-lb)},$$

con este valor en la ecuación, se tiene:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|--------|----------------|---------|------------------------|------------------------|-----------|
| n | v | v ² | v-0.529 | $\frac{6052.848}{(3)}$ | $\frac{5036.803}{(2)}$ | p=(4)-(5) |
| 1 | 3.026 | 9.157 | 2.497 | 2424.048 | 550.049 | 1874 |
| 2 | 2.800 | 7.840 | 2.271 | 2665.279 | 642.449 | 2023 |
| 3 | 2.835 | 8.037 | 2.306 | 2624.826 | 626.684 | 1998 |
| 4 | 2.8322 | 8.021 | 2.303 | 2628.017 | 627.924 | 2000 |

como la presión resultante es igual a la presión deseada, por lo tanto el volumen de 2.8322 (pies³/mole-lb) es correcto.

Se calcula ahora, el volumen que ocupan 200 lb de metano;

$$V_{ch_4} = 2.8322 \left(\frac{\text{pies}^3}{\text{mole-lb}} \right) \left(\frac{1 \text{ mole-lb}}{16 \text{ lb}} \right) \left(200 \text{ lb} \right)$$

$$V_{ch_4} = \underline{35.403} \text{ (pies}^3\text{)}$$

d) BEATTIE-BRIDGEMAN

Con la ecuación (2.22),

$$V = \left(\frac{RT}{p} \right) + \left(\frac{\beta}{RT} \right) + \left(\frac{\gamma}{R^2 T^2} \right) p + \left(\frac{\delta}{R^3 T^3} \right) p^2, \quad (2.22)$$

y para obtener los valores de, β , γ , δ , se hace uso de las ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.25) respectivamente:

$$\beta = (RTB_0) - (\Lambda_0) - (Rc/T^2) \quad (2.23)$$

$$\gamma = -(RT B_0 b) + (\Lambda_0 a) - (R B_0 c / T^2) \quad (2.24)$$

$$\delta = (R B_0 b c / T^2) \quad (2.25)$$

Ahora, como la presión esta dada en lb/pg² abs, por lo tanto $R=10.732$ (lb/pg² abs-pie³/mole-lb-°R). De la tabla 2-2, los valores de las constantes de Beattie-Bridgeman para el metano (CH₄), son:

$$A_0 = 8.5863 \times 10^3$$

$$a = 0.2972$$

$$B_0 = 0.8950$$

$$b = -0.2542$$

$$c = 11.986 \times 10^6$$

Sustituyendo, estos valores en las ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.25), se tiene:

$$\beta = \left[(10.732) (564) (0.8950) \right] - \left[(8.5863 \times 10^3) \right] - \left[\frac{(10.732) (11.986 \times 10^6)}{(564)^2} \right]$$

$$\beta = -3.57339 \times 10^3$$

$$\gamma = - \left[\frac{(10.732) (564) (0.8950) (-0.2542)}{(564)^2} \right] + \left[(8.5863 \times 10^3) (0.2972) \right] - \dots$$

$$\gamma = 3566.9998$$

$$\delta = \left[\frac{(10.732) (0.8950) (-0.2542) (11.986 \times 10^6)}{(564)^2} \right]$$

$$\delta = -92.0$$

Con los valores de β , γ , δ en la ecuación (2.22), se tiene:

$$v = \left(\frac{(10.732)(564)}{(2000)} \right) + \left(\frac{(-3.57339 \times 10^3)}{(10.732)(564)} \right) + \left(\frac{(3566.9998)}{(10.732 \times 564)} \right) (2000) + \dots$$

$$\dots + \left(\frac{(-92)}{(10.732 \times 564)^3} \right) (2000)^2$$

$$V = \underline{2.62912} \quad (\text{pies}^3/\text{mole-lb})$$

El volumen que ocupan 200 lb de metano (CH₄), es:

$$V_{\text{CH}_4} = 2.62912 \left(\text{pies}^3/\text{mole-lb} \right) \left(\frac{1 \text{ mole-lb}}{16 \text{ lb}} \right) (200 \text{ lb})$$

$$V_{\text{CH}_4} = \underline{32.864} \quad (\text{pies}^3)$$

e) DIETERICI

Con la ecuación de Dieterici en la forma:

$$\left(\frac{RT}{v-b} \right) = \left(p e^{\frac{a}{\sqrt{RT}}} \right) \quad (2.27)$$

y las ecuaciones (2.32), para obtener los valores de las constantes a y b , para el metano (CH₄),

$$a = (2R T_c V_c); \quad b = \left(\frac{V_c}{2} \right) \quad (2.32)$$

De la misma manera que para la ecuación de Van Der Waals, se hace uso de la Tabla A-1, para obtener los valores críticos de V_c y T_c , que son:

$$V_c = 0.0991 \left(\frac{\text{pie}^3}{\text{lb}} \right)$$

$$T_c = -116.63 \left(^\circ\text{F} \right)$$

Se sustituyen estos valores en las ecuaciones (2.32) y se transforma V_c a ($\text{pie}^3/\text{mole-lb}$) y T_c a ($^\circ\text{R}$), se tiene así:

$$a = 2R T_c V_c = 2(10.732) \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^3}{\text{Mole-lb-}^\circ\text{R}} \right] (-116.63+460) \left[^\circ\text{R} \right] (0.0991 \times 16) \left[\frac{\text{pie}^3}{\text{mole-lb}} \right]$$

$$a = 11686.021 \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^6}{(\text{mole-lb})^2} \right]$$

$$b = \frac{V_c}{2} = \frac{(0.0991 \times 16) \left[\frac{\text{pie}^3}{\text{Mole-lb}} \right]}{2} = 0.7928 \left[\frac{\text{pie}^3}{\text{Mole-lb}} \right]$$

Con los valores de a y b, en la ecuación (2.27), se tiene

$$\frac{10.732 \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^3}{\text{Mole-lb-}^\circ\text{R}} \right] (564) (^\circ\text{R})}{(V) - (0.7928) \left[\frac{\text{pie}^3}{\text{Mole-lb}} \right]} = \dots$$

$$\dots = 2000 \left[\text{lb/pg}^2 \text{ abs} \right] e^{-\frac{11\,686.02 \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^6}{(\text{mole-lb})^2} \right] (10.732) (\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pie}^6)}{\text{Mole-lb-}^\circ\text{R}} (564) (^\circ\text{R}) (V)}$$

La ecuación anterior es exponencial con dos incógnitas, por lo que se procede a resolverla por aproximaciones para diferentes valores de volumen, de la misma manera que se resolvió para la ecuación de Van Der Waals.

De la ecuación anterior, se despeja a la presión:

$$(2000) (\text{lb/pg}^2 \text{ abs}) = \frac{(6052.848)}{(V) - (0.7928)} (\text{lb/pg}^2 \text{ abs}) e^{\frac{1.3907}{V}}$$

ahora, se procede a aproximar volúmenes, hasta que la presión resultante sea equivalente a la presión deseada e igual a 2000 lb/pg² abs. Para esto, se puede iniciar a aproximar con el volumen obtenido por medio de la ecuación de la ley del gas ideal que es de 3.026 pies³/mole-lb, con este valor en la ecuación anterior, se tiene que la presión resultante es de 1432 lb/pg² abs.

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|-------|----------|--------------|---------------------------|----------|
| n | v | v-0.7928 | 6052.848/(2) | $e^{-\frac{1.9307}{(1)}}$ | p=(3)(4) |
| 1 | 3.026 | 2.2332 | 2710.392 | 0.5283 | 1432 |

Como se puede ver, el valor resultante de la presión es menor que 2000 lb/pg² abs y con un error del 28.4%, por lo que se tiene que disminuir el valor del volumen, para aumentar la presión. Se supone un nuevo valor de volumen de 1.85 pie³/mole-lb, con el cuál se tiene:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|-------|----------|--------------|---------------------------|----------|
| n | v | v-0.7928 | 6052.848/(2) | $e^{-\frac{1.9307}{(1)}}$ | p=(3)(4) |
| 1 | 3.026 | 2.2332 | 2710.392 | 0.5283 | 1432 |
| 2 | 1.850 | 1.0572 | 5725.358 | 0.3522 | 2016 |

Una presión resultante mayor que la deseada y con error del 0.8%. Como se tienen valores en la presión resultante menor y mayor que la presión de 2000 lb/pg² abs, se interpola entre estos dos valores, para obtener un valor de volumen -- aproximado; considerando una variación lineal de la presión con el volumen, aplicando la igualdad lineal se tiene:

$$\left(\frac{(2016-1432)}{(1.850-3.026)} \right) = \left(\frac{(2000-2016)}{x} \right)$$

$$\left(\frac{584}{-1.1760} \right) = \left(\frac{-16}{x} \right)$$

$$x = 0.0322$$

Como la fracción x, es positiva y la presión que se tomó para diferenciar a la presión deseada fué p₂ igual a 2016 (lb/pg² abs), se le suma la fracción al volumen correspondiente a dicha presión, con lo que tiene un nuevo valor de volumen -- aproximado de:

$$v_3 = (1.850 + 0.0322) = 1.8822 \text{ (pies}^3\text{/mole-lb),}$$

con este valor en la ecuación, se tiene:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|--------|----------|--------------|---------------------------|----------|
| n | v | v-0.7928 | 6052.848/(2) | $e^{-\frac{1.9307}{(1)}}$ | p=(3)(4) |
| 1 | 3.026 | 2.2332 | 2710.392 | 0.5283 | 1432 |
| 2 | 1.850 | 1.0572 | 5725.358 | 0.3522 | 2016 |
| 3 | 1.8822 | 1.0894 | 5556.130 | 0.3585 | 1992 |

Una presión resultante menor que la presión deseada y -- con un error del 0.4%. Por lo que interpolando de nuevo en el intervalo de los dos últimos valores, con la igualdad lineal anterior, pero ahora con una mayor seguridad; ya que el intervalo es pequeño y se puede decir que el comportamiento de la curva es lineal en ese intervalo, se tiene:

$$\left(\frac{(2016-1992)}{(1.850-1.8822)} \right) = \left(\frac{(2000-1992)}{x} \right)$$

$$\left(\frac{24}{-0.0322} \right) = \left(\frac{8}{x} \right)$$

$$x = -0.0107$$

Como la fracción, x, es negativa y la presión que se tomó para diferenciar a la presión deseada es la p₃, por lo que diferenciando esta fracción al valor del volumen correspondiente a dicha presión, se tiene que el valor del nuevo volumen aproximado es de :

$$V_4 = (1.8822 - 0.0107) = 1.8715 \text{ (pies}^3/\text{mole-lb)}$$

Con este valor se tiene:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|--------|----------|--------------|---------------------------|----------|
| n | V | V-0.7928 | 6052.848/(2) | $e^{\frac{-1.9307}{(1)}}$ | p=(3)(4) |
| 1 | 3.026 | 2.2332 | 2710.392 | 0.5283 | 1432 |
| 2 | 1.850 | 1.0572 | 5725.358 | 0.3522 | 2016 |
| 3 | 1.8822 | 1.0894 | 5556.130 | 0.3585 | 1992 |
| 4 | 1.8715 | 1.0787 | 5611.243 | 0.3564 | 2000 |

Que la presión resultante es igual a la presión deseada e igual a 2000 lb/pg² abs, por lo tanto el volumen de 1.8715 (pies³/mole-lb) es correcto.

Y por último, el volumen que ocupan 200 lb de metano es de:

$$V_{CH_4} = 1.8715 \text{ (pie}^3/\text{mole-lb)} \left(\frac{1 \text{ mole-lb}}{16 \text{ lb}} \right) (200 \text{ lb})$$

$$V_{CH_4} = \underline{23.393} \text{ (pies}^3\text{)}$$

En la Tabla 2-5, se muestra el porcentaje de error que presentan las ecuaciones de estado de Van Der Waals, Beattie-Bridgeman y Dieterici, al determinar el volumen a diferentes condiciones de presión y temperatura para el metano, con respecto al volumen obtenido con la ecuación de estado de la ley del gas real.

Tabla 2-5, Determinación del volumen a diferentes condiciones de presión y temperatura para el metano. p (lb/pg²abs); T (°F) y V(pies³/mole-lb)

| Metano | | Gas Real | | V. Der Waal | | B.-Bridgeman | | Dieterici | |
|--------|-----|----------|-------|-------------|------|--------------|-------|-----------|------|
| P | T | z | V | V | ε% | V | ε% | V | ε% |
| 500 | -94 | 0.75 | 5.892 | 7.0650 | 19.9 | 6.4015 | 08.65 | 5.2505 | 10.9 |
| 1000 | -76 | 0.52 | 2.143 | 3.3985 | 58.6 | 2.8765 | 34.23 | 1.1215 | 47.7 |
| 1500 | -58 | 0.50 | 1.438 | 2.2710 | 57.9 | 1.8179 | 26.42 | 0.9679 | 32.7 |
| 2000 | -40 | 0.57 | 1.285 | 1.7923 | 39.5 | 1.3620 | 05.99 | 0.9325 | 27.4 |
| 2500 | -22 | 0.64 | 1.203 | 1.5541 | 29.2 | 1.1380 | 05.40 | 0.9182 | 23.7 |
| 3000 | 32 | 0.718 | 1.264 | 1.5828 | 25.2 | 1.2730 | 00.71 | 0.9744 | 22.9 |
| 3500 | 140 | 0.92 | 1.693 | 1.8051 | 6.6 | 1.6537 | 02.22 | 1.1963 | 29.3 |
| 4000 | 212 | 0.99 | 1.785 | 1.8452 | 3.2 | 1.7675 | 00.98 | 1.3224 | 25.9 |
| 5000 | 392 | 1.09 | 1.993 | 1.9855 | 0.4 | 2.0311 | 01.91 | 1.6261 | 18.4 |
| 2000 | 104 | 0.86 | 2.603 | 2.8322 | 8.8 | 2.6291 | 01.00 | 1.8715 | 28.1 |

2.3 FACTOR DE DESVIACION DEL GAS

El factor de desviación del gas se define como la razón el volumen realmente ocupado por un gas a una determinada -- presión y temperatura al volumen que ocuparía si fuese perfecto o ideal, es decir:

$$z = \frac{V_r}{V_i} = \frac{\text{volumen real de n moles de gas a T.P.}}{\text{volumen ideal de n moles a las mismas T.P.}}$$

Si se sustituye esta ecuación en la ecuación de estado -- de los gases ideales, se obtiene que el factor de compresibilidad está expresado por la siguiente ecuación:

$$z = \frac{pV}{RT}$$

Para un gas ideal $z=1$ para todas las temperaturas y presiones. En el caso de los gases reales el factor de compresibilidad suele variar con ambas variables y su desviación es -- un índice de la separación del comportamiento ideal.

La Fig. 2-5 muestra una gráfica de z vs p para el nitrógeno, a diversas temperaturas. Si se observa se ve que todas las isothermas principian en $z=1$ y $p=0$, y el cambio con la -- presión depende de la temperatura de cada prueba. Sin embargo a 51°C, z permanece próxima a la unidad en el intervalo -- amplio de presiones de 0 a 100 atmósferas durante el cual -- aquella variable cambia de 1.00 a 1.02. Más allá de las 100 atmósferas z incrementa rápidamente con la presión y adquiere valores que exceden considerablemente la unidad. Esta temperatura para la cual un gas real se comporta en forma ideal

en un intervalo amplio de presiones, se denomina temperatura - o punto de Boyle, que es también una línea divisoria de los tipos de isotermas exhibidas por el gas. Por encima del tal punto, el gas muestra únicamente una desviación positiva de la idealidad; es decir, todos los valores de z son mayores de la unidad. Debajo de la temperatura de Boyle, z decrece primero con las presiones crecientes, alcanza un mínimo y asciende a valores apreciables mayores de la unidad. Observándose que cuanto menor es la temperatura menor es el mínimo y que éste se presenta a presiones que dependen de T .

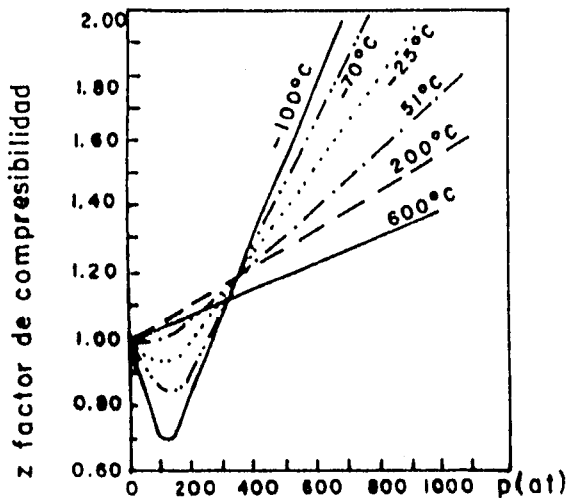


Fig. 2-5. Factores de compresibilidad para el nitrógeno.

En los siguientes ejemplos se ve la aplicación de gráficas para determinar el factor de desviación.

EJEMPLO 2-2.- Determinar el factor de desviación, z , para:

a) Metano (CH_4), medido a una presión y temperatura de:

$$p = 1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = 104^\circ \text{F}$$

$$p = 2500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = -13^\circ \text{F}$$

b) Etano (C_2H_6), medido a una presión y temperatura de:

$$p = 1500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = 284^\circ \text{F}$$

$$p = 3000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = 356^\circ \text{F}$$

c) Propano (C_3H_8) medido a una presión y temperatura de:

$$p = 500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = 248^\circ \text{F}$$

$$p = 3500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs y } T = 1040^\circ \text{F}$$

Solución:

a) Con la Fig. 2-7, para el factor de desviación, z , para el metano (CH_4) y con el valor de la presión de $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ se entra a la gráfica por el eje de las abscisas, hasta encontrar la curva que indique una temperatura de 104°F , de este punto se parte horizontalmente hacia a la izquierda, hasta chocar con el eje vertical, se lee el valor del factor de desviación, z , para el metano, que en este caso es de, $z=0.918$.

De la misma manera que el anterior y la misma Fig. 2-7, para una presión de $2500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ a una temperatura de -13°F se observa que para dicha temperatura no hay una curva específica, por lo que se tendrá que interpolar entre las curvas de -4°F y -22°F , se tiene que para este caso, el factor de desviación es de, $z=0.66$.

b) En este caso se utiliza la Fig. 2-8, para el factor de desviación del etano (C_2H_6), de la misma manera en que se obtuvo los valores del factor de desviación, z , se obtiene:

para $p= 1500 \text{ lb/pg}^2\text{abs}$ y $T=284^\circ\text{F}$; $z=0.75$ y
 $p= 3000 \text{ lb/pg}^2\text{abs}$ y $T=356^\circ\text{F}$; $z=0.80$

c) Para las últimas condiciones de presión y temperatura para el propano (C_3H_8), se utiliza la Fig. 2-9 y el factor de desviación, z , se obtiene de la misma forma que en los casos anteriores, se tiene:

para $p= 500 \text{ lb/pg}^2\text{abs}$ y $T=248^\circ\text{F}$; $z=0.72$ y
 $p=3500 \text{ lb/pg}^2\text{abs}$ y $T=1040^\circ\text{F}$; $z=1.035$

NOTA: Estos valores, de factor de desviación, z , también pueden ser obtenidos de tablas; pero no son tan exactos, como los que se obtienen por gráficas.

En el siguiente ejemplo, se puede observar una semejanza en los resultados, usando los diagramas de Mollier.

EJEMPLO 2-3. Determinar el factor de compresibilidad usando los diagramas de Mollier para las primeras condiciones del metano, etano y propano del ejemplo anterior.

Solución:

a) Para el metano a $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ y 104°F . De la Fig. 2-10, del diagrama de Mollier para el metano, localizar el punto a $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ y 104°F , e interpolar entre las líneas

del volumen específico, para obtener un valor de, $v=0.345\text{pies}^3/\text{lb}$. Dividiendo la unidad entre este valor, se obtiene la densidad, $\rho=2.90\text{ lb}/\text{pie}^3$. Y para calcular el factor de compresibilidad del metano se usa la siguiente ecuación:

$$z = \frac{MP}{10.732 T \rho}$$

que es la ecuación de estado de los gases reales en función de la masa molecular y la densidad.

Sustituyendo los datos correspondientes para el metano, se obtiene:

$$z = \frac{(16.043)(1000)}{10.732 (104+460)(2.90)} = \underline{0.914}$$

b) De la misma manera que en el caso anterior y utilizando la Fig. 2-11, del diagrama de Mollier para el etano y localizando, el punto a $1,500\text{ lb}/\text{pg}^2\text{abs}$ y 284°F e interpolando, se obtiene un volumen específico de $0.13\text{ pie}^3/\text{lb}$ y una densidad de $7.57\text{ lb}/\text{pie}^3$. Con lo que se obtiene un factor de compresibilidad para el etano de:

$$z = \frac{(30.070)(1500)}{10.732 (284 + 460)(7.57)} = \underline{0.75}$$

c) Y por último, para el propano a $500\text{ lb}/\text{pg}^2\text{ abs}$ y 248°F y usando la Fig. 2-12, del diagrama de Mollier para el propano, obteniéndose un volumen específico de $0.25\text{ pie}^3/\text{lb}$, con lo que se obtiene una densidad de $4.00\text{ lb}/\text{pie}^3$. Sustituyendo estos datos en la ecuación correspondiente, se obtiene el factor de compresibilidad para el propano,

$$z = \frac{(44.097)(500)}{10.732 (248+460)(4)} = \underline{0.72}$$

2.4 COMPRESIBILIDAD Y EXPANSION TERMICA

La compresibilidad, c , es una indicación del cambio en volumen (o densidad) que sufre una sustancia, como consecuencia de un cambio de presión mientras la temperatura se mantiene constante. Por definición es:

$$c = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (2.38)$$

La compresibilidad, c , es una constante para una sustancia particular en rangos de presión adecuadamente amplios. El valor de c es diferente para cada sustancia y para las fases líquida y sólida de la misma sustancia.

La ecuación (2.38) se puede escribir de la forma:

$$V_f = V_1 (1 - cdp) \quad (2.39)$$

donde:

V_1 = volumen inicial

V_f = Volumen final

c = Compresibilidad

dp = Diferencia de presiones

En la ecuación (2.39), se puede observar claramente que el volumen de un sólido o líquido disminuye linealmente con la presión.

La expansión térmica, η , es una indicación del cambio en volumen (o densidad) que sufre una sustancia, como consecuencia de un cambio en temperatura, mientras la presión se mantiene constante. Por definición es:

$$\eta = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta T} \right)_p \quad (2.40)$$

La expansión térmica, η , es aproximadamente el mismo para todos los gases, mientras que para cada líquido o sólido tiene su propio valor. Cualquier sustancia particular tiene valores diferentes de η en la fase líquida y en la sólida.

La ecuación (2.40) se puede escribir de la forma:

$$V_f = V_1 (1 + \eta dT) \quad (2.41)$$

donde:

V_1 = Volumen inicial

V_f = Volumen final

η = Expansión térmica

dT = Diferencia de temperaturas.

En la ecuación (2.41), se puede observar claramente que el volumen de un sólido o líquido aumenta linealmente con la temperatura.

2.4.1. COMPRESIBILIDAD DEL GAS

De la ecuación de los gases reales (1.6), se tiene:

$$v = \frac{zRT}{p}, \quad (2.42)$$

diferenciando con respecto a la presión a temperatura constante,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = z RT \left(-\frac{1}{p^2} \right) + \left(\frac{1}{p} \right) RT \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T,$$

agrupando y factorizando términos, se tiene

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{1}{p} \right) z \right] \quad (2.43)$$

Sustituyendo la ecuación (2.42) y (2.43) en (2.38), se tiene:

$$c = - \left(\frac{p}{z RT} \right) \left(\frac{RT}{p} \right) \left[\left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{1}{p} \right) z \right],$$

agrupando, factorizando y eliminando términos, queda que la compresibilidad del gas es:

$$c = \frac{1}{p} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T \quad (2.44)$$

2.4.2. EXPANSION TERMICA DEL GAS

De la ecuación de los gases reales (1.6), se tiene:

$$v = \frac{zRT}{p}, \quad (2.42)$$

diferenciando con respecto a la temperatura a presión constante,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{zR}{p} + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{R}{p},$$

agrupando y factorizando términos, se tiene:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) = \frac{R}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2.45)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.42) y (2.45) en (2.40), se tiene:

$$\eta = \frac{p}{ZRT} - \frac{R}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right]$$

agrupando, factorizando y eliminando términos, queda que la expansión térmica del gas es:

$$\eta = \frac{1}{T} + \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \quad (2.46)$$

2.4.3. FORMULAS ESTABLECIDAS POR RUTLEDGE PARA LA SOLUCION DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES PARCIALES.

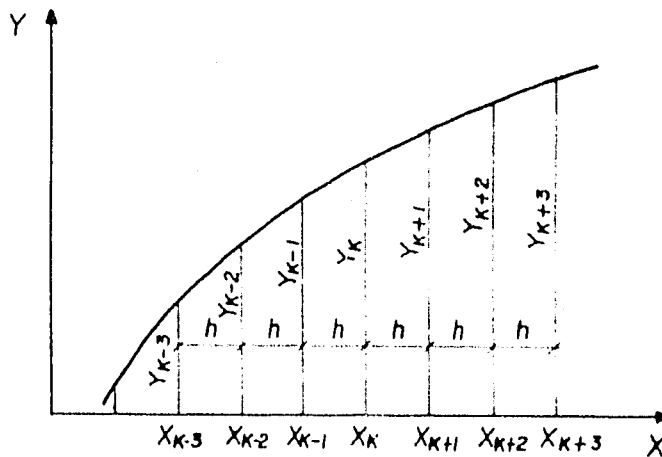


FIG.- 2-6 GRAFICA DE RUTLEDGE

Basado en lo anterior Rutledge formuló:

- 1) En función de tres valores anteriores y un valor posterior:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_{X=X_k} = \frac{1}{12 h} \left[3 Y_{k+1} + 10 Y_k - 18 Y_{k-1} + 6 Y_{k-2} - Y_{k-3} \right]$$

- 2) En función de dos valores anterior y dos valores posteriores:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_{X=X_k} = \frac{1}{12 h} \left[Y_{k-2} - Y_{k+2} - 8 (Y_{k-1} - Y_{k+1}) \right]$$

3) En función de un valor anterior y tres valores posteriores:

$$\left(\frac{\delta Y}{\delta X}\right)_{X=X_k} = \frac{1}{12 h} \left[Y_{k+3} + 18 Y_{k+1} - 10 Y_k - 3 Y_{k-1} \right]$$

Para los casos en que se utilizan, se tiene:

Y; valores del factor de desviación, z.

X; valores de presión o de temperatura.

h; intervalo entre los valores de presión o de temperatura

EJEMPLO 2-4; Calcular la compresibilidad y expansión térmica del propano, que se encuentra a una presión de 1500 lb/pg² abs y a una temperatura de 392°F.

Solución:

a) Cálculo de la compresibilidad del propano:

Usando la ecuación (2.44) de compresibilidad del gas,

$$C = \frac{1}{p} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T, \quad (2.44)$$

para obtener la $\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$, se usa la fórmula (2) de Rutledge, para dos valores anteriores y dos posteriores. Se obtienen los valores del factor de desviación, z, para dichos valores de presión, con un intervalo de 100 lb/pg² abs y a una temperatura constante de 392°F, de la Fig. 2-9, del factor de desviación, z, para el propano, teniéndose que:

| T = 392°F | |
|---------------------------|------|
| p(lb/pg ² abs) | z |
| 1300 | 0.69 |
| 1400 | 0.67 |
| 1500 | 0.66 |
| 1600 | 0.65 |
| 1700 | 0.64 |

De la tabla anterior:

$$Y_{K-2} = 0.69$$

$$Y_{K-1} = 0.67$$

$$Y_{K+1} = 0.65$$

$$Y_{K+2} = 0.64$$

$$h = 100 \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs)}$$

Sustituyendo estos valores en la fórmula (2), se tiene que la

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T \text{ es:}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{12 (100)} \left[(0.69) - (0.64) - 8 \left((0.67) - (0.65) \right) \right]$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{1200} \left[(-0.110) \right]$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T = -91.67 \times 10^{-6}$$

con este valor y la ecuación (2.44), se tiene que la compresibilidad del propano es:

$$C_{C_3H_8} = \left(\frac{1}{1500} - \frac{1}{0.66} \right) (-91.67 \times 10^{-6})$$

$$C_{C_3H_8} = \underline{805.56 \times 10^{-6}} \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs)}^{-1}$$

b) Cálculo de la expansión térmica del propano:

Utilizando la ecuación (2.46) de la expansión térmica

$$\eta = \frac{1}{T} + \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \quad (2.46)$$

para obtener la $\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$ usando la fórmula (2) de Rutledge, - pero ahora, para dos valores anteriores y dos posteriores de temperatura. De donde los valores del factor de desviación, - z, para dichos valores de temperatura, con un intervalo de - 36°F y a una presión constante de 1500 lb/pg² abs, se obtienen de la Fig. 2-9, del factor de desviación, z, para el propano, teniéndose así:

| P=1500 lb/pg ² abs | |
|-------------------------------|-------|
| T °F | z |
| 320 | 0.505 |
| 356 | 0.587 |
| 392 | 0.660 |
| 428 | 0.719 |
| 464 | 0.763 |

De la tabla anterior:

$$Y_{K-2} = 0.505$$

$$Y_{K-1} = 0.587$$

$$Y_{K+1} = 0.660$$

$$Y_{K+2} = 0.719$$

$$h = 36^\circ\text{F}$$

Sustituyendo estos valores en la fórmula (2) de Rutledge, se tiene que la $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$ es:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{12(36)} \left[(0.505) - (0.763) - \varepsilon \left((0.587) - (0.719) \right) \right]$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{432} (0.798)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = 1.85 \times 10^{-3}$$

Con este valor y la ecuación (2.46), se tiene que la expansión térmica del propano es:

$$\eta = \frac{1}{392} + \frac{1}{0.66} \left(1.85 \times 10^{-3} \right)$$

$$\eta = \underline{5.35 \times 10^{-3}} \left[\text{°F}^{-1} \right]$$

NOTA. Los intervalos tomados entre los valores de presión y los intervalos entre los valores de temperatura, para el cálculo de las ecuaciones diferenciales parciales, fueron arbitrarios, pero entre más pequeños sean éstos, el resultado es más exacto.

2.5 VOLUMEN RESIDUAL

Una función residual se define mediante las siguiente expresión genérica:

$$\underline{M} = M_i - M, \quad (2.47)$$

donde las M pueden representar cualquier propiedad termodinámica extensiva. La función residual o discrepancia \underline{M} es la diferencia entre M_i , que representa la propiedad del estado de gas ideal y M , que representa la propiedad real, ambas a la misma temperatura y presión.

Los cambios de las propiedades de los gases ideales se obtienen mediante ecuaciones muy sencillas, y la utilización de funciones residuales permite la conversión entre las propiedades de los gases reales e ideales y viceversa.

Por lo que se puede definir un volumen residual \underline{V} de acuerdo con la expresión (2.47)

$$\underline{V} = V_i - V, \quad (2.48)$$

donde \underline{V} , es el volumen residual y es una función adecuada para describir el comportamiento volumetrico de sistemas PVT.

Ahora, sabiendo que $V_i = RT/p$ y que $V = zRT/p$ y sustituyendo en la ecuación (2.48), se tiene que el volumen residual es:

$$\underline{V} = RT/p - zRT/p,$$

factorizando RT/p , queda: $\underline{v} = \frac{RT}{p} (1-z)$ (2.49)

El hecho de que existe un valor límite universal de z para todos los gases reales a presión cero es el principal motivo de su uso. Análogamente a \underline{v} , z presenta un intervalo de valores limitado, y por lo consiguiente es una función adecuada para representar las propiedades volumétricas de los fluidos reales.

EJEMPLO 2-5.- Calcular el volumen residual para:

- a) Metano (CH_4) a $-58^\circ F$ y $1500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$
- b) Etano (C_2H_6) a $356^\circ F$ y $3000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$
- c) Propano (C_3H_8) a $536^\circ F$ y $3500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$
- d) Propano (C_3H_8) a $284^\circ F$ y $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$

Solución:

De las Figs. 2-7, 2-8 y 2-9, se obtienen los valores del factor de compresibilidad para el metano, etano y propano respectivamente. Y utilizando la ecuación (2.49) para calcular el volumen residual para cada uno de ellos.

a) Para el metano (CH_4) a $-58^\circ F$ y $1,500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$; $z=0.5$.

Sustituyendo estos valores en la ec. (2.49), se tiene que:

$$\underline{v} = \frac{RT}{p} (1-z) = \left[\frac{(10.732) \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs-pies}^3}{\text{mole-lb-}^\circ R} \right] (-58+460) \left[\frac{^\circ R}{\text{lb/pg}^2 \text{ abs}} \right]}{(1500) \left[\frac{\text{lb/pg}^2 \text{ abs}}{\text{lb/pg}^2 \text{ abs}} \right]} \right] \left[1-0.5 \right]$$

$$\underline{v} = \underline{1.438} \left[\frac{\text{pies}^3}{\text{mole-lb}} \right]$$

b) Etano (C_2H_6) a $356^\circ F$ y $3000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$; $z=0.8$

$$\underline{v} = \frac{10.732 (356+460)}{3000} (1-0.8) = \underline{0.590} \left[\frac{\text{pies}^3}{\text{mole-lb}} \right]$$

c) Propano (C_3H_8) a $536^\circ F$ y $3500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$; $z=0.88$

$$\underline{v} = \frac{(10.732) (536+460)}{3500} (1-0.88) = \underline{0.366} \left[\frac{\text{pies}^3}{\text{mole-lb}} \right]$$

d) Propano (C_3H_8) a $284^\circ F$ y $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$; $z=0.49$

$$\underline{v} = \frac{(10.732) (284+460)}{1000} (1-0.49) = \underline{4.072} \left[\frac{\text{pies}^3}{\text{mole-lb}} \right]$$

2.6. FUGACIDAD

2.6.1. Energía libre de GIBBS.

La energía neta disponible bajo ciertas condiciones específicas, que resulta al decrecer el contenido de energía libre del sistema, cuando éste pasa de un estado inicial a otro final; es decir, la cantidad de energía que contiene una sustancia susceptible en convertirse en trabajo. Se define mediante la siguiente relación:

$$F = H - TS, \quad (2.50)$$

donde, F ; Energía libre de Gibbs
 H ; Entalpía o contenido calorífico del sistema
 T ; Temperatura del sistema
 S ; Entropía del sistema

La diferenciación total de la ecuación (2.50), es:

$$dF = dH - TdS - SdT \quad (2.51)$$

pero, $H = E + pV$, en donde E , es la energía interna del sistema y p y V es la presión y el volumen del sistema respectivamente. Y la diferenciación es $dH = dE + pdV + Vdp$. Además $TdS = dE + pdV$. Sustituyendo estas identidades en la ecuación (2.51), se obtiene:

$$\begin{aligned} dF &= dE + pdV + Vdp - dE - pdV - SdT \\ dF &= Vdp - SdT \end{aligned} \quad (2.52)$$

El cambio de energía libre a una temperatura constante, de la ecuación (2.52) anterior, es:

$$dF = Vdp, \quad (2.53)$$

e integrando,

$$\begin{aligned} \int_{F_1}^{F_2} dF &= \int_{p_1}^{p_2} Vdp \\ \Delta F = F_2 - F_1 &= \int_{p_1}^{p_2} Vdp \end{aligned} \quad (2.54)$$

Para calcular la integral entre los límites dados, se debe expresar V como una función de p . Como para un gas perfecto o ideal V es igual a RT/p , se tiene:

$$\Delta F = \int_{p_1}^{p_2} v dp$$

$$\Delta F = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp$$

$$\Delta F = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.55)$$

En los gases reales tanto V como dp obtenidos a partir de ecuaciones de estado válidas, deben sustituirse en la ecuación (2.54), y la integración se realiza entonces, bien analítica o gráficamente.

Cuando se aplica la ecuación (2.55) a los gases reales, en particular a elevadas presiones, se encuentra que el cambio de energía libre, no está reproducido por esta simple relación. La dificultad reside en que en los casos no ideales V no viene dada por la relación RT/p , sino por otra expresión más complicada, que es preciso conocer antes de poder integrar la ecuación (2.54). Como esta dependencia del volumen, es con frecuencia muy particular, el valor de ΔF vendrá dado por una ecuación de diferente forma en cada caso.

G.N. Lewis, fué el primero que mostró como trabajar con sistemas no ideales, desechando las ecuaciones simples de energía libre, deducidas para los sistemas ideales. Para lograrlo introduce una cantidad termodinámica, la fugacidad, en lugar de la presión.

Para comprender bien este concepto, se va a considerar primero un sistema compuesto de agua y su vapor. A temperatura constante, hay una presión definida de vapor de agua sobre el líquido, que proviene de la fase líquida y representa una tendencia de éste a pasar a la fase de vapor. A su vez, el vapor tiende a escapar de la fase de gas por condensación. Cuando se igualan estas tendencias de escape, se obtiene el equilibrio, es decir, la presión de vapor se hace constante a temperatura constante. Por lo que un estado de equilibrio es el punto en que la tendencia a escape de un constituyente, es el mismo en todas las partes del sistema. La idea de que una sustancia, en un estado particular tiene una tendencia de escape, es muy general. Lewis señaló que esta propensión puede medirse por una cantidad f llamada fugacidad, que esta relacionada con el contenido de energía libre de la sustancia. Por lo que el cambio de energía libre en función de la fugacidad, de la ecuación (2.55), se tiene:

$$\Delta F = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2.56)$$

2.6.1.1. Determinación de la FUGACIDAD

a) Con la ecuación (2.53) para una cierta temperatura T, $dF = V dp$. Ahora, para un gas, se toma como estado tipo a una temperatura dada, aquél cuya fugacidad es la unidad, es decir $f_1 = 1$. Por lo que la ecuación (2.56), queda:

$$F_2 - F_1 = RT \ln f_2 \quad (2.57)$$

Como F_1 , es una constante a cierta temperatura, la diferencia de la ecuación (2.57) es:

$$dF = RT \ln f \quad , \quad (2.58)$$

igualando (2.53) y (2.58), se tiene:

$$V dp = RT d \ln f \quad ,$$

despejando $d \ln f$, queda:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad , \quad (2.59)$$

integrando la ecuación (2.59) entre los límites $p=0$, donde $f=1$ y p para cierto valor de f , se obtiene:

$$\int_{f=1}^f d \ln f = \frac{1}{RT} \int_{p=0}^p v dp.$$

y

$$\ln f = \frac{1}{RT} \int_{p=0}^p v dp \quad (2.60)$$

Con esta ecuación (2.60) se puede calcular la fugacidad, f .

b) Haciendo las mismas consideraciones de la ecuación (2.56) para la ecuación (2.55), se tiene:

$$\ln p = \frac{1}{RT} \int_{p=0}^p v dp \quad (2.61)$$

Diferenciando miembro a miembro la ecuación (2.60) de (2.61), se tiene:

La ecuación (4.12) es la definición mas general de ΔH . - Cuando la presión permanece constante durante el proceso, entonces:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + P (V_2 - V_1) \\ &= \Delta E + p\Delta V,\end{aligned}\tag{4.13}$$

es decir, el cambio de entalpia a presión constante es igual - al incremento en energía interna más cualquier trabajo de presión-volumen realizado. De aquí que a presión constante ΔH representa el calor absorbido en pasar del estado inicial al final, con tal de que sólo se efectúe trabajo debido a p-V. Cuando las presiones inicial y final no son iguales, se calcula ΔH no por medio de la ecuación (4.13) sino por la (4.12).

4.7 CAPACIDAD CALORIFICA

Si se considera una cantidad de calor muy pequeña dQ añadida a un sistema y se supone que como resultado de la absorción de calor de ascenso de temperatura producido es dT . Entonces - la cantidad de calor requerida para producir un ascenso de temperatura de un grado es:

$$C = \frac{dQ}{dT},\tag{4.14}$$

y C es así la capacidad calorífica del sistema. Ahora, de la ecuación (4.6) se obtiene:

$$dQ = dE + pdV,$$

y sustituyendo en (4.14), se tiene:

$$C_v = \frac{dE + pdV}{dT}\tag{4.15}$$

Cuando el volumen se mantiene constante $dV=0$, y la ecuación (4.15) se reduce a::

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v\tag{4.16}$$

Esta ecuación es la relación termodinámica que define C_v como la velocidad de cambio de la energía interna con la temperatura a volumen constante.

Sin embargo, cuando la absorción de calor ocurre reversiblemente a presión constante, entonces $P=p$, y la ecuación (4.1) se transforma en:

El trabajo involucrado en la expansión de sólidos o líquidos es pequeño, y frecuentemente despreciable. Sin embargo, no sucede igual con los gases, donde los cambios de volumen pueden ser grandes. En todos los cálculos de W que comprendan expansiones de gas, debe quedar claramente entendido que exceptuando las condiciones señaladas más abajo, la presión que determina el trabajo realizado, no es la presión del gas P_g , sino aquella contra la cual el gas está trabajando, es decir, p . Una vez que se toma en cuenta este hecho no hay dificultad de realizar cálculos. Más aún, cuando $V_2 > V_1$, entonces el proceso es de expansión, W es positivo, y el trabajo hecho por el gas sobre su contorno. Si $V_2 < V_1$, sucede todo lo contrario.

De lo anterior resulta evidente que para un cambio dado la magnitud de W depende de la forma en que se efectúa el trabajo, y por ese motivo W no puede ser una función de estado. De nuevo, como para un cambio dado ΔE tiene un valor fijo, Q debe variar con W y resulta dependiente del camino seguido por el proceso.

Las cantidades Q , W y ΔE son experimentalmente medibles, pero las magnitudes de E no lo son, este último hecho no es un obstáculo en termodinámica, ya que solo interesa principalmente los cambios de E y no los valores absolutos.

4.6 ENTALPIA

Los cambios térmicos a presión constante se expresan más adecuadamente mediante otra función H , llamada entalpia o contenido calorífico de un sistema, una propiedad extensiva de estado. Esta función se define por la relación:

$$H = E + pV, \quad (4.10)$$

donde p y V son la presión y el volumen del sistema. Como E y pV se encuentran totalmente caracterizadas por el estado del sistema, H es también una función de estado y es completamente independiente de la manera en que se logra aquél. En consecuencia el cambio de entalpia, ΔH , puede escribirse así:

$$\Delta H = H_2 - H_1, \quad (4.11)$$

donde H_2 es la entalpia del sistema en su estado final y H_1 en el estado inicial. Al sustituir H_2 y H_1 por sus equivalentes de la ecuación (4.10), se obtiene para ΔH :

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1) \\ &= (E_2 - E_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &= \Delta E + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\ln f - \ln p = \frac{1}{RT} \int_{p=0}^P v dp - \frac{1}{RT} \int_{p=0}^P v_i dp$$

$$\ln \frac{f}{p} = - \frac{1}{RT} \int_{p=0}^P (v_i - v) dp \quad (2.62)$$

Como puede verse $(v_i - v)$, es el volumen residual, por lo que la ecuación (2.62), se puede escribir como:

$$\ln \frac{f}{p} = - \frac{1}{RT} \int_{p=0}^P \underline{v} dp \quad (2.63)$$

la ecuación (2.63), se utiliza para el calculo de cualquier caso de fugacidad, f .

c) Igualando las ecuaciones (2.53) y (2.58), se tiene:

$$v dp = RT d \ln f \quad (2.64)$$

de lo anterior:

$$\left(\frac{d \ln f}{dp} \right)_T = \frac{v}{RT} \quad (2.65)$$

La ecuación (2.65) es otra forma de obtener la fugacidad, f .

EJEMPLO: Calcular la fugacidad para el Etano (C_2H_6) que se encuentra a una temperatura de $320^\circ F$ y una presión de 2000 lb/pg² abs.

Solución:

Utilizando la ecuación (2.63):

$$\ln \frac{f}{p} = - \frac{1}{RT} \int \underline{v} dp \quad (2.63)$$

Para obtener el valor de la integral $\underline{v} dp$, se utiliza la regla de Simpson, con un intervalo arbitrario en la presión - de 200 lb/pg² abs para el cálculo de los volúmenes residuales, como sigue:

$$\int \underline{v} dp = \frac{h}{3} \left[\frac{v_0}{\text{IMPARES}} + 4 \sum \text{ORDENADAS PARES} + 2 \sum \text{ORDENADAS IMPARES} + \frac{v_n}{\text{IMPARES}} \right]$$

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|------|-------|---------|--------|------------------------|
| p | z | RT/(1) | 1-(2) | $\underline{v}=(3)(4)$ |
| 0 | 1 | | 0 | 0 |
| 200 | 0.970 | 41.8548 | 0.030 | 1.2556 |
| 400 | 0.940 | 20.9274 | 0.060 | 1.2556 |
| 600 | 0.912 | 13.9516 | 0.0880 | 1.2277 |
| 800 | 0.885 | 10.4637 | 0.1150 | 1.2033 |
| 1000 | 0.858 | 8.3710 | 0.1420 | 1.1887 |
| 1200 | 0.830 | 6.9758 | 0.1700 | 1.1859 |
| 1400 | 0.810 | 5.9793 | 0.1900 | 1.1361 |
| 1600 | 0.790 | 5.2319 | 0.2100 | 1.0987 |
| 1800 | 0.765 | 4.6505 | 0.2350 | 1.0929 |
| 2000 | 0.760 | 4.1855 | 0.2400 | 1.0045 |

donde:

$$h = 200$$

$$\underline{v}_0 = 0 \quad ; \quad \underline{v}_n = 1.0045$$

$$\sum \text{ORD. PARES} = \left[1.2556 + 1.2277 + 1.1887 + 1.1361 + 1.0929 \right] = 5.901$$

$$\sum \text{ORD. IMPARES} = \left[1.2556 + 1.2033 + 1.1859 + 1.0987 \right] = 4.7435$$

Con los valores anteriores en la ecuación de simpson, se tiene:

$$\int \underline{v} dp = \frac{200}{3} \left[0 + 4 (5.90) + 2 (4.7435) + 1.0045 \right]$$

$$\int \underline{v} dp = \frac{200}{3} [34.0955]$$

$$\int \underline{v} dp = 2,273.0333$$

con este valor y los datos de presión y temperatura en la ecuación (2.63), el valor de la fugocidad, f , es de:

$$\ln \frac{f}{2000} = \left(\frac{1}{(10.732)(780)} \right) (2273.033)$$

$$\ln \frac{f}{2000} = (-0.2715)$$

$$(\ln f - \ln 2000) = (-0.2715)$$

$$\ln f = (-0.2715) + (7.6009)$$

$$\ln f = (7.3294)$$

$$f = e^{7.3294} = 1524.4706 \quad (\text{lb/pq}^2 \text{ abs})$$

2.7.- ECUACIONES PARA CALCULAR EL FACTOR DE DESVIACION.

Las ecuaciones (2.66), (2.67), (2.68), (2.69), permiten calcular, por ensayo y error, el valor del factor de desviación, z, usando los siguientes datos:

ρ_g = Densidad Relativa del Gas

p= Presión en lb/pg² abs

T= Temperatura en °R

Ecuaciones:

$$T_r = T / (167 + 316.67 \rho_g) \quad (2.66)$$

$$p_r = p / (702.5 - 50 \rho_g) \quad (2.67)$$

$$\rho_r = 0.27 p_r / (z T_r) \quad (2.68)$$

$$z = (A_1 + A_2/T_r + A_3/T_r^3) + (A_4 + A_5/T_r) \rho_r^2 + (A_5 A_6 \rho_r^5 / T_r) + \dots$$

$$\dots (A_7 \rho_r^2 / T_r^3) (1 + A_8 \rho_r^2) e^{(-A_8 \rho_r^2)} + 1 \quad (2.69)$$

Donde:

$$A_1 = 0.31506$$

$$A_5 = -0.6123$$

$$A_2 = -1.0467$$

$$A_6 = -0.1048$$

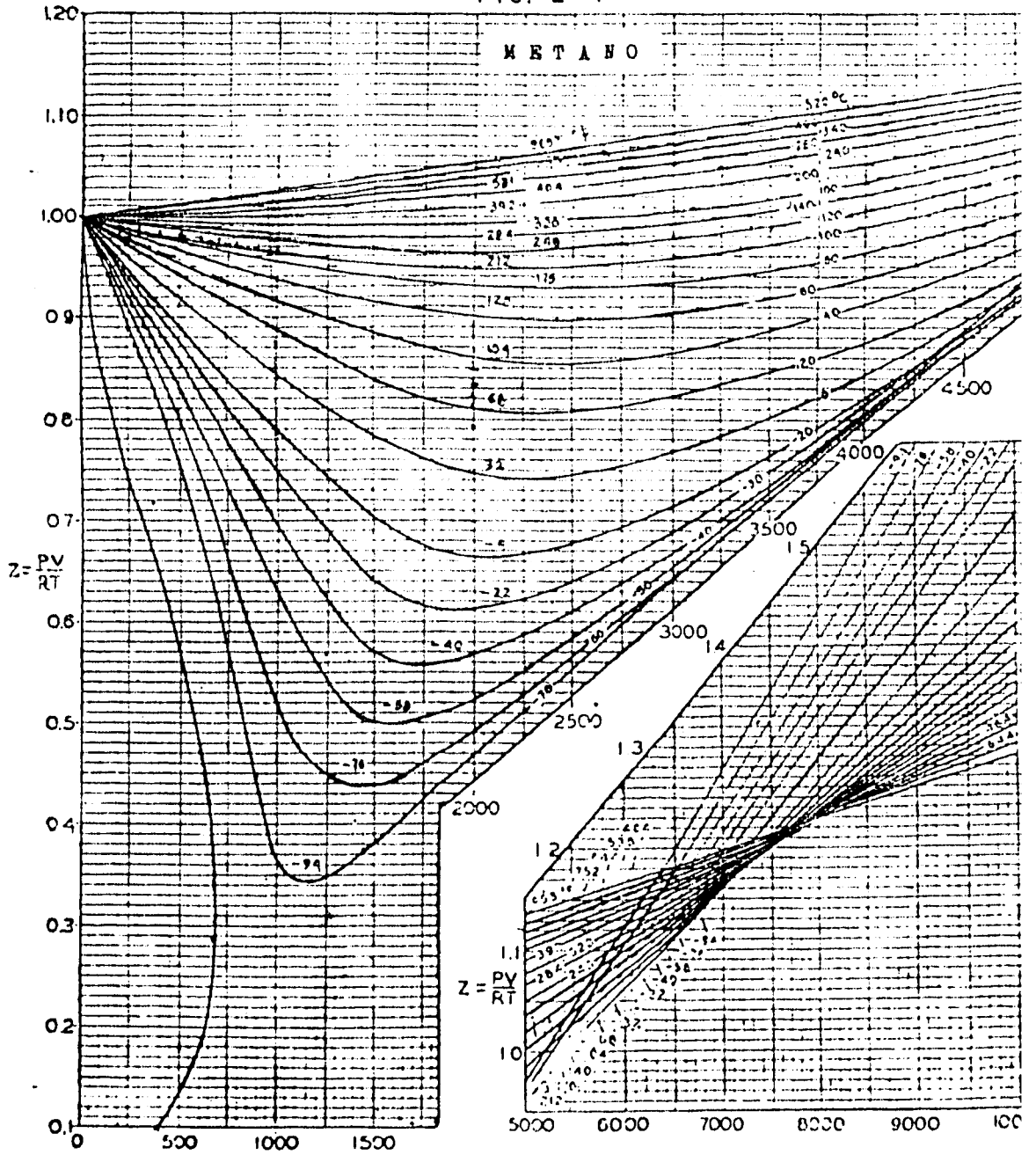
$$A_3 = -0.5783$$

$$A_7 = 0.68157$$

$$A_4 = 0.5353$$

$$A_8 = 0.68446$$

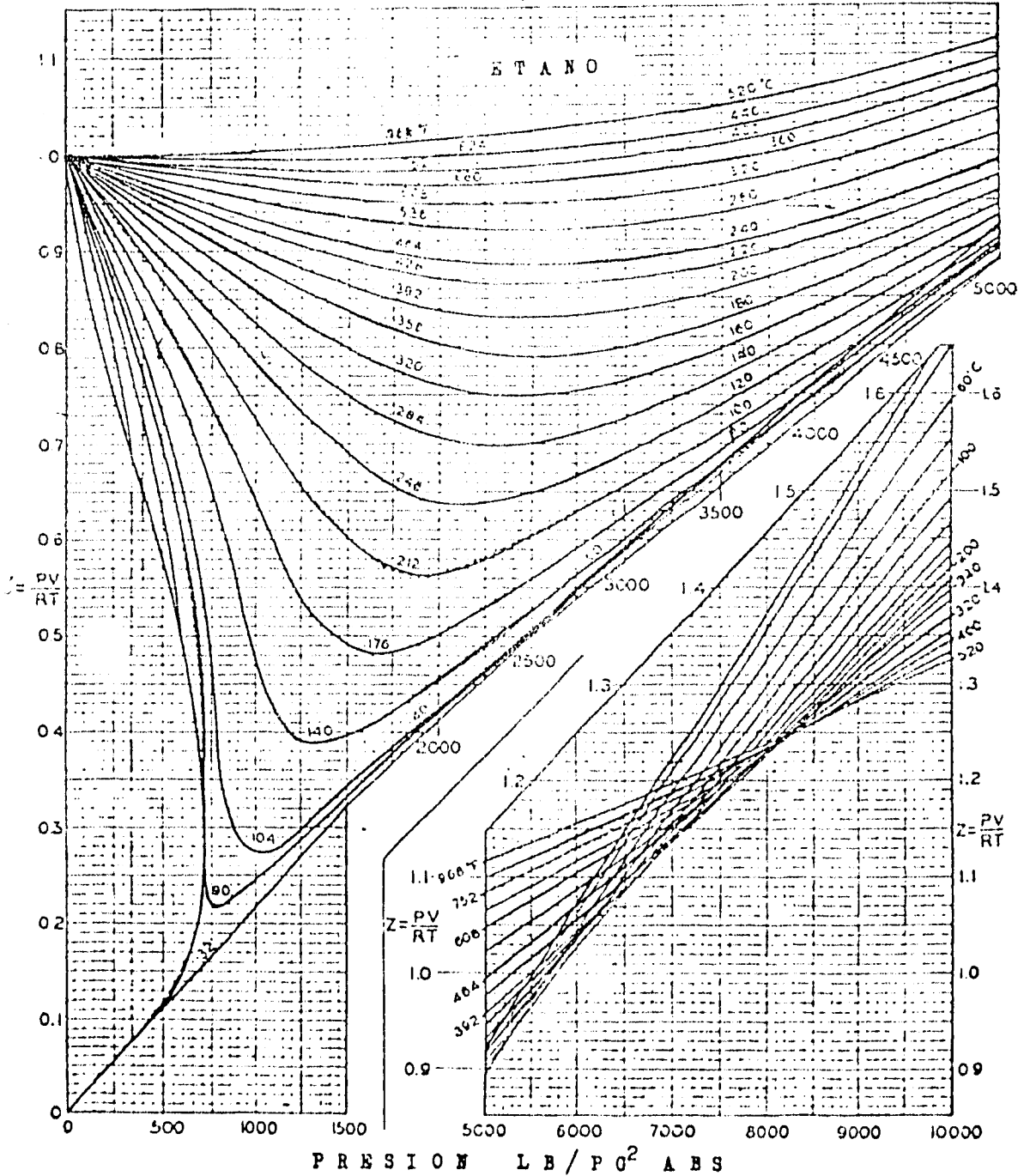
FIG. 2-7



PRESION LB / P O² ABS

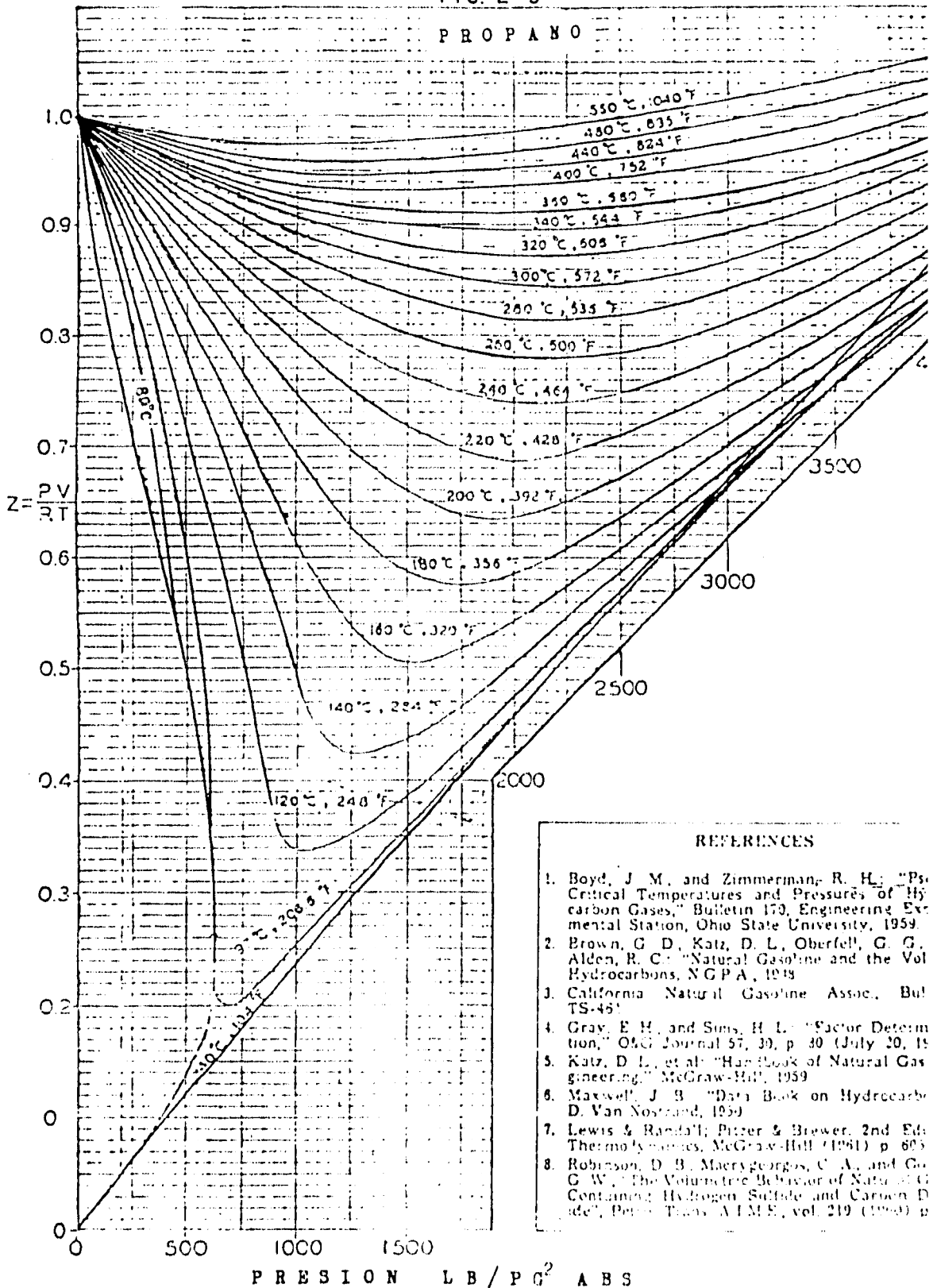
FACTORES DE COMPRESIBILIDAD PARA EL METANO

FIG. 2-8

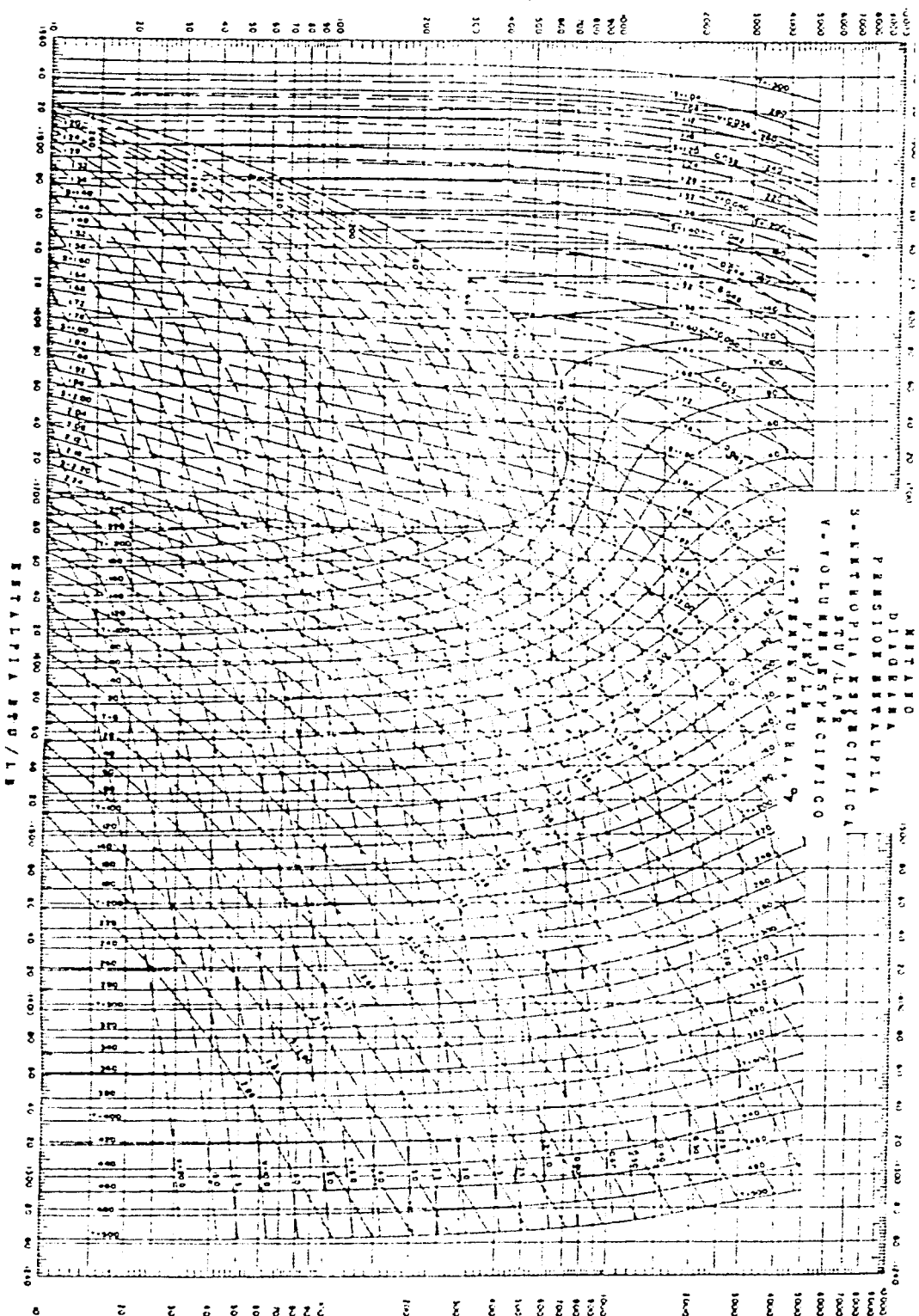


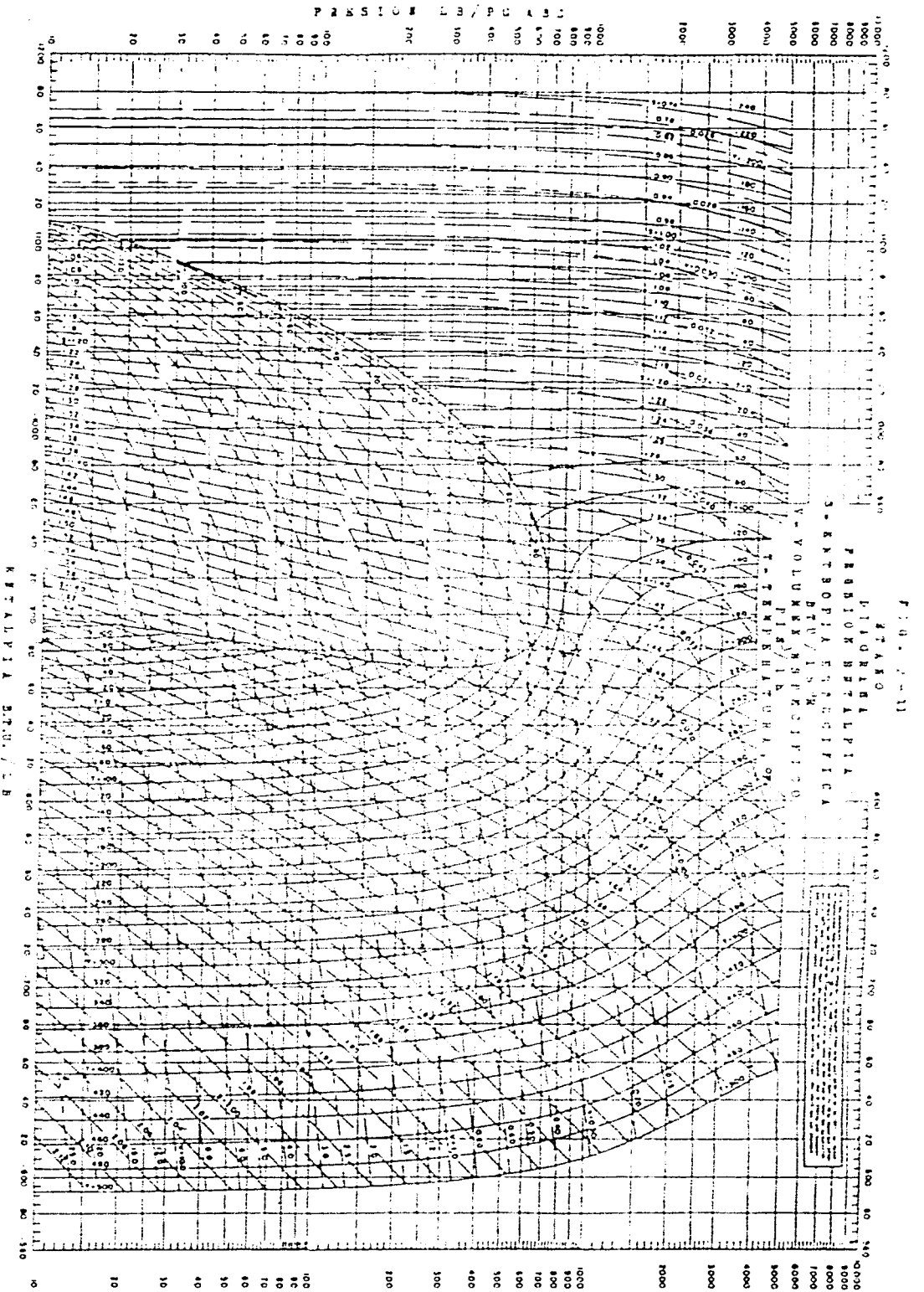
FACTORES DE COMPRESIBILIDAD PARA EL ETANO

FIG. 2-9

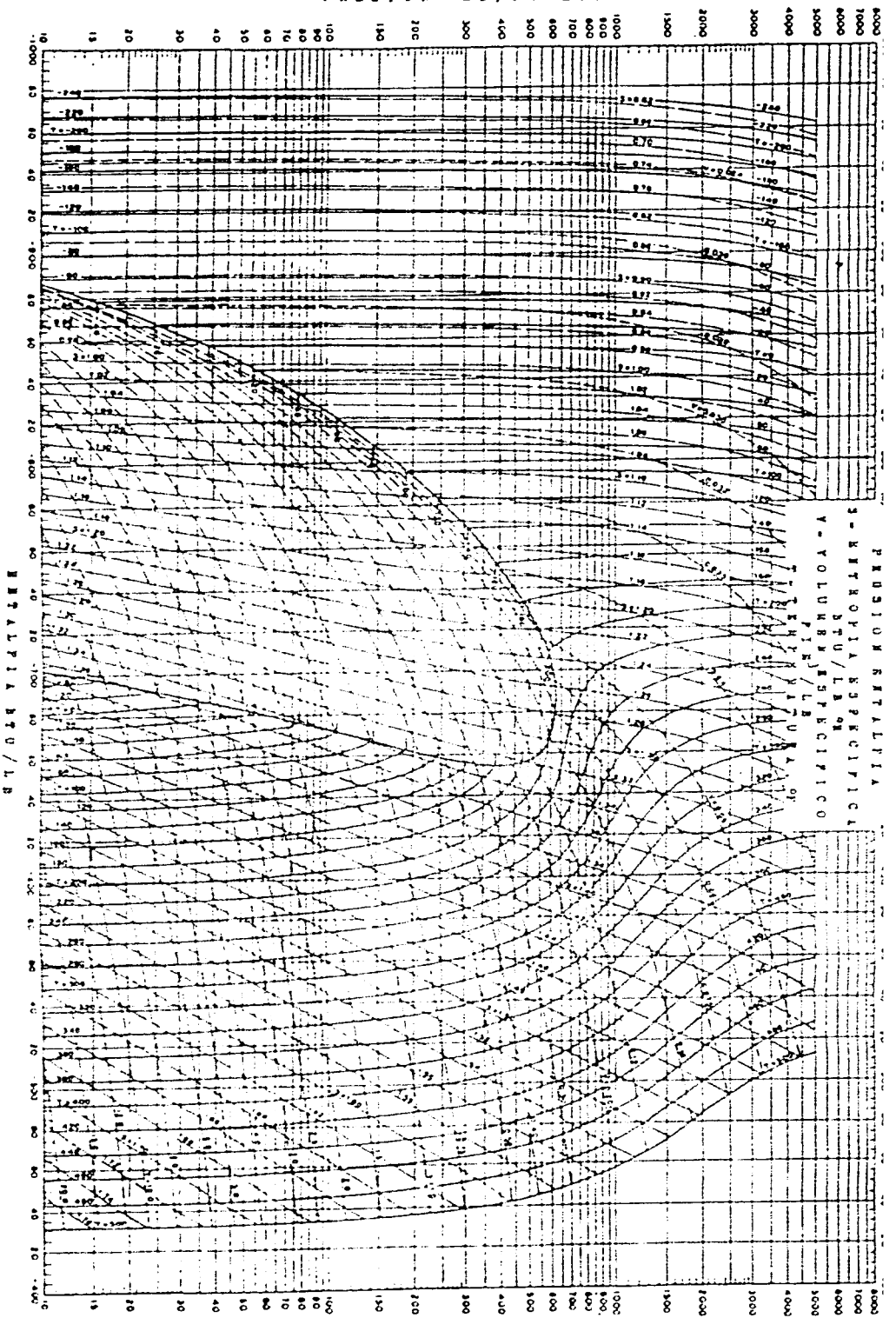


PRESION 12/PO' ABS





PRESSION LB/PG² A 25



B I B L I O G R A F I A

- 1.- De la Garza, N.: "Apuntes de la Cátedra Fisicoquímica y - Termodinámica de los Hidrocarburos", Facultad de Ingeniería, U.N.A.M.
- 2.- Maron, S.H. & Prutton, C.F.: "Fundamentos de Fisicoquímica", Limusa, 1974.
- 3.- Castellan, G.W.: "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, S.A., 1974.
- 4.- McCain, Jr. William D.: "The properties of petroleum - - Fluids", The Petroleum Publishing Company, 1973.
- 5.- Conrard, P.G. & Gravier, J.F.: "Peng-Robinson equation of state checks validity of PVT experiments", OIL & JOURNAL, Abril 21, 1980, Pags. 77-85.
- 6.- Craft, B.C. & Hawkins, M.F.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering", McGraw-Hill Book Co., 1958.
- 7.- Abbot: "Termodinámica", Serie de compendia Schaum.

3. MEZCLAS DE GASES

3.1. COMPOSICION

El gas natural esta compuesto en gran parte de hidrocarburos de las series parafina. El metano y el etano frecuentemente constituyen el 80% al 90% del volumen de un gas natural. El porcentaje restante lo forman otros hidrocarburos, cuya masa molecular varía desde 44.097 (propano) hasta una superior a 142.286 (decano), junto con impurezas como el dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno, que son las más comunes. El helio y otros gases raros inertes ocasionalmente se encuentran en pequeñas concentraciones.

La densidad o densidad relativa es ampliamente usada para caracterizar a los gases naturales, la cual varía de 0.6 a 1.1, dependiendo de la concentración relativa de los hidrocarburos pesados presentes en el gas.

Los gases naturales son también clasificados como gases secos o húmedos, dependiendo de la cantidad de hidrocarburos condensables presentes en la mezcla. El gas seco esta compuesto casi exclusivamente por metano (generalmente más del 90 por ciento). En el gas húmedo aún predomina un alto porcentaje de metano (generalmente 75-90 por ciento), aunque las cantidades relativas de los componentes más pesados son mayores que en el caso de un gas seco. El pentano y los componentes más pesados son considerados como hidrocarburos condensables; el pentano puro se encuentra como líquido a las condiciones de presión y temperatura atmosféricas. En cambio los hidrocarburos ligeros como el metano, etano, propano y butano se encuentran en estado gaseoso a las condiciones atmosféricas.

El análisis composicional de los gases naturales es obtenido por destilación a temperaturas bajas, cromatografía, o espectrometría de masa. La composición de una mezcla cualquiera puede ser presentada en términos de fracción de peso, fracción de volumen o fracción molar.

a) Fracción de peso.- En una mezcla de gases, C_1, C_2, C_3, \dots . Donde el peso de la mezcla es igual a la suma de los pesos de los diferentes componentes individuales que la forman,

$$W_m = W_1 + W_2 + W_3 + \dots \quad (3.1)$$

La fracción de peso, w_i , de cualquier componente i en la mezcla se define mediante la relación,

$$w_i = \frac{W_i}{W_m} ; i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2)$$

La suma de las fracciones de peso de todos los componentes en la mezcla debe ser igual a la unidad, es decir:

$$w_1 + w_2 + w_3 + \dots = 1 \quad (3.3)$$

b) Fracción de volumen.- El volumen de la mezcla es igual a la suma de los volúmenes de los diferentes componentes que forman dicha mezcla:

$$V_m = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (3.4)$$

La fracción de volumen v_i de cualquier componente i en la mezcla se define mediante la relación:

$$v_i = \frac{V_i}{V_m} ; i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.5)$$

La suma total de fracciones de volumen en la mezcla debe ser la unidad.

$$v_1 + v_2 + v_3 + \dots = 1 \quad (3.6)$$

c) Fracción molar.- El número total de moles en la mezcla, se define como la suma del número de moles de los diferentes componentes individuales que forman la mezcla, es decir:

$$n_m = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad (3.7)$$

La fracción molar η_i de cualquier componente i en la mezcla se define mediante la relación:

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_m} ; i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.8)$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes en la mezcla debe ser la unidad

$$\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \dots = 1 \quad (3.9)$$

EJEMPLO 3-1.- En el campo Poza Rica, Veracruz, se obtuvo la composición de un gas natural (Tabla 3-1). Determinar la fracción molar de dicha composición.

TABLA 3-1

| Componentes C _i | Peso W _i (lb) |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Metano | 0.10 |
| Etano | 0.12 |
| Propano | 0.15 |
| Butano normal | 0.20 |

Solución

a) De la relación (3.2), para la fracción de peso,

$$w_i = \frac{W_i}{W_m}; \quad i = 1, 2, 3, \text{ y } 4 \quad (3.2)$$

| Componentes C _i | (1) Peso W _i (lbi) | (2) (1)/W _m w _i (lbi/lbm) |
|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| Metano | 0.10 | 0.17544 |
| Etano | 0.12 | 0.21053 |
| Propano | 0.15 | 0.26316 |
| Butano normal | 0.20 | 0.35087 |
| T O T A L E S | W_m=0.57 (lbm) | 1.00000 |

b) De la relación (3.5), para la fracción de volumen,

$$v_i = \frac{V_i}{V_m}; \quad i = 1, 2, 3 \text{ y } 4 \quad (3.5)$$

| Componentes C _i | (1) Peso W _i (lbi) | (2) M. Molecular M _i (lbi/mole -lbi) | (3) (1)/(2) n _i (Mole- -lbi) | (4) 379.4(3) V _i (pies ³ _i) | (5) (4)/V _m v _i (pies ³ _i / pies ³ _m) |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|---|
| Metano | 0.10 | 16.043 | 0.00623 | 2.36489 | 0.36523 |
| Etano | 0.12 | 30.070 | 0.00399 | 1.51407 | 0.23383 |
| Propano | 0.15 | 44.097 | 0.00340 | 1.29056 | 0.19931 |
| Butano Normal | 0.20 | 58.124 | 0.00344 | 1.30548 | 0.20162 |
| TOTALES | 0.57 | | | V_m=6.47501 | 1.00000 |

c) Y por último, de la relación (3.8), para la fracción molar,

$$y_i = \frac{n_i}{n_m}; \quad i = 1, 2, 3 \text{ y } 4 \quad (3.8)$$

| | (1) | (2) | (3) | (4) |
|------------------|------------------------------|--|--|--|
| Componentes | Peso W _i (lbi) | M. Molecular M _i (lbi/mole- -lbi) | (1)/(2) n _i (mole- lbi) | (3)/n _m W _i (mole-lbi/ mole-lbm) |
| Metano | 0.10 | 16.043 | 0.00623 | 0.36518 |
| Etano | 0.12 | 30.070 | 0.00399 | 0.23388 |
| Propano | 0.15 | 44.097 | 0.00340 | 0.19930 |
| Metano Normal | 0.20 | 58.124 | 0.00344 | 0.20164 |
| TOTALES | 0.57 | | n _m =0.01706 | 1.00000 |

3.2. PROPIEDADES

3.2.1. Masa molecular media (\bar{M}).

Dado que una mezcla de gas esta compuesta de moléculas de varios tamaños, no es estrictamente correcto decir que una mezcla de gas tiene una masa molecular. Sin embargo una mezcla de gas se comporta como si fuera un gas puro con una masa molecular definida. Esta masa molecular es conocida como masa molecular media y esta definida como:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n \eta_i M_i, \quad (3.10)$$

donde M_i es la masa molecular del i componente y η_i es la fracción molar del i componente en la mezcla.

EJEMPLO 3-2.- El aire seco es una mezcla de gas, consistiendo esencialmente de nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases. Calcular la masa molecular media del aire dada la siguiente composición aproximada:

| Componente | Fracción molar (η_i) |
|------------|-----------------------------|
| Nitrógeno | 0.78 |
| Oxígeno | 0.21 |
| Argón | $\frac{0.01}{1.00}$ |

Solución:

Por medio de la definición de masa molecular media, se tiene,

$$\bar{M} = \eta_{N_2} M_{N_2} + \eta_{O_2} M_{O_2} + \eta_A M_A \quad (3.10)$$

| Componentes Ci | (1) η_i (fracción molar) | (2) M_i (lb/mole-lb) | (3) $(1) \times (2)$ M |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Nitrógeno | 0.78 | 28.013 | 21.85 |
| Oxígeno | 0.21 | 31.999 | 6.72 |
| Argón | 0.01 | 39.940 | 0.40 |
| TOTALES | 1.00 | | 28.97 |

Por lo tanto, la masa molecular promedio del aire seco es - -

3.2.2. Densidad (ρ).

La densidad de una sustancia se define como su masa por unidad de volumen. Por lo tanto puede obtenerse la densidad de un gas ideal, ρ_g , a determinadas condiciones de presión y temperatura, sustituyendo m/M por n , en la ecuación (1.3) de estado de la ley del gas ideal en función del número de moles; donde m es la masa del gas y M su masa molecular, se tiene:

$$\rho V = \frac{m}{M} RT, \quad (3.11)$$

la densidad del gas ideal es igual a:

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{\rho M}{RT} \quad (3.12)$$

Para una mezcla de gas con un comportamiento ideal, la densidad de la misma es;

$$\rho_m = \frac{M_t}{V_t} = \frac{\rho \bar{M}}{RT}, \quad (3.13)$$

donde, m_t , es la masa total de la mezcla; V_t , es el volumen total de la mezcla; y \bar{M} , es la masa molecular media de la mezcla.

3.2.3. Densidad relativa (γ)

La densidad relativa de un gas se define como la razón de la densidad del gas a determinadas presión y temperatura a la densidad del aire a la misma temperatura y presión, generalmente a las condiciones base.

En base a la ecuación (3.12), la densidad del aire es:

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{p \times 28.97}{RT}$$

Por lo tanto, la densidad relativa de un gas es:

$$\gamma_g = \frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{aire}}} = \left(\frac{\frac{\rho M_g}{RT}}{\frac{p \times 28.97}{RT}} \right) = \left(\frac{M_g}{28.97} \right), \quad (3.14)$$

donde M_g es la masa molecular del gas y 28.97, es la masa molecular media del aire seco.

Para una mezcla de gas, la ecuación (3.14), queda:

$$\gamma_g = \left(\frac{\bar{M}}{28.97} \right), \quad (3.15)$$

donde \bar{M} , es la masa molecular media de la mezcla.

3.3. MEZCLAS DE GASES IDEALES

3.3.1. Ley de Dalton de las presiones parciales.

La ley de Dalton de las presiones parciales establece que a una temperatura específica, la presión ejercida por una mezcla de gases en un volumen definido, es igual a la suma de las presiones que cada uno de los componentes ejercería si ocupase sólo el volumen total, es decir:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots, \quad (3.16)$$

donde las presiones individuales, p_1, p_2, p_3, \dots , se denominan presiones parciales de los componentes respectivos. En función de las presiones parciales la ley de Dalton puede establecerse de nuevo así: "La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes individuales de la mezcla". Esta ley es válida solamente cuando la mezcla y cada uno de sus componentes obedecen la ley del gas ideal; es decir, para mezclas de gases ideales.

La presión parcial ejercida por cada uno de los componentes de la mezcla de gas, puede ser determinada con la ecuación de estado para la ley del gas ideal (1.3):

$$P_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \quad P_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \quad P_3 = n_3 \frac{RT}{V}, \quad \dots \quad (3.17)$$

De acuerdo a la ley de Dalton, la presión total es la suma de las presiones parciales, ecuación (3.16);

$$P_t = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + n_3 \frac{RT}{V} + \dots$$

ó

$$P_t = \frac{RT}{V} \sum n_i = \frac{RT}{V} n_m \quad (3.18)$$

Y dividiendo la presión parcial del componente i entre la presión total de la mezcla, se tiene:

$$\frac{p_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_m} = \frac{n_i}{n_m} = \eta_i, \quad (3.19)$$

donde η_i , es la fracción molar del componente i en la mezcla. De allí que la presión parcial de un componente de una mezcla de gas es el producto de la fracción molar y la presión total.

EJEMPLO 3.3- Calcular la presión parcial ejercida por el metano en la composición del gas natural dada en el ejemplo 3-1. Si dicho gas se encuentra a una presión de 1000 lb/pg²abs. Considerando que el gas es una mezcla de gases ideales.

| Componentes C _i | Fraccion molar η _i |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Metano | 0.36518 |
| Etano | 0.23388 |
| Propano | 0.19930 |
| Butano normal | <u>0.20164</u> 1.00000 |

Solución:

De la ecuación (3.19), la presión parcial del metano - es igual al producto de su fracción molar y la presión total de la mezcla, o sea:

$$P_{c1} = \eta_{c1} P_t$$

$$P_{c1} = (0.36518) (1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs})$$

$$P_{c1} = \underline{365.18 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}}$$

3.3.2. Ley de Amagat.

Amagat postuló que el volumen total ocupado por una -- mezcla de gas es igual a la suma de los volúmenes parciales - de los componentes de la mezcla. Esta ley es correcta solamente si la mezcla y cada uno de sus componentes obedecen la ley del gas ideal.

El volumen parcial ocupado por cada componente de una mezcla de gas, consistiendo de n_i moles de componentes i , puede ser calculada usando la ley del gas ideal (1.3);

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{p}, \quad V_2 = n_2 \frac{RT}{p}, \quad V_3 = n_3 \frac{RT}{p}, \quad \dots (3.20)$$

De acuerdo a la ley de Amagat, el volumen total es:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots (3.21)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.20) en la ecuación (3.21), se tiene:

$$V_t = n_1 \frac{RT}{p} + n_2 \frac{RT}{p} + n_3 \frac{RT}{p} + \dots$$

ó

$$V_t = \frac{RT}{p} \sum n_i = \frac{RT}{p} n_m (3.22)$$

De la razón del volumen parcial del componente i al volumen total de la mezcla, se tiene:

$$\frac{V_i}{V_t} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_m} = y_i, \quad (3.23)$$

de lo anterior, para un gas ideal, la fracción del volumen es igual a la fracción molar.

La densidad de una mezcla de gas ideal puede ser calculada por medio de la ecuación (3.13).

$$\rho_m = \frac{1}{v} = \frac{p\bar{M}}{RT} \quad (3.23)$$

donde, v , es el volumen específico; \bar{M} , es la masa molecular media de la mezcla; p y T , es la presión y temperatura a la que se encuentra dicha mezcla respectivamente; y R , es la constante universal de los gases.

3.4. MEZCLAS DE GASES REALES

Las leyes de Dalton y de Amagat son equivalentes y se cumplen igualmente bien con gases cuya conducta se aproxima a la ideal; es decir, cuando no se hallan próximos a las temperaturas de condensación o sometidos a presiones demasiado elevadas. Para gases reales exhiben atracciones intermoleculares considerables que no son generales sino específicas de la composición y naturaleza de las sustancias. Pero en general la ley de Amagat de los volúmenes parciales es más válida que la ley de Dalton de las presiones parciales a presiones elevadas y temperaturas bajas.

De la ecuación de la ley de los gases reales (1.5),

$$v = \frac{zn RT}{p}, \quad (3.24)$$

y de acuerdo con la ley de Amagat, el volumen total, ecuación (3.21), es:

$$V_t = \frac{z_1 n_1 RT}{p} + \frac{z_2 n_2 RT}{p} + \frac{z_3 n_3 RT}{p} + \dots$$

ó

$$V_t = \frac{RT}{p} \sum z_i n_i = \frac{RT}{p} z_m n_m \quad (3.25)$$

La densidad de una mezcla de gases reales puede ser calculada de la ecuación de estado para los gases reales en función del número de moles, n , ecuación (1.5).

$$pV_t = n_t z_t RT \quad (1.5)$$

donde; v_t , n_t y z_t , son el volumen, número de moles y el factor de desviación totales respectivamente de la mezcla; p y T , son la presión y temperatura de la mezcla respectivamente; y R es la constante universal de los gases.

$$p v_t = \frac{m_t}{M} z_t RT, \quad (3.26)$$

donde; m_t y M , es la masa total y la masa molecular media de la mezcla respectivamente. De la definición de densidad, se tiene que la densidad de una mezcla cualquiera de gases reales es:

$$\rho_m = \frac{m_t}{v_t} = \frac{p\bar{M}}{z_t RT} \quad (3.27)$$

3.5. PROPIEDADES PSEUDOCRITICAS Y PSEUDOREDUcidas

Kay, W.B. introdujo el concepto de propiedades pseudocríticas y pseudoreducidas cuando se trata de mezclas de gas natural. Las propiedades pseudocríticas son obtenidas aplicando la ley de Amagat de volúmenes parciales para mezclas a las propiedades críticas de los componentes individuales de la mezcla.

La presión pseudocrítica y la temperatura pseudocrítica son definidas matemáticamente:

$$p^p c = \sum_{i=1}^n \eta_i p_{ci} \quad \text{y} \quad p^{Tc} = \sum_{i=1}^n \eta_i T_{ci} \quad (3.28)$$

donde;

- $p^p c$ = presión pseudocrítica
- p^{Tc} = Temperatura pseudocrítica
- p_{ci} y T_{ci} = presión y temperatura crítica respectivamente del componente i en la mezcla.
- η_i = fracción molar del componente i en la mezcla
- n = número de componentes.

Las propiedades pseudocríticas son usadas para mezclas de gases, exactamente de la misma manera como la temperatura crítica y la presión crítica se usan para gases puros.

Estas propiedades pseudocríticas fueron definidas simplemente para usarse en la correlación de los factores de compresibilidad.

Se han desarrollado correlaciones de la densidad relativa con las propiedades pseudocríticas, como se puede ver en la Fig. 3-1. Las curvas de mezclas de gas abarca todos los gases naturales, aún los que tienen concentraciones de intermedios (propano, butano y pentano). Las curvas de los fluidos de pozo de condensado se usan para gases que contienen grandes fracciones de intermedios. Si se conoce la densidad relativa (ρ_g) se puede estimar la temperatura y presión pseudocríticas.

se corrigen para tales impurezas.

Correcciones por impurezas, a la temperatura pseudocrítica; por cada mol por ciento de dióxido de carbono se le sustraé 0.8°R; de sulfuro de hidrógeno se agrega 1.3°R; y de nitrógeno se le sustraé 2.5°R. A la presión pseudocrítica, por cada mol por ciento de dióxido de carbono se le agrega 4.4 lb/pg² abs; de sulfuro de hidrógeno se le agrega 6.0 lb/pg² abs; y de nitrógeno se le sustraé 1.7 lb/pg² abs.

Este método da buenos resultados si el gas contiene menos del 5 por ciento de impurezas y por lo menos 50 por ciento de metano por volumen.

Las propiedades pseudoreducidas son definidas como la razón de las propiedades de la mezcla a las propiedades pseudocríticas de la mezcla. Así, la presión y la temperatura pseudoreducidas son definidas matemáticamente como:

$$pPr = \frac{p}{pPc} \quad \text{y} \quad pTr = \frac{T}{pTc} \quad (3.29)$$

Los factores de compresibilidad, determinados experimentalmente para un gran número de gases naturales fueron correlacionados con la presión y temperatura pseudoreducidas. Los resultados de esas correlaciones son presentados en las Figs. 3-2, 3-3 y 3-4.

EJEMPLO 3-4. Calcular la masa molecular media (\bar{M}), la densidad relativa (ρ_g) y las propiedades pseudocríticas de la composición del gas natural obtenido del campo Poza Rica, Ver.

| Componentes C _i | Fracción molar η_i |
|----------------------------------|----------------------------|
| Metano (C ₁) | 0.36518 |
| Etano (C ₂) | 0.23388 |
| Propano (C ₃) | 0.19930 |
| Butano Normal (nC ₄) | <u>0.20164</u> |
| | 1.00000 |

Solución:

a) Masa molecular media (\bar{M})

Para obtener la masa molecular media, se hace uso de la ecuación (3.10), donde la masa molecular de cada uno de los componentes se dan en la Tabla A-1.

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n \eta_i M_i \quad (3.10)$$

b) Densidad relativa (ρ_g).

Con la masa molecular media (\bar{M}) y la ecuación (3.15), se puede obtener la densidad relativa de la mezcla de gas.

$$\rho_g = \frac{\bar{M}}{29.87} \quad (3.15)$$

c) Propiedades pseudocríticas

Con las ecuaciones (3.28), se puede obtener la presión y la temperatura pseudocríticas, donde la presión y la temperatura crítica de cada uno de los componentes se dan en la Tab. A-1:

$$p^{pc} = \sum_{i=1}^n \eta_i p_{ci} \quad \text{y} \quad T^{pc} = \sum_{i=1}^n \eta_i T_{ci} \quad (3.28)$$

Resultados:

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) |
|-----------------|--------|----------|--------------------------------------|------------|-----------|-----------------------|-----------------------------|
| C_i | M | η_i | p_c (lb/pg ² abs) | T_c [°F] | (2) x (3) | p^{pc} (3) x (4) | T^{pc} (3) x (5) °F |
| C ₁ | 16.04 | 0.36518 | 667.8 | 116.63 | 5.857 | 243.9 | -42.6 |
| C ₂ | 30.07 | 0.23388 | 707.8 | 90.09 | 7.033 | 165.5 | 21.1 |
| C ₃ | 44.097 | 0.19930 | 616.3 | 206.01 | 8.789 | 122.8 | 41.1 |
| nC ₄ | 58.124 | 0.20164 | 550.7 | 305.65 | 11.720 | 111.0 | 61.6 |
| TOTALES | | | | | 33.399 | 643.2 | 81.2 |

Masa molecular media de la mezcla = 33.399

Densidad relativa = $33.399/28.97$ ó 1.153

Presión pseudocrítica = 643.2 lb/pg² abs

Temperatura pseudocrítica = 81.2 °F ó 541.2 °R

3.6. LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Cualquier propiedad intensiva reducida que se encuentre ligada a la presión y temperatura reducidas para una sustancia dada, mediante una función determinada, esa función será la misma para sustancias semejantes (hidrocarburos vecinos).

Las propiedades reducidas son comunmente expresadas como una fracción de las propiedades críticas:

$$P_r = \frac{p}{p_c} ; T_r = \frac{T}{T_c} ; V_r = \frac{V}{V_c} ; \quad (3.30)$$

donde p_r , T_r , y V_r , es la presión, temperatura y volumen reducidos respectivamente.

Cualquier ecuación de estado que comprenda sólo dos constantes, además de R , puede expresarse sólo en función de las variables reducidas. Si se aplican los valores de las constantes a , b y R dados por las ecuaciones (2.20) en la ecuación (2.12), se puede escribir la ecuación de Van der Waals en la forma siguiente:

$$\left[p + \frac{3p_c V_c^2}{V^2} \right] \left[v - \frac{V_c}{3} \right] = \left[\frac{8p_c V_c}{3 T_c} \right] T ,$$

multiplicando ambos lados por $3/p_c V_c$, se tiene:

$$\left[\frac{p}{p_c} + \frac{3V_c^2}{V^2} \right] \left[\frac{3V}{V_c} - 1 \right] = \left[\frac{8T}{T_c} \right] ,$$

introduciendo las variables reducidas, se tiene:

$$\left[p_r + \frac{3}{V_r^2} \right] \left[3 V_r - 1 \right] = \left[8 T_r \right] \quad (3.31)$$

Que es la ecuación de estado de Van der Waals en forma reducida. El aspecto importante de esta ecuación es que no posee constantes particulares de las distintas sustancias; por lo tanto está en condiciones de ser aplicable a la generalidad de los líquidos y gases. Su significado físico es que para un valor establecido de T_r y P_r , todos los líquidos y gases, según la ley de los estados correspondientes deben ocupar el mismo volumen reducido, V_r .

Esta ley es parcialmente correcta, y sugiere que es posible obtener una correlación más exacta de los datos experimentales cuando las diversas sustancias están en sus estados correspondientes; es decir, a iguales valores de T_r , V_r y P_r . Aunque la ley no es exacta tiene una gran importancia en el campo de la ingeniería; en el intervalo de las presiones y temperaturas usuales en el campo industrial, la ley proporciona

na la precisión suficiente para cálculos de ingeniería. El gráfico de z contra pr , conocido como diagrama de compresibilidad generalizado, resulta muy útil para determinar las propiedades de las sustancias, de las que todavía no se poseen datos precisos obtenidos a partir de la ecuación de estado, y también proporciona un medio para introducir las propiedades de muchas sustancias dentro de la memoria de un calculador digital.

3.7. CALCULO DEL FACTOR DE DESVIACION

El factor de desviación del gas natural se obtiene generalmente en el laboratorio, de muestras de gas obtenidas en la superficie. Si existe líquido condensado en el lugar donde se obtiene la muestra, debe tenerse cuidado para que represente el estado gaseoso a las condiciones del yacimiento. Esto se puede lograr con una boquilla especial para tomar muestras o recombinando muestras de gas del separador, del gas y líquido del tanque de almacenamiento en las proporciones en que son producidos. El factor de desviación del gas disuelto se mide en muestras de gas provenientes de solución en el aceite obtenidas durante el proceso de liberación.

El factor de desviación del gas se determina por lo general midiendo el volumen de una muestra de gas a determinadas condiciones de presión y temperatura, y luego midiendo el volumen de la misma cantidad de gas a presión atmosférica y a una temperatura suficientemente alta para que todo el material permanezca en estado gaseoso. Por ejemplo, el volumen de una muestra tiene el valor de 364.6 cm^3 a una temperatura de 213°F y una presión de $3250 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$, y un volumen de $70,860 \text{ cm}^3$ a una temperatura de 82°F y una presión de $14.8 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$. Usando la ecuación de estado de los gases reales expresada en la siguiente forma:

$$\left(\frac{P_1 V_1}{z_1 T_1} \right) = \left(\frac{P_2 V_2}{z_2 T_2} \right), \quad (3.32)$$

considerando para la presión menor un factor de desviación del gas (z_1) unitario. El factor de desviación del gas a una P_2 de $3250 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$, una T_2 de 213°F y un V_2 de 364.6 cm^3 es de:

$$z_2 = \left(\frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1 T_2} \right) = \left(\frac{(3250) (364.6) (82+460)}{(14.8) (70,860) (213+460)} \right) = \underline{0.910}$$

El factor de desviación del gas, z , se puede calcular a partir de la composición de la mezcla o por medio de su densidad relativa (ρ_g), utilizando correlaciones de variación del factor de compresibilidad con la presión y temperatura de mezclas de gases conocidos. Sin embargo, estas correlacio-

nes no están hechas directamente con temperatura y presión, - sino con temperatura y presión pseudoreducidas.

3.7.1. CALCULO DEL FACTOR DE DESVIACION DEL GAS A PARTIR DE LA COMPOSICION DE LA MEZCLA.

El procedimiento consiste en obtener los valores pseudocríticos de presión y temperatura a partir de la composición de la mezcla, utilizando las expresiones (3.28). Una vez calculados estos valores, se procede a calcular los valores pseudoreducidos de presión y temperatura, utilizando las expresiones (3.29). Con estos últimos valores se entra a las gráficas de correlación del factor de compresibilidad (z), Fig. 3-2, y se obtiene su correspondiente valor.

EJEMPLO 3-5. Calcular el factor de desviación del gas - natural del campo Poza Rica, Veracruz a partir de su composición, a una $p=772$ (lb/pg² abs) y $T=190^{\circ}\text{F}$.

Datos:

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|-------------------|---------|------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| Componentes Ci | y_i | T_c [°R] | P_c (lb/pg ² abs) | (2)x(3) pT_c | (2)x(4) pP_c |
| Metano | 0.36518 | 343.37 | 667.8 | 125.39 | 243.9 |
| Etano | 0.2388 | 550.09 | 707.8 | 128.66 | 165.5 |
| Propano | 0.19930 | 666.01 | 616.3 | 132.74 | 122.8 |
| Butano normal | 0.20164 | 765.65 | 550.7 | 154.39 | 111.0 |
| TOTALES | 1.00000 | | | 541.17 | 643.2 |

los valores pseudocríticos son:

$$pP_c = 643.2 \text{ (lb/pg}^2\text{abs)} \text{ y } pT_c = 541.17 \text{ (}^{\circ}\text{R)}$$

A 800 lb/pg²abs y 120°F, la temperatura y la presión - - pseudoreducidas son:

$$pPr = \frac{772}{643.2} = 1.20 \text{ y } pTr = \frac{190+460}{541.17} = 1.20$$

Entrando en la Fig. 3-2, con estos valores, se obtiene que - el factor de desviación z, es igual a 0.73.

3.7.2. CALCULO DEL FACTOR DE DESVIACION A PARTIR DE LA DENSIDAD RELATIVA DEL GAS.

El procedimiento consiste en calcular primeramente la masa molecular media (\bar{M}) del gas en cuestión, a partir de sus componentes, por medio de la expresión (3.10). Una vez obtenido éste valor, se calcula la densidad relativa (ρ_g) del gas, utilizando la expresión (3.15).

Con el valor de ρ_g , se entra a las gráficas de correlación, Fig. 3-1 y se encuentran los valores pseudocríticos en las curvas correspondientes a mezclas de gases. Con estos valores, se procede de la misma manera que el método anterior, se calculan los valores pseudoreducidos, se entra a la Fig. 3-2 y se calcula el factor de desviación, z , correspondiente.

EJEMPLO 3-6. Calcular el factor de desviación del gas natural del campo Poza Rica, a partir de su densidad relativa (ρ_g), a una $p=772$ (lb/pg² abs) y una $T=190^\circ\text{F}$.

Datos:

| (1) | (2) | (3) | (4) |
|-------------------|----------|------------------------|---------|
| Componentes Ci | η_i | Mi (lb/mole- lb) | (2)x(3) |
| Metano | 0.36518 | 16.043 | 5.859 |
| Etano | 0.23388 | 30.070 | 7.033 |
| Propano | 0.19930 | 44.097 | 8.789 |
| Butano Normal | 0.20164 | 58.124 | 11.720 |
| TOTALES | 1.00000 | | 33.401 |

La masa molecular media del gas es: $\bar{M}=33.401$, de donde:

$$\rho_g = \frac{33.401}{28.97} = 1.153$$

De la Fig. 3-1, los valores pseudocríticos correspondientes para este valor de ρ_g son:

$$p_{Pc} = 645 \text{ (lb/pg}^2 \text{ abs)} \text{ y } p_{Tc} = 531 \text{ }^\circ\text{R}$$

Los valores pseudoreducidos correspondientes son:

$$p_{Pr} = \frac{772}{645} = 1.20 \text{ y } p_{Tr} = \frac{190 + 460}{531} = 1.22$$

El valor de z correspondiente a los valores anteriores, de la gráfica Fig. 3-2, es de 0.745.

Como se puede apreciar, los valores de z obtenidos por los dos métodos son aproximados; el error proviene únicamente de la apreciación de las lecturas. Un valor de ρ_g que se puede tomar con buena aproximación cuando se carece de información necesaria para su cálculo, es de 0.6.

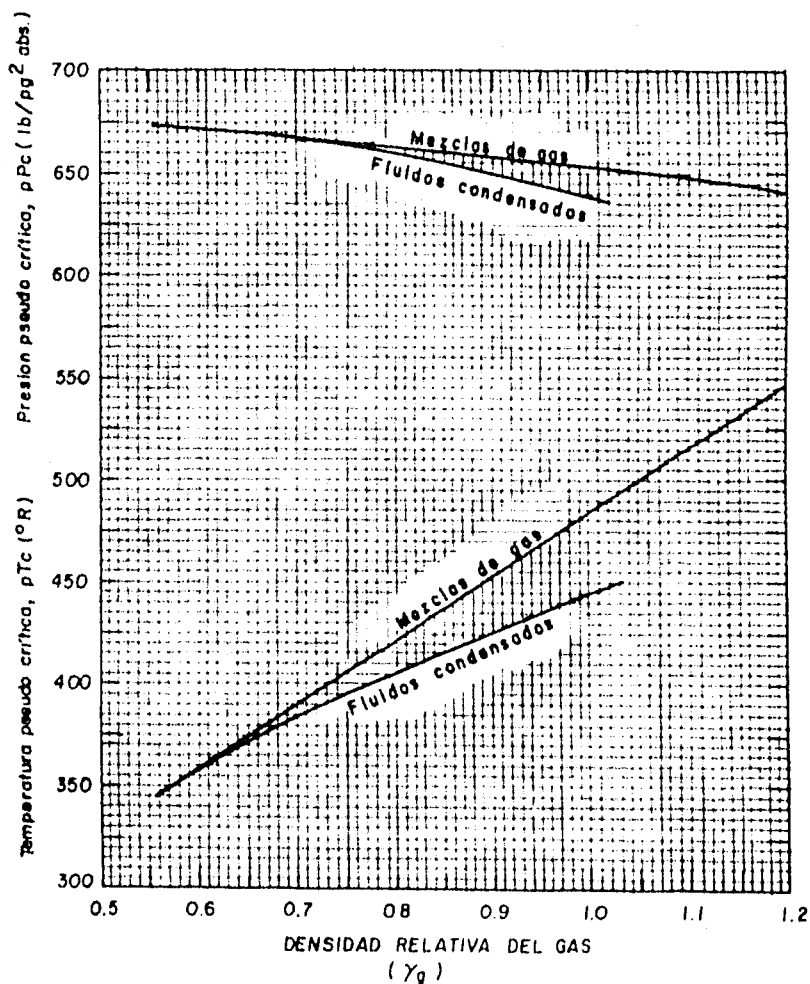


FIG. 3-1. PROPIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE LOS GASES NATURALES

PRESION
PSEUDO-REDUCIDA

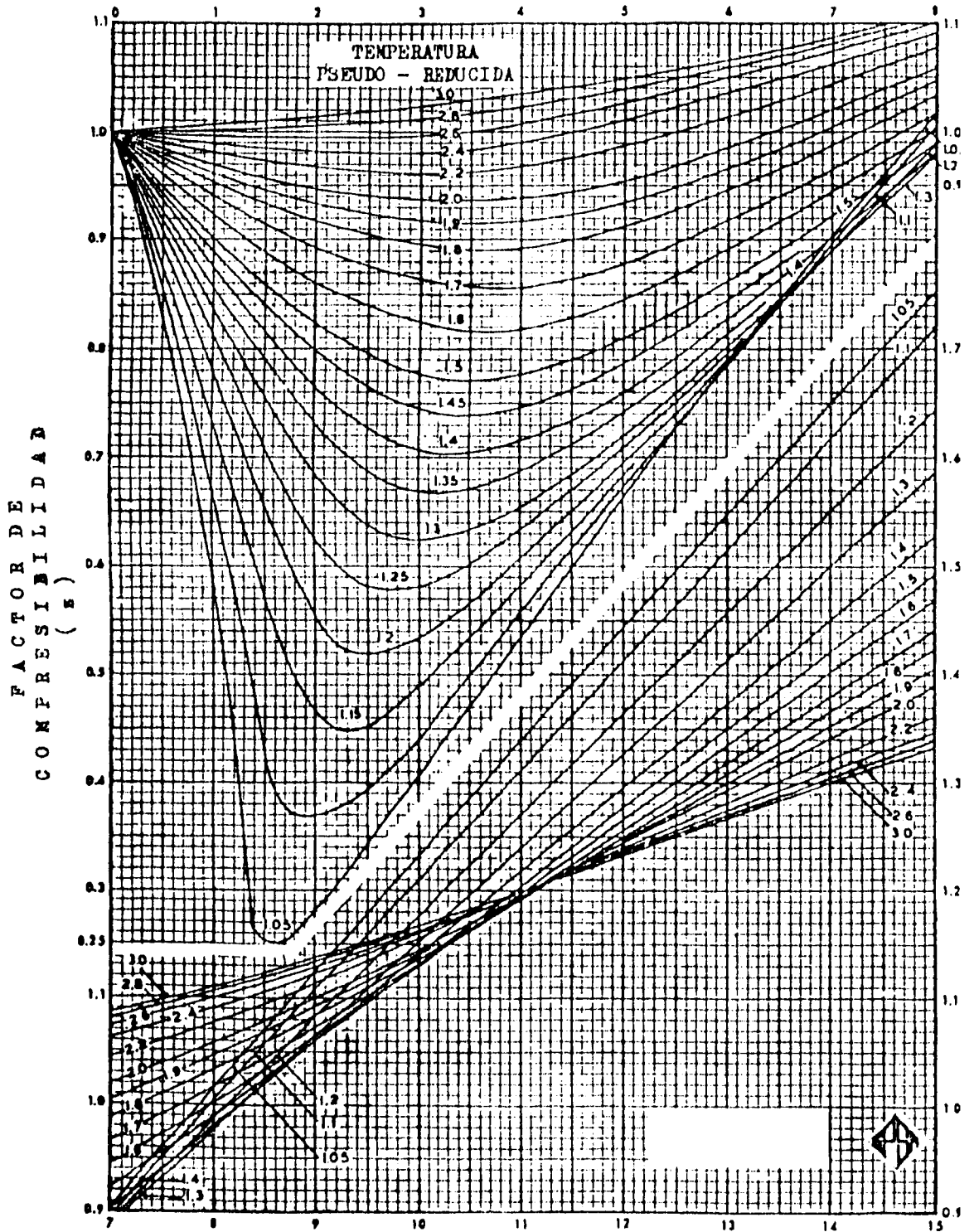
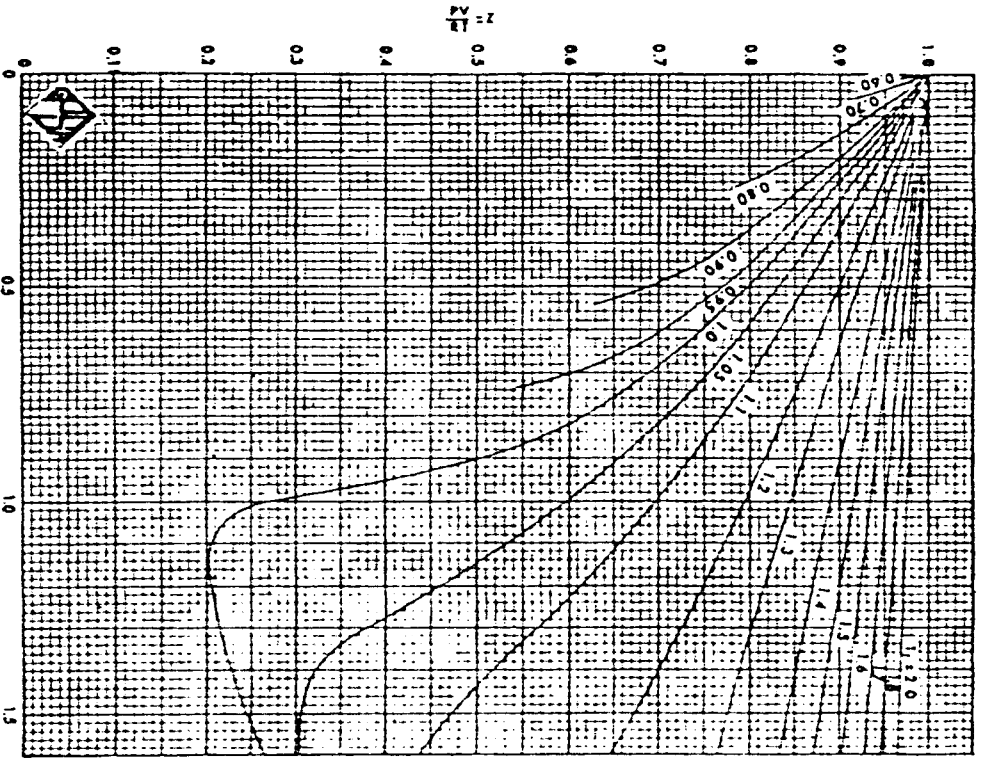


FIG. 3-2
FACTORES DE

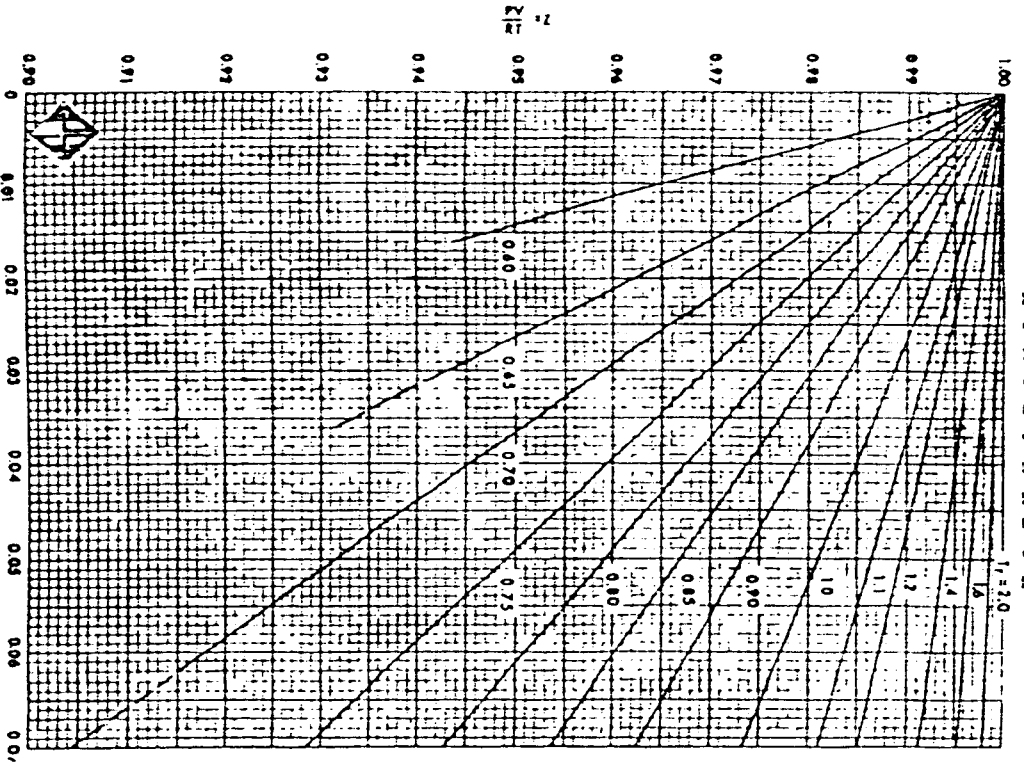
COMPRIBILIDAD
A PRESIONES BAJAS
REDUCIDAS



PRESION
REDUCIDA

FIG. 3-3

CERCA DE LA
ATMOSFERICA



PRESION
REDUCIDA

FIG. 3-4

B I B L I O G R A F I A

- 1.- De la Garza, N.: "Apuntes de la Cátedra Fisicoquímica y Termodinámica de los Hidrocarburos", Facultad de Ingeniería, U.N.A.M.
- 2.- Amyx, Bass and Whiting: "Petroleum Reservoir Engineering"
- 3.- McCain, Jr. William D.: "The Properties of Petroleum -- Fluids", The Petroleum Publishing Company, 1973.
- 4.- Escobar, R. J.A. & Escobar, R.F.G.R "Principios de Mecánica de Yacimientos", Tesis, México, D.F.
- 5.- Craft, B.C. & Hawkins, M.F.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering", McGraw-Hill Book Co., 1958.

4 CONCEPTOS BASICOS DE TERMODINAMICA

4.1. TERMINOS TERMODINAMICOS

Termodinámica.- Es la parte de la física que estudia la energía, sus transformaciones y las interacciones de ella; - así como aquellas propiedades de las sustancias que guardan alguna relación con la energía.

Sistema termodinámico.- Es la posición limitada del espacio en la que se estudia las variaciones de energía y/o masa para el análisis de un problema.

Medio ambiente y Frontera.- Cualquier cosa externa al sistema es el espacio exterior y se le llama medio ambiente. El sistema esta separado del espacio exterior por los límites del sistema que pueden ser movibles o fijos, estos límites forman la frontera del sistema.

Sistema cerrado.- Es aquel que contiene una cantidad fija invariable de masa, pero en el cual hay o puede haber flujo de energía.

Sistema abierto.- Es aquel que permite tanto el flujo de masa como el de energía a través de su frontera.

Sistema aislado.- Es aquel que no permite el flujo de masa ni el flujo de energía a través de su frontera.

Estado de un sistema.- Es su condición física descrita, - por una lista de valores de sus propiedades como son; presión, volumen específico, temperatura, etc.

Cambio de estado.- Esta completamente definido cuando se especifican los estados iniciales y final.

Trayectoria del cambio de estado.- Esta definida con las especificaciones del estado inicial, la secuencia de estados intermedios que va tomando el sistema y el estado final.

Proceso.- Es el método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado. La descripción de un proceso -- consiste en establecer todo o parte de lo siguiente: (1) la frontera; (2) el cambio de estado, la trayectoria o los efectos producidos en el sistema durante cada etapa del proceso y (3) los efectos producidos en el medio externo durante cada etapa del proceso.

Ciclo.- Cuando un sistema en un estado inicial dado, pasa por varios cambios o procesos y finalmente regresa a su --

estado inicial. Por lo tanto al concluir el ciclo todas las propiedades tienen el mismo valor que al principio.

Trabajo.- En termodinámica trabajo se define como cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado y que se puede usar por completo para elevar un cuerpo de medio exterior.

Calor.- En termodinámica se define el calor como una cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado, en virtud de una diferencia de temperatura entre el sistema y su medio exterior, y que fluye de un punto de mayor a un punto de menor temperatura.

4.2. PROCESOS

4.2.1. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad revisten gran importancia en termodinámica y se comprenden más fácilmente relacionándolos con los procesos que tienen lugar en el interior de un sistema aislado. Por ejemplo, si se considera un sistema de una cantidad de gas contenida en un cilindro dotado con un pistón. Se supone que el pistón es de peso despreciable y que se desplaza sin fricción. El cilindro se sumerge en un termostato y así la temperatura del sistema permanece constante durante los cambios de estado, Fig. 4-1. Se expande el gas del estado T, P_1, V_1 al estado T, P_2, V_2 , luego se comprime el gas a su estado inicial. El gas ha sido sometido a un proceso cíclico, ya que al final retorna a su estado inicial.

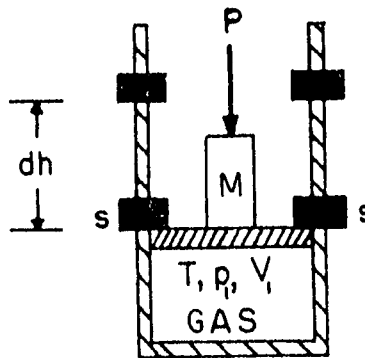


Fig. 4-1. Sistema de una cantidad de gas confinado dentro de un cilindro a una temperatura constante.

Se supone que el ciclo se realiza mediante dos procesos diferentes y se calcula el trabajo neto, W_{ciclo} , efectuado durante cada proceso.

Proceso I. Expansión en una etapa con una presión opuesta, P , igual a la presión dos p_2 ($P=p_2$); después, compresión en una etapa con $P=p_1$.

El trabajo producido en la expansión es según la ecuación (4.8) es:

$$W_{\text{exp}} = p_2 (V_2 - V_1)$$

mientras el trabajo producido en la compresión es:

$$W_{\text{comp}} = p_1 (V_1 - V_2)$$

El trabajo neto efectuado en el ciclo es la suma de estos dos:

$$W_{\text{ciclo}} = p_2 (V_2 - V_1) + p_1 (V_1 - V_2) = (p_2 - p_1) (V_2 - V_1)$$

Como $V_2 - V_1$ es positivo y $p_2 - p_1$ es negativo, W_{ciclo} es negativo. En este ciclo se ha destruido trabajo neto por la realización del proceso en una sola etapa. El sistema ha regresado a su estado inicial pero el ambiente exterior no; en el exterior hay pesos que están a menor altura que inicialmente.

Proceso II. Expansión límite en múltiples etapas con $P=p$; después compresión límite en múltiples etapas con $P=p$. En este proceso se realiza la expansión de un número de etapas progresivamente mayor, alcanzando de esta manera un trabajo máximo. Teniéndose un límite en el procedimiento; ya que los pesos no deben ser tan grandes que compriman el sistema en vez de permitir su expansión. Correspondientemente, el trabajo destruido en una compresión de tres etapas es menor que el destruido en una compresión en una etapa. Igualmente, en una compresión de múltiples etapas se destruye menos trabajo.

El trabajo producido en la expansión es según la ecuación (4.5):

$$W_{\text{exp}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

mientras que el trabajo producido en la compresión es:

$$W_{\text{comp}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

El trabajo neto efectuado en el ciclo es:

$$W_{\text{ ciclo }} = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

(El cambio de signo en la segunda integral se debe al intercambio de los límites de integración). Si el proceso se ha realizado por este segundo método, el sistema ha regresado a su estado inicial y el ambiente exterior ha regresado también a sus condiciones iniciales, pues no se ha producido efecto de trabajo neto.

Si se supone que un sistema realiza un cambio de estados mediante una secuencia específica de estados intermedios y luego regresa a su estado original mediante la realización de las mismas etapas en orden inverso. Si el ambiente exterior también regresa a su estado original, el proceso en las dos direcciones es reversible. Si el ambiente exterior no regresa a su estado original después del ciclo, el proceso es irreversible.

Claramente, el segundo proceso descrito anteriormente es reversible mientras que el primero es irreversible. Hay otra característica importante en los procesos reversibles e irreversibles. En el proceso irreversible descrito anteriormente se coloca un único peso M , sobre el pistón, se retiran los toques, S , y el pistón se dispara hasta la posición final. Mientras esto ocurre, el equilibrio interno del gas se pierde, se establecen corrientes de convección y la temperatura fluctúa. Se requiere un intervalo finito de tiempo para lograr el equilibrio del gas bajo estas nuevas condiciones. Una situación semejante ocurre en el proceso irreversible de compresión. Esta conducta contrasta con la expansión reversible en la cual la presión de oposición en cada etapa difiere sólo infinitesimalmente. En el proceso reversible el equilibrio interno del gas es alterado sólo infinitesimalmente y en el límite no se altera. En consecuencia, en cualquier etapa de un proceso reversible, el sistema no se diferencia del equilibrio, más que en una cantidad infinitesimal.

Evidentemente, no es posible realizar un proceso reversible; ya que se requiere un intervalo infinito de tiempo, si el aumento de volumen en cada etapa es infinitesimal. Por eso los procesos reversibles no son reales sino ideales. Los procesos reales son siempre irreversibles. Con paciencia y cuidado se puede aproximar mucho a la reversibilidad, pero no lograrla exactamente. Los procesos reversibles son importantes porque el trabajo efectuado asociado con ellos representa valores máximos o mínimos. Así, los límites se fijan sobre la capacidad de un proceso para producir trabajo.

En el ciclo isotérmico descrito anteriormente, el trabajo neto producido en el ciclo irreversible fue negativo; es decir se destruyó trabajo neto. Esta es una característica fundamental de todo proceso reversible y, en consecuencia, de todo proceso cíclico isotérmico real. Si se mantiene cualquier sistema a temperatura constante y se somete a un proceso cíclico mediante un proceso irreversible (proceso real), se destruye en el ambiente exterior una cantidad neta de trabajo. El máximo trabajo logrado es el producido por un proceso cíclico reversible y este es, como se vió, $W_{\text{ciclo}} = 0$. Por lo consiguiente, no se puede esperar lograr una cantidad positiva de trabajo en el ambiente exterior mediante un proceso cíclico de un sistema mantenido a temperatura constante.

Un examen de los argumentos presentados anteriormente muestra que las conclusiones generales logradas no dependen del hecho de que el sistema escogido como ilustración conste de un gas; las conclusiones son válidas sin tener en cuenta la clase del sistema. Por lo tanto, para calcular el trabajo de expansión o de compresión producido en un proceso de cualquier sistema se usa la ecuación (4.8) correctamente y para calcular el trabajo producido en un proceso reversible se hace $P=p$ y se emplea la ecuación (4.5).

Mediante una modificación apropiada de los argumentos puede demostrarse que las condiciones generales obtenidas son correctas para cualquier clase de trabajo, eléctrico, realizado contra un campo magnético, etc. Para calcular las cantidades de estas otras clases de trabajo no se puede, por supuesto, usar la integral de presión con respecto al volumen, sino la integral de la fuerza apropiada con respecto al desplazamiento correspondiente.

Los procesos que pueden considerarse como reversibles, siempre y cuando se desarrollen con suficiente lentitud, son los siguientes:

El movimiento sin rozamiento

La compresión o expansión sometidas a ciertas condiciones

La magnetización y la polarización.

El paso de la corriente eléctrica a través de una resistencia nula.

Las reacciones químicas sometidas a ciertas condiciones

La mezcla de dos muestras de la misma sustancia en el mismo estado.

Entre los procesos irreversibles se pueden citar:

El movimiento cuando existe rozamiento.

La expansión libre.

El paso de la corriente eléctrica a través de una resistencia óhmica.

La mezcla de distinta composición o estado.

La magnetización o polarización en el caso de que exista histéresis.

4.2.2. PROCESOS POLITROPICOS.

Cualquier proceso cuya relación funcional entre la presión el volumen sea de la forma:

$$pV^n = \text{constante} \quad (4.1)$$

se conoce como proceso politrópico, donde n es el exponente politrópico. En la Fig. 4-2, se muestran algunos procesos politrópicos en un diagrama de presión-volumen.

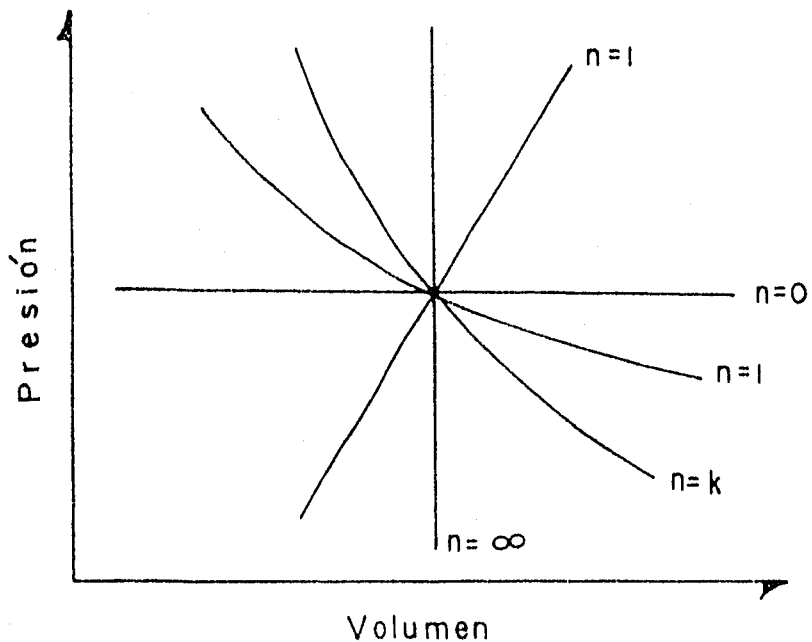


Fig. 4-2. Procesos politrópicos

Las relaciones de energía y el estado de cualquier sistema durante un proceso dependen no solamente de la manera en -- que el trabajo se ha efectuado, sino también de ciertas condiciones experimentales impuestas sobre el sistema como un todo. Restricciones tales, de importancia especial involucran procesos efectuados bajo diferentes condiciones:

a) Proceso isocórico o isométrico.- Es cualquiera realizado de manera que el volumen permanece constante durante toda la operación, el exponente politrópico n es infinito. En este caso;

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

b) Proceso isotérmico.- En este proceso la temperatura permanece constante y el exponente politrópico n es igual a -- uno. Para este proceso;

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

c) Proceso isobárico: En este proceso la presión se man-- tiene constante y el exponente politrópico n es igual a cero. En este caso;

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

d) Proceso adiabático.- Es aquel en que no hay absorción ni desprendimiento de calor por parte del sistema y el exponente politrópico es igual a K .

Los procesos explicados anteriormente son solamente casos particulares de procesos politrópicos. Dado que la ecuación -- (4.5) es solamente una relación funcional entre propiedades -- termodinámicas, esta es válida para procesos que se desarrollan con fricción o sin ésta (si es posible asignar valores a las -- propiedades en cada estado de un proceso que se desarrolla con fricción). Si en un proceso de expansión dado $1 < n < K$, el sis-- tema recibe calor; y el proceso no es ni adiabático ni isotér-- mico. La temperatura del gas disminuye durante la expansión co-- mo consecuencia de ser mayor el trabajo desarrollado por el -- gas que el calor suministrado a éste.

4.3. ENERGÍA

Energía.- Es la habilidad o capacidad que tiene un siste-- ma para efectuar cambios en sus propiedades. Como un sistema -- físico puede llegar a poseer energía en una variedad de formas, entre algunas:

Energía cinética.- Energía que posee un cuerpo - en virtud de su movimiento.

Energía potencial: Energía que posee un cuerpo - en virtud de su posición en un campo de fuerzas; por ejemplo: una masa en un campo gravitatorio, - una partícula cargada en un campo eléctrico.

Energía térmica.- Energía que posee un cuerpo -- en virtud de su temperatura.

Energía que posee una sustancia en virtud de su constitución; por ejemplo: un compuesto tiene -- una energía "química", un núcleo tiene energía - "nuclear".

Energía que posee un cuerpo en virtud de su masa la equivalencia relativista masa-energía. Un generador "produce" energía eléctrica.

Un motor "produce" energía mecánica.

Tan diferentes y diversas, sin embargo, están ligadas íntimamente entre sí, y bajo ciertas condiciones se efectúa una -- conversión de una en otra. Es materia de la termodinámica estudiar tales interrelaciones que tienen lugar en los sistemas, y sus leyes, que son aplicables a todos los fenómenos naturales se cumplen rigurosamente ya que están basadas en la conducta de los sistemas macroscópicos, es decir con gran número de moléculas en vez de los microscópicos que comprenden un número reducido de ellas. Aún más, la termodinámica no considera el tiempo de transformación. Su interés se centra en los estados iniciales y final de un sistema sin mostrar ninguna curiosidad por la velocidad con la que produce tal cambio.

4.4. CONSERVACION DE LA ENERGIA.

En termodinámica, la idea fundamental es que la materia posee una propiedad llamada energía, que se conserva tanto a nivel macroscópico como microscópico. En el caso de un sistema aislado, este postulado se puede expresar diciendo que:

La energía de un sistema aislado permanece constante.

Este enunciado no niega la posibilidad de que ocurran -- cambios en el interior de un sistema aislado. En efecto, la - energía puede "redistribuirse libremente" entre las distintas formas, pero sin que varíe la energía total del sistema.

Por el contrario, en los sistemas no aislados el total de energía puede variar, y la única forma en que esta variación puede llevarse a cabo es por un intercambio de energía a través de los contornos; bien porque reciba o ceda energía en forma de calor o trabajo.

4.5. LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

La Primera Ley de la Termodinámica o Principios de la Conservación de la Energía establece, en forma clásica, que "la energía no se crea ni se destruye en los procesos, sino que sólo se transforma". En otras palabras, esta ley se formula diciendo que para una cantidad dada de una forma de energía que desaparece, otra forma de la misma aparecerá en una cantidad igual a la cantidad desaparecida. De una manera más específica, si se considera el destino de cierta cantidad de calor Q agregada al sistema. Esta cantidad dará origen a un incremento de la energía interna del sistema ΔE y también efectuará cierto trabajo W externo como consecuencia de dicha absorción calorífica, entonces por la primera ley se tiene:

$$\begin{aligned} Q &= E + W \\ \text{ó} \quad \Delta E &= Q - W \end{aligned} \quad (4.2)$$

La ecuación (4.2) constituye el establecimiento matemático de la primera ley. Como la energía interna depende únicamente del estado de un sistema, entonces el cambio de la misma ΔE , involucrado en el paso de un estado donde la energía es E_1 a otro donde es E_2 debe estar dada por:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (4.3)$$

ΔE depende así únicamente de los estados inicial y final del sistema y de ninguna manera de la forma en que se ha realizado tal cambio.

Estas consideraciones no se aplican a W y Q , porque la magnitud de éstas, depende de la manera en que se efectúa el trabajo en el paso del estado inicial al final. El símbolo W representa el trabajo total hecho por un sistema. En una celda galvánica, por ejemplo, W puede incluir la energía eléctrica proporcionada, más, si hay cambio de volumen, cualquier energía utilizada para efectuar la expansión o contracción contra una presión oponente p . Ahora solo interesa el trabajo mecánico o de presión contra volumen desarrollado en el proceso; y esta energía se deduce fácilmente de la manera siguiente.

Si se considera un cilindro como el de la Fig. 4-1, de sección transversal A ajustado con un pistón p . Entonces como la presión es una fuerza por unidad de área, la fuerza total que actúa sobre el pistón es $f = pA$. Si éste se desplaza ahora una distancia dh , el trabajo dW realizado es:

$$dW = fdh = pAdh$$

pero Adh es un elemento de volumen, dV , barrido por el émbolo en su movimiento. De aquí:

$$dW = pdV, \quad (4.4)$$

y, por integración entre los límites V_1 y V_2

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.5)$$

Si el único trabajo hecho por el sistema es de esta naturaleza, entonces la sustitución de la ecuación (4.5) en la (4.2), se tiene para la primera ley, la expresión:

$$\Delta E = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.6)$$

Las ecuaciones (4.5) y (4.6) son perfectamente generales y aplicables al cálculo de W , Q y ΔE , en cualquier expansión o contracción de un sistema. Sin embargo, bajo condiciones especiales estas ecuaciones pueden tomar formas particulares:

- 1.- El volumen es constante. Cuando éste no varía; $dV=0$ y la ecuación (4.6) se convierte en:

$$\Delta E = Q \quad (4.7)$$

- 2.- La presión de oposición es cero. Un proceso de este tipo se denomina expansión libre. Aquí $p=0$, $dW=0$ y de nuevo $\Delta E=Q$.

- 3.- La presión de oposición constante. Si $p=\text{constante}$, entonces la ecuación (4.5) por integración se tiene:

$$W = p (V_2 - V_1) \quad (4.8)$$

y la ecuación (4.6) se convierte en:

$$\Delta E = Q - p (V_2 - V_1) \quad (4.9)$$

- 4.- La presión oponente es variable. Cuando p es variable debe quedar establecida como una función de V para una situación dada antes de que la ecuación (4.5) sea integrable. Si no se dispone de una función analítica, la integración puede llevarse a cabo por un procedimiento gráfico de p contra V , determinando el área bajo la curva. Una vez que W ha sido determinada, se reemplaza en la ecuación (4.6) para obtener ΔE , o Q , según el caso.

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.17)$$

Pero si se diferencia la ecuación (4.10) con respecto a T a presión constante p, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.18)$$

En consecuencia:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.19)$$

que es la definición termodinámica de C_p ; es decir, es el cambio de entalpia con la temperatura a presión constante.

La diferencia entre las dos capacidades caloríficas se deduce fácilmente por un argumento termodinámico. De las ecuaciones (4.16) y (4.19), se obtiene:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (4.20)$$

y sustituyendo la ecuación (4.18) en (4.20), se tiene:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (4.21)$$

Ahora, se relacionan el primer y tercer término de la derecha de la ecuación (4.21), de la siguiente manera; la energía interna E será en general una función de cualquiera de dos de las tres variables P, V, T. Si se elige a T y V como variables independientes, se tiene:

$$E = f(T, V),$$

$$y \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.22)$$

Si se dividen ambos lados de la ecuación por dT y se impone la condición de que la presión es constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (4.23)$$

sustituyendo la ecuación (4.23) en la (4.21), se tiene finalmente:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (4.24)$$

La ecuación (4.24) es completamente general.

4.8 DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE ESTADO DE LAS VARIABLES.

Se han definido hasta aquí dos cantidades que son funciones del estado del sistema, es decir, E y H, y también Cv y Cp. Si se refiere únicamente a las sustancias puras, entonces estas cantidades son función de dos cualesquiera de las tres variables P, V, T. Al tratar con estas variables se encuentra que E y Cv se expresan más adecuadamente en función de T y V, mientras que para H y Cp la elección más conveniente es T y P.

Si se comienza ahora con el hecho de que $E=f(T,V)$, se tiene:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.22)$$

De acuerdo con la ecuación (4.16), $(\partial E/\partial T)_V = C_v$. Una expresión correspondiente para $(\partial E/\partial V)_T$ no puede lograrse sin la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo por razones pedagógicas se supone un valor aquí, por lo que se establece:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4.25)$$

Si se sustituyen las ecuaciones (4.16) y (4.25) en (4.22) se obtiene:

$$dE = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (4.26)$$

El primer término del lado derecho en la ecuación (4.26) da el efecto del cambio de temperatura a volumen constante sobre E, mientras que el segundo proporciona el efecto de cambio de volumen a temperatura constante.

Consideraciones semejantes de H como una función de T y P, se obtiene:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (4.27)$$

Pero de la ecuación (4.19), $(\partial H/\partial T)_P = C_p$. Y Suponiendo de nuevo un valor para $(\partial H/\partial P)_T$.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.28)$$

y si se sustituyen las ecuaciones (4.19) y (4.28) en (4.27) se tiene:

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (4.29)$$

El primer término en la ecuación (4.29) indica la variación de H con la temperatura a presión constante, mientras que el segundo indica el efecto de la presión, a temperatura constante.

El efecto del cambio de volumen en C_v se deduce por diferenciación de la ecuación (4.16) respecto al volumen a temperatura constante y utilizando la ecuación (4.25). El resultado es:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.30)$$

Análogamente, el efecto de la presión en C_p se deduce de la diferenciación de la ecuación (4.19) respecto a p , a T constante, utilizando la ecuación (4.28). Así se obtiene:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (4.31)$$

4.9 COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS GASES IDEALES.

Con el fin de ilustrar el uso de las ecuaciones anteriores y deducir también algunas conclusiones importantes, se considerará ahora, el comportamiento de los gases ideales. La ecuación (4.25) se usa para hallar la dependencia de E en V a una T constante, de esta manera; para un gas ideal considerado el número de moles, se tiene:

$$pV = nRT, \quad (1.3)$$

y la diferenciación de esta expresión con respecto a T a volumen constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V},$$

y sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (4.25) resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \frac{nRT}{V} - p \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

En consecuencia la energía interna de un gas ideal es independiente del volumen y función únicamente de la temperatura.

Si se diferencia de nuevo la ley de los gases ideales con respecto a la temperatura a presión constante, se obtendrá:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{p},$$

y substituyendo la ecuación (4.28), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = v - \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (4.33)$$

De aquí que la entalpia de un gas ideal es independiente de la presión y es función únicamente de la temperatura.

De estas deducciones se sigue también que C_v y C_p son funciones de T únicamente, independientes del volumen y la presión. Por esta razón:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (4.34)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (4.35)$$

Más aún, como para un gas ideal $(\partial E / \partial v)_T = 0$ la ecuación (4.24) se reduce a:

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4.36)$$

Pero para un gas ideal:

$$p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = nR,$$

y la ecuación (4.36), para n moles queda:

$$C_p - C_v = nR, \quad (4.37)$$

o para uno solo:

$$C_p - C_v = R \quad (4.38)$$

4.9.1. PROCESO ISOTERMICO EN LOS GASES IDEALES

Como la energía interna de los gases ideales es una función de la temperatura únicamente, la imposición de una temperatura constante significa también constancia en E y de aquí - que $\Delta E=0$. La inclusión de este criterio para un cambio isotérmico en los gases ideales en la ecuación (4.6), se tiene:

$$Q = W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (4.39)$$

Se observa que por ese motivo, que en tal proceso todo el trabajo realizado será a expensas del calor absorbido, o cualquier calor obtenido procederá del trabajo hecho sobre el sistema. La magnitud de Q dependerá obviamente de la manera en que el trabajo se llevó a cabo y puede variar desde cero para una expansión libre a un máximo cuando se logra la reversibilidad.

La expresión para el trabajo máximo, W_m , obtenida cuando un gas ideal se expande isotérmica y reversiblemente puede deducirse de esta forma: Bajo condiciones reversibles $P=p=nRT/V$. Al sustituir este valor de P en la ecuación (4.39), se obtiene:

$$W_m = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n RT dV}{V}$$

$$W_m = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

e integrando:

$$W_m = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (4.40)$$

Con la ecuación (4.40) se obtiene el trabajo máximo alcanzable en una expansión isotérmica reversible de n moles de un gas ideal desde un volumen V_1 a V_2 a la temperatura T . Y como la temperatura es constante $V_2/V_1 = P_1/P_2$, de acuerdo con la ley de Boyle y por lo tanto la ecuación (4.40) puede escribirse en la forma equivalente:

$$W_m = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.41)$$

La aplicación de la ecuación (4.40) y la diferencia entre el trabajo reversible isotérmico o el simplemente isotérmico, realizado contra una presión constante, se comprende mejor mediante los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 4-1. Calcular el trabajo realizado cuando dos moles de hidrógeno se expanden isotérmicamente de 15 a 50 litros contra una presión constante de una atmósfera a la temperatura de 25°C. - Mediante la ecuación (4.8), se obtiene:

$$W = P(V_2 - V_1) = 1 (50-15) = 35 \text{ l-at} = 848 \text{ cal}$$

EJEMPLO 4-2.- Calcular el trabajo efectuado cuando dos -- moles de hidrógeno se expanden isotérmica y reversiblemente a 25°C de 15 a 50 litros. Si se usa la ecuación (4.40), se tiene:

$$W_m = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (2 \text{ mol}) (0.082 \text{ l-at /}^\circ\text{K mol}) (298^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{50}{15}\right)$$

$$W_m = 58.8 \text{ l-at} = 1425 \text{ cal}$$

Los calores absorbidos durante las expansiones son iguales a W en ambos casos y valen 848 y 1425 calorías en (1) y (2) respectivamente. La variación de energía interna es cero en los dos ejemplos, ya que no hay ningún cambio de temperatura.

En el caso de los gases reales $\Delta E \neq 0$ en condiciones isotérmicas, pues aun entonces hay una variación de energía interna debida a un cambio de volumen o de presión. Igual conclusión se aplica a ΔH .

4.9.2. PROCESO ADIABATICO EN LOS GASES IDEALES.

Como en este caso no hay intercambio de calor entre un sistema y sus alrededores, resulta que $Q=0$, e introduciendo este criterio para un proceso adiabático en la ecuación (4.2), se tiene:

$$\Delta E = - W \quad (4.42)$$

De la ecuación (4.42) se observa que cualquier trabajo en un proceso adiabático se realiza a expensas de la energía interna y conforme se va efectuando, la energía interna del sistema disminuye y en consecuencia desciende la temperatura. Por el contrario, si se hace trabajo sobre el sistema todo él incrementa la energía interna del sistema y en consecuencia se eleva la temperatura.

Una ecuación que todo gas ideal debe obedecer en cualquier etapa de una expansión reversible adiabática, se deduce fácilmente a partir de la ecuación (4.42). Si se suponen n moles de un gas ideal a la presión p y volumen V. Para un incremento de volumen infinitesimal dV y presión p, el trabajo realizado es -pdV, y como es a expensas de la energía interna del gas, ésta debe disminuir en la proporción dE. Y por esta razón de la ecuación (4.42), se tendrá:

$$pdV = - dE$$

Sin embargo por la ecuación (4.16) $dE=nCvdT$, y por lo tanto:

$$pdV = - dE = - nCvdT \quad (4.43)$$

Además, como $p=nRT/V$, la ecuación (4.43) se convierte en:

$$\frac{nRT}{V} \frac{dV}{V} = nC_v dT,$$

6

$$\frac{dV}{V} = - \frac{C_v}{R} \left(\frac{dT}{T} \right)$$

Considerando ahora a C_v constante, e integrando entre los límites V_1 a T_1 y V_2 a T_2 , se tiene:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \frac{C_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T},$$

y por lo tanto:

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = - \frac{C_v}{R} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Ordenando y tomando antilogaritmos resulta:

$$V_1 (T_1)^{C_v/R} = V_2 (T_2)^{C_v/R} = C_1, \quad (4.44)$$

donde C_1 es una constante

Se obtienen otras formas de la ecuación (4.44) al eliminar dT o dV en vez de P en la ecuación (4.43), una de ellas muy común es la que comprende a p y V , es decir:

$$P_1 (V_1)^\gamma = P_2 (V_2)^\gamma = C_2, \quad (4.45)$$

donde C_2 es una constante y $\gamma = C_p/C_v$, la relación de las capacidades caloríficas. Debe comprenderse que las ecuaciones (4.44) y (4.45) no desplazan a la ecuación de los gases ideales $pV = nRT$ sino únicamente la complementan. Ya que ésta es aplicable bajo todas las condiciones, pero las ecuaciones (4.44) y (4.45) únicamente en condiciones adiabáticas reversibles.

Las constantes C_1 y C_2 dependen de las cantidades de gas presente y difieren numéricamente entre sí. Se eliminan en los cálculos teniendo en cuenta la relación de las condiciones iniciales y finales. Así de la ecuación (4.45):

$$P_1 (V_1)^\gamma = P_2 (V_2)^\gamma,$$

y

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad (4.46)$$

La ecuación (4.46) igual que la ley de Boyle permite obtener los volúmenes a partir de las presiones o viceversa. Sin embargo, durante la expansión adiabática la temperatura del gas no permanece constante. Las temperaturas inicial y final se obtienen en cada caso al sustituir los valores inicial y final de P y V , junto con n , en la expresión $pV=nRT$.

El uso de estas ecuaciones se ilustra con un Ejemplo.

EJEMPLO 4-3.- Dos moles de hidrógeno en condiciones normales se comprimen adiabáticamente a un volumen de 10 litros. Para el hidrógeno $\gamma = 1.41$, con estos datos se busca la presión y la temperatura final del gas. Las cantidades conocidas o incógnitas son:

| Inicial | Final |
|--------------------------------|-------------------|
| $P_1 = 1$ atmósfera | $P_2 = ?$ |
| $V_1 = 2$ (22.4) = 44.8 litros | $V_2 = 10$ litros |
| $T_1 = 273.2$ °K | $T_2 = ?$ |
| $n = 2$ | $n = 2$ |
| $\gamma = 1.41$ | $\gamma = 1.41$ |

Solución:

Usando la ecuación (4.46), se tiene para P_2 :

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1 \left(\frac{44.8}{10} \right)^{1.41}$$

$$P_2 = 8.29 \text{ at}$$

De haberse realizado la expansión isotérmicamente, la nueva presión hubiera sido de 4.48 atmósferas.

Ya conocidas P_2 y V_2 , se calcula T_2 por medio de la ecuación de la ley de los gases ideales, como sigue:

$$P_2 V_2 = nRT_2,$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{(8.30 \text{ at}) (10 \text{ l})}{(2 \text{ mol}) (0.082 \text{ l-at/mole-}^\circ\text{K})}$$

$$T_2 = 506^\circ\text{K} \text{ ó } 233^\circ\text{C}$$

Un caso de trabajo máximo obtenible bajo condiciones no isotérmicas es el realizado en la expansión adiabática reversible de un gas ideal. La expresión en cuestión se logra así; con la diferenciación de $pV = \text{constante}$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \gamma pV^{\gamma-1} dV + V^{\gamma} dp &= 0 \\ \gamma PdV + Vdp &= 0 \\ Vdp &= -\gamma p dV \end{aligned}$$

De nuevo al diferenciar totalmente $pV = nRT$, se obtiene:

$$pdV + Vdp = nR dT,$$

y sustituyendo el valor de Vdp en la ecuación anterior, se tiene:

$$PdV - \gamma PdV = nR dT,$$

$$y \quad PdV = \frac{nRdT}{(1-\gamma)}$$

Con este resultado de $p dV$ en la ecuación (4.5) y la variación de los límites a las temperaturas correspondientes a los volúmenes, se obtiene:

$$W_m = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nR dT}{(1-\gamma)}$$

$$W_m = \frac{nR (T_2 - T_1)}{(1-\gamma)} \quad (4.47)$$

En la ecuación (4.47) T_1 es la temperatura inicial de n moles de gas, T_2 es la temperatura final que resulta de la expansión adiabática reversible, mientras que γ es la relación C_p/C_v . Cuando $T_2 > T_1$, W_m es negativo y el trabajo es efectuado sobre el gas, y si $T_2 < T_1$, W_m es positivo y el trabajo está realizado por aquél.

EJEMPLO 4-4.- De los datos y resultados del Ejemplo 4-3, calcular el trabajo máximo obtenible realizado en la expansión adiabática reversible del gas ideal.

Solución:

Con la ecuación (4.47), se obtiene:

$$W_m = \frac{(2\text{mol})(0.0821\text{-at/mole-}^\circ\text{K})(506^\circ\text{K}-273.2^\circ\text{K})}{(1-1.41)}$$

$$W_m = -93.12 \text{ l-at} = -2255.4 \text{ cal}$$

4.10. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Aunque la primera ley de la termodinámica establece la relación entre el calor absorbido y el trabajo realizado por un sistema, no señala ninguna restricción en la fuente de este calor o en la dirección de su flujo. Según la primera ley, nada impide que sin ayuda externa, se extraiga calor del hielo para calentar el agua, siendo la temperatura del primero menor que la de esta última. Pero la experiencia enseña que tal transferencia del calor de una temperatura más baja a otra mayor no se efectúa espontáneamente, en su lugar se encuentra siempre que el calor fluye en sentido contrario, es decir, "el flujo de calor es unidireccional desde la temperatura más elevada a otra menor", lo que no impide la posibilidad de enfriar un cuerpo por debajo de la temperatura de sus contornos, pero para ello es preciso realizar cierto trabajo.

Un cambio unidireccional semejante, se observa en todos los fenómenos naturales. Así la electricidad tiende a fluir únicamente desde un punto de potencial eléctrico más elevado a otro más bajo, el agua se mueve de un nivel más alto a otro menor, la difusión tiene lugar entre puntos de concentración distinta, y todas las reacciones químicas se llevan a cabo en la dirección que les conduce a establecer un equilibrio. En efecto, las observaciones anteriores se resumen diciendo que "todos los procesos de la naturaleza tienden a cambiar espontáneamente en una dirección que conduzca al equilibrio".

Pero aún existe otra insuficiencia en la primera ley de la termodinámica, pues aunque ésta exige una conservación de energía en cualquier proceso, no aclara la facilidad de conversión de dicha energía. También es un hecho, que mientras que diferentes formas de energía pueden convertirse fácil y totalmente en calor, el proceso contrario tiene lugar bajo condiciones muy restringidas. Así, a temperatura constante, el calor se transforma en trabajo sólo a expensas de algún cambio permanente en el sistema comprendido. Por ejemplo, el calor se transforma en trabajo por expansión isotérmica reversible de un gas en un cilindro. Para conservar este trabajo el gas debe permanecer expandido. Si se intenta devolver el gas a su condición original se encuentra que el trabajo obtenido en la expansión debe utilizarse en la compresión, y en consecuencia se gasta la cantidad de calor original. De nuevo, para lograr un trabajo por medio del calor, como en una máquina térmica, es esencial que exista una caída de temperatura y que el calor fluya desde una temperatura elevada a otra menor. Pero aún, bajo tales condiciones no todo el calor se convierte en trabajo, sino sólo una fracción del mismo, determinado en condiciones ideales por las temperaturas de operación. Aún más, aunque el calor de la máquina permanezca inalterado en tal operación, el que permaneció sin conversión es degradado porque ha descendido de temperatura. De estos hechos puede verse que "el calor no se transforma en trabajo sin

producir cambios permanentes, bien sea en los sistemas comprendidos o en sus proximidades".

4.10.1 ENTROPIA

En el párrafo anterior y entre comillas, no es sino la expresión de la segunda ley termodinámica, que se estableció gracias a los esfuerzos de Clausius. Para llegar a un enunciado general de la ley y expresarla en forma matemática, se define una nueva cantidad matemática S , denominada entropía del sistema. -- Como se verá después, la entropía de un sistema depende sólo de sus estados inicial y final, y como en el caso de E y H , se describe que el cambio entrópico ΔS , es:

$$\Delta S = S_2 - S_1, \quad (4.48)$$

donde S_2 y S_1 son las entropías de los estados final e inicial. Más aún, se especifica que el cambio de S , dS , está dado por:

$$dS = \frac{dQ_r}{T}, \quad (4.49)$$

donde dQ_r , es una cantidad infinitesimal del calor absorbido en un proceso que tiene lugar bajo condiciones reversibles a una temperatura T . En el caso de un cambio finito reversible a $T =$ constante, dS se hace igual a ΔS , dQ_r es entonces Q_r , y la ecuación (4.49) toma la forma:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad (4.50)$$

Por ese motivo, para cualquier proceso isotérmico reversible en el cual se absorbe una cantidad de calor Q_r a la temperatura T , el cambio entrópico involucrado es simplemente el calor absorbido dividido por la temperatura absoluta. Cuando Q_r es positiva, es decir hay absorción de calor, ΔS es positiva también, indicando un incremento en la entropía del sistema. Por otra parte, cuando hay desprendimiento de calor, Q_r es negativa y lo es ΔS , y el sistema experimenta un decrecimiento entrópico.

Las entropías y cambios entrópicos se expresan en calorías por grado para una cantidad de sustancia dada. La cantidad de calor por grado se denomina unidad entrópica (ue).

4.10.1.1. CAMBIO ENTROPICO EN LOS SISTEMAS AISLADOS.

Si se considera un cilindro, que contiene una sustancia cualquiera, provisto de un pistón sin fricción, de m peso. Se supone que el cilindro va encerrado en un recipiente grande de calor totalmente aislado de los alrededores de manera que no hay ninguna posibilidad de que el calor entre o salga del recipiente. A este

agrupamiento se le denomina sistema aislado. Se supone ahora que la temperatura en el sistema aislado es constante e igual a T y que la sustancia en el cilindro realiza una expansión isotérmica y reversible desde el volumen V_1 al V_2 . Durante este proceso la sustancia absorberá cierta cantidad de calor Q_r , de manera que el cambio entrópico que experimenta dicha sustancia, que si se representa por ΔS_s valdrá de acuerdo con la ecuación (4.50):

$$\Delta S_s = \frac{Q_r}{T} \quad (4.51a)$$

Al mismo tiempo el recipiente pierde una cantidad de calor Q_r , y de aquí que el cambio de entropía del recipiente, ΔS_r , es:

$$\Delta S_r = \frac{\bar{Q}_r}{T}, \quad (4.51b)$$

donde el signo barra sobre Q_r , indica una pérdida de calor. El cambio total de entropía de la sustancia y recipiente, ΔS_1 , es entonces:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \Delta S_s + \Delta S_r, \\ \Delta S_1 &= \frac{Q_r}{T} + \frac{\bar{Q}_r}{T}, \\ \Delta S_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4.51c)$$

Si se comprime la sustancia ahora de manera isotérmica y reversible, desde V_2 de nuevo a V_1 , el calor desprendido por la sustancia será Q_r y también será el calor ganado por el recipiente. Los cambios de entropía involucrados son:

$$\Delta S_s^1 = \frac{\bar{Q}_r}{T} \quad (4.52a)$$

$$\Delta S_r^1 = \frac{Q_r}{T} \quad (4.52b)$$

y el cambio total de entropía para la sustancia y recipiente, ΔS_2 , es:

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \Delta S_s^1 + \Delta S_r^1 \\ \Delta S_2 &= \frac{\bar{Q}_r}{T} + \frac{Q_r}{T} \\ \Delta S_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4.52c)$$

y el cambio total de entropía para el ciclo completo, ΔS , es la suma de ΔS_1 y ΔS_2 :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ \Delta S &= 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

Las consideraciones anteriores conducen a dos condiciones muy importantes, la primera es, aunque las partes de un sistema aislado experimenten un cambio de entropía la variación total de ésta para el sistema entero aislado cuando tiene lugar a cambio isotérmico reversible es cero. Segundo, el cambio total de entropía para un ciclo isotérmico reversible es cero, y de aquí que al final, el sistema posee la misma entropía que inicialmente. Por lo tanto la entropía se comporta entonces como una propiedad de estado del sistema y este hecho justifica la ecuación (4.48). Estas conclusiones son válidas para todos los tipos de procesos y ciclos realizados bajo condiciones isotérmicas y reversibles en los sistemas aislados.

Se considera de nuevo la expansión isotérmica de la sustancia desde el volumen V_1 a V_2 , pero se supone ahora que el cambio es irreversible. Como la expansión es irreversible, el calor absorbido por la sustancia será Q , donde $Q < Q_r$. Sin embargo, la variación de entropía debe ser la misma que fue en la expansión reversible, porque está determinada por el calor reversible y no por el absorbido realmente. El valor actual de Q en un proceso irreversible depende de la manera de llevar a cabo dicho proceso y puede variar desde $Q=0$ a $Q=Q_r$ cuando se obtiene la reversibilidad completa. Por esa razón, para un proceso irreversible ΔS no puede ser igual a Q/T , puesto que si ΔS fuese igual a dicho valor, en todos los casos se obtendría una serie de diferentes valores de ΔS entre dos estados dados del sistema y como esto es imposible para una propiedad característica de los estados del sistema únicamente, debe llegarse a la conclusión de que aún en un proceso irreversible ΔS debe estar dado por Q_r/T . Con estos argumentos la variación para la expansión isotérmica irreversible de la sustancia dada V_1 a V_2 está dada por la ecuación (4.51a). Sin embargo, la pérdida de calor Q por el recipiente puede considerarse que tiene lugar reversiblemente y también el cambio de entropía del recipiente es $\Delta S_r = Q/T$. El cambio total de entropía del sistema aislado es entonces:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_r}{T} + \frac{\bar{Q}}{T} \quad (4.54a)$$

Pero, $Q_r > \bar{Q}$ y $Q_r/T > \bar{Q}/T$, en consecuencia,

$$\Delta S_1 = \frac{Q_r}{T} + \frac{\bar{Q}}{T} > 0, \quad (4.54b)$$

y por lo tanto un proceso irreversible que tiene lugar isotérmicamente en un sistema aislado conduce a un incremento de la entropía total del sistema.

Si se recomprime la sustancia desde su estado original isotérmica y reversiblemente a una temperatura T , entonces el cambio de entropía del proceso será dado de nuevo por la ecuación (4.52c), esto es $\Delta S_2 = 0$. Como resultado el cambio total de entropía para un ciclo irreversible será la suma de $\Delta S_2=0$ y la ecuación (4.54b), es decir:

Por esa razón mientras que para un ciclo isotérmico irreversible completo realizado en un sistema aislado $\Delta S=0$, es uno - - irreversible $\Delta S>0$. Esta conclusión es válida de nuevo para todos los tipos de proceso irreversible.

El incremento de entropía que tiene lugar en un ciclo irreversible es el resultado de la conversión de trabajo en calor. - Al finalizar el ciclo, la sustancia que realiza el trabajo al regresar a su estado inicial, no experimenta cambio de ninguna naturaleza. El depósito sin embargo, ha perdido una cantidad de calor Q y ganando otra Q_r con un balance neto de ganancia Q_r+Q , y de aquí que su aumento de entropía es $Q_r/T + Q/T$, cantidad mayor que cero.

Al mismo tiempo el trabajo sobre la sustancia fue W_m , mientras que el realizado por la sustancia fue W . La diferencia W_m-W es convertida en calor ganado por el depósito y originó el aumento de entropía.

Cualquier proceso no isotérmico puede considerarse compuesto de una serie sucesiva de etapas, cada una de ellas infinitesimalmente distinta de la anterior, y si tienen lugar reversiblemente, el cambio de entropía para cada etapa estará dada por el calor absorbido en la etapa dQ_r , dividida por T , temperatura a la cual hay absorción de calor. El cambio total de entropía para un proceso que tiene lugar entre las temperaturas T_1 y T_2 , será entonces la suma de los pequeños cambios entrópicos, o:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_r}{T} \quad (4.56)$$

De lo anterior resulta evidente que la ecuación (4.56) se aplica también a los procesos irreversibles no isotérmicos con tal de que los valores de Q no sean los calores observados realmente, sino los evaluados para el proceso reversible correspondiente entre los dos mismos estados.

Cuando se aplica la ecuación (4.56) de manera análoga a la de antes, a los cambios que suceden en un sistema aislado y en condiciones no isotérmicas, se encuentra que:

- 1.- En cualquier proceso o ciclo reversible $\Delta S=0$
- 2.- En cualquier otro proceso o ciclo irreversible $\Delta S > 0$

Estas conclusiones son idénticas a las obtenidas para un -- proceso isotérmico. Por ese motivo hay o no incremento de entropía según que el proceso sea reversible o irreversible.

4.10.2. LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Si en lugar de cambios finitos se consideran otros infinitesimales, entonces el resultado de la sección anterior se resume mediante la conclusión de que para un proceso cualquiera que tiene lugar en un sistema aislado la variación de entropía está dada por:

$$dS \geq 0 \quad (4.57)$$

La igualdad se aplica en los procesos reversibles y la desigualdad en los irreversibles. Los primeros que comprenden un balance entre las fuerzas impulsoras, de hecho, por necesidad, - - efectuarse muy lentamente. En efecto, para llevar a cabo cualquier cambio de forma totalmente reversible exige un tiempo infinito y por lo tanto aquel que se realiza en un finito será irreversible e irá acompañado de un aumento de entropía total de los cuerpos comprendidos. Esta última conclusión nos permite establecer la segunda ley termodinámica en su forma más general, estableciendo, que todo proceso natural se verifica con un incremento entrópico y que la dirección del cambio es aquella que conduce a tal aumento. Las diversas formas de la segunda ley dadas antes, son casos particulares de esta ley.

Si se supone al universo entero como un sistema aislado, como imaginó Clausius, y se aplica a él, la segunda ley. Como todos los procesos en la naturaleza son irreversibles, la entropía del universo debe ser una propiedad unidireccional que incrementa continuamente y tiende a un máximo. Por otra parte la primera ley de la termodinámica establece que la energía del universo permanece constante. Estos hechos condujeron a que Clausius enunciara estas dos primeras leyes de la termodinámica bajo la conclusión de que "la energía del universo es constante y su entropía tiende a un máximo".

J.W. Gibbs, una de las mentes científicas más grandes de América, se refiere a la entropía como una medida del "desorden" de un sistema. Este término resulta descriptivo e iluminador a la vez. Lo que significa es que la energía en forma útil, como la eléctrica, mecánica, o química está organizada y dirigida, y puede usarse en realizar un trabajo. Por otro lado, el calor es aquella forma de energía debida al libre movimiento de los átomos o moléculas en un cuerpo y es de carácter caótico. Por ese motivo, cuando la energía organizada utilizable en la realización de un trabajo se convierte en calor, incrementa el caos o "desorden" de un sistema, y por lo tanto la entropía, que es una medida de esa "confusión", debe aumentar.

De la discusión anterior se puede resumir la esencia de la segunda ley de la termodinámica, estableciendo que nuestra provisión de energía disponible en el universo decrece continuamente y se va convirtiendo en energía desordenada a la que se le llama calor.

4.10.3 VARIACION ENTROPICA DE LOS SISTEMAS UNICAMENTE.

El proceso que tiene lugar en un sistema aislado enseña un panorama de la conducta de la entropía cuando se estudian los sistemas y sus contornos. Bajo tales condiciones se puede seguir de cerca todos los cambios de entropía que tienen lugar y se llega a la conclusión de aquella puede permanecer constante o aumentar. Sin embargo, con más frecuencia se interesa sólo en los sistemas en sí y no en sus alrededores. Entonces es posible que la entropía permanezca constante, aumente o disminuya en diversas situaciones, y por lo tanto ΔS puede ser cero, positiva o negativa.

El cambio diferencial entrópico experimentado por un sistema en sí durante un proceso, se deduce de la ecuación (4.57). En esta ecuación dS_i es una suma de las variaciones entrópicas del sistema únicamente dS , y del depósito, dS_r ; esto es:

$$dS_i = dS + dS_r \geq 0 \quad (4.58)$$

A su vez, dS_r es la cantidad de calor cedida (o ganada) por el depósito dividida por T , y este calor es igual y de signo contrario al ganado (o cedido) por el sistema, dQ . Así que se puede escribir $dS_r = -dQ/T$, y

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

$$TdS - dQ \geq 0 \quad (4.59)$$

Sin embargo, la primera ley establece que $dQ = dE + dW$. De nuevo dW consta en general de trabajo P-V es decir $p dV$ y también de otras formas de trabajo las que se designan por dW' . Entonces:

$$dQ = dE + p dV + dW' \quad (4.60)$$

y por sustitución de la ecuación (4.60) en (4.59), se obtiene:

$$TdS - dE - p dV - dW' \geq 0 \quad (4.61)$$

En la ecuación (4.61) el signo de desigualdad se aplica a los procesos irreversibles. Aún más, cuando únicamente existe trabajo p-V involucrado $dW'=0$, y así se obtiene:

$$TdS - dE - p dV \geq 0 \quad (4.62)$$

Pero para un proceso reversible cualquiera $p=P$, $dW'=dW'm$ y la igualdad se mantiene. Ahora se obtiene:

$$TdS - dE - PdV - dW'm = 0 \quad (4.63)$$

y cuando $dW'm = 0$

$$TdS - dE - PdV = 0 \quad (4.64)$$

La manera en que se utilizan estas ecuaciones en los cálculos de ΔS se ilustra mejor con los dos ejemplos siguientes:

EJEMPLO 4-5.- Calcular la variación de entropía comprendida en la expansión isotérmica reversible de 5 moles de gas ideal a partir de un volumen de 10 litros a otro de 100 litros a una temperatura de 300°K.

Solución:

Aquí se aplica la ecuación (4.64) con la condición $dE=0$, ya que el proceso es isotérmico. Entonces se tiene:

$$dS = \frac{PdV}{T},$$

de la ecuación de la ley de los gases ideales para n moles $P/T = nR/V$, por lo que se tiene:

$$dS = \frac{nRdV}{V},$$

e integrando:

$$dS = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

sustituyendo valores, se obtiene:

$$\Delta S = (5\text{mol})(0.082 \text{ l-at /}^\circ\text{K mol}) \ln \left(\frac{100}{10}\right)$$

$$\Delta S = 0.944 \text{ litro-at}$$

$$\Delta S = 22.87 \text{ cal/}^\circ\text{K ó ue}$$

Deberá observarse que la expresión para ΔS es la de un trabajo máximo dividido por T , es decir, W_m/T , y esto es lo mismo que Q_r/T .

Si se desea tratar el sistema y sus contornos como uno aislado, entonces el cambio entrópico de los alrededores es $-Q_r/T$, ó -22.87 unidades entrópicas (ue). La variación total de entropía

para la combinación se convierte en: $(22.87 - 22.87) = 0$ de acuerdo con la ecuación (4.57).

EJEMPLO 4-6.- Hallar la variación entrópica comprendida en la expansión isotérmica de 5 moles de gas ideal contra una presión constante de 1 at desde un volumen de 10 litros a otro de 100 litros a una temperatura de 300°K. La expansión resulta así irreversible pero isotérmica de nuevo.

Solución:

Debido a que el proceso es isotérmico $dE=0$, entonces de la ecuación (4.62), se tiene:

$$dS > \frac{pdV}{T},$$

e integrando:

$$\Delta S > \frac{P}{T} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Delta S > \frac{P}{T} (V_2 - V_1).$$

sustituyendo valores, se tiene:

$$\Delta S > \frac{(1\text{-at})(100-10) \text{ l}}{(300^\circ\text{K})}$$

$$\Delta S > 0.3 \text{ l-at}/^\circ\text{K}$$

ó

$$\Delta S > 7.27 \text{ cal}/^\circ\text{K} \text{ ó ue}$$

Para este proceso $W=Q$; pero, puesto que $W \neq W_m$, $Q \neq Q_r$. Para hallar Q_r , se debe imaginar el mismo cambio realizado reversiblemente, y éste es el que tiene lugar en el problema precedente. En consecuencia, se tiene aquí también $\Delta S=22.87$ ue, un valor mayor que el dado por pdV/T .

Si se considera de nuevo el sistema y sus contornos resulta para el último:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = - \frac{p(V_2 - V_1)}{T}$$

$$\Delta S = - 7.27 \text{ ue}$$

Por ese motivo el cambio total de entropía del sistema aislado es $(22.87 - 7.27) = 15.60$ ue. De acuerdo con la ecuación (4.57) este cambio entrópico es mayor que cero.

4.11 ENERGIA LIBRE

Todos los cambios de la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas por alcanzar una condición de máxima estabilidad esto es, el equilibrio. En este momento desaparece la propensión a otro cambio posterior y se dice que el sistema es estable. Conforme se aleja de la condición de estabilidad, la tendencia hacia el equilibrio, es tanto mayor cuanto lo es la separación del sistema de dicho estado. Además, se efectúa un trabajo cuando existe aparejada una oposición al logro del equilibrio y en esta última condición ningún sistema puede realizar un trabajo, pero sí lo hay cuando dicho sistema se aproxima al equilibrio. La cantidad de trabajo útil recuperable, depende tanto de la naturaleza como de la forma en que el sistema realiza el cambio. Sin embargo, para cada proceso particular hay una cantidad máxima de trabajo que el sistema puede llevar a cabo, y éste se toma como una medida de la tendencia del sistema en cuestión a realizar el cambio.

Para que el trabajo asociado a estas variaciones sea máximo es necesario que se efectúen reversiblemente; si no es así, la cantidad de trabajo producido es siempre menor que la máxima alcanzable, y la diferencia entre ambas se transforma en calor. Sin embargo, la fuerza impulsora detrás de la variación es la diferencia entre los trabajos máximos de los estados inicial y final, puesto que representa la mayor energía posible que tiende a aparecer en forma utilizable, como resultado del proceso. Si dicha energía aparece o no, depende sólo de una manera en que se conduce el proceso, y de ninguna forma afecta la conclusión de que el trabajo máximo que un proceso puede realizar, si se lleva a cabo adecuadamente, es la medida de la tendencia impulsora subyacente en el proceso.

4.11.1 ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ

Aunque es posible emplear la entropía, como una medida de la tendencia de un sistema para llevar a cabo un cambio, en las condiciones más habituales, su uso no es tan conveniente, como el de las funciones de energía libre A y F . La primera de ellas conocida como energía libre de Helmholtz de un sistema es:

$$A = E - TS, \quad (4.65)$$

donde E y S son respectivamente, la energía interna y la entropía de un sistema. Puesto que E , T y S , son funciones de estado, A también lo es. En consecuencia, cuando el sistema experimenta una modificación, la variación de A es:

$$\Delta A = A_2 - A_1$$

$$\Delta A = (E_2 - T_2 S_2) - (E_1 - T_1 S_1) \quad (4.66a)$$

$$\Delta A = (E_2 - E_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta A = E - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \quad (4.66b)$$

La ecuación (4.66), indica la definición más general ΔA . En condiciones isotérmicas cuando $T_2 = T_1 = T$, se tiene:

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S \quad (4.67)$$

La ecuación (4.67), permite una interpretación física de ΔA , y como en estas condiciones $T \Delta S = Q_r$, resulta

$$\Delta A = \Delta E - Q_r$$

$$\Delta A = - (Q_r - \Delta E)$$

$$\Delta A = - W_m \quad (4.68)$$

De aquí que, a temperatura constante, el trabajo máximo hecho por un sistema se realiza a expensas de un decremento en la energía libre de Helmholtz. Esta es la razón por la cual se designa a A como contenido de trabajo máximo de un sistema.

Para una sustancia pura A se expresa más adecuadamente en función de T y V como variables independientes. Así, se tiene:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.69)$$

Si, ahora, se diferencia totalmente, la ecuación (4.65), -- resulta:

$$dA = dE - SdT - TdS \quad (4.70a)$$

$$dA = dE - SdT - dQ_r, \quad (4.70b)$$

puesto que $TdS = dQ_r$. Pero $dQ_r = dE + pdV$, de aquí se deduce:

$$dA = dE - SdT - dE - pdV$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (4.71)$$

Si se comparan las ecuaciones (4.69) y (4.71), se observa:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (4.72)$$

y

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (4.73)$$

Otra ecuación de la variación de Λ con respecto a T se obtiene como sigue: La diferenciación de Λ/T con respecto a T manteniendo a V constante, se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(\Lambda/T)}{\partial T} \right]_V = \frac{T \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right)_V - \Lambda}{T^2}$$

$$= - \frac{(\Lambda + TS)}{T^2}$$

Pero $\Lambda + TS = E$. De manera que:

$$\left[\frac{\partial(\Lambda/T)}{\partial T} \right]_V = - \frac{E}{T^2} \quad (4.74)$$

La ecuación (4.71) indica la dependencia de Λ con la temperatura y el volumen, para una sustancia pura, y los efectos particulares de aquellas variables están dados por las ecuaciones (4.72) ó (4.74) en el caso de T , y por la ecuación (4.73) para V . A cualquier temperatura constante, la relación entre $\Delta\Lambda$ y los cambios correspondientes en E y S están dados por la ecuación (4.68).

4.11.2 ENERGIA LIBRE DE GIBBS

El trabajo máximo que un proceso puede proporcionar, no es necesariamente igual a la cantidad de energía disponible para -- realizar un trabajo útil, aunque el proceso se efectúe reversiblemente. De la cantidad total de trabajo disponible, una parte se emplea en realizar uno de presión-volumen, bien sea debido a una contracción o expansión del sistema durante el proceso. Cuando éste tiene lugar reversiblemente a presión y temperatura constante y comprenden un cambio de volumen desde V_1 a V_2 , el trabajo contra la atmósfera es $p(V_2 - V_1) = p \Delta V$ y como se efectúa a expensas del máximo proporcionado por el proceso, la cantidad neta de energía disponible, para efectuar otro trabajo distinto al de variación de volumen contra la presión atmosférica de confinamiento, debe ser:

$$\text{Energía neta disponible en } T \text{ y } P = W_m - p\Delta V \quad (4.75)$$

Para obtener con mayor precisión al máximo de energía disponible en un proceso, se define otra función de estado F , denominada energía libre de Gibbs, mediante la relación:

$$F = H - TS \quad (4.76)$$

El cambio de F entre dos estados del sistema será por lo -- tanto:

$$\begin{aligned}\Delta F &= F_2 - F_1 \\ &= (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ \Delta F &= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1),\end{aligned}\tag{4.77}$$

y cuando la temperatura es constante:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S\tag{4.78}$$

Otro camino diferente de definir F, es mediante la relación:

$$F = A + pV,\tag{4.79}$$

donde A es la energía libre de Helmholtz y p y V son la presión y el volumen del sistema. De la ecuación (4.79) se deduce que ΔF vale:

$$\Delta F = \Delta A + p_2 V_2 - p_1 V_1\tag{4.80}$$

que a presión constante se transforma en:

$$\Delta F = \Delta A + p \Delta V\tag{4.81}$$

La equivalencia de las dos definiciones se demuestra al sustituir la ecuación (4.66b) de ΔA en la (4.80). Así se obtiene:

$$\Delta F = (\Delta E + p_2 V_2 - p_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta F = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

Esta última expresión es idéntica con la ecuación (4.77).

El significado físico de ΔF a T y P constantes se obtiene así: A temperatura constante $T \Delta S = Q_r$. De nuevo, cuando la presión es también constante, $\Delta H = \Delta E + p \Delta V$. Al colocar estas cantidades en la ecuación (4.78), resulta:

$$\Delta F = \Delta E + p \Delta V - Q_r$$

$$\Delta F = - (Q_r - \Delta E - p \Delta V)$$

Pero, según la primera ley de la termodinámica $Q_r - \Delta E = W_m$, y, por esa razón:

$$\Delta F = - (W_m - p \Delta V)\tag{4.82}$$

Al comparar las ecuaciones (4.82) y (4.75), se observa que a T y p constantes, $-\Delta F$ representa el máximo de energía neta -- disponible bajo las condiciones especificadas, que resulta al de crecer el contenido de energía libre del sistema, cuando éste pa sa de un estado inicial a otro final.

Adecuadamente H y F se expresan en función de T y p como va riables independientes. Si se hace así resulta:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.83)$$

La diferenciación total de la ecuación (4.76), es:

$$dF = dH - Tds - SdT \quad (4.84)$$

Pero, $Tds = dE + pdV$. Además de $H = E + pV$ se obtiene $dH = dE + pdV + Vdp$. Al sustituir estas identidades en la ecuación (4.84), se obtiene:

$$\begin{aligned} dF &= dE + pdV + Vdp - dE - pdV - SdT \\ dF &= -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (4.85)$$

La comparación de las ecuaciones (4.83), y (4.85), muestra que:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.86)$$

y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V \quad (4.87)$$

Otra expresión de dependencia entre F y T, se obtiene al di ferenciar F/T con respecto a T, si p es constante:

$$\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p - F}{T^2}$$

Pero, $F + TS = H$, por lo tanto:

$$\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (4.88)$$

EJEMPLO 4.7.- Calcular el cambio de energía libre ΔF , com-- prendida en la expansión isotérmica de 3 moles de gas ideal a -- partir de una presión de 8 atmósferas a otras de 1 atmósfera a -- una temperatura de 25°C.

Solución:

Si se aplica la ecuación (4.64) y aplicando las condiciones para un proceso isotérmico e integrando de la misma manera que -- en el ejemplo 4-5 y de acuerdo con la ley de Boyle, se tiene:

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si se sustituye la ecuación anterior en la ecuación (4.78) y se aplica la condición de $\Delta H=0$ para un proceso isotérmico, se tiene:

$$\Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

con la sustitución de los valores respectivos, se obtiene:

$$\Delta F = (3 \text{ mol})(0.082 \text{ l-at} / ^\circ\text{K mol})(298^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{1}{8}\right)$$

$$\Delta F = - 152.44 \text{ l-at}$$

$$\Delta F = - 3692.09 \text{ cal}$$

EJEMPLO 4-8.- Calcular el cambio de energía libre ΔF , para una expansión isotérmica de 5 moles de un gas ideal desde un volumen de 1 m³ a otro de 10 m³ a una temperatura de 25°C.

Solución:

Utilizando la misma ecuación del ejemplo anterior, pero ahora en función de los volúmenes:

$$\Delta F = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

y con la sustitución de los valores correspondientes, se obtiene:

$$\Delta F = (5 \text{ mol})(0.082 \text{ l-at } ^\circ\text{K mol})(298^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{10}{1}\right)$$

$$\Delta F = 281.33 \text{ l-at}$$

$$\Delta F = 6813.81 \text{ cal}$$

4.12 RELACIONES DE MAXWELL

Numerosas e importantes relaciones entre las propiedades -- termodinámicas de una sustancia compresible simple, se pueden deducir a partir de las siguientes expresiones diferenciales de energía:

De la ecuación (4.64),

$$dE = TdS - pdV \quad (4.64)$$

Si se diferencia la expresión de la entalpia $H=E+pV$, se obtiene:

$$dH = dE + pdV + Vdp,$$

y con la sustitución de la ecuación (4.64) en la expresión anterior, se tiene:

$$dH = TdS + Vdp, \quad (4.89)$$

con la ecuación (4.71):

$$dA = - SdT - pdV \quad (4.71)$$

y con la ecuación (4.85):

$$dF = Vdp - SdT \quad (4.85)$$

Se observa que las cuatro ecuaciones diferenciales de estado anteriores, tienen la forma:

$$dZ (X,Y) = Mdx + Ndy,$$

en donde:

$$M = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \quad N = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X$$

Matemáticamente, la ecuación anterior indica que dZ es una diferencial exacta o lo que es lo mismo, dicha ecuación expresa que Z es una función continua de dos variables independientes X e Y . Como el orden en que se efectúe la segunda derivación es indiferente, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y$$

Este resultado puede aplicarse a las cuatro ecuaciones diferenciales de estado anteriores, obteniéndose:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad \text{de la Ec. (4.64)} \quad (4.90a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \text{de la Ec. (4.89)} \quad (4.90b)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{de la Ec. (4.71)} \quad (4.90c)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad \text{de la Ec. (4.85)} \quad (4.90d)$$

Las ecuaciones (4.90) reciben el nombre de relaciones de Maxwell y no son sino relaciones entre las derivadas de las propiedades termodinámicas, válidas para cualquier sustancia compo- sible simple; si se tratara de otro tipo de sustancias habría deducir unas relaciones similares.

4.13 COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON

Un gas ideal no presenta atracción intermolecular, por e- el producto pV es constante a una determinada temperatura a cu- quier presión. En consecuencia cuando un gas se expande bajo c- diciones adiabáticas, en el vacío no se absorbe ni desprende c- lor, ni se efectúa ningún trabajo externo, de manera que:

$$Q=0, W=0 \text{ y } \Delta E=0$$

Así, la energía interna del gas permanece constante, los- mo que pV , y en consecuencia la temperatura es la misma antes- después de la expansión. La condición adiabática se impone sin- mente para impedir cualquier intercambio de energía entre los- tornos y el gas, y así evitar un incremento o decremento de la- gía interna por absorción o desprendimiento de calor.

Con los gases reales la situación es diferente y fue inv- gada por Joule-Thomson. Su dispositivo experimental se ilustra- la Fig. 4-3, esquemáticamente. Un tubo bien aislado para aprox- se a las condiciones adiabáticas, se ajustó con un tapón poro- como se muestra en la figura, a fin de permitir el paso de gas- un lado al otro del mismo que se encuentran a distinta presión- P_2 ($P_1 > P_2$). Al aplicar la presión sobre el pistón del lado iz- do muy lentamente de manera que no se altere la presión P_1 , se- ga al gas a traspasar el tapón poroso un volumen V_1 y después- dirlo en la presión P_2 y volumen V_2 al mover el pistón de la d- hacia afuera.

Mientras se realiza la expansión se hacen lecturas preci- de la temperatura en las dos cámaras, para ver si la expansión- acompañada por cambios de aquella.

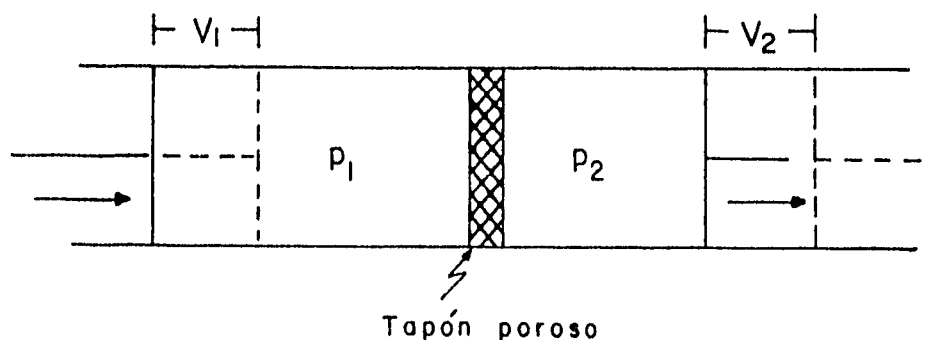


Fig. 4-3. Experimento de Joule-Thomson.

El trabajo hecho sobre el sistema en el lado izquierdo es $-P_1V_1$ y el efectuado por el sistema en el lado derecho es P_2V_2 , por lo tanto el trabajo neto hecho por el sistema es:

$$W = P_2V_2 - P_1V_1$$

Como el proceso se condujo adiabáticamente, $Q=0$, y de ahí:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -W = -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

$$\Delta H = 0$$

El proceso es por lo tanto a entalpia constante y se observó con todos los gases salvo el hidrógeno, un descenso de temperatura durante la expansión, mientras que en aquel caso se calentaba, e igual efecto se comprobó más tarde con el hielo al descu**br**irse éste. Se define al coeficiente de Joule-Thomson μ por medio de la ecuación:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (4.91)$$

Puede considerarse como el número de grados que cambia la temperatura por variación de la presión atmosférica a entalpia constante.

4.14 JACOBIANOS

El conjunto de ecuaciones:

$$F_1 \left(X_1, X_2, \dots, X_n, W_1, W_2, \dots, W_m \right) = 0$$

$$F_2 \left(X_1, X_2, \dots, X_n, W_1, W_2, \dots, W_m \right) = 0$$

 $F_m \left(X_1, X_2, \dots, X_n, W_1, W_2, \dots, W_m \right) = 0$

donde:

$$W_1 = W_1 \left(X_1, X_2, \dots, X_n \right)$$

$$W_2 = W_2 \left(X_1, X_2, \dots, X_n \right)$$

 $W_m = W_m \left(X_1, X_2, \dots, X_n \right)$

constituyen un sistema de funciones implícitas de varias variables independientes, en el cual se tienen "m" ecuaciones con "m" variables dependientes. Al determinante que se obtiene

$$\begin{vmatrix} \frac{F_1}{W_1} & \frac{F_1}{W_2} & \dots & \frac{F_1}{W_m} \\ \frac{F_2}{W_1} & \frac{F_2}{W_2} & \dots & \frac{F_2}{W_m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{F_n}{W_1} & \frac{F_n}{W_2} & \dots & \frac{F_n}{W_m} \end{vmatrix}$$

de dicho sistema se le llama "JACOBIANO" del sistema con respecto a las variables dependientes y se le representa de la siguiente manera:

$$J \left(\frac{F_1, F_2, \dots, F_m}{W_1, W_2, \dots, W_m} \right)$$

4.14.1 PROPIEDADES

Algunas de las propiedades del Jacobiano son las siguientes:

$$1.- J \left(\frac{Y_1, Y_2}{X_1, X_2} \right) = J \left(\frac{Y_1, Y_2}{p, q} \right) \cdot J \left(\frac{p, q}{X_1, X_2} \right)$$

que en forma general es:

$$J \left(\frac{Y_1, Y_2, \dots, Y_n}{X_1, X_2, \dots, X_n} \right) = J \left(\frac{Y_1, Y_2, \dots, Y_n}{p, q, \dots, r} \right) \cdot J \left(\frac{p, q, \dots, r}{X_1, X_2, \dots, X_n} \right)$$

2.- Si Y_1 y Y_2 son funciones compuestas de p, q y r y éstas a su vez funciones de X_1 y X_2 , se tiene:

$$\begin{aligned} J \left(\frac{Y_1, Y_2}{X_1, X_2} \right) &= J \left(\frac{Y_1, Y_2}{p, q} \right) \cdot J \left(\frac{p, q}{X_1, X_2} \right) + J \left(\frac{Y_1, Y_2}{p, r} \right) \cdot J \left(\frac{p, r}{X_1, X_2} \right) + \dots \\ &\dots + J \left(\frac{Y_1, Y_2}{q, r} \right) \cdot J \left(\frac{q, r}{X_1, X_2} \right) \end{aligned}$$

3.-

$$J \left(\frac{Y_1, Y_2}{X_1, X_2} \right) = \frac{1}{J \left(\frac{X_1, X_2}{Y_1, Y_2} \right)}$$

4.14.2. APLICACION DEL JACOBIANO EN LA DERIVACION DE SISTEMAS DE FUNCIONES IMPLICITAS DE VARIAS VARIABLES.

Sea el sistema de funciones:

$$F(x, y, u, v) = 0, \quad F(x, y, u, v) = 0 \quad (4.92)$$

en el que: $u = u(x, y)$ y $v = v(x, y)$, (4.93)

el objetivo es calcular:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial u}{\partial y}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad (4.94)$$

que se obtendrían fácilmente si se conociera el sistema de ecuaciones (4.93); pero, esto en muchas ocasiones resulta difícil, por lo consiguiente se desarrollará un método para calcular las derivadas parciales (4.94) a partir de las funciones (4.92).

se calcula la diferencial de F: (4.98)

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial u} du + \frac{\partial F}{\partial v} dv = 0. \quad (4.95)$$

de (4.93) se tiene:

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy \quad \text{y} \quad dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy, \quad (4.96)$$

con la sustitución de (4.96) en (4.95), se tiene:

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial u} \left(\frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy \right) + \frac{\partial F}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right) = 0$$

si se factoriza:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} \right) dy = 0$$

como $dx \neq 0$ y $dy \neq 0$, entonces:

$$\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (4.97a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (4.97b)$$

Las ecuaciones (4.97) se pueden escribir como:

$$\frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial F}{\partial x} \quad (4.98)$$

$$\frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{\partial F}{\partial y} \quad (4.99)$$

Ahora, si se hace lo mismo para la función $G(x, y, u, v) = 0$ se obtienen las ecuaciones:

$$\frac{\partial G}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial G}{\partial x} \quad (4.100)$$

$$\frac{\partial G}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial G}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{\partial G}{\partial y} \quad (4.101)$$

Si se consideran las ecuaciones (4.98) y (4.100), se observa que se tiene un sistema de ecuaciones no homogéneo con dos incógnitas, $\frac{\partial u}{\partial x}$ y $\frac{\partial v}{\partial x}$. Si se resuelve con la aplicación de la regla de Cramer.

Para que el sistema tenga solución, es necesario que:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial u} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix} \neq 0$$

es decir, que $\frac{\partial u}{\partial x}$ y $\frac{\partial v}{\partial x}$ sean linealmente independientes, así:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\begin{vmatrix} - & \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ - & \frac{\partial G}{\partial x} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial u} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix}} = - \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial x} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial u} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix}}$$

Los determinantes que aparecen en la ecuación anterior de acuerdo con la definición de Jacobiano, se pueden escribir:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial x} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix} = J \left(\begin{matrix} F, G \\ x, v \end{matrix} \right) = \frac{\partial (F, G)}{\partial (x, v)}$$

y

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial u} & \frac{\partial F}{\partial v} \\ \frac{\partial G}{\partial u} & \frac{\partial G}{\partial v} \end{vmatrix} = J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, v \end{matrix} \right) = \frac{\partial(F, G)}{\partial(u, v)}$$

por lo tanto:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ x, v \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, v \end{matrix} \right)}$$

y

$$\frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, x \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, v \end{matrix} \right)},$$

donde el Jacobiano del denominador es diferente de cero. De la misma manera para las ecuaciones (4.99) y (4.101), se tiene:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ y, v \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, v \end{matrix} \right)}$$

y

$$\frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, y \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ u, v \end{matrix} \right)}$$

al igual de lo anterior, el Jacobiano del denominador es diferente a cero.

Si se generaliza este procedimiento:
con el sistema de funciones:

$$F_i = (x, y, u_i) = 0; \quad i=1, 2, 3, \dots, n,$$

se quiere calcular $\frac{\partial u_k}{\partial x}$; de acuerdo con lo anterior:

$$\frac{\partial u_k}{\partial x} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F_i \\ u_i, x \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F_i \\ u_i \end{matrix} \right)}; \quad J \left(\begin{matrix} F_i \\ u_i \end{matrix} \right) \neq 0,$$

donde para $J \left(\begin{matrix} F_i \\ u_i, x \end{matrix} \right)$; $i=1, 2, 3, \dots, n$; pero $i \neq k$,

y en $J \left(\begin{matrix} F_i \\ u_i \end{matrix} \right)$; $i=1, 2, 3, \dots, n$

EJEMPLO 4-9.- Calcular el Jacobiano $J\left(\frac{u, v, w}{\rho, \varphi, \theta}\right)$ en que: - - -
 $u = X^2 + Y^2 + Z^2$, $v = 2XY + 3XZ + YZ$, $w = X^2 - 2Y^2 + 5YZ$

y
 $X = \rho \operatorname{sen} \varphi \cos \theta$, $Y = \rho \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \theta$, $Z = \rho \cos \varphi$

Solución:

como: $J\left(\frac{u, v, w}{\rho, \varphi, \theta}\right) = J\left(\frac{u, v, w}{x, y, z}\right) \cdot J\left(\frac{x, y, z}{\rho, \varphi, \theta}\right)$

$$J\left(\frac{u, v, w}{x, y, z}\right) = \begin{vmatrix} 2X & 2Y & 2Z \\ 2Y+3Z & 2X+Z & 3X+Y \\ 2X & -4Y+5Z & 5Y \end{vmatrix}$$

$$J\left(\frac{x, y, z}{\rho, \varphi, \theta}\right) = \begin{vmatrix} \operatorname{sen} \varphi \cos \theta & \rho \cos \varphi \cos \theta & -\rho \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \theta \\ \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \theta & \rho \cos \varphi \operatorname{sen} \theta & \rho \operatorname{sen} \varphi \cos \theta \\ \cos \varphi & -\rho \operatorname{sen} \varphi & 0 \end{vmatrix}$$

$$= \rho^2 \operatorname{sen} \varphi$$

Por lo tanto:

$$J\left(\frac{u, v, w}{\rho, \varphi, \theta}\right) = \rho^2 \operatorname{sen} \varphi \begin{vmatrix} 2X & 2Y & 2Z \\ 2Y+3Z & 2X+Z & 3X+Y \\ 2X & -4Y+5Z & 5Y \end{vmatrix}$$

EJEMPLO 4-10.- Calcular $J\left(\frac{F, G, H}{x, y, z}\right)$ de las funciones:

$F = X+Y^2-3=0$; $G=2XY^2Z^2$; $H=XZ-2Z^2=0$ en $P(1, -1, 1)$

Solución:

$$J\left(\frac{F, G, H}{x, y, z}\right) = \begin{vmatrix} 1 & 2Y & 0 \\ 2Y^2Z^2 & 4XYZ^2 & 4XY^2Z \\ Z & 0 & X-4Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 2 & -4 & 4 \\ 1 & 0 & -3 \end{vmatrix}$$

$$J\left(\frac{F, G, H}{x, y, z}\right) = -8$$

EJEMPLO 4-11.- En las funciones:

$$F = U + V - X^2 = 0, \quad G = U^2 - V^2 - Y = 0$$

Calcular

$$\frac{\partial U}{\partial X} \quad \text{y} \quad \frac{\partial U}{\partial Y}$$

Solución:

Se sabe que:

$$\frac{\partial U}{\partial X} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ X, V \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ U, V \end{matrix} \right)}$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} = - \frac{\begin{vmatrix} -2X & 1 \\ 0 & -2V \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2U & -2V \end{vmatrix}} = \frac{4XV}{2V + 2U}$$

También:

$$\frac{\partial U}{\partial Y} = - \frac{J \left(\begin{matrix} F, G \\ Y, V \end{matrix} \right)}{J \left(\begin{matrix} F, G \\ U, V \end{matrix} \right)}$$

$$\frac{\partial U}{\partial Y} = - \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -2V \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -2V & -U \end{vmatrix}} = \frac{1}{2V + 2U}$$

EJEMPLO 4-12.- En las funciones de energía libre de Helmholtz y de Gibbs:

$$A = E - Ts \quad \text{y} \quad F = H - TS$$

Calcular $J \left(\begin{matrix} A, F \\ E, H \end{matrix} \right)$

Solución:

$$J \left(\begin{matrix} A, F \\ E, H \end{matrix} \right) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Lewis and Randall: "Thermodynamics", McGraw Hill, 1965.
- 2.- Maron, S.H. & Prutton, C.F.: "Fundamentos de Fisicoquímica", Limusa, 1974.
- 3.- Castel an, G.W.: "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, S.A., 1974.
- 4.- Manrique, J.A. & Cardenas, R.: "Termodinámica", Harla, S.A. 1976.

5. COMPORTAMIENTO DE FASES

5.1.- SISTEMAS.

El aceite y el gas se encuentran naturalmente como una -- mezcla de hidrocarburos bastante compleja en composición química y a una elevada temperatura y presión en el yacimiento. Al producir y obtener los hidrocarburos en la superficie, la temperatura y la presión de la mezcla se reducen. El estado de la mezcla de hidrocarburos a las condiciones superficiales depende de la composición de los hidrocarburos producidos, así como de la presión y la temperatura a la que son manejados. Además, el fluido remanente en el yacimiento sufre cambios físicos a medida que la presión disminuye por las cantidades producidas de aceite o gas del yacimiento. Es necesario estudiar las propiedades físicas de los hidrocarburos y, en particular, sus variaciones con la presión y la temperatura. Si se conocen las propiedades físicas, se puede evaluar la producción en términos de volúmenes a condiciones estandar de gas y de líquido, que pueden ser obtenidos en la superficie, a partir de un volumen unitario de fluido del yacimiento. Estos datos son necesarios para estimar el comportamiento del yacimiento.

La composición química de los hidrocarburos gaseosos puede ser especificada fácilmente, considerando sus componentes más ligeros hasta el heptano. En cambio la composición química de un aceite crudo, es más difícil de evaluar, debido a que una gran parte del aceite está compuesto de hidrocarburos más pesados que el heptano.

Para estudiar las propiedades físicas de los fluidos, es necesario primero tener un conocimiento de los sistemas simples. Un hidrocarburo de un sólo componente puede ser obtenido solamente, después de un proceso extensivo; ya que no se presenta en -- forma natural. Sin embargo, las propiedades físicas de un hidrocarburo de un sólo componente y su comportamiento, cuando está sujeto a cambios de presión y de temperatura, son cualitativamente similares a las de los sistemas más complejos.

Las propiedades físicas de interés ordinariamente se definen en términos de la presión y de la temperatura a las que se encuentra un hidrocarburo. En general, los fluidos son clasificados como gases, vapores o líquidos. Un material puede existir como un gas o como un líquido, dependiendo de la presión y la temperatura a las que se encuentre sujeto dicho material. Vapor, es definido en el diccionario como cualquier sustancia en el estado gaseoso, la cual a condiciones atmosféricas es líquida o sólida. En relación con los hidrocarburos es conveniente pensar -- que gas y vapor son sinónimos.

Como en otros sistemas de fluidos, un sistema de hidrocarburos puede ser homogéneo o heterogéneo. En un sistema homogéneo,

neo, todas las partes del sistema tienen las mismas propiedades físicas y químicas. Un sistema heterogéneo, es en el cual, las propiedades físicas y químicas son distintas.

Un sistema heterogéneo está constituido de fases. Un ejemplo de este sistema es el del hielo, agua líquida y vapor de agua en el cual se presentan tres fases. El grado de dispersión no entra en consideración del número de fases. En el ejemplo anterior, el hielo está en una sola fase, ya sea que se presente en una parte o en varias. El sistema anterior consiste de un solo componente.

5.1.1. SISTEMAS MONOCOMPONENTES.

Un sistema monocomponente se comporta diferente de los sistemas en los cuales se tienen dos o más componentes. En lo particular se tomará interés en el comportamiento de fase; es decir, las condiciones de temperatura y presión para las cuales pueden existir las diferentes fases. Así como el manejo de tres variables: la presión, la temperatura y el volumen. Las diferentes fases se identifican por su volumen o densidad.

Un diagrama de fase es una gráfica de presión contra temperatura, la cual muestra las condiciones bajo las cuales se pueden presentar las diferentes fases de una sustancia. Los diagramas de fase son denominados frecuentemente diagramas de presión-temperatura. La Fig. 5-1, muestra un diagrama de fase para un sistema de un solo componente.

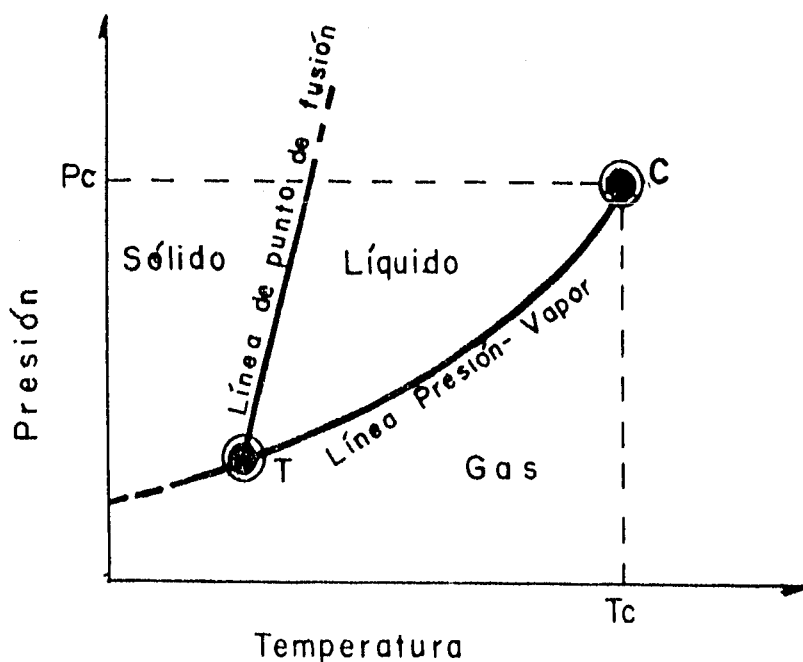


Fig. 5-1. Diagrama de fase para un sistema monocomponente

La línea TC en la Fig. 5-1, es conocida como la línea presión-vapor. Esta línea divide la región donde el componente (sustancia pura) es un líquido, de la región donde el componente es un gas. Los puntos de presión-temperatura que se encuentran arriba de la línea, indican las condiciones para las cuales el componente es un líquido. Similarmente, los puntos abajo de la línea presión-vapor representan condiciones en las que el componente es un gas. Los puntos de presión-temperatura que coinciden exactamente sobre la línea, indican las condiciones en que el gas y el líquido coexisten en equilibrio.

El punto C, donde la curva termina, es conocido como el PUNTO CRITICO del sistema. Para un sistema de un solo componente, el punto crítico puede ser definido como el valor mas alto de presión y temperatura en el cual dos fases pueden coexistir. Esta definición no es válida para sistemas multicomponentes, y por esta razón se dá una definición diferente, la cual es aplicable para la mayoría de los sistemas complejos. La definición clásica del punto crítico: "es el estado de condición de presión y temperatura para el cual las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosas son idénticas".

La temperatura y la presión representadas por este punto C, son llamadas, la TEMPERATURA CRITICA, T_c y la PRESION CRITICA P_c .

El punto T, sobre la línea presión-vapor es conocido como el PUNTO TRIPLE. Este punto representa la presión y la temperatura en el cual las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten a las condiciones de equilibrio.

A temperaturas abajo de la temperatura del punto triple, la línea presión-vapor divide la región donde la sustancia es sólida, de la región donde la sustancia es gas. Esta línea es también llamada línea de presión - sublimación. Teóricamente esta línea se extiende hasta una temperatura de cero absoluto.

La línea casi vertical por arriba del punto triple, separa la región sólida de la región líquida. Por otra parte, los puntos presión-temperatura, los cuales coinciden exactamente sobre esta línea indican un sistema de dos fases; en este caso coexisten la de sólida y líquida. El diagrama de fases para algunos componentes puros muestran que otras líneas dentro de la región sólida, indican un cambio de fase de la sólida, ocasionado por un cambio en la estructura cristalina. El fin del límite superior de la línea del punto de fusión no ha sido obtenido experimentalmente.

Para tener un mejor entendimiento de la utilidad de los diagramas de fase, se considera un cilindro en el cual la temperatura puede ser controlada y el volumen variado por el movimiento del pistón, como se muestra en la Fig. 5-2. La Fig. 5-2 A, muestra a una sustancia pura (monocomponente) a una presión p , y a una temperatura abajo de la temperatura crítica de la sustancia. Se mantendrá la temperatura constante y se levantará el pis-

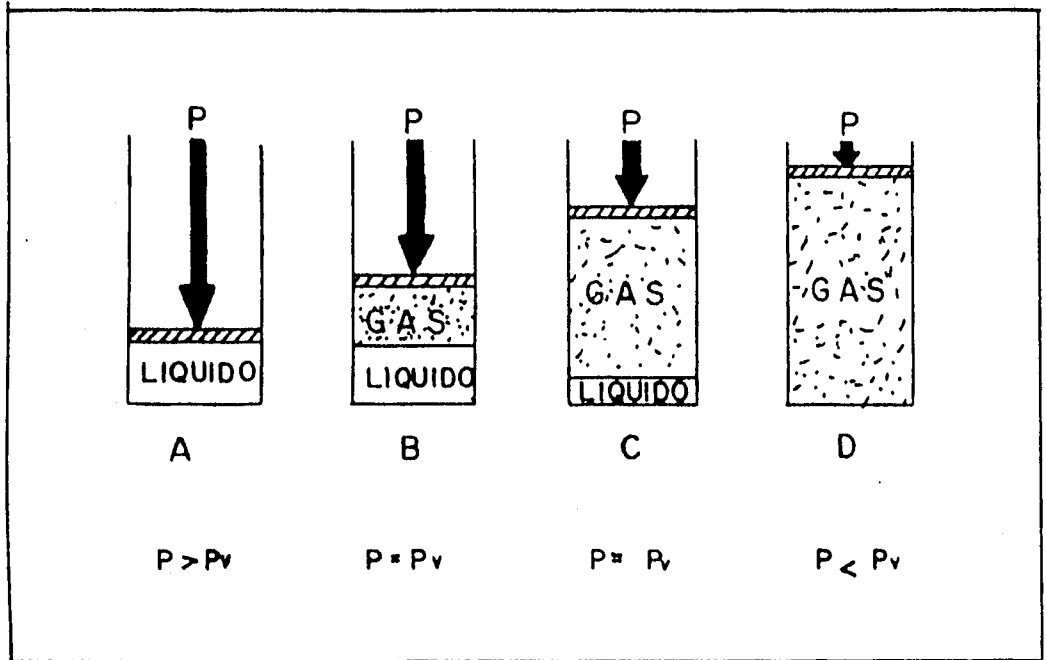


Fig. 5-2. Vaporización de una sustancia pura a temperatura constante.

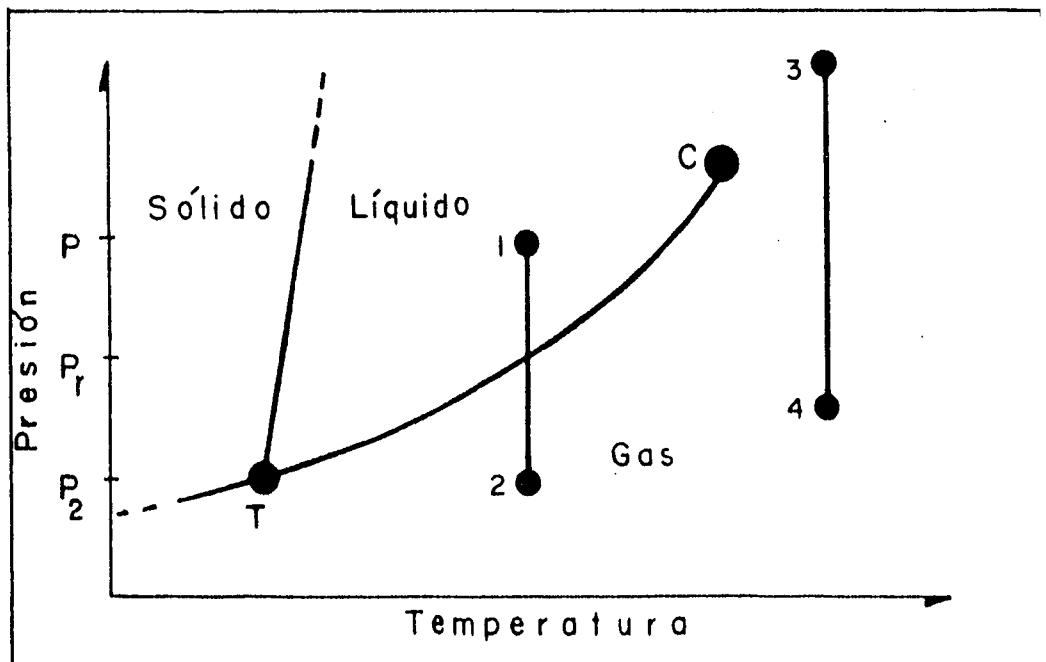


Fig. 5-3. Diagrama de fase para una sustancia pura. mos-

tón, por lo que la presión declinará.

El proceso seguirá la trayectoria de la línea 1-2 de la Fig. 5-3. Como el pistón se levanta, la presión disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor de p_v , presión de vapor de la sustancia. En este punto una fase de gas comenzará a formarse a medida que las moléculas salen del líquido.

Como el pistón se levanta de una manera continua, el volumen de la fase gaseosa se incrementará y el volumen de la fase líquida disminuirá; sin embargo, la presión permanecerá constante en un valor de p_v . Una vez que la fase líquida desaparece, un levantamiento adicional del pistón causará una disminución en la presión a medida que la fase gaseosa se expande. Finalmente, la presión alcanzará el punto p_2 .

Si el mismo proceso es seguido por una temperatura mayor que la temperatura crítica, por ejemplo, la línea 3-4 de la Fig. 5-3, el levantamiento del pistón causará un decremento en la presión; sin embargo, no se tendrá un cambio repentino en la densidad de la sustancia. La línea presión-vapor no será atravesada y no habrá un cambio de fase.

Ahora, haciendo uso del cilindro descrito anteriormente para estudiar el proceso de incrementar la temperatura de T_1 a T_2 , como se muestra en la Fig. 5-4 a una presión constante. Se incrementará la temperatura adicionando calor y manteniendo la presión constante por el levantamiento del pistón a medida que es requerido.

La Fig. 5-5A, muestra la celda llena de líquido a una temperatura T_1 , la cual, es menor que la temperatura a la presión de vapor de la sustancia. En la Fig. 5-5B, la sustancia ha sido calentada a una presión constante hasta alcanzar la temperatura de vapor. Formándose una fase gaseosa, la cual coexiste con la fase líquida. La Fig. 5-5D, indica que ha sido introducido el suficiente calor para evaporar todo el líquido y el calor adicional ha causado un incremento en la temperatura hasta alcanzar la T_2 .

El mismo proceso a presiones por arriba de la presión crítica, para el ejemplo de la línea 3-4 de la Fig. 5-4, no presentará un cambio de fase repentino, como el que se presenta en los procesos abajo de la presión crítica.

Los resultados de los procesos descritos en la Fig. 5-2, pueden ser presentados en la forma de un diagrama de presión-volumen. La Fig. 5-6, muestra un diagrama típico de presión-volumen para una sustancia pura. Los procesos 1-2 y 3-4, corresponden a los procesos indicados en la Fig. 5-3.

Considerando un proceso que comienza en el punto 1, con una sustancia en la fase líquida. La temperatura es mantenida constante y la presión reducida de p_1 a p_v por el levantamiento del pistón. Un cambio relativamente grande en la presión, resulta de un pequeño cambio en volumen. Esto es debido a que los

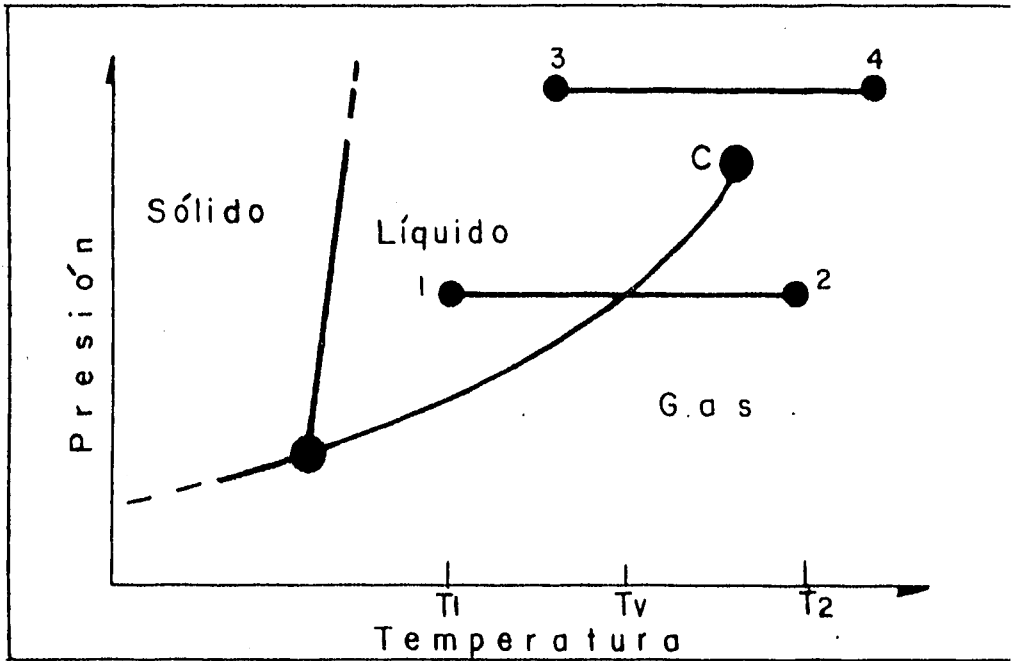


Fig. 5-4. Diagrama de fase para una sustancia pura mostrando líneas isobáricas.

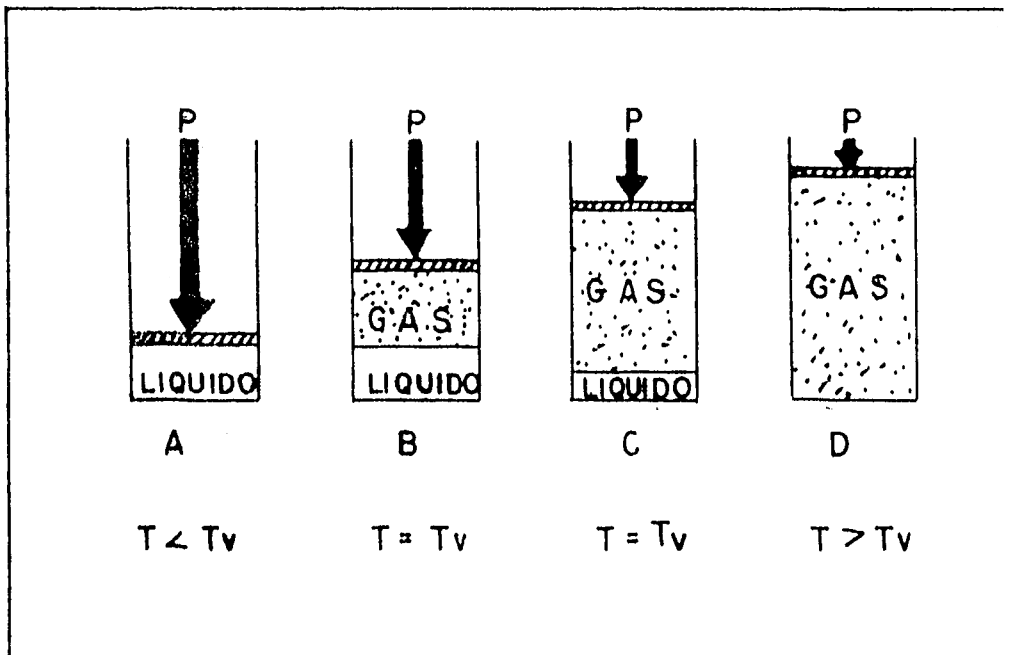


Fig. 5-5. Vaporización de una sustancia pura a presión constante.

líquidos son relativamente incompresibles.

Cuando la presión es reducida a la presión de vapor p_v , el gas comienza a formarse y un levantamiento adicional del pistón causa vaporización del líquido. Esto continúa a presión constante hasta que todo el líquido es vaporizado. El proceso es representado por una línea recta horizontal, la cual indica que la presión permanece constante, en tanto que el líquido y el gas coexisten a temperatura constante. Después todo el líquido es vaporizado y el constante levantamiento del pistón causa expansión del gas y una disminución en la presión. Puesto que el gas es altamente compresible, la pendiente de la línea de gas es menos empinada que la pendiente de la línea del líquido.

La línea 3-4 de la Fig. 5-6, ilustra el mismo proceso a una temperatura mayor que la temperatura crítica de la sustancia. La línea muestra una expansión de la sustancia y no ocurre un cambio de fase.

Si se considera la expansión a temperatura constante, ilustrada por la línea 1-2 de la Fig. 5-6. El punto en el cual aparece la primera pequeña cantidad de moléculas del líquido, formando una pequeña burbuja de gas es denominado el PUNTO DE BURBUJEO O DE SATURACION. El punto en el cual se tiene solamente una pequeña gota de líquido es conocido como el PUNTO DE ROCÍO. Las interrupciones puntiagudas en la línea representan el punto de burbujeo y el punto de rocío. Para una sustancia pura la presión en el punto de burbujeo y en el punto de rocío son iguales a la presión de vapor de la sustancia a la temperatura de interés.

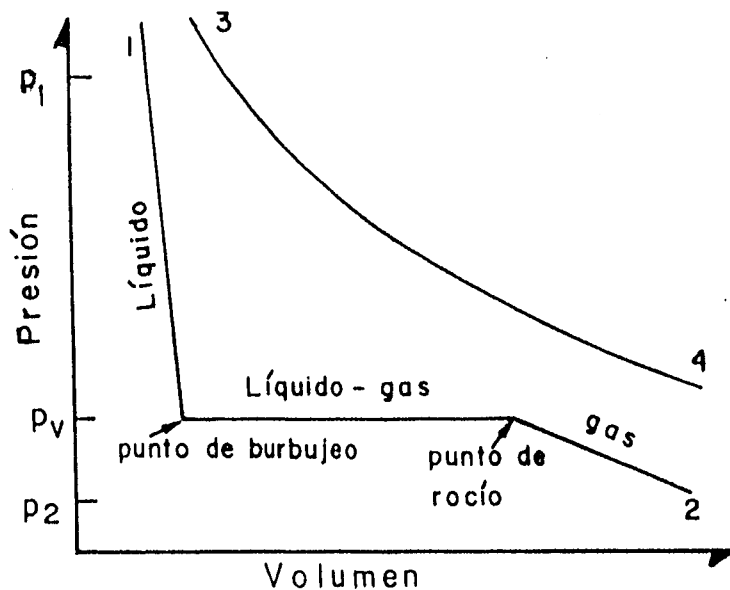


Fig. 5-6. Diagrama típico de presión-volumen para una sustancia pura, mostrando dos isotermas.

La Fig. 5-7, muestra varias isotermas en el diagrama presión-volumen. La línea interrumpida muestra la trayectoria de todos los puntos de burbujeo y los puntos de rocío. La línea interrumpida hacia la izquierda del punto crítico es la CURVA DE BURBUJEO y hacia la derecha es la CURVA DE ROCIO. la región encerrada por la curva de burbujeo y la curva de rocío es la REGION DE DOS FASES, en la cual el gas y el líquido coexisten en equilibrio. El punto crítico es localizado en el lugar en que el punto de burbujeo y el punto de rocío coinciden. La isoterma a la temperatura crítica muestra un punto de inflexión a medida que pasa a través de la presión crítica.

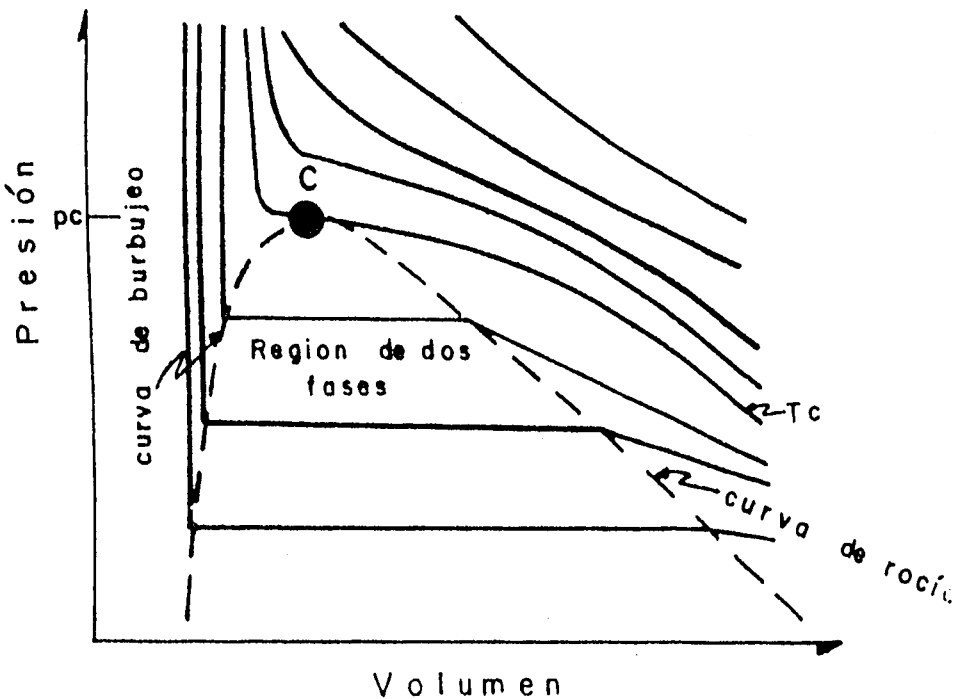


Fig. 5-7. Diagrama típico de presión-volumen para una sustancia pura.

La Fig. 5-8, muestra la relación entre las densidades del líquido y del gas en un diagrama típico densidad-temperatura. - La línea muestra las densidades de las fases líquida y gaseosa que coexisten en equilibrio en la región de dos fases. La densidad del líquido y del gas vienen siendo las mismas en el punto crítico.

Para componentes puros, el punto crítico puede ser determinado por la aplicación del principio de las densidades promedio. En el que se obtiene una línea recta al graficarse las densidades promedio aritméticas del gas y del líquido definidas a

las presiones y temperaturas de la curva presión-vapor. Esta línea pasa a través del punto crítico, como se ilustra por la línea interrumpida en la Fig. 5-8.

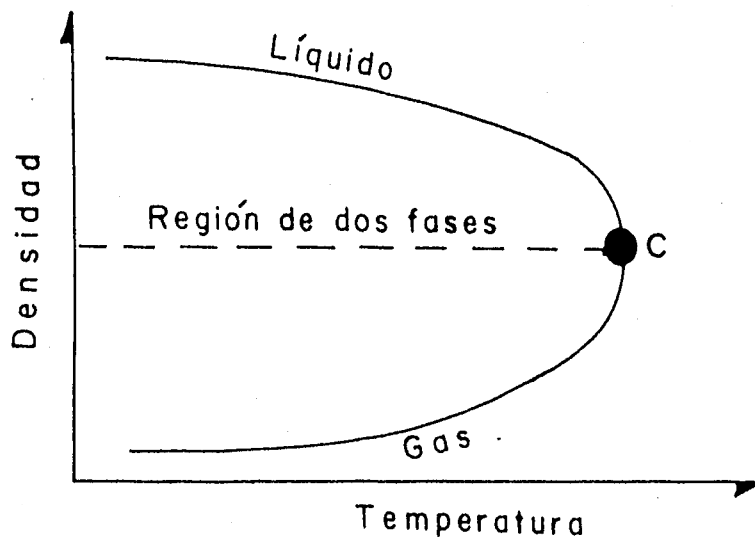


Fig. 5-8. Diagrama típico de densidad-temperatura para una sustancia pura.

5.1.2.- SISTEMAS BINARIOS

Cuando se agrega un segundo componente en un sistema de un solo componente, el comportamiento de fase es más complejo. En lugar de una línea recta que represente la curva de presión-vapor, se tiene una región amplia, en la cual coexisten las dos fases. La Fig. 5-9, muestra la forma típica de un diagrama de fase para una mezcla de cantidades iguales de dos componentes. La región de dos fases en el diagrama de fase, está limitada en un lado por la línea de puntos de burbujeo y el otro lado por la línea de puntos de rocío. Las dos líneas se unen en el punto crítico.

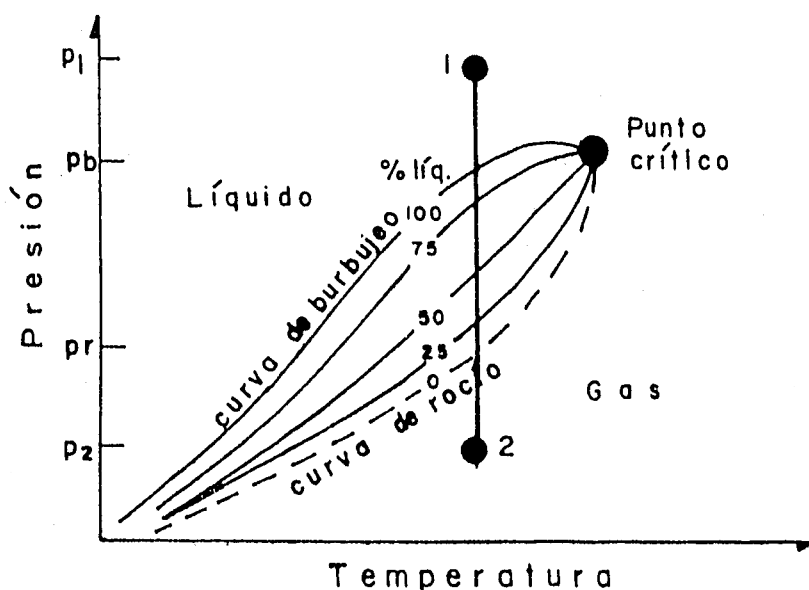


Fig. 5-9. Diagrama de fase para una mezcla 50:50 de dos componentes.

Si se considera una expansión a una temperatura constante, como la que se ilustra en la Fig. 5-9 por la línea 1-2. A la presión p_1 , la sustancia es un líquido. Si se disminuye la presión, el líquido se expande hasta que la presión alcanza un punto, en el cual aparece una pequeña cantidad de moléculas que salen del líquido, formando una pequeña fase gaseosa. La presión a la cual se forma la primera burbuja de gas es conocida como la presión - en el punto de burbujeo o simplemente como PRESION DE BURBUJEO o de saturación, p_b . Abajo de la presión de burbujeo, el líquido y el gas coexisten en equilibrio, disminuye el porcentaje de líquido hasta el momento en que solamente queda una gota de líquido, la presión correspondiente a este punto es la PRESION DE ROCIO o de condensación p_r . Si se sigue disminuyendo la presión, se tendrá una expansión del gas. En estos sistemas, el punto crítico es definido como el "estado a condición de presión y temperatura para el cual las propiedades intensivas de las fases líquida y gaseosa son idénticas".

La Fig. 5-10, muestra el comportamiento de una mezcla de etano-n-heptano. En la parte izquierda de la figura, se tiene la curva de presión-vapor del etano puro, la cual termina en el punto C y en el extremo derecho de la figura, se tiene la curva de presión-vapor para el n-heptano puro, la cual termina en el punto C_7 . Entre las curvas de presión-vapor de los constituyentes puros, se tienen los diagramas de fase de varias mezclas bi-

narias del sistema etano-n-heptano. Los puntos C_1 , C_2 y C_3 son los puntos críticos de las mezclas conteniendo 90.25%, 50.25 y 9.8 % de etano y 9.75, 49.75 y 90.2 de n-heptano respectivamente. Cuando la composición de la mezcla es distribuida equitativamente en peso, el punto crítico, punto C_2 , es localizado aproximadamente en el valor mas alto de presión. En el caso donde la mezcla esta compuesta de 90.2% de n-heptano, la presión crítica, punto C_3 , es desviado a la derecha del valor más alto de presión en el cual las dos fases pueden coexistir en equilibrio.

La curva interrumpida es la localización de los puntos críticos para el sistema etano-n-heptano.

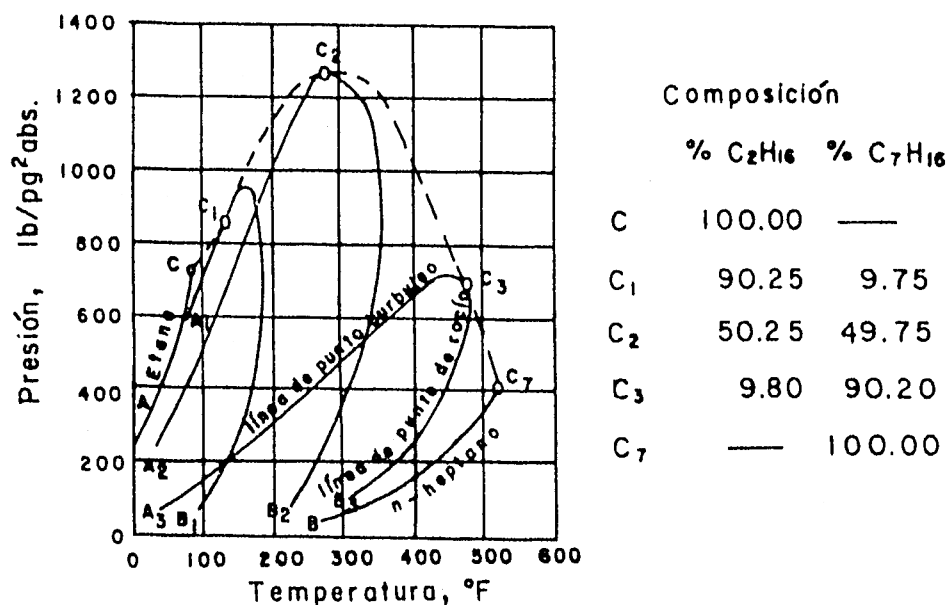


Fig. 5-10. Diagrama presión-temperatura para el sistema etano-n-heptano.

En la Fig. 5-11, se presentan curvas de presión vapor de varios hidrocarburos parafínicos junto con la localización crítica de varias mezclas binarias de esos hidrocarburos. Obviamente las presiones críticas de las mezclas son considerablemente mas altas que las presiones críticas de los componentes de las mezclas. En efecto; ya que la diferencia en el tamaño molecular de

los componentes incrementa bastante las presiones críticas de la mezclas. Por ejemplo, la localización crítica (Fig. 5-11) del sistema metano-n-decano exhibe una presión crítica máxima de aproximadamente 5250 lb/pg² abs.

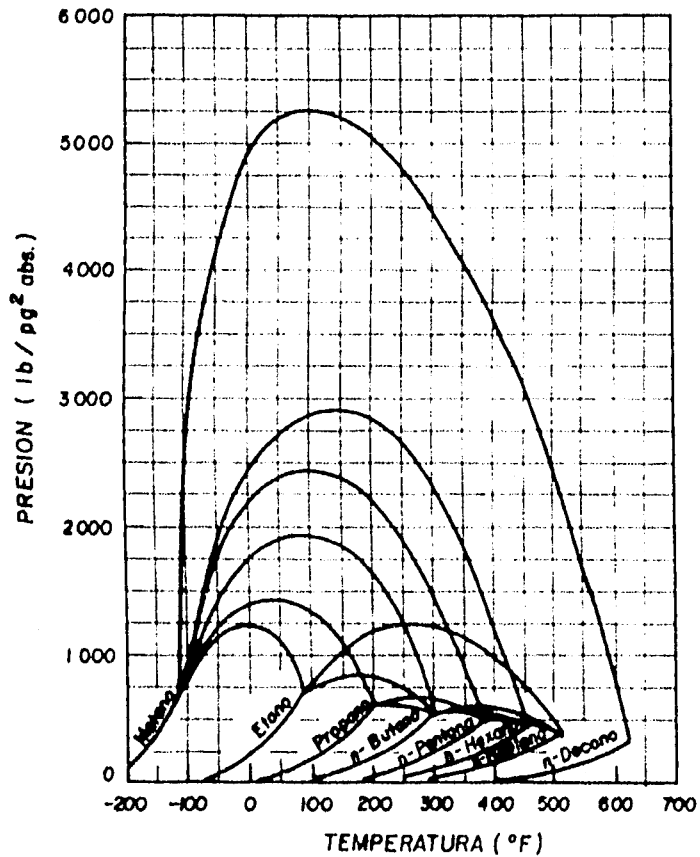


Fig. 5-11. LOCALIZACION CRITICA DE SISTEMAS BINARIOS

La temperatura máxima en la curva envolvente de la región de dos fases en el diagrama de composición presión-temperatura es la CRICONDENTERMA, a la cual el líquido y el gas pueden coexistir. La presión máxima en la curva envolvente de la región de dos fases en el diagrama de composición presión-temperatura es la CRICONDENBAR, a la cual las dos fases pueden coexistir en equilibrio, también se le conoce a esta presión máximo crivaporvática.

En los sistemas binarios una disminución en la presión origina un cambio de fase de líquido a gas a temperaturas menores que la temperatura crítica, por ejemplo, el proceso isotérmico 1-2 de la Fig. 5-9.

Sin embargo, si se considera una disminución en la presión a una temperatura constante, como se ilustra por la línea 1-3 de

la Fig. 5-12. A la presión en el punto 1, el sistema se encuentra en la fase gaseosa y a medida que la presión disminuye y alcanza la curva de burbujeo, el líquido comienza a formarse. El punto 2 en el sistema indica 5 % de líquido y 95 % de gas. A este fenómeno se le denomina CONDENSACION RETROGRADA*. Posteriormente, al seguir bajando la presión del punto 2 al punto 3, la cantidad de líquido disminuye hasta desaparecer. La región de condensación retrograda ocurre a temperaturas entre la temperatura crítica y la cricondenterma.

Una situación similar retrograda ocurre cuando la temperatura es disminuida a una presión constante entre la presión crítica y la cricondenbar.

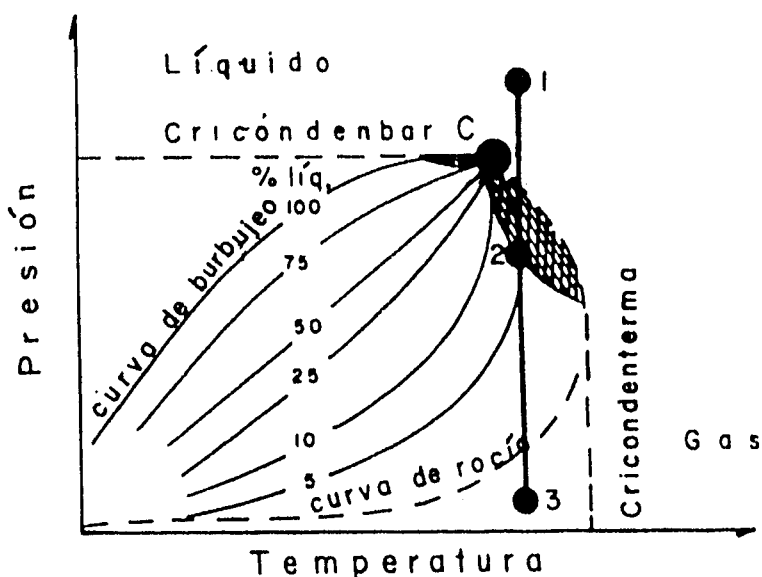


Fig. 5-12. Diagrama de fase mostrando las regiones de condensación retrograda.

La Fig. 5-13, muestra una sola isoterma en un diagrama de presión-volumen de una mezcla de dos componentes con una composición constante. Lo que distingue a este diagrama del diagrama presión-volumen de una sustancia pura, es que la presión disminuye a medida que el proceso pasa del punto de burbujeo al punto -

* El término retrogrado se usa debido a que generalmente ocurre vaporización durante los procesos en que existen expansiones isotérmicas.

de rocío. Esta disminución es causada por el cambio en composición del líquido y el vapor a medida que el proceso pasa a través de la región de dos fases.

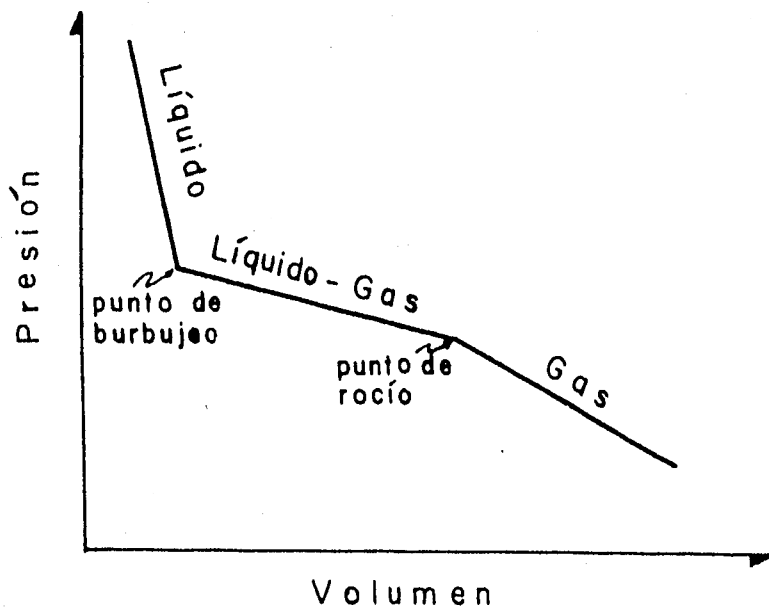


Fig. 5-13. Diagrama típico de presión-volumen para una mezcla de dos componentes.

La Fig. 5-14, muestra un diagrama de presión-volumen para una mezcla de n-pentano y n-heptano, en el cual se tienen varias isotermas y la saturación envolvente (región donde el líquido y el gas coexisten en equilibrio). A temperaturas bajas la curva de rocío es interrumpida en las isotermas, siendo casi inexistente. Nótese también que el punto crítico no se encuentra en la parte superior de la saturación envolvente como lo es para sustancias puras.

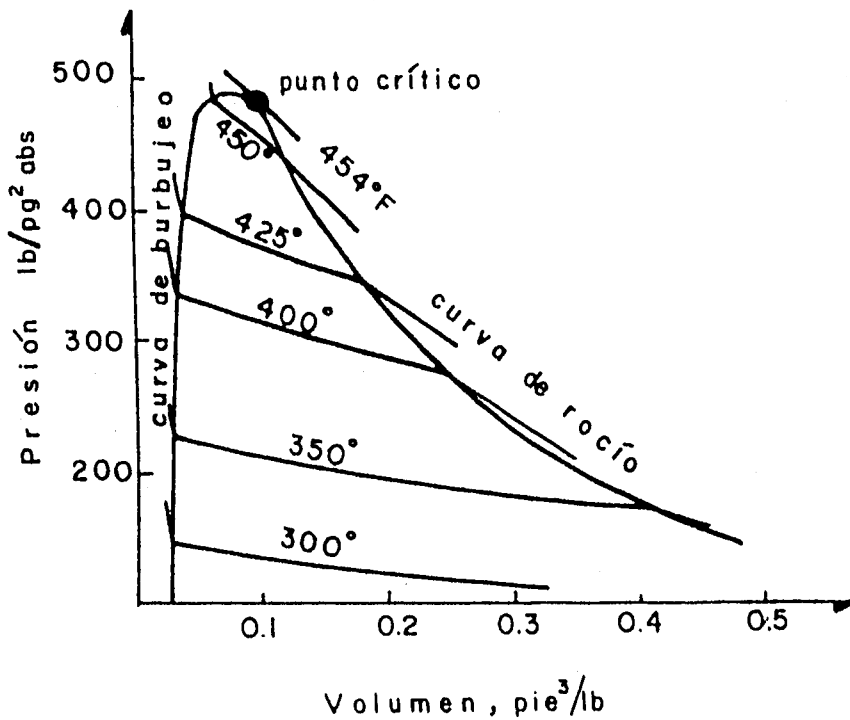


Fig. 5-14. Diagrama de presión-volumen para una mezcla de n-pentano y n-heptano conteniendo 52.4 mole % de heptano.

5.1.3. SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Estos sistemas son ampliamente clasificados como aceites o gases. Estas amplias clasificaciones son además subdivididas dependiendo en los cambios de estado de la mezcla de hidrocarburos en el yacimiento y los fluidos producidos en la superficie.

ACEITES. Las mezclas de hidrocarburos, las cuales existen en el estado líquido a condiciones de yacimiento son comúnmente clasificados como aceites crudos y subdivididos en base al líquido producido en la superficie en aceites de bajo y alto encogimiento. En la Fig. 5-15, se muestra el diagrama de fase de un aceite crudo de bajo encogimiento. Nótese que la temperatura del yacimiento es menor que la temperatura crítica del aceite, determinada por el punto 1. Debido a las condiciones de la

acumulación, se tendrá un yacimiento de aceite bajo saturado - (capaz de disolver más gas), ya que la presión inicial sobrepasa a la de saturación, correspondiente a la temperatura del yacimiento. Al explotar este yacimiento la temperatura permanecerá constante, no así la presión que declinará hasta alcanzar la presión de burbujeo (punto 2), punto en el cual se inicia la liberación de gas en el yacimiento, el cual aparecerá en forma de burbujas. Esta liberación de gas, combinada con la extracción del aceite, hará que aumente constantemente la saturación de gas, hasta que se abandone el yacimiento. En este tipo de yacimientos al alcanzarse la presión de burbujeo (o de saturación), empieza a variar la composición de los fluidos producidos y por lo tanto cambiará el diagrama de fases de los hidrocarburos remanentes. En el punto 3, el fluido remanente en el yacimiento es del 75% de líquido y 25% de gas. El punto en el que se tiene la presión y la temperatura en el separador, indica que aproximadamente el 85% del aceite producido es líquido. Esto es un porcentaje promedio alto, de ahí que este aceite es denominado aceite de bajo encogimiento. Estos tipos de yacimientos producen generalmente un líquido negro o verde negruzco, con una densidad relativa mayor de 0.800 y una relación gas-aceite instantánea menor de 200 m³g/m³o.

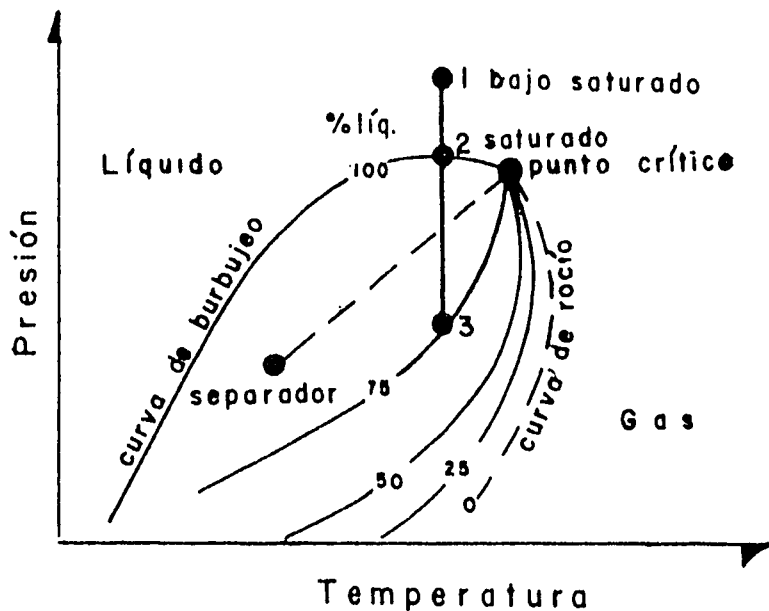


Fig. 5-15. Diagrama de fase de un aceite crudo de bajo encogimiento. La línea vertical - muestra una disminución en la presión del yacimiento a una temperatura constante. La línea interrumpida simula el cambio de las condiciones del yacimiento a las condiciones del separador a medida que el fluido es producido.

Ahora, si la presión y la temperatura iniciales del yacimiento se encuentran en el punto 2 (sobre la curva de burbujeo, Fig. 5-15), el yacimiento es denominado de aceite saturado, es decir, que el aceite se encuentra en equilibrio con su gas.

En la Fig. 5-16, se muestra un diagrama de fase para un yacimiento de aceite de alto encogimiento. La línea vertical indica la trayectoria tomada por la disminución de la presión a temperatura constante, durante la producción de este aceite. La línea 1-2, tiene el mismo comportamiento a la correspondiente de la Fig. 5-15. Nótese, que a medida que la presión es disminuida por abajo de la curva de burbujeo, una gran cantidad de gas es liberado. En el tiempo en que la presión ha alcanzado el punto 3, el yacimiento contiene cerca del 40 % de líquido y 60% de gas. A las condiciones del separador, se tiene que aproximadamente el 65 % del aceite producido es líquido. Como se puede observar esta cantidad es considerablemente menor que la mezclada en la Fig. 5-15, debido a que este aceite es de alto encogimiento. Estos tipos de yacimientos producen generalmente un líquido café obscuro, con una densidad relativa entre 0.740 y 0.800 y relaciones gas-aceite instantáneo entre 200 y 1500 m³g/m³o.

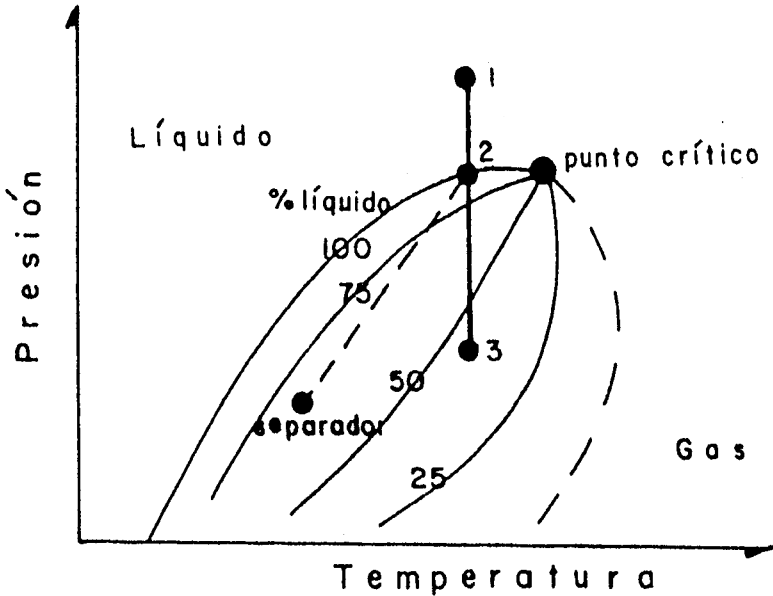


Fig. 5-16 Diagrama de fase de un aceite crudo de alto encogimiento. La línea vertical muestra una disminución en la presión del yacimiento a temperatura constante. La línea interrumpida simula el cambio de las condiciones del yacimiento a las condiciones del separador a medida que el fluido es producido.

GASES. Los sistemas que existen en estado gaseoso en el yacimiento son clasificados como gases y subdivididos en:

1. Gas y Condensado
2. Gas Húmedo
3. Gas Seco.

Ocasionalmente se tiene la temperatura del yacimiento entre la temperatura crítica y la cricondenterma del fluido en el yacimiento. Esto se muestra en la Fig. 5-17. Se observa que alrededor del 25% del fluido remanente producido es líquido en la superficie. El líquido producido de este tipo de mezcla de hidrocarburo es denominado condensado y el gas es denominado gas y condensado.

Cuando las condiciones del yacimiento se encuentran en el punto 1, existe una sola fase en el yacimiento. A medida que la presión del yacimiento disminuye durante la producción, se tiene una condensación retrograda en el yacimiento. Cuando la presión alcanza la curva de rocío (punto 2), el líquido comienza a liberarse y aumentando a medida que la presión disminuye del punto 2 al punto 3 en el yacimiento.

La cantidad máxima de líquido se tiene a la presión correspondiente en el punto 3, ya que la constante disminución en la presión origina que el líquido se vaporice. Esta mezcla contiene más hidrocarburos ligeros y menos cantidad de los hidrocarburos pesados que el que contiene un aceite de alto encogimiento.

Estos tipos de yacimiento producen un líquido ligeramente café o pajizo, con una densidad relativa entre 0.740 y 0.780 y -- con relaciones gas-aceite instantáneas que varían de 1500 a 12,000 $\text{m}^3\text{g}/\text{m}^3\text{o}$. La R (Relación gas-aceite) tiende a incrementarse debido a la liberación de algunos componentes pesados del líquido formados en el yacimiento.

Un gas húmedo normalmente está compuesto de un porcentaje bajo de componentes pesados. Un diagrama de fase para un gas húmedo se muestra en la Fig. 5-18. En este caso el fluido existe -- como un gas en toda la declinación de la presión, ya que la temperatura del yacimiento excede a la cricondenterma. Por esta razón, a diferencia de los tipos de yacimientos antes mencionados, la composición de los fluidos producidos permanece constante. -- Aunque los fluidos remanentes en el yacimiento permanecen en la fase gaseosa, los fluidos producidos a través de los pozos entrarán a la región de dos fases, en virtud de la declinación de la presión y temperatura en la tubería de producción, como se muestra en la Fig. 5-18. En la superficie se tendrá, por lo tanto, -- producción de gas y líquido condensado. Estos yacimientos producen un líquido transparente, con una densidad relativa menor de 0.740 y con relaciones gas-aceite entre 10,000 y 20,000 $\text{m}^3\text{g}/\text{m}^3\text{o}$.

A yacimientos con características similares, pero cuya -- trayectoria de producción no entra a la región de dos fases, se les denomina yacimientos de gas seco. Una representación esquemá

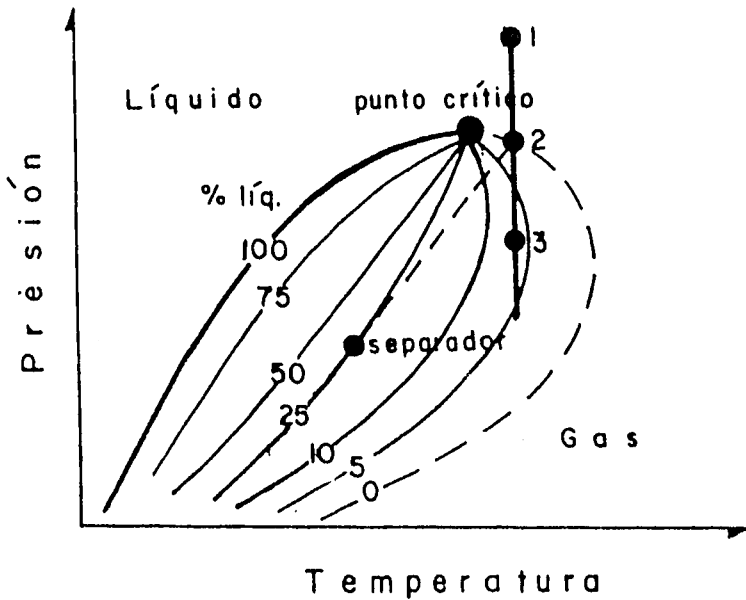


Fig. 5-17. Diagrama de fase de un gas y condensado. La línea vertical muestra una disminución en la presión del yacimiento a una temperatura constante. La línea interrumpida - simula el cambio de las condiciones del yacimiento a las condiciones del separador a medida que el fluido es producido.

tica de un diagrama de fases de este tipo de yacimientos se presenta en la Fig. 5-19. Estos gases secos están compuestos predominantemente de metano y etano, con pequeños porcentajes de componentes pesados. Teóricamente los gases secos no producen líquido a las condiciones de superficie. La diferencia entre un gas húmedo y un gas seco es arbitrario; usualmente un sistema que tiene una relación gas-aceite mayor de $20,000 \text{ m}^3\text{g}/\text{m}^3\text{o}$ es considerado un gas seco.

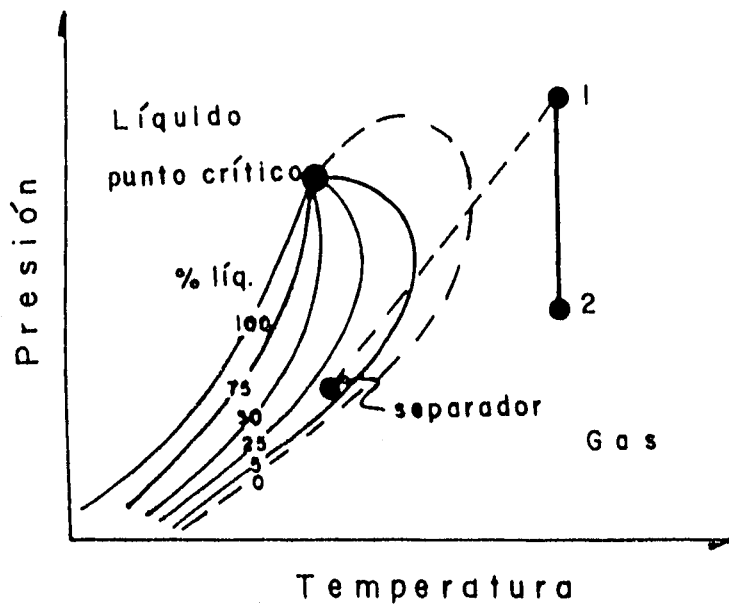


Fig. 5-18. Diagrama de fase de un gas húmedo. La línea vertical muestra una declinación en la presión del yacimiento a una temperatura constante. La línea interrumpida simula el cambio de las condiciones del separador a medida que el fluido es producido.

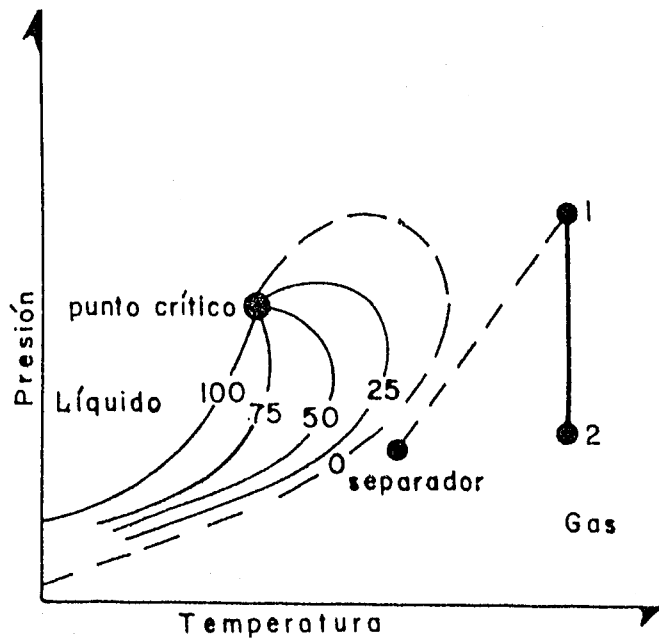


Fig. 5-19. Diagrama de fase de un gas seco. La línea vertical muestra una declinación en la presión del yacimiento a una temperatura constante. La línea interrumpida simula el cambio de las condiciones del yacimiento a las condiciones del separador a medida que el fluido es producido.

5.2.- PRESION DE VAPOR Y PUNTO DE EBULLICION

5.2.1.- PRESION DE VAPOR

Se ha observado en el hecho de que un líquido colocado en un recipiente se evaporará parcialmente para establecer una presión de vapor encima del líquido que depende de la naturaleza de éste, y es, en el equilibrio, constante a cualquier temperatura establecida. Esta presión es conocida como PRESION SATURADA DE VAPOR, del líquido correspondiente. Mientras se mantiene ésta, - el líquido no exhibe más tendencia a evaporarse, pero a una presión menor hay una nueva transformación hacia la fase de gas, y a otra más elevada se verifica una condensación, hasta restablecer la presión de equilibrio.

Hay varios procedimientos para medir la presión de vapor de un líquido; que se clasifican en estáticos y dinámicos. En -- los primeros se deja que el líquido establezca su presión de vapor sin que haya ningún disturbio, mientras que en los dinámicos el líquido hierve o se hace pasar una corriente inerte de gas a través del mismo.

La línea de separación entre esos métodos no es muy clara siempre, y un procedimiento particular es a veces, una combinación de los dos.

La presión de vapor de un líquido es constante a una temperatura dada, pero aumenta si lo hace la temperatura hasta el punto crítico del líquido. Por encima de la temperatura crítica, no existe ya líquido y por lo tanto no tiene validez el concepto de presión de vapor saturado.

Es fácil de comprender el aumento de la presión de vapor - teniendo en cuenta la teoría cinética*. Al aumentar la temperatura, es mayor la porción de moléculas que adquieren la energía suficiente para escapar de la fase líquida, y en consecuencia se precisa mayor presión para establecer un equilibrio entre el vapor y el líquido. Por encima de la temperatura crítica, la tendencia de escape de las moléculas es tan elevada que ninguna presión aplicada es suficiente para mantenerlas unidas en el estado líquido, y toda la masa persiste como gas.

La Fig. 5-20, nos muestra la forma en que varía la presión de vapor con la temperatura. Como se puede observar hay un ascenso lento a bajas temperaturas, y luego uno muy rápido, presentándose un aumento de la pendiente de las curvas. Esta variación de la presión de vapor con la temperatura se expresa matemáticamente en una forma de la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$p_v = (a)e^{\left(\frac{-b}{T}\right)} \quad (5.1)$$

* Véase el capítulo dos.

donde; p_v , es la presión de vapor a la temperatura T ; a y b son constantes.

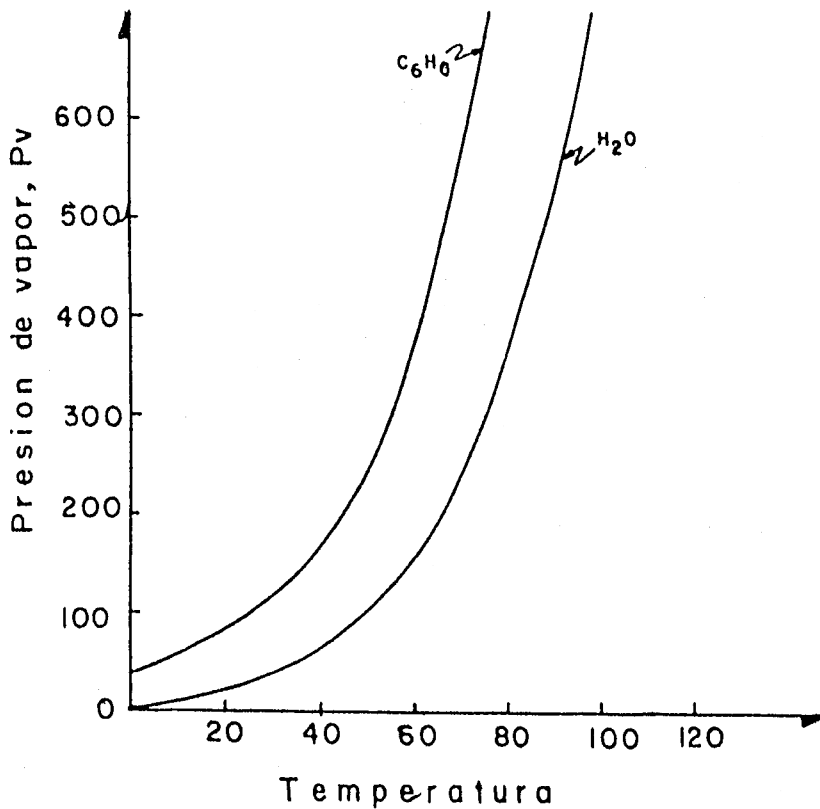


Fig. 5-20. Variación de la presión de vapor con la temperatura.

La ecuación (5.1) en función de logaritmos decimales queda:

$$\log_{10} p_v = -\left(\frac{b}{2.303}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \log_{10} a \quad (5.2)$$

La ecuación (5.2), predice que el logaritmo de la presión de vapor debe ser una función del recíproco de la temperatura absoluta. Además, la comparación de la ecuación con la de una línea recta, esto es, $y = mx + b$; ya que si se grafica $\log_{10} p_v$ contra $1/T$, la gráfica debe ser una línea recta con una pendien-

te $m = -b/2.303$, la intersección en el eje vertical es $\log_{10} a$ como se observa en la Fig. 5-21, donde los datos mostrados en la Fig. 5-21 se grafican ahora como $\log_{10} p_v$ contra $1/T$.

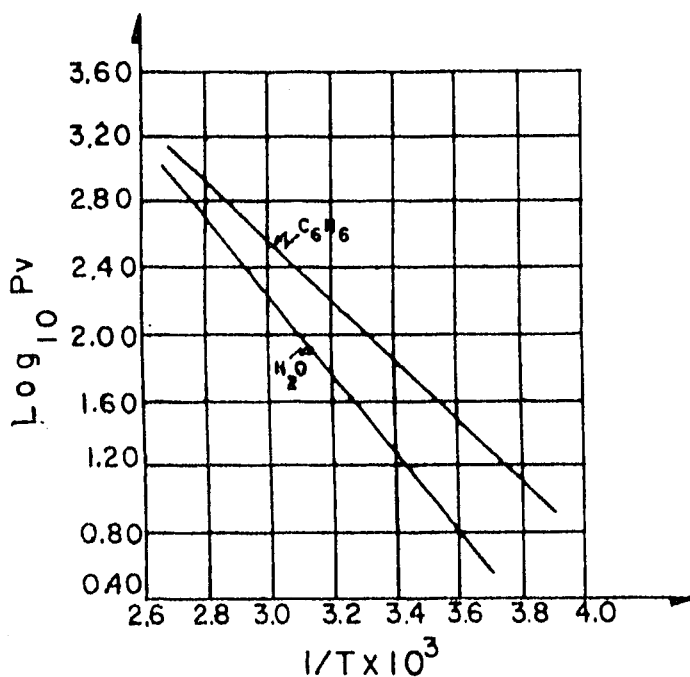


Fig. 5-21. Gráfica del $\log_{10} p_v$ contra $1/T$.

Si se hace en la ecuación (5.2) un cambio de variable se tiene:

$$B = \left(\frac{b}{2.303} \right)$$

y

$$C = \log_{10} a$$

por lo que:

$$\log_{10} p_v = - \left(\frac{B}{T} \right) + C \quad (5.3)$$

En las Figs. 5-22 y 5-23, se muestran gráficas en semi-log, similares a la Fig. 5-21, de la variación de la presión de vapor, p_v en función de la temperatura, T de varios componentes.

La ecuación (5.3) permite calcular B y C de los valores de la presión de vapor a dos temperaturas que corresponden a dos puntos de la línea p_v contra T en semilog (Fig. 5-22), de esta manera se tienen dos ecuaciones y se obtienen B y C. Una vez que se conocen B y C se calcula fácilmente la presión de vapor del líquido a cualquier temperatura por simple sustitución del valor deseado de T.

EJEMPLO 5-1. A las temperaturas de 10°F y 50°F la presión de vapor del propano es de 46 y 92 lb/pg² abs respectivamente (de la Fig. 5-22). Obtener la ecuación de presión de vapor correspondiente para el propano.

SOLUCION:

Si se sustituyen los valores de presión de vapor con sus respectivas temperaturas en la ecuación (5.3), se tienen dos ecuaciones:

$$\log_{10}(46) = -\left(\frac{B}{(10+460)}\right) + C \quad (1)$$

$$\log_{10}(92) = -\left(\frac{B}{(50+460)}\right) + C \quad (2)$$

y despejando C, de la ecuación (1), se tiene:

$$C = \log_{10}(46) + \left(\frac{B}{470}\right), \quad (3)$$

sustituyendo (3) en (2), queda:

$$\log_{10}(92) = -\left(\frac{B}{510}\right) + \log_{10}(46) + \left(\frac{B}{470}\right) \quad (4)$$

$$\log_{10}(92) - \log_{10}(46) = \left(\frac{B}{470}\right) - \left(\frac{B}{510}\right)$$

$$\log_{10}(92) - \log_{10}(46) = B\left(\frac{1}{470} - \frac{1}{510}\right)$$

$$(1.96379 - 1.66276) = B (0.00213 - 0.00196)$$

$$(0.30103) = B (0.00017)$$

$$B = 1,803.92$$

Sustituyendo B en (1), se tiene que C es igual:

$$\log_{10}(46) = - \left(\frac{1,803.92}{470} \right) + C$$

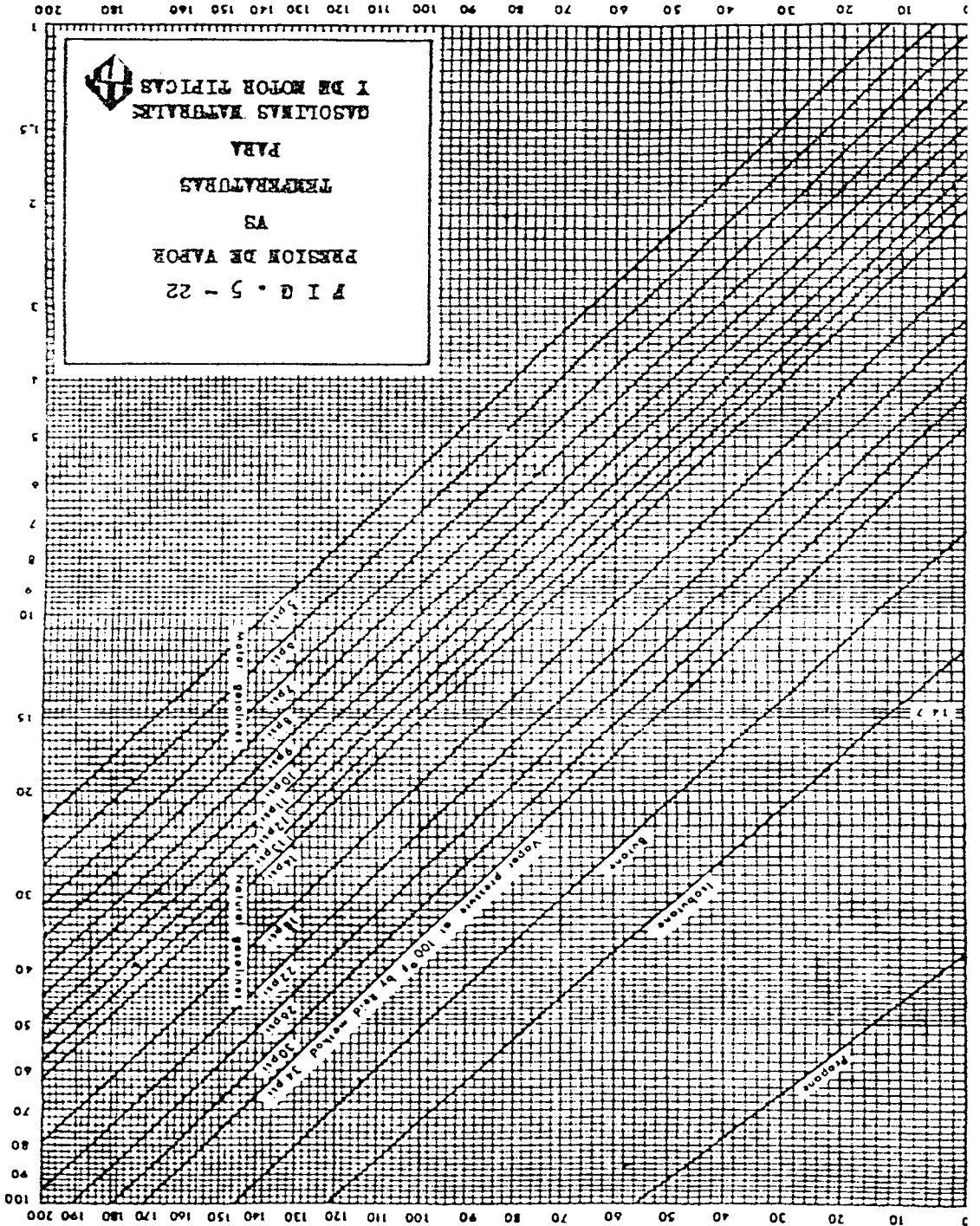
$$C = (1.66270 + 3.83813)$$

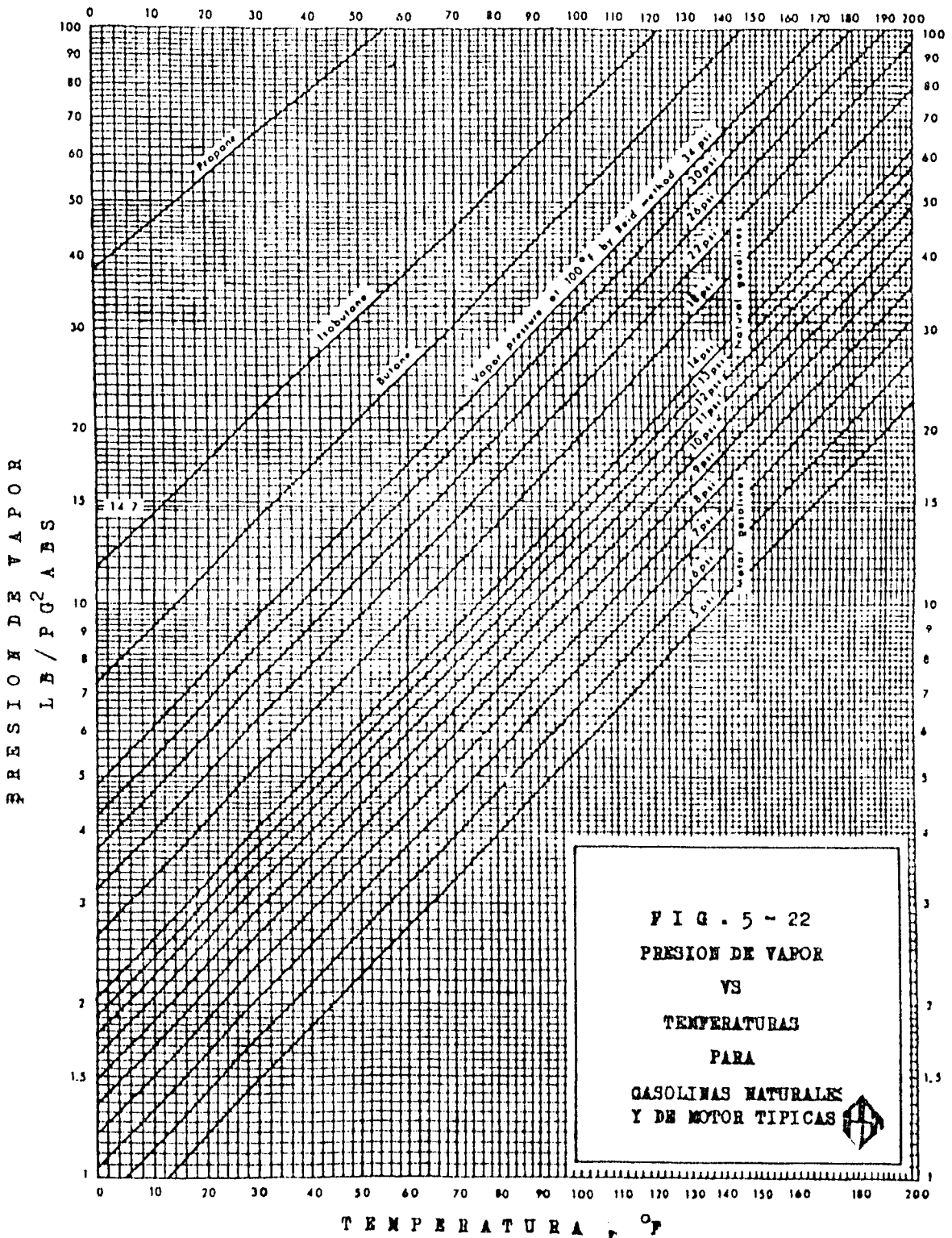
$$C = 5.50$$

Y por último, sustituyendo B y C en la ecuación (5.3) se tiene la ecuación correspondiente de la presión de vapor para el propano:

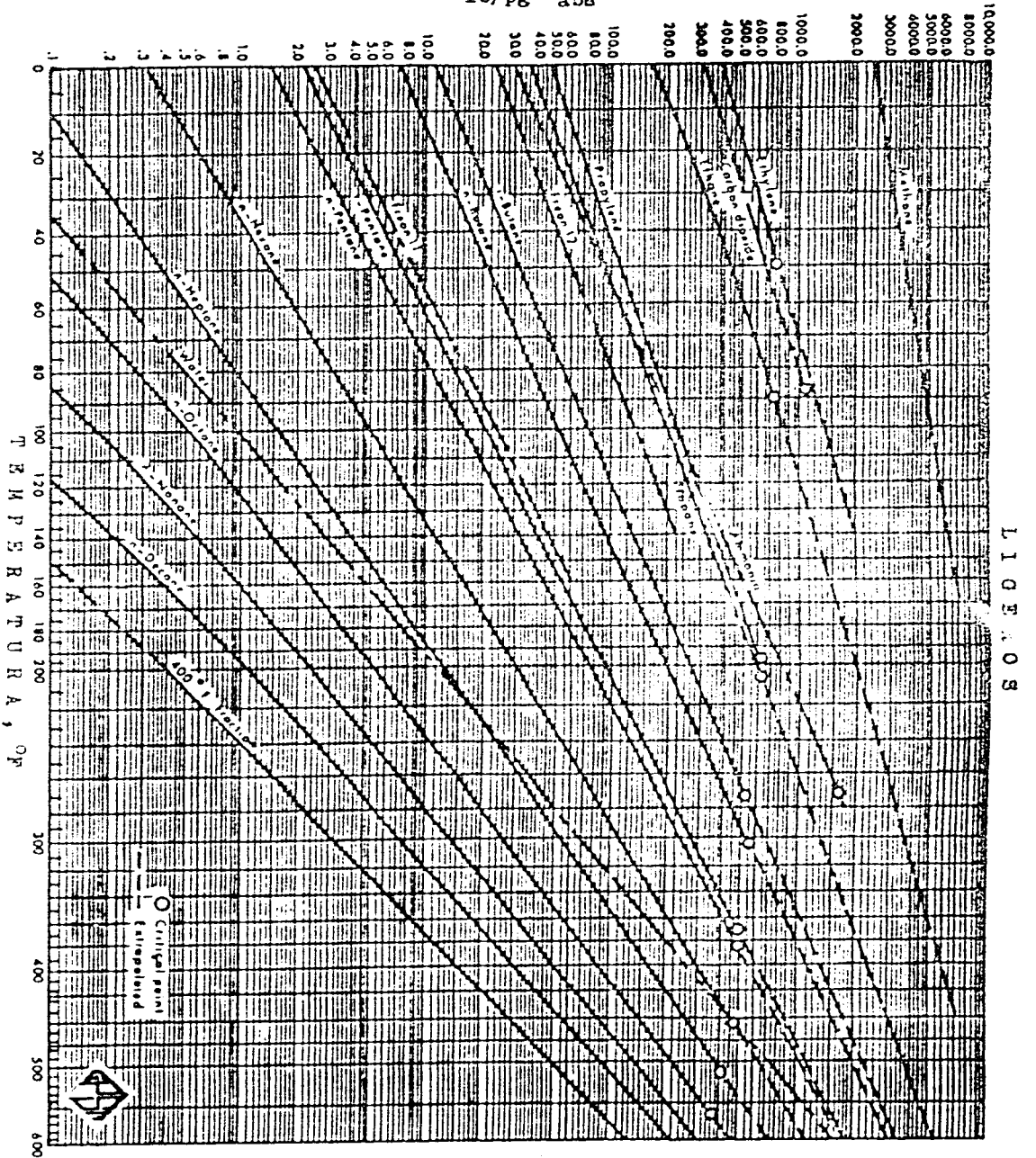
$$\log_{10}(p_v) = - \left(\frac{1803.92}{T} \right) + 5.5$$

TEMPERATURA





PRESION
DE VAPOR
lb/pg² aba



LIQ. V. 03

FIG. 5-23

5.2.2. PUNTO DE EBULLICION

El punto de ebullición normal de un líquido, es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a 760mm Hg ó 1 atm. Sin embargo, un líquido puede hervir a cualquier temperatura que varíe entre su punto de congelación y la temperatura crítica, -- simplemente al elevar o hacer descender la presión externa que actúa sobre el mismo. Por esa razón, es posible establecer en general que el punto de ebullición de un líquido, es la temperatura a la cual su presión de vapor iguala la externa ejercida sobre su superficie. El punto de ebullición, se caracteriza por la formación de burbujas de vapor dentro del líquido, que se elevan y escapan a la fase de vapor.

El cambio en el punto de ebullición producido por una variación de presión se calcula con ayuda de la ecuación de Clausius. Clapeyron. Si se conoce ΔH_v , el calor de vaporización de una mole de líquido y si T_1 es su punto de ebullición a la presión P_1 ; T_2 el punto de ebullición a la presión P_2 , se deduce inmediatamente a partir de la siguiente ecuación:

$$\log_{10} \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_v}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right] \quad (5.4)$$

Si no se conoce ΔH_v , esta se puede evaluar con la regla de Trouton que establece:

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \text{constante}, \quad (5.5)$$

es decir la relación del calor molar de vaporización de un líquido al de su punto normal de ebullición en la escala absoluta, es la misma para todos los líquidos.

TABLA 5-1. Constantes de Trouton de algunos líquidos

| Líquido | ΔH_v , en el punto de ebullición (Cal mol ⁻¹) | P. ebullición normal (°K) | Constante de Trouton |
|-----------|---|---------------------------|----------------------|
| Nitrógeno | 1,338 | 77.4 | 17.3 |
| Oxígeno | 1,636 | 90.2 | 18.1 |
| Amoníaco | 5,570 | 239.8 | 23.2 |
| Acetona | 7,230 | 329.4 | 21.9 |
| n-hexano | 6,850 | 341.9 | 20.0 |
| Benceno | 7,350 | 353.3 | 20.8 |
| Mercurio | 14,200 | 629.8 | 22.5 |
| Agua | 9,710 | 373.2 | 26.0 |

5.3 EQUILIBRIO GAS-LIQUIDO

Anteriormente se señalo, que el área limitada por la curva de burbujeo y la curva de rocío en el diagrama de fase de un sistema multicomponente, define las condiciones para que el gas y el líquido se presenten en equilibrio. Las cantidades y composiciones de las dos fases son diferentes en distintos puntos en la región de dos fases.

En este tema se presentan métodos para calcular, el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en la región de dos fases; como son los cálculos de las condiciones para las cuales una mezcla existe en un punto de la curva de burbujeo y en un punto de la curva de rocío, el cálculo de las cantidades y composiciones de las fases gaseosa y líquida a las condiciones de presión y temperatura dentro de la región encerrada por las curvas de burbujeo y de rocío. Estos métodos son aplicables para la predicción del comportamiento de los fluidos del yacimiento y en la determinación de las óptimas condiciones para el procesamiento de estos en la superficie.

La distribución de un componente de un sistema de gas-líquido es expresada por la CONSTANTE DE EQUILIBRIO, K. La constante de equilibrio se define como la razón de la fracción molar del componente en la fase gaseosa, y, a la fracción molar del componente en la fase líquida, x; matemáticamente queda:

$$K = \frac{y}{x} \quad , \quad (5.6)$$

donde:

K = constante de equilibrio de un componente

y = fracción molar de un componente en la fase gaseosa

x = fracción molar de un componente en la fase líquida

Las constantes de equilibrio de varios componentes del aceite son funciones de la presión, la temperatura y de toda la composición del sistema. A presiones bajas, el efecto de la composición del sistema es mínimo; pero, a presiones mayores de 1000lb/pg² abs., toda la composición del sistema, afecta considerablemente la constante de equilibrio. Muskat, propuso el término "relación de equilibrio" para indicar que la relación no es solamente una función de la presión y la temperatura. Aunque el término "constante de equilibrio" es menos significativo que el anterior, es más usado en la industria del petróleo. Las constantes de equilibrio pueden ser evaluadas por tres métodos; de las leyes de Raoult's y Dalton's, de datos de fugacidades de compuestos puros en el gas y líquido, y por análisis directo, del gas y líquido en equilibrio a cualquier presión y temperatura especificada.

Para soluciones ideales en equilibrio, la ley de Raoult's y la ley de Dalton's pueden ser combinadas para calcular la concentración de cada componente en las fases líquida y gaseosa. La ley de Raoult's establece que la presión parcial de un componente en la fase gaseosa es igual al producto de la fracción molar de ese componente en la fase líquida multiplicada por la presión de vapor del componente puro. Es decir,

$$P_i = x_i P_{vi}, \quad (5.7)$$

donde P_i = presión parcial del componente i en la fase gaseosa

x_i = fracción molar del componente i en la fase líquida

P_{vi} = presión de vapor del componente i a la temperatura del sistema.

La ley de Dalton's establece que la presión parcial de un componente en la fase gaseosa es igual al producto de la fracción molar de ese componente en la fase gaseosa multiplicada por la presión total ejercida por el gas. Es decir,

$$P_i = y_i P_t \quad (5.8)$$

donde, P_i = presión parcial de un componente en la fase gaseosa.

y_i = fracción molar del componente i en la fase gaseosa.

P_t = presión total del sistema

Combinando las ecuaciones (5.7) y (5.8), se tiene:

$$x_i P_{vi} = y_i P_t \quad (5.9)$$

ó

$$\frac{P_{vi}}{P_t} = \frac{y_i}{x_i} = K, \quad (5.10)$$

donde K, es la constante de equilibrio del componente i a la temperatura particular y presión total.

Dos factores que limitan el uso de las constantes de equilibrio, calculadas por las leyes anteriormente mencionadas son inmediatamente evidentes.

1. Un compuesto puro no puede tener una presión de vapor a temperaturas mayores que la temperatura crítica. Es decir, la ley de Raoult's está limitada a temperaturas menores que la temperatura crítica de todos los compuestos en el sistema. Por ejemplo, una constante de equilibrio para el metano no puede ser evaluada por la ley de Raoult's a temperaturas mayores de -116°F.

El tercer método de evaluación de las constantes de equilibrio es para determinar experimentalmente las composiciones en equilibrio de las fases gaseosa y líquida a varias temperaturas y presiones. La constante de equilibrio de cada componente puede ser evaluada, calculando la relación de las fracciones molares en las fases del gas y del líquido. La Fig. 5-24, muestra datos para un sistema condensado, presentados por Roland, Smith y Kaveler. Desafortunadamente son pocos los sistemas que han sido estudiados, para definir la manera en la cual la composición influye en los valores de las constantes. Así, como se observa en las curvas de los sistemas multicomponentes. A bajas presiones la pendiente de cada curva es aproximadamente menos uno (-1.0). A medida que la presión aumenta, todas las constantes de equilibrio disminuyen y, con la excepción del metano, todas pasan a través de un valor mínimo. Las constantes tienden a converger a la unidad a una misma presión alta.

El valor de la presión, para el cual, las constantes de equilibrio convergen a la unidad es conocido como la PRESION DE CONVERGENCIA. Ahora, si la mezcla se encontrará exactamente a la temperatura crítica, las curvas realmente convergerían al valor de 1.0 a la presión crítica. A cualquier temperatura diferente de la temperatura crítica, las curvas carecen de sentido después de que la presión en el punto de burbujeo o en el punto de rocío del sistema es alcanzada. Sin embargo, las curvas pueden ser extrapoladas para determinar el punto aparente de convergencia.

Aunque la presión de convergencia no es igual a la presión crítica de la mezcla, en un cierto grado caracteriza las propiedades de la mezcla. Se ha encontrado que la presión de convergencia puede ser efectivamente usada para correlacionar los datos de las constantes de equilibrio.

Para procesos de gas natural, la presión de convergencia puede ser usada como el parámetro que represente la composición de la fase gaseosa y líquida en equilibrio. La presión de convergencia es, en general, la presión crítica de un sistema a una temperatura dada.

La presión de convergencia de mezclas de hidrocarburos binarios puede ser estimada de la curva de localización crítica, dada en la Fig. 5-11. Curvas similares son presentadas en la Fig. 5-25 para mezclas de hidrocarburos típicos. Estas figuras pueden ser empleadas para estimar valores de presión de convergencia.

Ha sido establecido, que la presión de convergencia de sistemas como los encontrados en los procesos de gas natural es una función de la temperatura y de la composición de la fase líquida. Esto supone, que la composición líquida es determinada por medio de un cálculo flash, haciendo una primera suposición aproximada para la presión de convergencia.

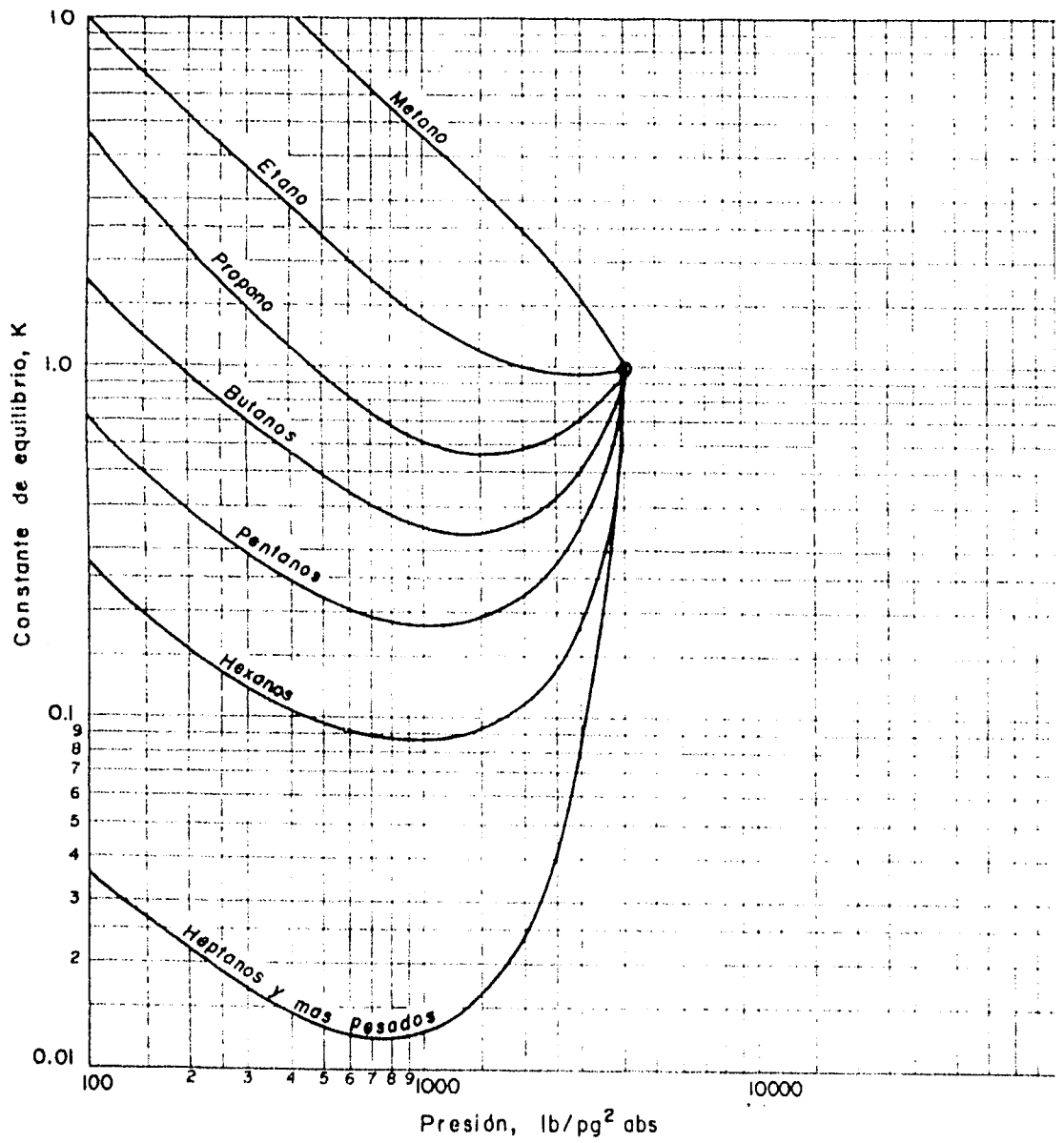


Fig. 5-24 Constantes de equilibrio a 200°F para un sistema condensado.

TRACINGS
OF
ISOTHERMS
($\sigma = 100$)

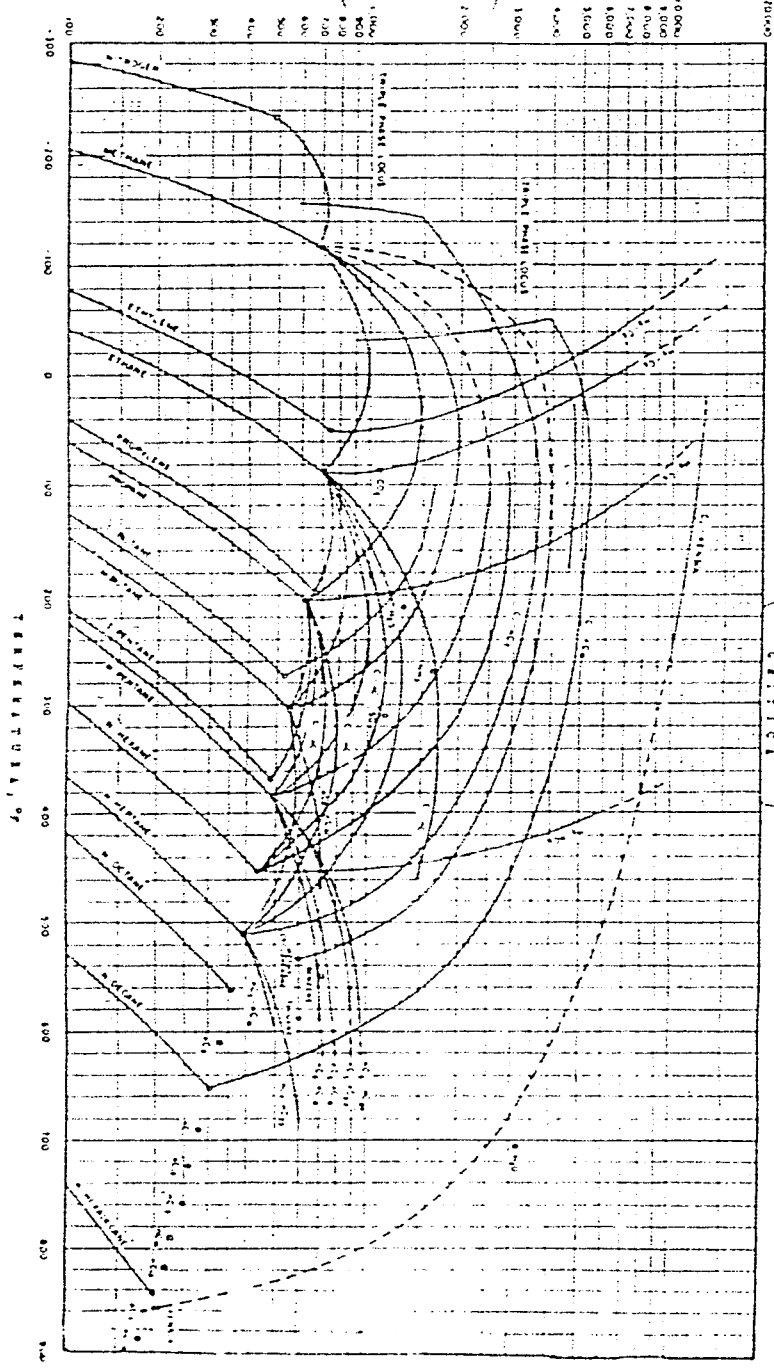


FIG. 5-29
TRACINGS
OF
ISOTHERMS
($\sigma = 100$)
LOCALITIES
CRITICAL

Por lo consiguiente, el método de cálculo de la presión de convergencia es un procedimiento iterativo. Este procedimiento de cálculo es como sigue:

- 1.- Obtener la composición de la fase líquida o hacer una aproximación.
- 2.- Identificar el componente más ligero, el cual se presenta por lo menos el 0.1% mole en la fase líquida.
- 3.- Calcular el peso promedio de todos los componentes, exceptuando el más ligero, a una temperatura y presión críticas, para formar una mezcla pseudo-binaria, consistente del componente ligero y del promedio de los componentes pesados (componente pseudo-pesado).
- 4.- Trazar la localización crítica de la mezcla binaria. Cuando el promedio del componente pseudo-pesado está entre dos hidrocarburos reales, una interpolación de las dos localizaciones críticas puede hacerse, en la Fig. 5-25.
- 5.- Leer la presión de convergencia (en la ordenada) a la temperatura (en la abscisa) correspondiente a las condiciones flash deseada (Fig. 5-25).
- 6.- Con la presión de convergencia, determinada anteriormente, junto con la presión y temperatura de la mezcla, obtener los valores de las constantes de equilibrio, K para los componentes de la convergencia apropiada, de las gráficas de presión contra constantes de equilibrio, K.
- 7.- Hacer un cálculo flash con la composición y los valores K, obtenidos anteriormente.
- 8.- Repetir los pasos del 2 al 7, hasta que la presión de convergencia determinada y la calculada concuerden con tolerancia aceptable, o hasta que los dos cálculos sucesivos den los mismos componentes ligero y el pseudo-pesado en una tolerancia aceptable.

Cuando la presión de convergencia determinada este entre los valores para los cuales las gráficas son provistas, la interpolación entre las gráficas puede ser necesaria, dependiendo de que tan cerca sea la presión manejada a la presión de convergencia. Al final de estos apuntes son reproducidas en gráficas las constantes de equilibrio para diferentes hidrocarburos a presiones de convergencia de 800, 1000, 1500, 2000, 3000, 5000 y 10,000 lb/pg² abs. Los valores para una presión de convergencia de 5000 lb/pg² abs, pueden ser usados para un gran número de sistemas de hidrocarburos. También se presentan gráficas para

sistemas binarios. Estas gráficas son útiles para cálculos a bajas temperaturas (menores de -100°F); ya que abajo de esta temperatura, un sistema de hidrocarburo ligero es fácilmente aproximado como un pseudo-binario.

5.3.1. DESARROLLO DE LAS ECUACIONES PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE SISTEMA GAS-LIQUIDO.

El uso de las constantes de equilibrio hace posible el cálculo de las presiones en la curva de burbujeo y en la curva de rocío, así como la composición de las fases gaseosa y líquida en equilibrio y las fracciones que existen en cada fase a presiones y temperaturas donde las dos fases pueden existir.

En todos los cálculos se asume que el sistema se encuentra en un equilibrio termodinámico a una temperatura y presión dadas. Las ecuaciones usadas para el cálculo de las fracciones de gas y líquido son obtenidas de un balance de materia, para esto se define un grupo de terminos y simbolos como sigue:

N = número total de moles presentes en la mezcla

V = número total de moles de gas en equilibrio

L = número total de moles de líquido en equilibrio

η_i = fracción molar de cualquier componente en la mezcla

x_i = fracción molar de cualquier componente en líquido

y_i = fracción molar de cualquier componente en el gas

Un balance de materia de la mezcla, se tiene:

$$N = L + V \quad (5.14)$$

Esto es, el número total de moles de la mezcla que es igual a los moles en la fase líquida más los moles en la fase gaseosa.

Por definición de la fracción molar para un componente, i , se tiene:

$$\eta_i N = x_i L + y_i V \quad (5.15)$$

Por definición de la constante de equilibrio para un componente, i , se tiene:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (5.16)$$

de aquí, $y_i = x_i K_i$, sustituyendo en la ecuación (5.15) y resolviendo para x_i , se tiene la fracción molar del componente en la fase líquida.

$$x_i = \frac{N \eta_i}{L + V K_i} \quad (5.17)$$

A las condiciones de equilibrio, las fracciones molares de los componentes en ambas fases debe sumar la unidad, es decir,

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1 \quad (5.18)$$

$$\sum_{i=1}^m y_i = 1 \quad (5.19)$$

Aplicando las condiciones de la ecuación (5.18) a la ecuación (5.17), se tiene:

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{i=1}^m \frac{N \eta_i}{L + V K_i} = 1 \quad (5.20)$$

Ahora, de la ecuación (5.16), $y_i = x_i / K_i$, sustituyendo en la ecuación (5.15) y resolviendo para y_i , se obtiene la fracción molar del componente en la fase gaseosa:

$$y_i = \frac{N \eta_i}{\frac{L}{K_i} + V} \quad (5.21)$$

Y aplicándole las condiciones de la ecuación (5.19) a la ecuación (5.21), se tiene:

$$\sum_{i=1}^m y_i = \sum_{i=1}^m \frac{N \eta_i}{\frac{L}{K_i} + V} = 1 \quad (5.22)$$

Las ecuaciones (5.20) y (5.22) pueden ser solucionadas por métodos de ensayo y error. El procedimiento de solución es como sigue:

- 1.- De acuerdo a la mezcla de interés, seleccionar las gráficas de las constantes de equilibrio a utilizar
- 2.- De las gráficas de las constantes de equilibrio seleccionadas, determinar el valor de K_i para cada componente a la presión y temperatura deseada.
- 3.- Suponer un valor de L o V y ajustar el otro valor por la ecuación:

$$L + V = 1 \quad (5.23)$$

- 4.- Resolver la ecuación (5.20):

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{i=1}^m \frac{N y_i}{L + V K_i} = 1 \quad (5.20)$$

- 5.- Si la $\sum_{i=1}^m x_i = 1$, el problema está resuelto y el valor tomado para L o V es el correcto. Los valores calculados para x_i representan el análisis del líquido. Ahora, si la $\sum_{i=1}^m x_i \neq 1$, entonces el valor asumido de L o V no es correcto, por lo que es necesario suponer otro valor de L o V y repetir el paso 4.

Este procedimiento es ilustrado en la tabla 5-2, para el ejemplo de cálculo de las cantidades y composición del gas y del líquido en equilibrio a una presión de 500 lb/pg² abs y una temperatura de 40°F.

5.3.2. PRESION DE BURBUJEO DE UNA MEZCLA.

El punto de burbujeo de una mezcla ha sido definido como el estado, en el cual una cantidad infinitesimal de gas se encuentra en equilibrio con una gran cantidad de líquido. Esta definición conduce a una ecuación para calcular la presión de burbujeo de una mezcla. Como ya se vió, en el punto de burbujeo, la cantidad de gas es infinitesimal; de la ecuación (5-22), por lo tanto:

$V \rightarrow 0$, $L \rightarrow N$, así que:

$$\sum_{i=1}^m y_i = \lim_{V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^m \frac{N y_i}{\frac{L}{K_i} + V} = \sum_{i=1}^m K_i y_i = 1 \quad (5.24)$$

TABLA 5-2

EJEMPLO DE CALCULO DE LAS CANTIDADES DE EQUILIBRIO DE GAS Y LIQUIDO,
A UNA PRESION DE 500 lb/pg² abs Y UNA TEMPERATURA DE 40°F.

| COMPO- NENTES | FRACCION MOLAR η_i | CONSTAN- TES DE EQUILI- BRIO. K_i^* | PRIMERA SUPOSICION L= 0.5, V= 0.5 | | | SEGUNDA SUPOSICION L= 0.65, V= 0.35 | | | TERCERA SUPOSICION L= 0.62781, V= 0.37219 | | | $y_i = x_i K_i$ |
|------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|-------|------------------------------|--|--------|------------------------------|--|---------|------------------------------|-----------------|
| | | | Vki | L+VKi | $x_i = \frac{\eta_i}{L+VKi}$ | Vki | L+VKi | $x_i = \frac{\eta_i}{L+VKi}$ | Vki | L+VKi | $x_i = \frac{\eta_i}{L+VKi}$ | |
| C ₁ | 0.36523 | 4.000 | 2.000 | 2.500 | 0.14609 | 1.4000 | 2.0500 | 0.17816 | 1.48876 | 2.11657 | 0.17256 | 0.69024 |
| C ₂ | 0.23383 | 0.820 | 0.410 | 0.910 | 0.25696 | 0.2870 | 0.9370 | 0.24955 | 0.30520 | 0.93301 | 0.25062 | 0.20551 |
| C ₃ | 0.19932 | 0.280 | 0.140 | 0.640 | 0.31144 | 0.0980 | 0.7480 | 0.26647 | 0.10421 | 0.73302 | 0.27228 | 0.07624 |
| nC ₄ | 0.20162 | 0.092 | 0.046 | 0.546 | 0.36927 | 0.0322 | 0.6822 | 0.29554 | 0.03424 | 0.66205 | 0.30454 | 0.02801 |
| TOTAL | 1.00000 | | | | 1.08376 | | | 0.98972 | | | 1.00000 | 1.00000 |

155

* Constantes de equilibrio obtenidas de las gráficas que se encuentran al final de los apuntes a una presión de - convergencia de 1500 lb/pg² abs. (obtenida de la gráfica 5-25, en el punto máximo de la curva entre el componen- te más ligero, metano y el componente representativo del resto de los componentes de la mezcla, propano, toman- do para ésto las fracciones molares), para una presión de 500 lb/pg² abs. y una temperatura de 40°F.

RESPUESTA FINAL: 0.62781 moles de líquido y 0.37219 moles de gas.

Así, para calcular la presión de burbujeo de una mezcla, es necesario determinarla por métodos de ensayo y error, hasta que la sumatoria de los productos de las fracciones molares y las constantes de equilibrio de los componentes de la mezcla sea igual a la unidad. Un ejemplo de cálculo que ilustra este procedimiento se muestra en la Tabla 5-3. La composición del gas a la presión de burbujeo es dado por los valores $K_i \eta_i$ de la última columna.

5.3.3. PRESION DE ROCIO DE UNA MEZCLA

El punto de rocío de una mezcla ha sido definido como el estado, en el cual una cantidad infinitesimal de líquido se encuentra en equilibrio con una gran cantidad de gas. La ecuación para condición del punto de rocío puede ser desarrollada por la ecuación (5.20). Y como la fase líquida es infinitesimalmente en el estado del punto de rocío, por lo tanto:

$L \rightarrow 0$, $V \rightarrow N$, así que:

$$\sum_{i=1}^m x_i = \lim_{L \rightarrow 0} \sum_{i=1}^m \frac{N \eta_i}{L + V K_i} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\eta_i}{K_i} \right) = 1 \quad (5.25)$$

La evaluación de la presión en el punto de rocío (presión de rocío) requiere una solución de ensayo y error, en la misma manera como la presión en el punto de burbujeo (presión de burbujeo). Un ejemplo de cálculo que ilustra este procedimiento se muestra en la tabla 5-4. Los valores de η_i/K_i , dan la composición del líquido en el punto de rocío.

5.4 DENSIDAD DE UN LIQUIDO

Es muy importante que el ingeniero petrolero sea capaz de estimar la densidad del líquido del yacimiento a las condiciones del mismo. Esto permite estimar el encogimiento en volumen, que un líquido sufre cuando pasa del yacimiento a las condiciones estándar, la compresibilidad isotérmica de un líquido bajo saturado, etc. Hay varios métodos para calcular el volumen que una masa dada de líquido ocupa bajo una elevada presión y temperatura. Se considerará solamente un método: el método más aplicable a los líquidos encontrados en los campos de aceite. Este método está basado en los principios de solución ideal.

TABLA 5-3

EJEMPLO DE CALCULO DE LA PRESION DE BURBUJEO A UNA TEMPERATURA DE 40°F.

| COMPO- NENTES C_i | FRACCION MOLAR $\%_i$ | PRIMERA SUPOSICION $P_b = 1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ | | SEGUNDA SUPOSICION $P_b = 900 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ | | TERCERA SUPOSICION $P_b = 945 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ | |
|---------------------------|-----------------------------|---|------------|--|------------|--|------------|
| | | K_i^* | $K_i \%_i$ | K_i^* | $K_i \%_i$ | K_i^* | $K_i \%_i$ |
| C_1 | 0.36523 | 1.92 | 0.70124 | 2.200 | 0.80351 | 2.070 | 0.75603 |
| C_2 | 0.23383 | 0.70 | 0.16368 | 0.680 | 0.15900 | 0.691 | 0.16158 |
| C_3 | 0.19932 | 0.30 | 0.05980 | 0.275 | 0.05481 | 0.291 | 0.05800 |
| nC_4 | 0.20162 | 0.13 | 0.02621 | 0.115 | 0.02319 | 0.121 | 0.02440 |
| | 1.00000 | | 0.95093 | | 1.04051 | | 1.00000 |

* Constantes de equilibrio obtenidas a una presión de convergencia de $1500 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$, a una temperatura de 40°F y su correspondiente presión de burbujeo.

NOTA: Con los resultados de los dos primeros valores supuestos de presión de burbujeo, es necesaria una interpolación para obtener el valor correcto de la presión de burbujeo de $945 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$

TABLA 5-4

EJEMPLO DE CALCULO DE LA PRESION DE ROCIO A UNA TEMPERATURA DE 40°F.

| COMPO- NENTES C _i | FRACCION MOLAR η _i | PRIMERA SUPOSICION Pr= 80 lb/pg ² abs. | | SEGUNDA SUPOSICION Pr= 70 lb/pg ² abs. | | TERCERA SUPOSICION Pr= 70.5 lb/pg ² abs. | |
|------------------------------------|-------------------------------------|--|----------------------|--|----------------------|--|----------------------|
| | | K _i [*] | $\frac{\eta_i}{K_i}$ | K _i [*] | $\frac{\eta_i}{K_i}$ | K _i [*] | $\frac{\eta_i}{K_i}$ |
| C ₁ | 0.36523 | 24.00 | 0.01522 | 27.500 | 0.01328 | 27.450 | 0.01331 |
| C ₂ | 0.23383 | 4.00 | 0.05846 | 4.400 | 0.05314 | 4.395 | 0.05320 |
| C ₃ | 0.19932 | 1.02 | 0.19541 | 1.190 | 0.16750 | 1.174 | 0.16978 |
| nC ₄ | 0.20162 | 0.24 | 0.84008 | 0.265 | 0.76083 | 0.264 | 0.76371 |
| | 1.00000 | | 1.10917 | | 0.99475 | | 1.00000 |

* Constantes de equilibrio obtenidas a una presión de convergencia de 1500 lb/pg²abs., a una temperatura de 40°F y su correspondiente presión de rocío.

NOTA: Con los resultados de los dos primeros valores supuestos de presión de rocío, es necesaria una interpo-
lación para obtener el valor correcto de presión de rocío igual a 70.5 lb/pg²abs.

5.4.1. CALCULO DE LA DENSIDAD DEL LIQUIDO USANDO LOS PRINCIPIOS DE SOLUCION IDEAL.

Una solución de líquido ideal es una mezcla hipotética de líquidos, en la cual no hay una fuerza especial de atracción entre los componentes de la solución.

Cuando los líquidos son mezclados dan una solución ideal, no hay efecto de calor y las propiedades son estrictamente aditivas. El volumen de la solución ideal es la suma de los volúmenes de los componentes líquidos y no hay encogimiento o expansión cuando los líquidos son mezclados. Otras propiedades físicas de la solución tales como: el índice refractivo, viscosidad y presión de vapor, pueden ser calculados directamente por promedio de los componentes que forman la solución ideal.

No hay soluciones de líquido ideal, así como no hay mezclas de gas ideal; sin embargo, cuando líquidos de características semejantes químicas y físicas son mezclados, el comportamiento de la solución resultante es muy parecido al comportamiento de una solución ideal. Afortunadamente, la mayoría de las mezclas líquidas encontradas por el ingeniero petrolero son mezclas de hidrocarburos con características similares, así que los principios de solución ideal pueden ser aplicados para el cálculo de las densidades de esas soluciones.

La aplicación de los principios de solución ideal para calcular la densidad de un líquido es muy fácil; simplemente se calcula la masa y el volumen de cada uno de los componentes de la mezcla y después se suman para determinar la masa y el volumen de la mezcla. La densidad es simplemente la masa dividida por el volumen.

Los cálculos de este tipo son generalmente hechos para una temperatura de 60°F y una presión de 14.7 lb/pg² abs. Las densidades de los hidrocarburos puros típicos a esas condiciones pueden ser obtenidos de la tabla A-1,

EJEMPLO 5-5.- Usando los principios de solución ideal, calcular la densidad a 14.7 lb/pg² abs y 60°F de una solución líquida de la siguiente composición.

| Componente C_i | fraccion molar $\%_i$ |
|---------------------|--------------------------|
| Metano | 0.17256 |
| Etano | 0.25062 |
| Propano | 0.27228 |
| Butano normal | 0.30454 |
| | <hr/> 1.00000 |

Solución:

Se determina el volumen y la masa de cada componente a 14.7 lb/pg² abs. y 60°F. Se divide el volumen total entre la masa total de la mezcla para obtener la densidad.

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|------------------|--|------------------------------|------------------------------------|---|---|
| Componente C_i | Fracción molar mole-lb/mole-lb _L $\times i$ | Masa molecular mole-lb M_i | (2)x(3)xL Masa lb $\times i M_i L$ | Densidad del líquido lb/pies ³ ρ_{oi}^* | Volumen del líquido pies ³ (4)/(5) |
| C ₁ | 0.17256 | 16.043 | 0.02965 | 18.71 | 0.00158 |
| C ₂ | 0.25062 | 30.070 | 0.08072 | 22.23 | 0.00363 |
| C ₃ | 0.27228 | 44.097 | 0.12860 | 31.67 | 0.00406 |
| nC ₄ | $\frac{0.30454}{1.00000}$ | 58.124 | $\frac{0.18959}{0.42856}$ | 36.45 | $\frac{0.00520}{0.01447}$ |

* Obtenida de la Tabla A-1 (al final de los apuntes) a una temperatura de 60°F y 14.7 lb/pg² abs.

NOTA: L, el número total de moles en la fase líquida de la mezcla, es calculado con el producto de la cantidad de moles de líquida por cada mol de la mezcla total (de la Tabla 5-2, $L=0.62781$ mole-lb_L/mole-lb_m) y la cantidad total de moles en la mezcla (obtenida en el ejemplo 3-1c, capítulo 3, como un total de 0.01706 mole-lb_m).

$$L \text{ (mole-lb}_L\text{)} = 0.62781 \left(\frac{\text{mole-lb}_L}{\text{mole-lb}_m} \right) 0.01706 \text{ (mole-lb}_m\text{)}$$

$$L = 0.01071 \text{ (mole-lb}_L\text{)}$$

Por lo tanto la densidad del líquido ρ_o es:

$$\rho_o = \frac{m}{V} = \left(\frac{0.42856 \text{ (lb)}}{0.01447 \text{ (pies}^3\text{)}} \right)$$

$$\rho_o = 29.62 \text{ (lb/pies}^3\text{)} \text{ a } 60^\circ\text{F y } 14.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

5.4.2. CALCULO DE LA DENSIDAD DE UN LIQUIDO DEL YACIMIENTO A UNA PRESION DE BURBUJEO USANDO LOS PRINCIPIOS DE SOLUCION IDEAL.

Ahora se examinará el método para estimar la densidad de un líquido del yacimiento a las condiciones del yacimiento. -- Primero se consideraran líquidos en su punto de burbujeo o líquidos en contacto con gas; en ambos casos se denominarán líquidos saturados. El primer paso en el procedimiento de cálculo será determinar la densidad de esos líquidos a las condiciones estándar de 60°F y 14.7 lb/pg² abs. Esta densidad será usada para determinar la densidad del líquido a las condiciones del yacimiento.

La mayoría de los líquidos del yacimiento contienen grandes cantidades de gas disuelto y es aparentemente imposible -- para tales mezclas ser totalmente líquidas cuando se llevan a la presión y temperatura atmosféricas. Esta limitación física no perjudica el uso matemático de los principios de solución ideal a las condiciones estándar, debido a las correlaciones que se tienen disponibles, en las cuales se dan las "densidades del líquido aparente" del metano y del etano. Esas densidades del líquido aparente pueden ser usadas para determinar la "densidad pseudo líquida" de la mezcla a condiciones estándar, la cual puede ser ajustada a las condiciones del yacimiento.

Las densidades del líquido aparente del metano y del etano no fueron obtenidas a través de un estudio de mezclas conteniendo metano y otros hidrocarburos pesados. Las densidades determinadas experimentalmente de esas mezclas a numerosas presiones y temperaturas elevadas fueron corregidas a 14.7 lb/pg² abs y -- 60°F usando factores de compresibilidad y de expansión térmica apropiados. Esto da las densidades pseudolíquidas de las mezclas.

La masa y el volumen contribuido por los compuestos pesados fueron sustraídos de la pseudo-densidad, partiendo de la densidad aparente del líquido del metano o del etano en la mezcla. Es por lo siguiente que las densidades del líquido aparente del metano y del etano son densidades ficticias. Pero hay valores, los cuales pueden ser usados con las densidades verdaderas del líquido de otros compuestos en los cálculos de solución ideal que dan una densidad pseudolíquida a condiciones estándar

En la Fig. 5-26, se dan las densidades del líquido aparente del metano y del etano a condiciones estándar. Esta figura muestra que las densidades del líquido aparente varían con la densidad de la mezcla total.

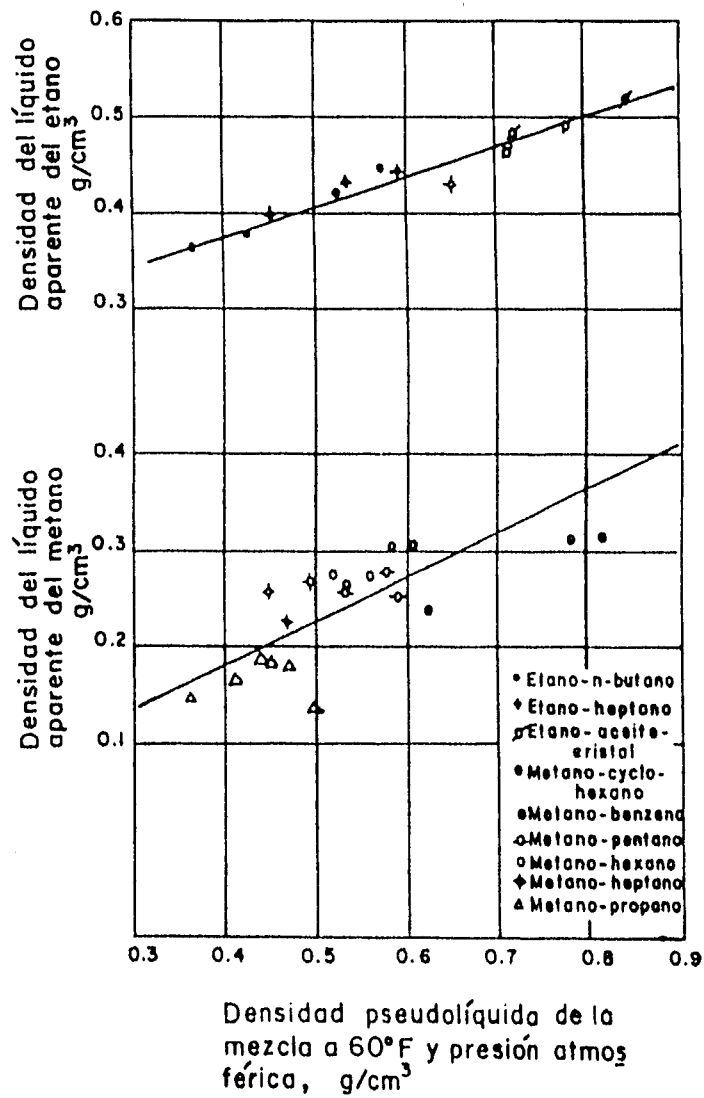


Fig. 5-26. Relación de la densidad aparente del metano y del etano a la densidad de la mezcla.

5.4.2.1. CONOCIENDO LA COMPOSICION DEL LIQUIDO SATURADO, PROCEDIMIENTO ITERATIVO.

El uso de los datos de la Fig. 5-26, requiere la selección de un valor de ensayo de la densidad de la mezcla total a condiciones estándar, de este modo se pueden determinar las densidades aparentes del metano y del etano. Estas densidades aparentes son usadas para calcular la densidad de la mezcla total, la cual puede ser comprobada con el valor de ensayo usado para entrar a la Fig. 5-26.

Adicionalmente, los valores de ensayo pueden ser seleccionados hasta que el valor de ensayo de la densidad total sea igual al valor calculado de esta misma. Este valor es la densidad pseudolíquida de la mezcla a condiciones estándar. El prefijo "pseudo" es usado debido a que la mezcla no existe como un líquido total a condiciones estándar.

Ya una vez obtenida la densidad pseudo líquida, es primeramente ajustada a la presión del yacimiento usando el coeficiente de compresibilidad isotérmico a 60°F. Después la densidad a 60°F y a la presión del yacimiento, es ajustada a la temperatura del yacimiento usando el coeficiente de expansión térmico isobárico. Por conveniencia, los factores de compresibilidad y expansión térmica han sido colocados en forma gráfica como se muestra en las Figs. 5-27 y 5-28. Afortunadamente, el coeficiente de expansión térmica de los hidrocarburos líquidos no es muy afectada por la presión así que la Fig. 5-28 puede ser usada sin importar la implicación de la presión.

Los resultados de los cálculos de las densidades de los líquidos del yacimiento usando los principios de solución ideal y los datos de las Fig. 5-26, 5-27 y 5-28, concuerdan dentro de 1.5% de los resultados de las densidades determinadas experimentalmente.

EJEMPLO 5-6.- Usando los datos dados en la Fig. 5-26, calcular la densidad de una mezcla de aceite crudo-gas natural a la presión de burbujeo de 945 lb/pg² abs y una temperatura de 40°F, dada la composición de la mezcla:

| Componentes C _i | fracción molar y _i |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Metano | 0.36523 |
| Etano | 0.23383 |
| Propano | 0.19932 |
| Butano normal | <u>0.20162</u> |
| | 1.00000 |

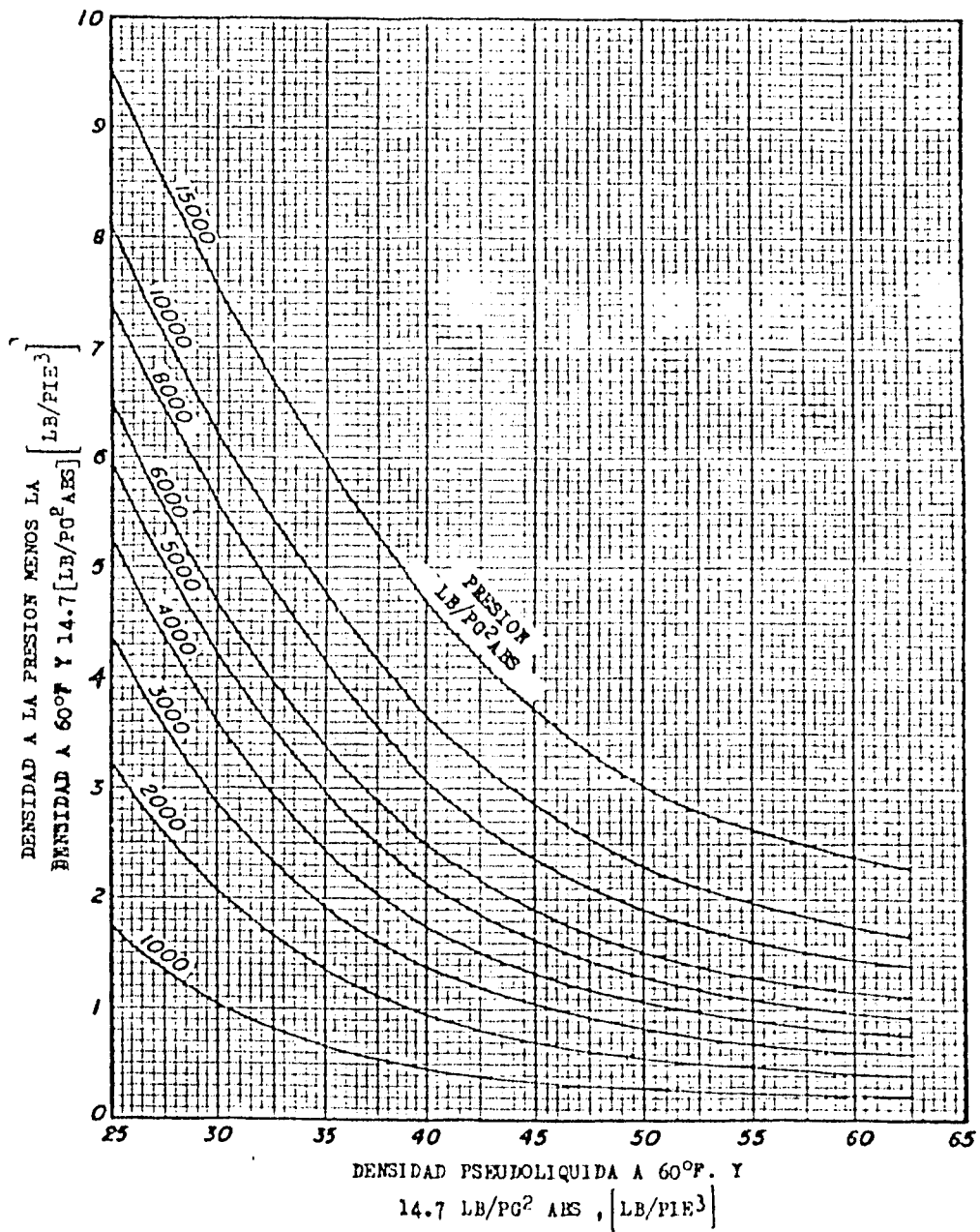


FIG. 5 - 27
 CORRECCION DE DENSIDAD POR
 COMPRESIBILIDAD DEL LIQUIDO

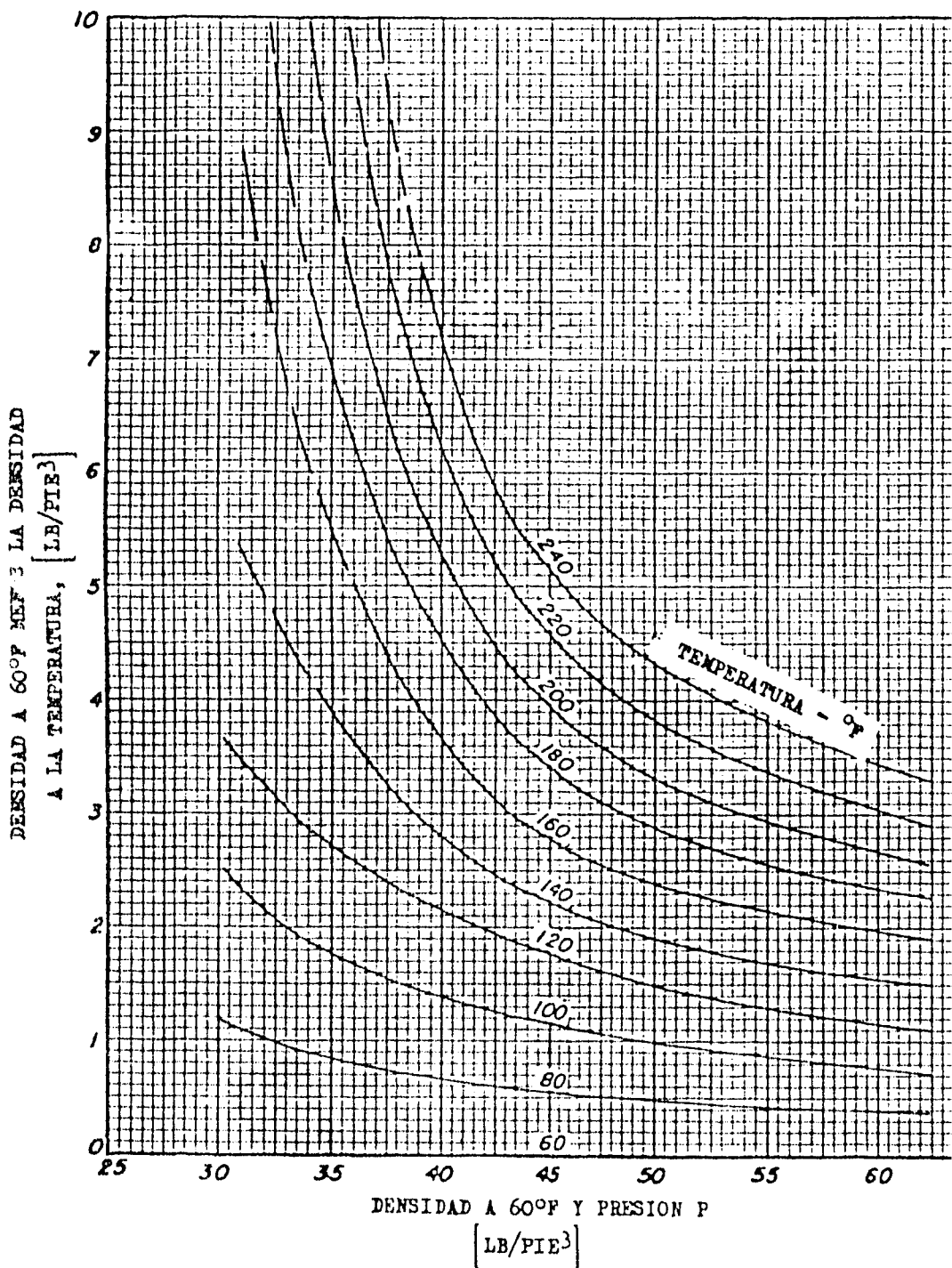


FIG. 5 - 28
 CORRECCION DE DENSIDAD POR
 EXPANSION TERMICA DEL LIQUIDO

Solución:

Primero, se calcula la densidad pseudolíquida de la mezcla, bajo la suposición de que es totalmente líquida a 60°F -- y 14.7 lb/pg² abs, Esto se hará por ensayo y error, dado que la densidad pseudolíquida deberá ser conocida para entrar a la Fig. 5-26. Si se usa un primer valor de 31.22 (lb/pies³), la -- cual corresponde a 0.50 (g/cm³), se obtiene:

De la Fig. 5-26:

Densidad del líquido aparente del metano = 0.23 (g/cm³) = - = 14.19 (lb/pg² abs).

Densidad del líquido aparente del etano = 0.403 (g/cm³) = - = 25.16 (lb/pg² abs).

Ahora, se procede hacer el cálculo de la densidad pseudo. líquida;

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|-----------------|---|-----------------------------------|--|--|--|
| Componente Ci | Fracción molar (mole-lb/mole-lb _m) η_i | Masa molecular (lb/mole-lb) M_i | $\frac{(2) \times (3) \times N_m}{M_i}$ Masa (lb) $\eta_i M_i / m^*$ | Densidad del líquido (lb/pies ³) ρ_{oi} | Volumen del líquido (pies ³) (4) x (5) |
| C ₁ | 0.36523 | 16.043 | 0.09996 | 14.19 | 0.00704 |
| C ₂ | 0.23383 | 30.070 | 0.11995 | 25.16 | 0.00477 |
| C ₃ | 0.19932 | 44.097 | 0.14995 | 31.67 | 0.00473 |
| nC ₄ | $\frac{0.20162}{1.00000}$ | 58.124 | $\frac{0.19993}{0.56979}$ | 36.45 | $\frac{0.00548}{0.02202}$ |

* El valor de η_m es tomado del ejemplo 3-1c, capítulo 3.

El primer valor calculado de densidad pseudolíquido es:

$$\rho_{01} = \frac{0.56979}{0.02202} = 25.88 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pie}^3} \right)$$

Para un segundo valor de ensayo de 37.46 (lb/pie³), la cual corresponde a 0.60 (g/cm³), se obtiene así de la Fig. 5-26, las densidades del líquido aparente del metano y del etano y se hace el segundo cálculo del valor de la densidad pseudolíquida:

| (1) | (2) | (3) | (4) |
|------------------------------|--------------------------------|--|---|
| Componente C _i | Masa lb $\eta_i M_i \eta_m$ | Densidad del líquido (lb/ /pie ³) ρ_{oi} | Volumen del líquido (pie ³) (2) x (3) |
| C ₁ | 0.09996 | 16.86 | 0.00593 |
| C ₂ | 0.11995 | 27.47 | 0.00437 |
| C ₃ | 0.14995 | 31.67 | 0.00473 |
| nC ₄ | $\frac{0.19993}{0.56979}$ | 36.45 | $\frac{0.00548}{0.02051}$ |

El segundo valor calculado de densidad pseudo-líquida es:

$$\rho_{02} = \frac{0.56979}{0.02051} = 27.78 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pie}^3} \right)$$

Ahora, con los valores de ensayo de la densidad pseudolíquida y los calculados, se construye una gráfica como la de la Fig. 5-29. El punto en el cual la línea que une los valores calculados cruza a la línea con pendiente unitaria, es el valor correcto.

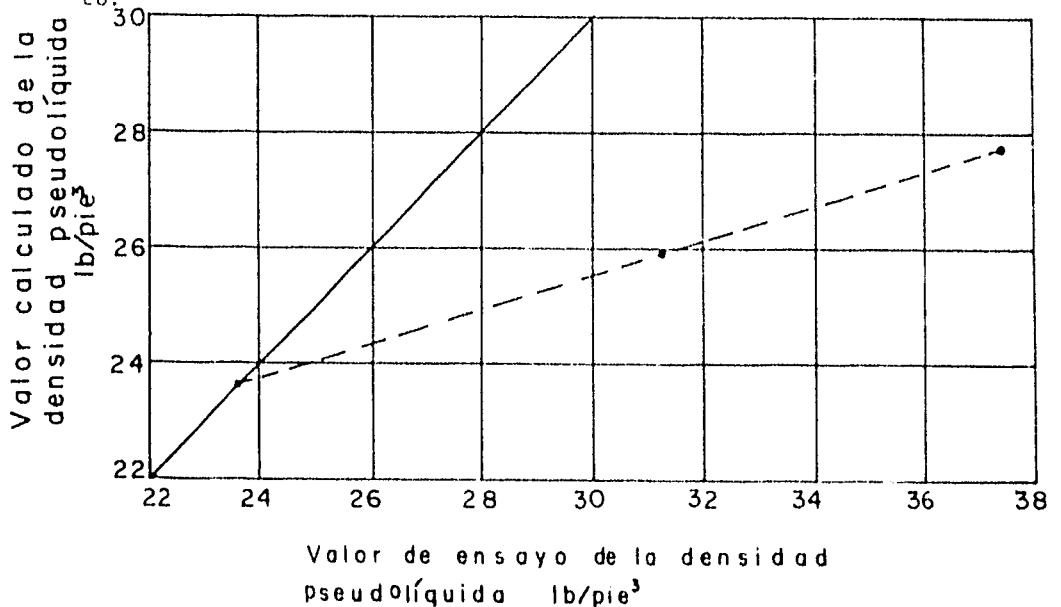


Fig. 5-29. Convergencia de cálculos iterativos de densidad pseudolíquida para el ejemplo

De la Fig. 5-29, se obtiene:

$$\rho_{po} = 23.6 \text{ (lb/pie}^3\text{) a } 60^\circ\text{F y } 14.7 \text{ lb/pie}^3 \text{ abs.}$$

Segundo, se ajusta la densidad pseudolíquida de 60°F y $14.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$ a 40°F y $945 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$, como sigue:

De la Fig. 5-27, extrapolando, se obtiene:

Un ajuste por compresibilidad = $+ 1.95 \text{ lb/pie}^3$

$$\rho_o = (23.6 + 1.95) = (25.55 \text{ lb/pie}^3) \text{ a } 60^\circ\text{F y } 945 \text{ lb/pie}^3 \text{ abs}$$

Con este último valor y la Fig. 5-28, se obtiene:

Un ajuste por expansión térmica = $- 0$, debido a que la temperatura es de 40°F , por lo que la densidad del líquido es:

$$\rho_o = (25.55 - 0) = 25.55 \text{ (lb/pie}^3\text{) a } 40^\circ\text{F y } 945 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

o

$$\rho_o = 0.41 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

5.4.2.2. CONOCIENDO LA COMPOSICION DEL LIQUIDO SATURADO, UTILIZANDO LA CORRELACION DE STANDING Y KATZ.

El procedimiento iterativo visto anteriormente es demasiado laborioso, por lo consiguiente se preparó un cálculo gráfico usando el método del ejemplo 5-6 y los datos de la Fig. 5-26. - Esta gráfica se muestra en la Fig. 5-30.

Para usar esta gráfica es necesario calcular la densidad del propano y más pesados de la mezcla a condiciones estándar, así como determinar la fracción de masa del metano en la mezcla y la fracción de masa del etano en el etano y más pesados de la mezcla. Con estos tres valores se obtienen la densidad pseudolíquida de la mezcla total directamente de la gráfica.

Esta densidad pseudolíquida puede ser ajustada a la temperatura y presión del yacimiento, de la misma manera como se hizo anteriormente. Las densidades calculadas por este método se encuentran dentro del 30% con las obtenidas experimentalmente.

EJEMPLO 5-7.- Repetir el ejemplo 5-6, usando la Fig. 5-30.

Solución:

Primero, se determina la densidad del propano y mas pesa--

dos, la fracción de masa del etano en el etano y más pesados, y la fracción de masa del metano en la mezcla, como sigue:

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|------------------------------|---|--|--|--|--|
| Componente C _i | Fracción molar (mo- le-lb/- /mole-lbm) η _i | Masa mole- cular (lb/ mole-lb) M _i | (2) x (3) x m Masa (lb) η _i M _i η _m | Densidad del líquido (lb/pie ³) ρ _{oi} | Volumen del líquido (pie ³) (4)/(5) |
| C ₁ | 0.36523 | 16.043 | 0.09996 | | |
| C ₂ | 0.23383 | 30.070 | 0.11995 | | |
| C ₃ | 0.19932 | 44.097 | 0.14995 | 31.67 | 0.00473 |
| nC ₄ | 0.20162 | 58.124 | $\frac{0.19993}{0.56979}$ | 36.45 | $\frac{0.00548}{0.01021}$ |

Densidad del propano y más =

$$\frac{0.34988 \text{ lb } C_3 +}{0.01021 \text{ pie}^3 C_3 +} = 34.27 \left(\frac{\text{lb } C_3 +}{\text{pie}^3 C_3 +} \right)$$

Fracción de masa del etano en el etano y más =

$$\frac{0.11995 \text{ lb } C_2}{0.46983 \text{ lb } C_2 +} \times 100 = 25.53 \left(\frac{\text{lb } C_2}{\text{lb } C_2 +} \right)$$

Fracción de masa del metano en la mezcla =

$$\frac{0.09996 \text{ lb } C_1}{0.56979 \text{ lbm}} \times 100 = 17.54 \left(\frac{\text{lb } C_1}{\text{lbm}} \right)$$

Segundo, con estos tres valores y la Fig. 5-30, se obtiene la densidad pseudolíquida a 60°F y 14.7 lb/pg² abs.:

$$\rho_{po} = 23.6 \left(\text{lb/pie}^3 \right) \text{ a } 60^\circ\text{F y } 14.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

Tercero, ajustar esta densidad a 40°F y 945 lb/pg² abs en la misma forma que en el ejemplo 5-6,

$$\rho_o = 25.55 \left(\text{lb/pie}^3 \right) \text{ a } 40^\circ\text{F y } 945 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

o

$$\rho_o = 0.41 \left(\text{g/cm}^3 \right)$$

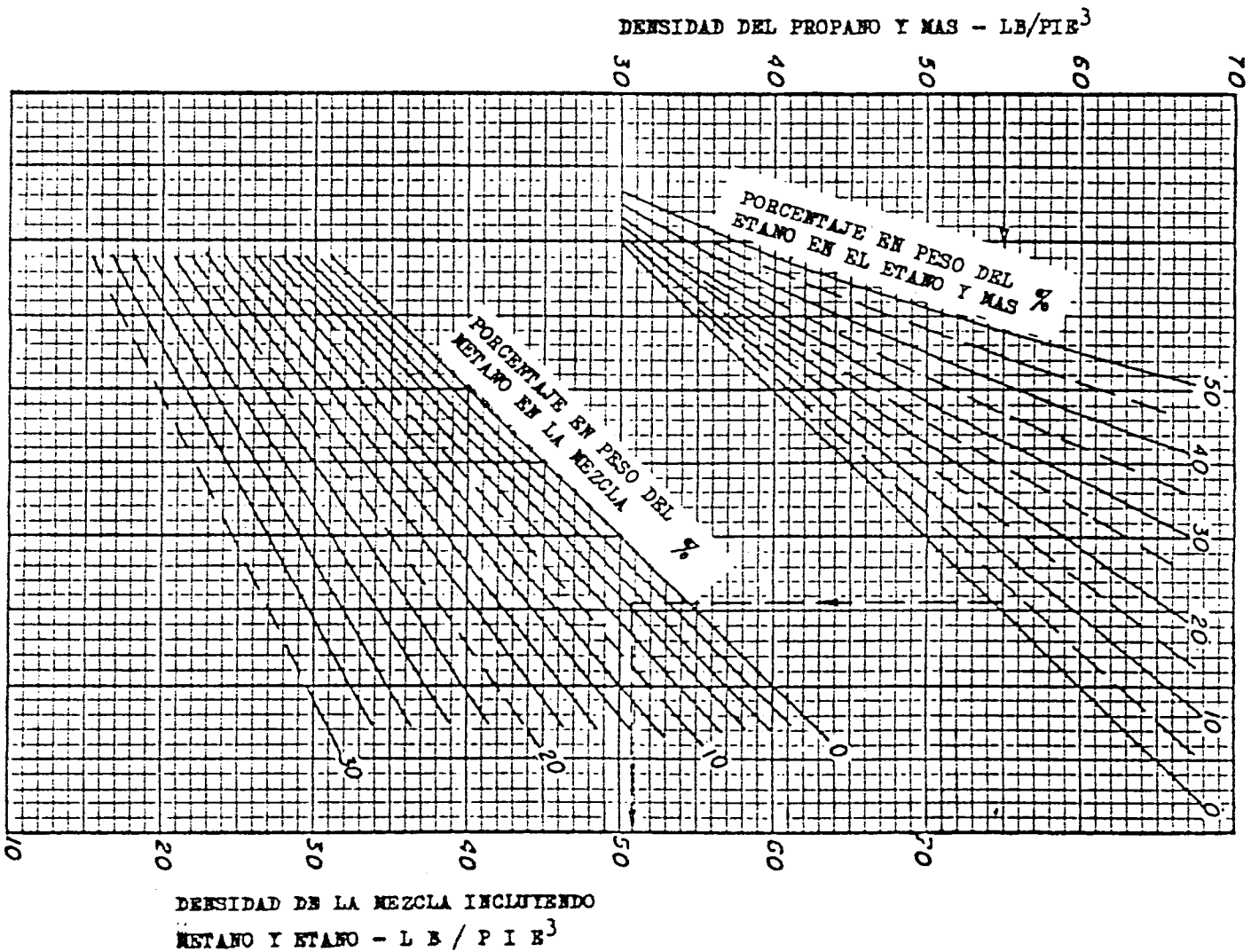


FIG. 5 - 30. DENSIDAD PSEUDOLIQUIDA
 DE LA MEZCLA CONTENIENDO
 METANO Y ETANO.

5.4.2.3. CONOCIENDO LA RAZON GAS DISUELTO-ACEITE, COMPOSICION - DEL GAS Y LA DENSIDAD RELATIVA DEL LIQUIDO.

La mayoría de los compuestos químicos que forman el aceite crudo, hacen virtualmente imposible determinar la composición del líquido. Por lo consiguiente, solamente la densidad relativa del líquido en la superficie es conocida, aunque también la composición y la cantidad de gas disuelto en el líquido pueden ser conocidas, En esta situación el procedimiento dado anteriormente puede ser usado para estimar la densidad del líquido a las condiciones del yacimiento con comparable exactitud, simplemente considerando el líquido en la superficie como un solo componente.

EJEMPLO 5-8.- La relación gas disuelto-aceite del siguiente gas natural en un 30°API del aceite es 700 pies³/b1 a 2000lb/pg² abs y 200°F. Calcular la densidad del líquido del yacimiento a - 2,000 lb/pg² abs. y 200°F.

| Componente | Composición Fracción molar |
|---|-------------------------------|
| Metano (CH ₄) | 0.70 |
| Etano (C ₂ H ₆) | 0.12 |
| Propano (C ₃ H ₈) | 0.08 |
| Butano (C ₄ H ₁₀) | 0.06 |
| Pentano (C ₅ H ₁₂) | 0.03 |
| Hexano (C ₆ H ₁₄) | 0.01 |
| | <u>1.00</u> |

Solución:

Primero, se calcula la densidad pseudolíquida de la mezcla de gas más aceite crudo a 60°F y 14.7 lb/pg² abs. Recordando que la fracción molar es igual a la fracción de volumen para un gas.

| Componente C _i | Fracción de volumen (pie ³ /pie ³) η_i | Razón gas disuelto-aceite -- (pie ³ /b1) $\eta_i R_s$ | Masa lb/b1 $\left(\frac{\eta_i R_s M_i}{379.4}\right)$ | Densidad del líquido a 60°F y - 14.7lb/pg ² abs (lb/pie ³) ρ_{oi} | Volumen del líquido a 60°F y 14.7 lb/pg ² /abs. (pie ³ /b1) $\eta_i R_s M_i / 379.4 \rho_{oi}$ |
|------------------------------|---|---|---|--|---|
| C ₁ | 0.70 | 490 | 20.72 | | |
| C ₂ | 0.12 | 84 | 6.66 | | |
| C ₃ | 0.08 | 56 | 6.51 | 31.67 | 0.206 |
| C ₄ | 0.06 | 42 | 6.43 | 35.82* | 0.180 |
| C ₅ | 0.03 | 21 | 3.99 | 39.20* | 0.102 |
| C ₆ | 0.01 | 7 | 1.59 | 41.45 | 0.038 |

$$\text{Densidad del propano y más} = \left(\frac{325.52}{6.141} \right) = 53.01 \text{ lb/pie}^3$$

$$\text{Porcentaje de etano en el etano y más} = \left(\frac{6.66}{332.18} \times 100 \right) = 2.00$$

$$\text{Porcentaje de metano en la mezcla} = \left(\frac{20.72}{352.9} \times 100 \right) = 5.87$$

Con estos valores y la Fig. 5-30, la densidad pseudolíquida de la mezcla a 60°F y 14.7 lb/pg² abs. es:

$$48.6 \text{ (lb/pie}^3\text{)}$$

Segundo, se calcula la densidad del líquido a las condiciones de yacimiento usando las Figs. 5-27 y 5-28.

Se hace un ajuste de compresibilidad (Fig. 5.27) :

$$\rho_o = (48.6 + 0.6) = 49.2 \text{ (lb/pie}^3\text{)} \text{ a } 60^\circ\text{F, y } 2,000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs..}$$

y un ajuste por expansión (Fig. 5-28) :

$$\rho_o = (49.2 - 3.4) = (45.8 \text{ lb/pie}^3) \text{ a } 200^\circ\text{F y } 2000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

$$\rho_o = 0.73 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

5.4.2.4. CONOCIENDO LA RAZON GAS DISUELTO-ACEITE LAS DENSIDADES RELATIVAS DEL GAS Y DEL LIQUIDO.

La situación usual en las mezclas de aceite crudo es que las densidades relativas del líquido en la superficie y la del gas producido son conocidas, así como la razón gas disuelto en el líquido. Cuando el líquido del yacimiento se encuentra a la presión de burbujeo, la razón gas disuelto-aceite es equivalente a la razón gas disuelto-aceite producido.

Sin embargo, si se sabe que el gas y el líquido coexisten en el yacimiento, la razón gas disuelto-aceite producido incluye el gas disuelto y el gas producido dentro del yacimiento. Para este caso la razón gas disuelto-aceite puede ser obtenida por los métodos dados en el capítulo 6.

El concepto de densidades aparentes ha sido extendido para incluir el gas natural, y una correlación dando las densidades del líquido aparente de los gases ha sido desarrollada y se muestra en la Fig. 5-31. Las densidades del líquido calculadas a las condiciones del yacimiento usando esta correlación son casi tan exactas como los métodos usando la composición de la mezcla y generalmente dan resultados dentro del 3% de los determinados experimentalmente.

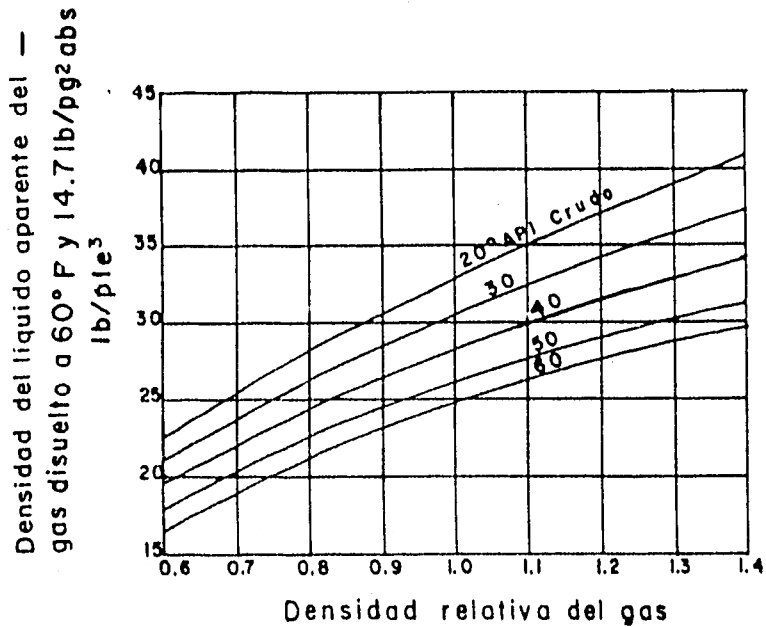


Fig. 5-31. Densidades del líquido aparente de gases naturales.

EJEMPLO 5-9. La razón gas disuelto-aceite producido de un pozo es de 575 pies³/bl y las densidades relativas del gas y la del aceite en la superficie son de 0.71 y 30° API respectivamente. Asumiendo que el líquido en el yacimiento se encuentra en el punto de burbujeo a las condiciones de 3,600 lb/pg² abs y 220° F. Esto asegura que la razón gas disuelto-aceite producida es igual a la solubilidad del gas. Calcular la densidad del líquido a las condiciones de yacimiento.

Solución:

Primero, se calcula la masa de gas producido y la de aceite a condiciones estándar por barril de aceite a condiciones estándar.

Masa molecular aparente del gas:

$$\bar{M} = 29 (\gamma_g) = 29 (0.71) = 20.6 \text{ (lb/mole-lb)} \quad (3.15)$$

Masa de gas:

$$\left(575 \frac{\text{pies}^3 \text{g}}{\text{blo}} \right) \left(\frac{\text{mole-lbg}}{379.4 \text{pie}^3 \text{g}} \right) \left(20.6 \frac{\text{lbg}}{\text{mole-lbg}} \right) = 31.22 \left(\frac{\text{lbg}}{\text{blo}} \right)$$

Densidad relativa del aceite a condiciones estándar:

$$\gamma_o = \left[\frac{141.5}{\text{°API} + 131.5} \right] = \left[\frac{141.5}{30.0 + 131.5} \right] = 0.876 \quad (5.26)$$

Masa de aceite a condiciones estándar:

$$\left(5.615 \frac{\text{pies}^3 \text{o}}{\text{blo}} \right) (0.876 \frac{\text{lbo/pie}^3 \text{o}}{\text{lbw/pie}^3 \text{w}}) \left(62.4 \frac{\text{lbw}}{\text{pie}^3 \text{w}} \right) = 306.9 \left(\frac{\text{lbo}}{\text{blo}} \right)$$

Segundo, se calcula la densidad pseudolíquida a 60°F y 14.7 lb/pg² abs:

| Componente C _i | Masa (lb/bl) | Densidad líquido a 60°F y 14.7 lb/pg ² abs (lb/pie ³) | Volumen líquido a 60°F y 14.7 lb/pg ² abs (pie ³ /bl) |
|------------------------------|-----------------|--|---|
| Gas | 31.22 | 24.1* | 1.295 |
| Aceite | <u>306.90</u> | | <u>5.615</u> |
| TOTALES | 338.12 | | 6.910 |

* Obtenido de la Fig. 5-31.

$$\rho_{po} = \frac{338.1 \text{ lb/bl}}{6.910 \text{ pie}^3/\text{bl}} = 48.93 \left(\frac{\text{lb}}{\text{pie}^3} \right)$$

Tercero, se ajusta la densidad pseudolíquida a la densidad a condiciones de yacimiento, usando las Figs. 5-27 y 5-28. Haciendo:

Un ajuste por compresibilidad:

$$\rho_o = (48.93 + 1.01) = 49.94 \text{ (lb/pie}^3\text{) a } 60^\circ\text{F y } 3,600 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs.}$$

y un ajuste por expansión térmica:

$$\rho_o = (49.94 - 3.85) = 46.1 \text{ (lb/pie}^3\text{) a } 220^\circ\text{F y } 3,600 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$$

$$\text{o } \rho_o = 258.9 \text{ (lb/bl) ó } 0.74 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

5.4.3. CALCULO DE LA DENSIDAD DEL LIQUIDO A PRESIONES MAYORES DE LA PRESION DE BURBUJEO

El cálculo de la densidad del líquido a presiones mayores de la presión de burbujeo es un procedimiento de dos pasos. Primero, la densidad a la presión de burbujeo debe ser calculada usando los métodos antes descritos. Después, esta densidad debe ser ajustada considerando la compresión debida al incremento en la presión, de la presión de burbujeo a la presión de interés.

Este segundo paso es complementado usando el coeficiente de compresibilidad isotérmico, el cual se define en el siguiente punto 5.5. de este capítulo.

De la definición del coeficiente de compresibilidad isotérmico de un líquido:

$$C_o = \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5.38)$$

Integrando la ecuación 5.38):

$$C_o \int_{p_b}^p dp = \int_{\rho_{ob}}^{\rho_o} \frac{d\rho_o}{\rho_o} \quad (5.27)$$

y

$$C_o (p - p_b) = \ln \left(\frac{\rho_o}{\rho_{ob}} \right) \quad (5.28)$$

o

$$\rho_o = \rho_{ob} e^{C_o (p - p_b)} \quad (5.29)$$

La ecuación (5.29) debe ser usada para calcular la densidad de un líquido a presiones mayores de la presión de burbujeo.

EJEMPLO 5-10.- La razón gas disuelto-aceite producida del pozo dado en el ejemplo 5-9 es de 575 pies³g/blo y las densidades relativas del gas y del aceite son de 0.71 y 30.0°API respectivamente. Las condiciones de yacimiento son de 5,000 lb/pg²abs y 220°F, pero el punto de burbujeo del líquido del yacimiento es de 3,600 lb/pg²abs a 220°F. Calcular la densidad de este líquido a condiciones de yacimiento, sabiendo que el coeficiente isotérmico de compresibilidad del líquido del yacimiento es de 12.1 x 10⁻⁶ (lb/pg² abs)⁻¹.

Solución:

Primero, los resultados del ejemplo 5-9 pueden ser usados, dado que la razón gas disuelto-aceite es igual a la razón gas disuelto-aceite producida para presiones igual o mayores de la presión

si3n de burbujeo. Es decir, $\rho_o = 46.09 \text{ lb/pie}^3$ a 220°F y $3600 - \text{lb/pg}^2 \text{ abs}$.

Segundo, calcular ρ_o a $5,000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ y 220°F

$$\rho_o = \rho_{ob} e^{C_o(p-p_b)} \quad (5.29)$$

$$\rho_o = (46.09) e^{[12.1 \times 10^{-6} (5,000 - 3,600)]}$$

$$\rho_o = 46.88 (\text{lb/pie}^3)$$

5.5 LA COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA DE UN LIQUIDO

La compresibilidad isot3rmica de un liquido es definida exactamente del mismo modo que la compresibilidad de un gas.

$$C_o = - \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T \quad \text{6} \quad C_o = - \frac{1}{V_m} \left(\frac{\delta V_m}{\delta P} \right)_T \quad \text{6} \quad C_o = - \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T \quad (5.30)$$

Estas ecuaciones simplemente dan el cambio fraccional en volumen de un fluido a medida que la presi3n cambia a una temperatura constante.

Integrando la ecuaci3n (5.30), se tiene:

$$C_o \int_{P_1}^{P_2} dp = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (5.31)$$

$$C_o (P_2 - P_1) = - \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.32)$$

$$V_2 = V_1 e^{C_o(P_1 - P_2)} \quad (5.33)$$

$$\ln V_2 = \ln V_1 + C_o (P_1 - P_2) \quad (5.34)$$

Cambiando la variable volumen a la de densidad en la ecuaci3n (5.30), queda:

Por definici3n

$$v = \left(\frac{1}{\rho_o} \right) \quad (5.35)$$

Derivando la ecuaci3n (5.35) con respecto a p , se tiene:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta P} \right)_T = - \frac{1}{\rho_o^2} \left(\frac{\delta \rho}{\delta P} \right)_T \quad (5.36)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5.35) y (5.36) en la ecuación (5.30), se obtiene:

$$C_o = - \left[\frac{1}{1/\rho_o} \right] \left[- \frac{1}{\rho_o^2} \left(\frac{\delta P_o}{\delta p} \right)_T \right] \quad (5.37)$$

es decir:

$$C_o = \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{\delta P_o}{\delta p} \right)_T \quad (5.38)$$

5.6 ACEITE Y GAS ESTABILIZADOS

Con el fin de que el aceite no experimente pérdidas substanciales por vaporización durante su almacenamiento, al ser manejado a condiciones superficiales en las refinerías, o al cargar los buques para su exportación, es necesario estabilizarlo previamente. El aceite se estabiliza ajustando su presión de vapor, de modo que ésta sea menor que la atmosférica a la temperatura máxima esperada. El grado de estabilización de un líquido se acostumbra expresar mediante su presión de vapor Reid (PVR). Esta presión no es la presión de vapor verdadera (PVV), que es la que ejerce sobre un líquido su vapor, en condiciones de equilibrio, a una temperatura dada. El aceite que sale de un separador que opera a 3.0 kg/cm³ man. y 40°C, tiene una PVV de 3.0 kg/cm³ man a 40°C. La PVR se obtiene mediante un procedimiento estándar, -- utilizando una botella metálica especial, y se determina, bajo condiciones controladas a 100°F. Debido a las características de la botella metálica especial que se emplea para determinar la -- PVR de un aceite a 100°F, ésta es siempre ligeramente menor que su PVV. El rango de PVR de aceites que se transportan por buques se limita generalmente de 8 a 14 lb/pg² abs.

El diseño de un sistema de separación de gas-aceite depende en forma primordial de la presión de vapor máxima que se fija en las bases de diseño, así como la composición de los fluidos producidos y su temperatura al llegar a la central de recolección.

Para algunos aceites negros, pero sobre todo para aceites volátiles y condensados, es recomendable el uso de equipos especiales en el campo (torres estabilizadoras o calentadoras), para -- conseguir la PVR requerida, obteniéndose otras ventajas adicionales. En algunos casos la estabilización del aceite, además de reducir sus pérdidas por vaporización, permite; incrementar la recuperación de los hidrocarburos líquidos producidos, a condiciones superficiales o estándar, por unidad de volumen de aceite a condiciones de yacimiento; remover el H₂S; y reducir los costos por compresión.

La presión de vapor de un aceite que es descargado de un separador, puede disminuirse aumentando la temperatura del separador o reduciendo su presión de operación. La forma más simple de

cido, en el tanque de almacenamiento, se reducirá ligeramente, - por el desprendimiento adicional de gas en el separador provocado por el incremento en su temperatura. En compensación aumentarán los volúmenes de gas, de gas propano licuado y de gasolina, permitiendo obtener un mayor rendimiento económico por barril de aceite extraído a condiciones de yacimiento.

Cuando se producen aceites volátiles o condensados, éstos se estabilizan generalmente mediante el empleo de estabilizadores, similares al mostrado en la Fig. 5-32. Un estabilizador es una torre de destilación diseñada y operada para recuperar la máxima cantidad de aceite, estabilizado a condiciones estándar, a una presión de vapor Reid especificada. Este aceite retiene esencialmente todos los pentanos, hexanos e hidrocarburos mas pesados -- del aceite volátil y libera esencialmente todo el metano y etano, mientras que retiene grandes fracciones de propanos y butanos.

Los estabilizadores realizan esencialmente las mismas funciones que un tren de separadores, operando en serie con pequeños decrementos de presión. Mediante la utilización de éstos equipos se obtienen producciones de líquido comparables en volumen y propiedades con las que se recuperan empleando de cuatro a seis etapas de separación. En algunos casos se han obtenido volúmenes de líquidos, en el tanque de almacenamiento, de 10 a 15% superiores a los proporcionados por el uso de separadores convencionales.

Un gas estabilizado no formará condensados al quedar sometido a los cambios de presión y temperatura que experimentará durante su transporte por tuberías superficiales. Los condensados se forman al disminuir la temperatura de un gas y, generalmente, al incrementarse su presión. Por lo tanto el gas se estabiliza -- eliminando los componentes que pudieran llegar a condensarse al ser manejado posteriormente. En esta forma se ajusta su temperatura de rocío a la presión máxima de operación del gasoducto que lo transportará. La temperatura de rocío de un gas se disminuye generalmente reduciendo la temperatura de operación del eliminador de líquidos o rectificadores. Si el gas no es estabilizado, el agua y los hidrocarburos condensados pueden ocasionar problemas de corrosión, formación de hidratos, incrustaciones y de baja eficiencia de flujo. Cuando se decide transportar el gas sin estabilizarlo previamente, se diseñan los gasoductos considerando el efecto de la presencia de líquidos sobre su capacidad de flujo.

5.6.1. SEPARACION POR ETAPAS

La separación por etapas es un proceso en el cuál la fase gaseosa es removida del líquido por dos ó más etapas de separación instantánea, llevadas a cabo a una presión menor que la anterior. La separación por etapas es especialmente ventajosa en tratamiento de aceites volátiles y condensados. El problema en la separación por etapas es decidir el óptimo número de separadores y presiones. Para ésto se usan tres métodos. Se puede efectuar una --

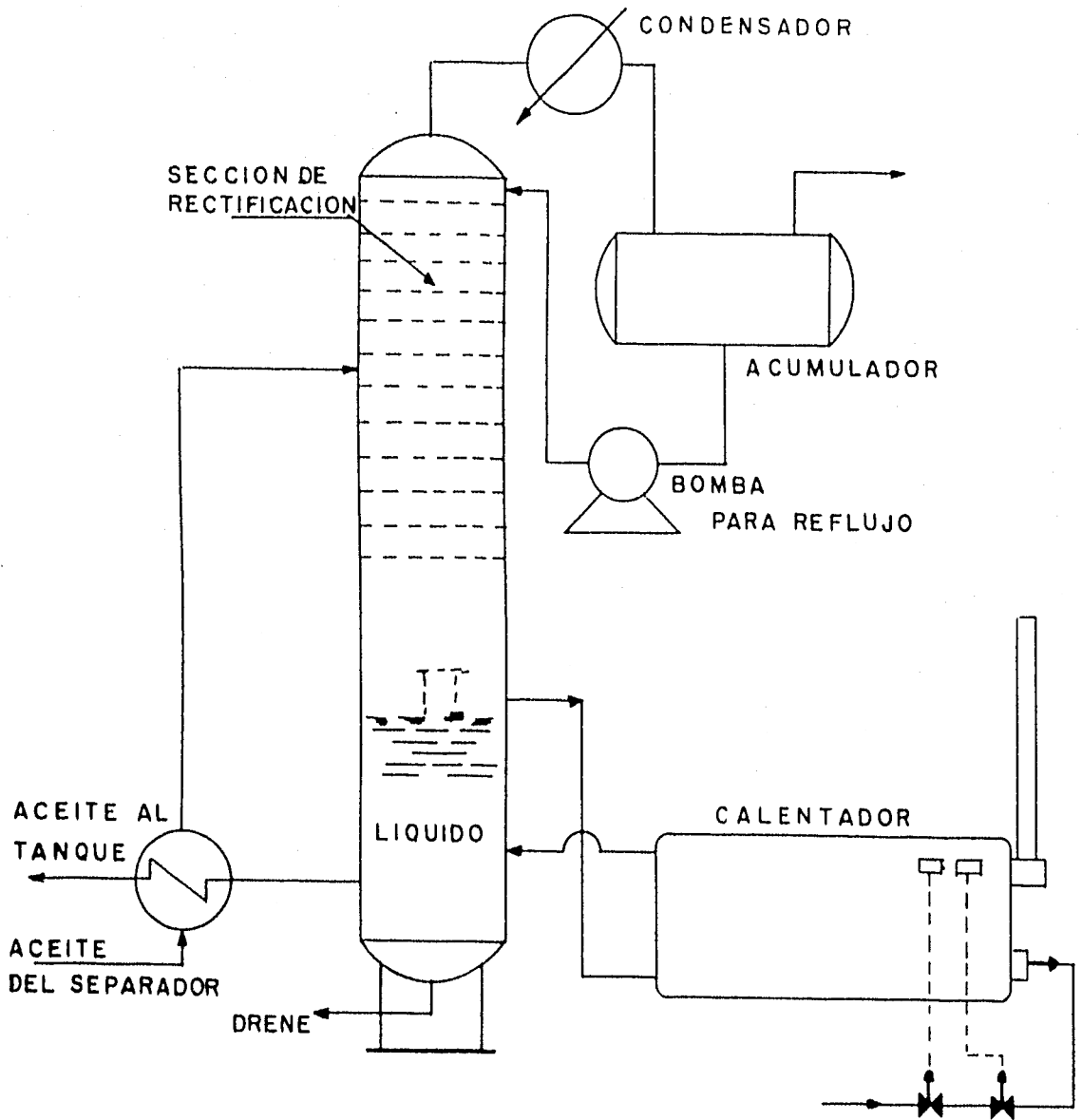


Fig. 5-32, Diagrama de una unidad típica estabilizadora

prueba de campo con separadores; ésto puede ser costoso y tardado. También puede realizarse un estudio de laboratorio para determinar el óptimo diseño de la separación. Finalmente, el comportamiento de separación de un aceite puede calcularse si se tienen los datos suficientes y precisos de equilibrio.

En el siguiente ejemplo se aplica el último método. La ecuación usada es la ecuación en la fase de equilibrio derivada anteriormente en este capítulo:

$$x_i = \sum_{i=1}^m \frac{N \eta_i}{L + VK_i} = 1 \quad (5.20)$$

donde:

N = Número total de moles en el sistema.

V = Número total de moles en la fase gaseosa en equilibrio.

L = Número total de moles en la fase líquida en equilibrio.

η = Fracción molar de cualquier componente en el sistema.

K = Constante de equilibrio para una presión y temperatura determinada.

Se requiere determinar la presión óptima de la primera etapa de separación, para un afluente de condensado, cuya composición es:

| Componente | Mole % |
|-----------------|--------|
| C ₁ | 59.76 |
| C ₂ | 11.00 |
| C ₃ | 8.39 |
| iC ₄ | 2.01 |
| nC ₄ | 2.69 |
| iC ₅ | 1.01 |
| nC ₅ | 1.05 |
| C ₆ | 1.66 |
| C ₇₊ | 6.12 |
| CO ₂ | 6.31 |

Se considera un sistema de dos etapas y el estabilizador, con una presión en la etapa intermedia de 250 lb/pg² abs., y el estabilizador a una PVR de 12 lb/pg² abs.

Una presión de convergencia de 5,000 lb/pg²abs se seleccionó, basada en un valor calculado de 5,300 por un método visto anteriormente. Esta presión es aproximadamente 600 lb/pg²abs mayor que la presión de yacimiento. Una verificación para el punto de rocío ($\sum n/k = 1$) indicó que la presión de convergencia está muy cerca a 5,000 lb/pg²abs, ya que la suma de $\sum n/k = 1.05$. Una comprobación de los valores de K a 1,000 lb/pg²abs y 0°F para varias presiones de convergencia, muestra que la desviación es relativamente pequeña.

Se puede observar que si la presión en la etapa inicial es menor de 1,200 lb/pg²abs, la presión de convergencia puede suponerse sin que se tengan diferencias notables en los valores de K. Para una presión mayor que ésta, la presión de convergencia tiene mayor influencia en los resultados y deberá ser calculada con gran exactitud.

El cálculo del proceso de separación por etapa, se realiza de la siguiente manera:

Datos: 1,000 lb/pg²abs en la primera etapa,
 250 lb/pg²abs en la segunda etapa y
 12 lb/pg²abs de PVR en el estabilizador como tercera etapa.

Se consideran:

100 moles-lb de fluido del yacimiento y una temperatura de 100°F en los separadores.

Primero, los valores de K para los componentes se obtienen para una presión de convergencia de 5,000 lb/pg², una presión de equilibrio de 1,000 lb/pg²abs y una temperatura de operación de - 100°F.

Segundo, se supone un valor de 25.39 moles-lb de líquido para la primer etapa de separación y se hacen los cálculos respectivos, siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente en este capítulo, cuyos resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5-1

$$\begin{aligned} \text{Las moles-lb de gas} &= 100 - 25.39 \\ &= 74.61 \end{aligned}$$

TABLA 5-11. Resultados obtenidos en la primera etapa.

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
|----------|--------|--|----------------|-----------|-----------------------------------|----------------|
| | $\%$ | $A1,000$ $lb/pg^{2.45}$ y $100^{\circ}F$ | $(3) \times V$ | $(4) + L$ | $\frac{(mole-lb_i)}{(mole-lb_L)}$ | $(6) \times L$ |
| C_i | $\%_i$ | K_i | VK | $L + VK$ | $(2) / (5)$ | L_i |
| C_1 | 59.76 | 3.6000 | 268.596 | 293.986 | 0.2033 | 5.16 |
| C_2 | 11.00 | 0.9200 | 68.641 | 94.031 | 0.1170 | 2.97 |
| C_3 | 8.39 | 0.3800 | 28.352 | 53.742 | 0.1561 | 3.96 |
| iC_4 | 2.01 | 0.2100 | 15.668 | 41.058 | 0.0490 | 1.24 |
| nC_4 | 2.69 | 0.1650 | 12.311 | 37.701 | 0.0714 | 1.81 |
| iC_5 | 1.01 | 0.870 | 6.491 | 31.881 | 0.0317 | 0.80 |
| nC_5 | 1.05 | 0.0690 | 5.148 | 30.538 | 0.0344 | 0.87 |
| C_6 | 1.66 | 0.0310 | 2.313 | 27.703 | 0.0599 | 1.52 |
| C_{7+} | 6.12 | 0.0011 | 0.082 | 25.472 | 0.2403 | 6.10 |
| CO_2 | 6.31 | 1.9000 | 141.759 | 167.149 | 0.0379 | 0.96 |
| TOTAL | 100.00 | | | | 1.0000 | 25.39 |

Dado que la sumatoria de la columna (6) es igual a la unidad, por lo que el valor supuesto de L es correcto. En esta primera etapa se tuvo una liberación de gas de 74.61 moles-lbg, pasando al siguiente separador 25.39 moles-lb de líquido.

El siguiente paso es obtener los valores de K para una presión de 250 lb/pg^{2.45} y una temperatura de 100°F para calcular la separación instantánea de la segunda etapa. De la misma manera que en la primera etapa, se supone un nuevo valor de los moles-lb de líquido y se hacen los mismos cálculos:

Suponiendo un valor de 17.02 de moles-lb de líquido, se obtienen: $25.39 - 17.02 = 8.37$ moles-lb de gas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5-12.

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
|-----------------------------|---------------|--|---------------|----------------|--|--------------|
| C _i | $\% \times i$ | A 250 lb/ /pg ² abs y 100°F K _i | (3) x V VK | (4)+L L+ VK | $\frac{(\text{mole-lb}_i)}{(\text{mole-lb}_L)}$ (2)/(5) | (6) x L L |
| C ₁ | 5.16 | 12.0000 | 100.440 | 117.460 | 0.0439 | 0.75 |
| C ₂ | 2.97 | 2.3500 | 19.670 | 36.690 | 0.0809 | 1.38 |
| C ₃ | 3.96 | 0.8000 | 6.696 | 23.716 | 0.1670 | 2.84 |
| i C ₄ | 1.24 | 0.3650 | 3.055 | 20.075 | 0.0618 | 1.05 |
| n C ₄ | 1.81 | 0.2750 | 2.302 | 19.322 | 0.0937 | 1.59 |
| i C ₅ | 0.80 | 0.1200 | 1.004 | 18.024 | 0.0444 | 0.76 |
| n C ₅ | 0.87 | 0.0980 | 0.820 | 17.840 | 0.0488 | 0.83 |
| C ₆ | 1.52 | 0.0340 | 0.285 | 17.305 | 0.0878 | 1.49 |
| C ₇ ⁺ | 6.10 | 0.0008 | 0.007 | 17.027 | 0.3583 | 6.10 |
| CO ₂ | <u>0.96</u> | 6.5000 | 54.405 | 71.425 | <u>0.0134</u> | <u>0.23</u> |
| TOTALES | 25.39 | | | | 1.0000 | 17.02 |

TABLA 5-12, Resultados obtenidos en la segunda etapa.

Como la sumatoria de la columna (6) es igual a la unidad, - el valor supuesto de L es correcto. En esta segunda etapa se tuvo una liberación de gas de 8.37 moles-lbg y pasan al estabilizador 17.02 moles-lb de líquido.

Para los cálculos del estabilizador se emplean las siguientes suposiciones básicas:

Todos los heptanos y más pesados serán retenidos en el líquido estabilizado.

La presión de vapor Reid del líquido estabilizado será de - 12 lb/pg² absolutas.

Todo el metano y el etano serán removidos del líquido estabilizado.

En este cálculo una fuerte suposición se hizo para simplificarlo: Cuatro veces más será retenido el butano-normal en el líquido que el iso-butano. Esta suposición es arbitraria y está basada sobre composiciones actuales en una planta similar. La mayor parte de la volatilidad del líquido estabilizado proviene de -

esos elementos, dado que su presión de vapor es mucho mayor que la de los demás. También, porque de éstos, su respectivo volumen es pequeño y el volumen del líquido es sólo moderadamente afectado por esos componentes, independientemente de sus cantidades relativas.

Lo siguiente, es la terminación del cálculo del estabilizador, suponiendo que el volumen que entra al estabilizador es el líquido en equilibrio obtenido en el segundo separador a una presión de 250 lb/pg²_{abs}, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5-13.

Esto concluye el cálculo para una separación por etapas-estabilizador, suponiendo una presión de 1000lb/pg²_{abs} para la primera etapa. Se repite este proceso suponiendo presiones mayores y menores de 1000 lb/pg²_{abs} para la primera etapa de separación. Los resultados de estos cálculos son:

| Presión en la primer etapa (lb/pg ² _{abs}) | líquido es _t abilizado, (Moles) | R (pies ³ /lb) | RIQUEZA (bl/MMpie ³) | densidad (° API) | Fluido producido (bls/mol) |
|---|--|---------------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------|
| 2,000 | 10.65 | 7056 | 126.6 | 54.2 | 0.0480 |
| 1,500 | 10.79 | 6952 | 128.3 | 54.7 | 0.0487 |
| 1,000 | 10.87 | 6901 | 129.1 | 54.7 | 0.0490 |
| 700 | 10.80 | 6934 | 128.6 | 53.7 | 0.0488 |
| 250 | 10.34 | 7207 | 124.2 | 53.5 | 0.0472 |

Si se analizan los resultados se observa un gradual incremento en la eficiencia de separación, alcanzando un máximo a una presión en la etapa inicial de 1,000 lb/pg²_{abs} y declinando rápidamente abajo de esta presión. La relación gas-aceite naturalmente varía inversamente con la recuperación de aceite. La densidad en °API del crudo es mayor en la máxima recuperación dado que contiene más fracciones intermedias. Se observa que este ejemplo no muestra el grado de variación de otros condensados. En los condensados ligeros el porcentaje de componentes intermedios es grande. Dado que éstos son más sensitivos a los cambios instantaneos de presión, el cambio en el líquido recuperado es mas pronunciado. En un condensado rico en donde el volumen del líquido es de heptanos y más pesados, el efecto de la separación por etapas es menor. Esto se explica por el hecho de que casi todos los heptanos y más pesados contenidos en el volumen de fluido se condensan y permanecen en el estado líquido.

Para propósitos de comparación una tabulación similar, para un aceite negro, se presenta de un artículo titulado: "Separación por etapas de aceite crudo" por R.B. Wilkins, el cual aparece en la revista Oil and Gas Journal de noviembre 3 de 1949.

TABLA 5-13. CALCULOS DEL ESTABILIZADOR A UNA PVR DE 12 LB/PG² ABS.

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) | (12) | (13) |
|------------------------|---|------------------------------|--|----------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Compo- nen- tes. | líquido separa- dor (mo- les-lb) | Presión de Vapor 100°F | Líquido Estabi- lizador (moles) | Comp. líq.est. Mol % | (3)x(5); Presión Parcial | Líquido Estabili- zador moles | Comp. líq.est. Mol. % | (3)x(8) Presión Parcial | M Masa Mo- lecular | (7)x(10) líquido (lb) | Densidad (lb/gal) | Líquidos Estab. (gals.) |
| C ₁ | 0.75 | | | | | | | | | | | |
| C ₂ | 1.38 | | | | | | | | | | | |
| C ₃ | 2.84 | | | | | | | | | | | |
| hC ₄ | 1.05 | 72.20 | B | B/A | 72.2B/A | 0.34 | 3.13 | 2.26 | 58.12 | 19.76 | 4.685 | 4.22 |
| hC ₄ | 1.59 | 51.60 | 4B | 4B/A | 206.4B/A | 1.35 | 12.42 | 6.40 | 58.12 | 78.46 | 4.863 | 16.13 |
| hC ₅ | 0.76 | 20.44 | 0.76 | 0.76/A | 15.53/A | 0.76 | 6.99 | 1.43 | 72.15 | 54.83 | 5.200 | 10.55 |
| hC ₅ | 0.83 | 15.57 | 0.83 | 0.83/A | 12.92/A | 0.83 | 7.63 | 1.19 | 72.15 | 59.88 | 5.253 | 11.40 |
| C ₆ | 1.49 | 4.96 | 1.49 | 1.49/A | 7.39/A | 1.49 | 13.71 | 0.68 | 86.17 | 128.39 | 5.527 | 23.25 |
| C ₇₊ | 6.10 | 0.08 | 6.10 | 6.10/A | 0.44B/A | 6.10 | 56.12 | 0.04 | 158.00 | 963.80 | 6.870 | 140.29 |
| CO ₂ | 0.73 | | | | | | | | | | | |
| | 17.02 | | A | | 12 | 10.87 | 100.00 | 12.00 | | 1305.12 | | 205.84 |

$$\frac{5B + 9.18 = A}{278.6B + 36.33} = 12$$

$$B = 0.3377$$

Densidad del líquido:

$$\frac{1305.12}{205.84 \times 8.33} = 0.760$$

$$= 54.7^\circ \text{ API}$$

- 100 moles-lb del fluido del yacimiento producen 10.87 moles de líquido estabilizado y 89.13 moles de gas equivalentes a 33,815 pies³.

- La producción de aceite = 205.84/42 = 4.90 bls/100 moles-lb de fluido

$$\text{- RGA} = 33,815/4.90 = 6,901 \text{ pie}^3/\text{bl}$$

$$\text{- GEF} = 10.87 (379.4) 4.90 = 841.6 \text{ pies}^3/\text{bl}$$

$$\text{- RIQUEZA} = 1 \times 10^6 / (\text{GEF} + \text{RGA}) = 1 \times 10^6 / 7742.6 = 129.1 \text{ bl/MM pie}^3$$

| Presión en la primera etapa (lb/pg ² abs) | Presión en la segunda etapa (lb/pg ² abs) | R (pies ³ /bl) | Densidad del Crudo en (° API) | Producción del fluido del pozo (bls/mole) |
|--|--|---------------------------|-------------------------------|---|
| 700 | 100 | 1031 | 40.60 | 0.2383 |
| 500 | 100 | 1039 | 40.60 | 0.2378 |
| 300 | 100 | 1045 | 40.55 | 0.2372 |
| 70 | 34 | 1078 | 40.35 | 0.2331 |
| 700 | 50 | 1013 | 40.90 | 0.24115 |
| 500 | 50 | 1011 | 41.00 | 0.2414 |
| 300 | 50 | 1007 | 41.05 | 0.2420 |
| 150 | 50 | 1013 | 40.90 | 0.2411 |

Estos resultados indican una óptima separación por etapas - de 300 lb/pg²abs, 50 lb/pg²abs y tanque de almacenamiento. La óptima - producción también proporciona la densidad en °API mas alta del crudo. La relación gas-aceite es también menor, debido a las fracciones intermedias que quedan en el líquido, más que en la fase gaseosa. La producción para un aceite negro es notablemente más - alta que para el ejemplo anterior, debido a la diferencia en composición.

Una de las formas de combinar la temperatura y la presión de vapor del estabilizador con la presión del vapor Reid del aceite que se maneja, es mediante la Fig. 5-33.

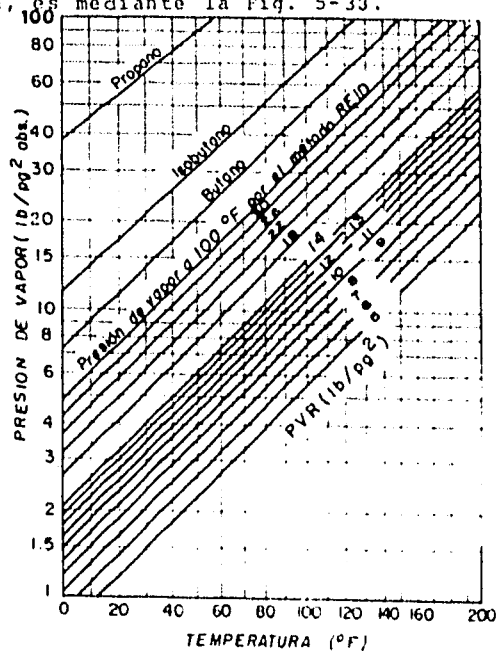


FIG 5-33 CURVAS DE PRESION VAPOR-TEMPERATURA PARA GASOLINAS NATURALES

Por ejemplo, en un determinado lugar y debido a las condiciones especiales que se tienen, se requiere una presión de vapor de - 28 lb/pg² abs. en el estabilizador, para una PVR del aceite de - 10 lb/pg² abs. especificada. Qué temperatura deberá manejarse - en el estabilizador para que el aceite no sufra pérdidas por vaporización durante su almacenamiento, al ser manejado a condiciones superficiales. Utilizando la Fig. 5-33, se puede observar -- que la temperatura ideal en el estabilizador es de 165°F, para - las condiciones que se tienen.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- De la Garza, N.: "Apuntes de la Cátedra Fisicoquímica y Termodinámica de los Hidrocarburos", Facultad de Ingeniería, UNAM.
- 2.- Amyx, Bass and Whittang: "Petroleum Reservoir Engineering", - McGraw Hill, Co., 1960.
- 3.- Mc Cain, Jr. William D.: "The Properties of Petroleum Fluids", The Petroleum Publishing Company, 1973.
- 4.- Standing, M.B.: "Volumetric and Phase Behavior of Oil Field - Hydrocarbons Systems", Milliet the Printer, Inc., 1952.
- 5.- Nolasco, M.J. Eloy y Garaicochea, P. Francisco: "Criterios -- para Seleccionar las Condiciones de Separación de Aceite y - gas".
- 6.- Wilkins, R.B.: "Separación por etapas de aceite crudo", O & G Journal, nov. 1949.
- 7.- Craft, B.C. & Hawkins, M.F. Jr: "Applied Petroleum Reservoir Wngineering", Mc Graw Hill Book Co., 1958.
- 8.- Frick, C. Thomas & William, R.: "Petroleum Production Hand-- book", Volume I, 1962.
- 9.-Noma ASTM D-323-43: "Standar Method of test for Vapor Pressure of Petroleum Product (Reid Method)".
- 10.-Owen, L.E. y Witlow, M.O.: "Selection Guide-limes in Field -- Processing", Petroleum Engineer Abril 1972. Pag. 44.
- 11.-Cobbs, J.H. "Simple Lease Process Yields Maximum Dollars", -- Petroleum Engineering, Abril 1972.
- 12.-Cronquist, Ch.: "Volatile Oils; Fluid Characteristics Reser-- voir Behavior, and Production Facilities", United States Fra-- de Center, México, Enc. 31, 1978.

6. FACTORES DE VOLUMEN Y CORRELACIONES

6.1. FACTOR DE VOLUMEN DEL GAS

El factor de volumen del gas, B_g , se define como el volumen de gas a las condiciones del yacimiento requerido para producir 1.0 metro cúbico de gas en la superficie. Puede ser calculado como la razón del volumen ocupado por el gas a las condiciones de yacimiento al mismo volumen de gas a las condiciones superficiales, es decir:

$$B_g = \frac{\text{Volumen de gas a c.y.}}{\text{Volumen de gas a c.s.}} \quad (6.1)$$

Para obtener la expresión que proporcione los valores del factor de volumen del gas en función de la presión y la temperatura del yacimiento, para una mezcla dada, se aplica la ecuación de estado de la ley de los gases reales, para n moles a las condiciones de yacimiento y a las condiciones superficiales, como sigue:

$$V_{c.y.} = \left[\frac{z_y n R T_y}{P_y} \right] \quad (6.2)$$

$$V_{c.s.} = \frac{z_{c.s.} n R T_{cs}}{P_{cs}} \quad (6.3)$$

Así, por definición, el factor de volumen del gas es:

$$B_g = \frac{V_{cy}}{V_{cs}} = \left[\frac{\frac{z_y n R T_y}{P_y}}{\frac{z_{cs} n R T_{cs}}{P_{cs}}} \right]$$

o

$$B_g = \frac{z_y T_y P_{cs}}{z_{cs} T_{cs} P_y} \quad (6.4)$$

Como el factor de compresibilidad a las condiciones estándar es igual a 1, por lo tanto:

$$B_g = \frac{z_y T_y P_{cs}}{T_{cs} P_y} \quad (6.5)$$

Para una $P_{cs} = 1033 \text{ Kg/cm}^2$ y $T_{cs} = 15.6^\circ\text{C} = 288.6^\circ\text{K}$, se obtiene la siguiente ecuación para el factor de volumen del gas:

$$B_g = \frac{z_y T_y (1.033)}{(288.6) P_y} = 0.00358 \left(\frac{z_y T_y}{P_y} \right)$$

$$B_g \left(\frac{\text{m}^3 \text{ g a c.y.}}{\text{m}^3 \text{ g a c.s.}} \right) \quad (6.6)$$

y cuando, la $P_{cs} = 14.7 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$ y $T_{cs} = 520^\circ\text{R}$, entonces:

$$B_g = \frac{z_y T_y (14.7)}{(520) P_y} = 0.02827 \left(\frac{z_y T_y}{P_y} \right)$$

$$B_g \left(\frac{\text{pies}^3 \text{ g a c.y.}}{\text{pies}^3 \text{ g a c.s.}} \right) \quad (6.7)$$

también,

$$B_g = 0.02827 \left(\frac{z_y T_y}{P_y} \right) \left(\frac{\text{pies}^3 \text{ g a c.y.}}{\text{pies}^3 \text{ g a c.s.}} \right)$$

$$\text{o } B_g = 0.00503 \left(\frac{z_y T_y}{P_y} \right) \left(\frac{\text{blg a c.y.}}{\text{pies}^3 \text{ g a c.s.}} \right) \quad (6.8)$$

Los valores del factor de compresibilidad de los gases naturales, para el uso de las ecuaciones anteriores, pueden ser obtenidos por medio de los métodos presentados en el capítulo 3. Se puede usar un valor experimental de z a la temperatura y a la presión del yacimiento para el gas de interés, en caso de que se tenga disponible; pero si no se tiene y se conoce la composi-

ción del gas, se puede calcular la temperatura pseudoreducida y la presión pseudoreducida, y con estos valores y la Fig. 3-1, se obtiene z . Si solamente se conoce la densidad relativa del gas, las propiedades pseudocríticas pueden ser obtenidas de la Fig. 3-1 y de esta manera estimar el factor de desviación, usando la Fig. 3-2.

En la Fig. 6-1, se muestra la variación típica del factor de volumen del gas, B_g , en función de la presión.

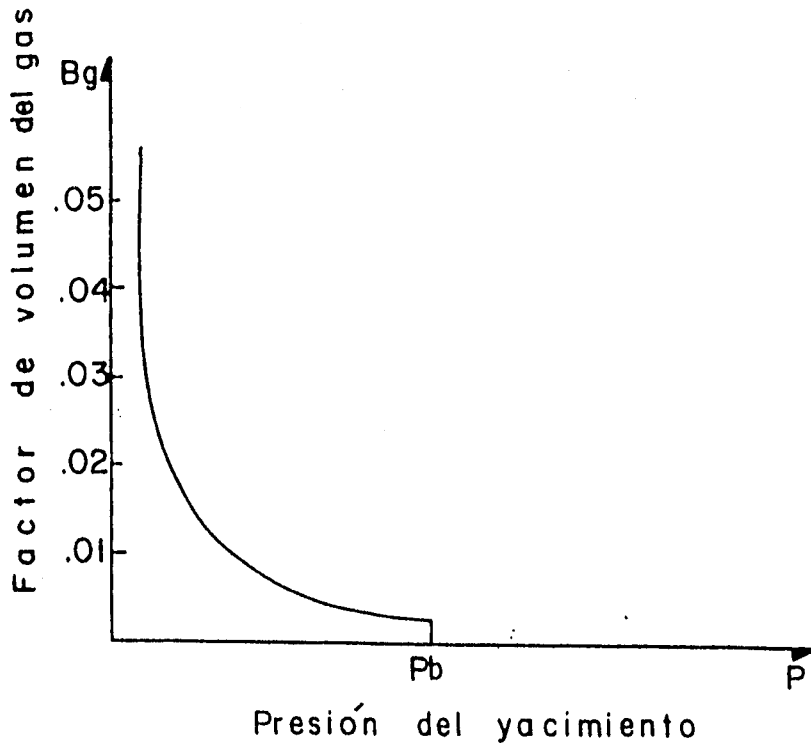


Fig. 6-1. Variación típica del factor de volumen del gas en función de la presión del yacimiento.

En la Fig. 6-1, se observa que el factor de volumen del gas tiene valores muy inferiores a la unidad, debido al gran

efecto de compresibilidad.

EJEMPLO 6-1. Calcular el factor de volumen de un gas natural del yacimiento, con una densidad relativa de 0.7, a una temperatura y presión del yacimiento de 200°F y 1,500 lb/pg²abs respectivamente.

SOLUCION:

Con la $\gamma_g = 0.7$ y la Fig. 3-1, se obtienen las propiedades pseudocríticas:

$$p_{Tc} = 390^\circ R \quad \text{y} \quad p_{Pc} = 667 \text{ lb/pg}^2 \text{abs}$$

por lo tanto, las propiedades pseudoreducidas, serán:

$$p_{Tr} = \frac{660}{390} = 1.69 \quad \text{y} \quad p_{Pr} = \frac{1500}{667} = 2.25$$

Con estos valores y la Fig. 3-2, se obtiene el valor de compresibilidad, z ;

$$z = 0.974$$

y por último, se sustituyen estos valores en la ecuación (6.8), para obtener el factor de volumen del gas, B_g de:

$$B_g = 0.00503 \left(\frac{(0.974)(660)}{(1500)} \right)$$

$$B_g = 2.16 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{blg e c.y.}}{\text{pies}^3 \text{ g a c.s.}} \right)$$

6.2. RAZON DE SOLUBILIDAD DEL GAS EN EL ACEITE O RAZON GAS DISUELTO-ACEITE.

La razón gas disuelto-aceite, R_s , es una función de la presión y de la temperatura del yacimiento, así como de la composición del gas y del aceite. Para un aceite y un gas, de composiciones conocidas, a una temperatura constante, la cantidad de

gas en solución aumenta al incrementarse la presión; y a una presión constante, la cantidad de gas en solución disminuye a medida que la temperatura aumenta. Para determinados valores de presión y temperatura, la cantidad de gas en solución aumenta a medida que las composiciones del gas y del aceite se asemejan; es decir, es mayor en gases de alta y en aceites de baja densidad relativa.

La razón gas disuelto-aceite, R_s , se define como la razón del volumen de gas disuelto a la presión y a la temperatura del yacimiento y medido a las condiciones estándar, al volumen de aceite residual y medido también a las condiciones estándar, es decir:

$$R_s = \frac{\text{Volumen de gas disuelto a } P_y, T_y \text{ a c.s.}}{\text{Volumen de aceite a c.s.}} \quad (6.9)$$

La Fig. 6-2, muestra la forma típica de la razón gas disuelto-aceite como una función de la presión del yacimiento.

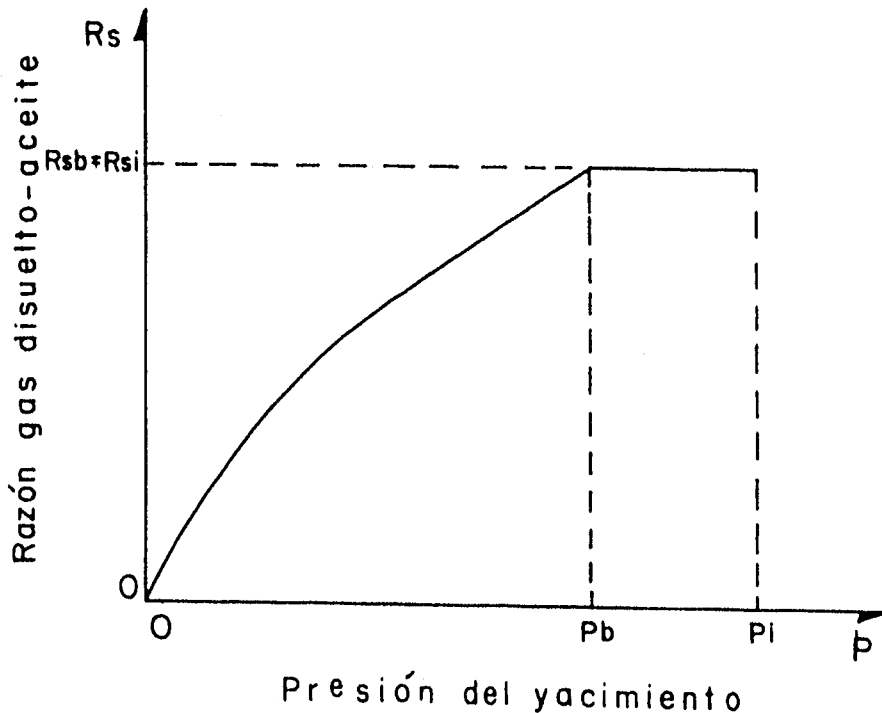


Fig. 6-2. Gráfica típica de la razón gas disuelto-aceite en función de la presión del yacimiento y a una temperatura del yacimiento constante.

Como se puede observar en la Fig. 6-2, la diferencia entre la razón gas disuelto-aceite a la presión de burbujeo y la razón gas disuelto-aceite a presiones menores de la presión de burbujeo, representa la cantidad de gas liberado en el yacimiento, debido a la declinación de la presión abajo de la presión de burbujeo.

La línea de la razón gas disuelto-aceite es horizontal a presiones mayores de la presión de burbujeo, debido a que no se libera gas en el yacimiento y la mezcla total de aceite es producida al interior del pozo. Cuando la presión disminuye, abajo de la presión de burbujeo, el gas comienza a liberarse en el yacimiento y menor es la cantidad de gas remanente disuelto en el aceite.

Cuando una muestra de aceite representativa del yacimiento es sometida a pruebas de liberación del gas asociado disuelto, con el objeto de determinar sus propiedades físicas (B_o , B_g , R_s , etc.), la cantidad de gas liberado dependerá sobre todo del tipo de liberación que se utilice. Dos métodos básicos de liberación de gas son reconocidos: Liberación "Flash o Instantánea" y Liberación "Diferencial o por Etapas". En la Fig. 6-3, se observa que para un proceso de liberación "Flash" se tiene menor cantidad de gas liberado y mayor cantidad de aceite. Para una liberación diferencial, se tiene mayor cantidad de gas liberado y menor cantidad de aceite.

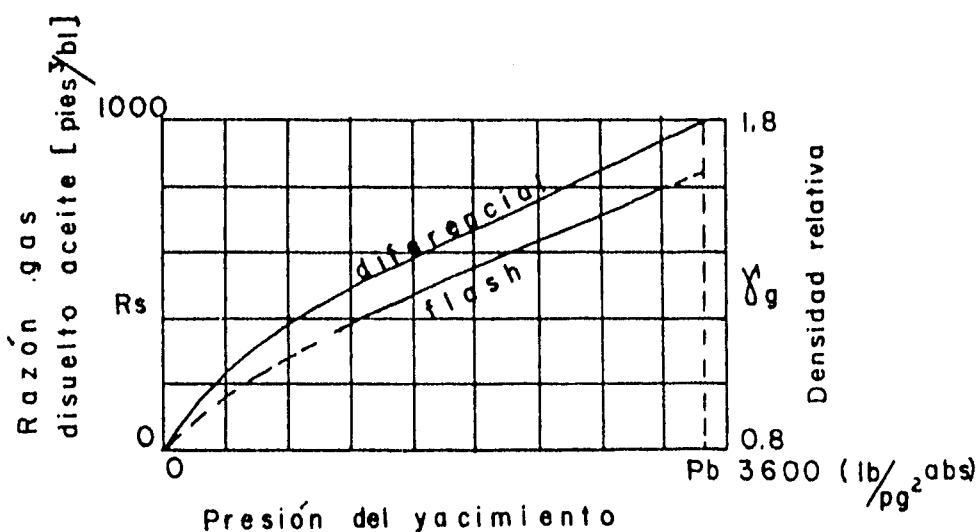


Fig. 6-3. Variación de la razón gas disuelto-aceite mediante los procesos de liberación flash y diferencial.

Ahora, si la solubilidad del gas fuera simplemente cuestión de separar gas del aceite como un resultado de algún proceso definido, tal como el de liberación flash o liberación diferencial; estos métodos podrían ser usados para calcular la razón gas disuelto-aceite. Pero desafortunadamente, el proceso de producción es mucho mas complicado que eso.

En el yacimiento el aceite es sometido a una reducción en su presión a temperatura constante y a un posible cambio en su composición total, a medida que el gas es liberado del líquido. Debido a los efectos de permeabilidades relativas y viscosidad, el gas liberado de la fase líquida es generalmente producido con aceite de diferente composición que el que lo liberó. El resultado neto es un cambio en la composición de los fluidos del yacimiento. Este comportamiento es simulado en el laboratorio por un proceso de liberación diferencial.

Cuando la composición de los hidrocarburos no cambia y el gas liberado permanece en contacto con su aceite asociado originalmente la vaporización es simulada en el laboratorio por un proceso de liberación flash.

Pero, realmente las pruebas de liberación flash y diferencial, simulan los casos extremos del comportamiento de los fluidos en el yacimiento; ya que la liberación del gas en el yacimiento se realiza en forma intermedia entre los procesos diferencial y flash.

La liberación de gas en la tubería de producción es esencialmente una liberación flash; sin embargo, la cantidad final de gas en la superficie dependerá del método de procesamiento en la misma. Por lo consiguiente, aunque la solubilidad del gas es simplemente un resultado del equilibrio gas-aceite, el proceso es tan complicado que frecuentemente se recurre a correlaciones para estimar la razón gas disuelto-aceite.

La cantidad de gas que se libera de un aceite cuando la presión y la temperatura se reducen, es un resultado de la composición del aceite a la presión y a la temperatura iniciales. Las composiciones del gas y del aceite en la superficie están directamente relacionadas a la composición del aceite en el yacimiento.

Así, una buena correlación de la razón gas disuelto-aceite, tomará en cuenta las propiedades del gas y del aceite en la superficie, generalmente en términos de sus densidades, así como también la presión y la temperatura del yacimiento.

6.2.1. DETERMINACION DE LA RAZON GAS DISUELTO ACEITE UTILIZANDO LA CORRELACION DE M.B. STANDING.

Establece las relaciones empíricas observadas entre la --

presión de burbujeo y el factor de volumen del aceite en función de la razón gas disuelto-aceite, las densidades relativas del gas y del aceite, la presión y la temperatura. Esta correlación se estableció para aceites y gases de California y para otros sistemas de crudos, simulando una separación instantánea en dos etapas a 100°F. La primera etapa a una presión de 250 a 450 lb/pg²abs y la segunda etapa a la presión atmosférica.

La presión de burbujeo o de saturación se correlacionó en la siguiente forma:

$$P_b = 18 \left[\left(\frac{R_s}{\gamma_g} \right)^{0.83} \frac{(10)^{0.00091(T)}}{(10)^{0.0125(\gamma_o)}} \right] \quad (6.10)$$

Por lo que despejando a la razón gas disuelto - aceite, R_s , de la ecuación anterior, se tiene:

$$R_s = \gamma_g \left[\frac{P_b}{18} \frac{(10)^{0.0125(\gamma_o)}}{(10)^{0.00091(T)}} \right]^{(1/0.83)} \quad (6.11)$$

donde: T = Temperatura (°F)

R_s = Razón gas disuelto-aceite (pies³/bl)

P_b = Presión de burbujeo (lb/pg²abs)

γ_g = Densidad relativa del gas (aire = 1)

γ_o = Densidad relativa del aceite (°API)

EJEMPLO 6-2. Calcular la razón gas disuelto-aceite a una presión de burbujeo de 1930 lb/pg²abs, una temperatura de 200°F para un aceite del yacimiento con una densidad relativa del gas de 0.75 y una densidad relativa del aceite de 30°API.

SOLUCION:

Con los datos necesarios del problema para la ecuación -- (6.11), se obtiene:

$$R_s = 0.75 \left[\frac{1930}{18} \frac{(10)^{0.0125(30)}}{(10)^{0.00091(200)}} \right]^{(1/0.83)}$$

$$R_s = 358 \text{ (pies}^3\text{/bl)}.$$

6.3. FACTOR DE VOLUMEN DEL ACEITE

El volumen de aceite que es medido en la superficie es menor que el volumen de aceite que parte del yacimiento. Este cambio en volumen de aceite, acompañado del cambio de la temperatura y presión en el yacimiento a la de las condiciones superficiales, es debido a tres factores; el factor más importante es la liberación de gas del aceite a medida que la presión declina de las condiciones de yacimiento a las condiciones de superficie. Esto causa una disminución relativamente grande en el volumen de aceite, cuando se tiene una significativa cantidad de gas disuelto. Otros factores son, la disminución en la presión, causando que el aceite remanente se expanda ligeramente; pero esto es compensado por la contracción del aceite debido a la disminución en la temperatura.

El cambio en volumen de aceite debido a los tres factores anteriores es normalmente expresado en términos del factor de volumen del aceite, B_o , el cual es definido como el volumen de aceite del yacimiento requerido para producir 1.0 m³ de aceite medido en la superficie. Donde el aceite del yacimiento incluye el gas disuelto, es decir:

$$B_o = \frac{\text{Volumen de aceite (mas gas disuelto) a c.y.}}{\text{Volumen de aceite a c.s.}} \quad (6.12)$$

Las unidades son metros cúbicos de aceite a condiciones de yacimiento por metro cúbico de aceite a condiciones de superficie.

EJEMPLO 6-3. Una muestra de aceite del yacimiento cuyo volumen fué de 400 cm³ bajo condiciones de yacimiento. A una temperatura de 60°F y una presión de 14.7 lb/pg² abs el volumen de aceite se reduce a 274 cm³ y se liberan 1.21 pies³ de gas. Calcular el factor de volumen del aceite.

SOLUCION:

Por medio de la definición de factor de volumen, ecuación (6.12), se tiene:

$$B_o = \frac{400 \text{ cm}^3 \text{ a c.y.}}{274 \text{ cm}^3 \text{ a c.s.}} = 1.45985 \quad \left[\frac{\text{m}^3 \text{ o a c. y.}}{\text{m}^3 \text{ o a c. s.}} \right]$$

La variación del factor de volumen del aceite con la presión, a la temperatura del yacimiento y para un aceite crudo típico, es dada en la Fig. 6-4.

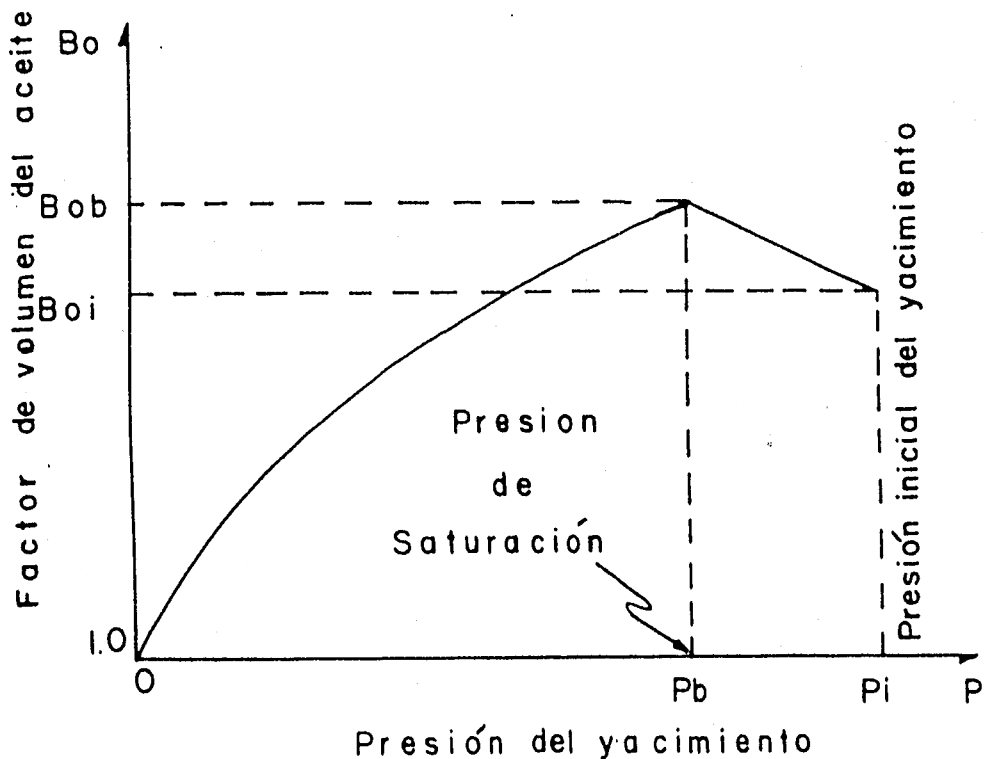


Fig. 6-4. Gráfica típica del factor de volumen del aceite contra presión.

Esta figura muestra la presión inicial del yacimiento por encima de la presión en el punto de burbujeo del aceite. A medida que la presión del yacimiento declina, de la presión inicial a la presión de burbujeo, el factor de volumen aumenta debido a la expansión del aceite. Una disminución en la presión del yacimiento abajo de la presión de burbujeo origina la formación de gas en el yacimiento. El aceite remanente en el yacimiento se reduce en volumen y, consecuentemente, su factor de volumen.

Cuando la presión del yacimiento se reduce a la atmosférica, el valor del factor de volumen es aproximadamente igual a 1.0. Una disminución en la temperatura a 60°F es necesaria para alcanzar el valor del factor de volumen exactamente igual a

1.0.

El recíproco del factor de volumen es llamado el factor de encogimiento b_o .

$$b_o = \left(\frac{1}{B_o} \right) \quad (6.13)$$

El factor de volumen del aceite puede ser multiplicado por el volumen de aceite en la superficie para encontrar el volumen que este aceite ocupa en el yacimiento. El factor de encogimiento puede ser multiplicado por el volumen del yacimiento para encontrar el correspondiente volumen a condiciones de superficie. Ambos términos son usados, pero se tiene universalmente adoptado el factor de volumen.

Dado que el método de procesamiento de los fluidos producidos tiene un efecto en el volumen del aceite a condiciones superficiales, el factor de volumen dependerá del método de procesamiento en la superficie. Sin embargo, el efecto es pequeño y es raramente tomado dentro de los cálculos en ingeniería de yacimientos.

6.3.1. ESTIMACION DEL FACTOR DE VOLUMEN DEL ACEITE A LA PRESION DE BURBUJEO USANDO LOS PRINCIPIOS DE SOLUCION IDEAL.

El factor de volumen para un aceite puede ser calculado -- usando los resultados de los cálculos de solución ideal de la densidad a condiciones de yacimiento. De la siguiente definición se tiene:

$$B_o = \frac{\text{masa de } 1.0 \text{ m}^3 \text{ o a c.s.} + \text{masa de gas liberado de } 1.0 \text{ m}^3 \text{ o a c.s.}}{\text{masa de } 1.0 \text{ m}^3 \text{ o a c.y.}} \quad (6.14)$$

EJEMPLO 6-4. Determinar el factor de volumen del fluido -- descrito en el ejemplo 5-9 a la presión de burbujeo de 3600 lb/pg²abs y a 220°F.

SOLUCION:

Seleccionar los datos necesarios de la solución del ejemplo 5-9, requeridos en la ecuación (6.14), obteniéndose:

$$B_o = \frac{306.9 \left(\frac{\text{lb}_o}{\text{blo} \text{ a c.s.}} \right) + 31.22 \left(\frac{\text{lb}_g}{\text{blo} \text{ a c.s.}} \right)}{258.9 \left(\frac{\text{lb}_o + g}{\text{blo} \text{ a c.y.}} \right)} \quad (6.15)$$

$$B_o = 1.306 \left(\frac{\text{blo} \text{ a c.y.}}{\text{blo} \text{ a c.s.}} \right)$$

6

$$B_o = 1.306 \left(\frac{\text{m}_o^3 \text{ a c.y.}}{\text{m}_o^3 \text{ a c.s.}} \right)$$

La ecuación (6.15) puede ser escrita con los símbolos usuales como:

$$B_o = \frac{\rho_o \text{ a c.s.} + 0.0136 R_s (\gamma_g)}{\rho_o \text{ a c.y.}} \quad (6.16)$$

donde ρ_o , es la densidad del aceite en lb/pies^3 y R_s , es la razón de solubilidad del gas en el aceite en pies^3/bl .

EJEMPLO 6-5. Repetir el ejemplo 6-4, usando la ecuación (6.15).

SOLUCION:

Seleccionar los datos necesarios de la solución del ejemplo 5-9 y sustituir en la ecuación (6.15), para obtener un B_o de:

$$B_o = \frac{(0.876)(62.4) + 0.0136(576)(0.71)}{46.1}$$

$$B_o = \frac{60.215 \text{ blo}}{46.10 \text{ blo}} = 1.306 \left[\frac{\text{m}_o^3 \text{ a c.y.}}{\text{m}_o^3 \text{ a c.s.}} \right]$$

Dado que los cálculos de solución ideal son aplicables solamente a líquidos a presiones igual o menores de la presión de burbujeo, este método es útil solamente para líquidos saturados.

Este método para calcular el factor de volumen tiene un probable error de alrededor del 5%.

6.3.2. ESTIMACION DEL FACTOR DE VOLUMEN DEL ACEITE SATURADO
USANDO LA CORRELACION DE STANDING.

Si se conoce la razón gas disuelto-aceite producido, las densidades relativas del aceite y del gas producido, y la temperatura del yacimiento, la siguiente ecuación (6.17) puede utilizarse para hacer una estimación precisa del factor de volumen de un aceite a la presión de burbujeo.

$$B_{ob} = 0.972 + 0.000147 (F)^{1.175} \quad (6.17)$$

donde:

$$F = R_s \left(\gamma_g / \gamma_o \right)^{1/2} + 1.25 (T)$$

y

R_s = Razón gas disuelto-aceite (pies³/bl)
 T = Temperatura (°F)
 γ_g = Densidad relativa del gas
 γ_o = Densidad relativa del aceite (°API)

La presión del yacimiento debe ser igual a la presión de burbujeo del aceite, debido a que el valor de la razón gas disuelto-aceite usado en la ecuación debe representar la solubilidad del gas en el punto de burbujeo. Si la presión del yacimiento es menor que la presión de burbujeo, algo de gas producido puede venir del gas libre en el yacimiento y el uso de la razón gas disuelto aceite en esta correlación dará resultados incorrectos.

Ahora, si la solubilidad del gas se conoce a cualquier presión, menor que la de burbujeo, esa presión puede ser usada en la ecuación para obtener el factor de volumen de la fase líquida a esa presión del yacimiento.

Los factores de volumen calculados usando esta correlación están dentro de 3% de los valores determinados experimentalmente.

EJEMPLO 6-6. Repetir el ejemplo 6-4, usando la ecuación (6.17) de la correlación de Standing.

SOLUCION:

Seleccionar los datos que se requieren en la ecuación -- (6.17) del ejemplo 5-9 y obtener B_{ob} :

Datos:

$$\begin{aligned}R_s &= 575 \text{ pies}^3/\text{bl} \\ \gamma_g &= 0.71 \\ \gamma_o &= 30^\circ\text{API} \\ T &= 220^\circ\text{F}\end{aligned}$$

Primero, se obtiene el valor de F:

$$\begin{aligned}F &= 575 \left(\frac{0.71}{30} \right)^{1/2} + 1.25 (220) \\ F &= 363\end{aligned}$$

Y segundo, obtener Bob de la ecuación (6.17):

$$\begin{aligned}Bob &= 0.972 + 0.000147 (363)^{1.175} \\ Bob &= 1.12 \left(\frac{\text{blo a c.y.}}{\text{blo a c.s.}} \right)\end{aligned}$$

6.4.- FACTOR DE VOLUMEN TOTAL

Cuando la presión del yacimiento es menor que la presión de burbujeo del aceite, presentándose en la formación gas y aceite, es muchas veces conveniente usar un término llamado el factor de volumen total, de dos fases o de la fase mixta B_t , definido como el volumen en barriles que ocupa un barril a condiciones estándar junto con su volumen inicial de gas disuelto a cualquier presión y temperatura. En otras palabras, incluye el volumen de aceite, representado por B_o , más el volumen de la diferencia entre la razón gas disuelto-aceite a la presión especificada, R_s . Si el factor de volumen del gas es B_g en barriles por piecúbico de gas en solución, el factor de volumen total será:

$$B_t = B_o + B_g (R_{si} - R_s) \quad (6.18)$$

En la Fig. 6-5, se muestra la gráfica del factor de volumen total como una función de la presión. Por encima de la presión de burbujeo, donde $R_s = R_{si}$, el factor de volumen total es igual al factor de volumen del aceite. Por debajo de la presión de burbujeo, a medida que la presión disminuye, el factor de volumen total aumenta, debido a la liberación de gas de la solución y a la continua expansión del gas liberado de la misma.

El factor de volumen total B_t , puede ser estimado por los cálculos combinados de B_o , B_g , R_{si} y R_s . La precisión del cálculo

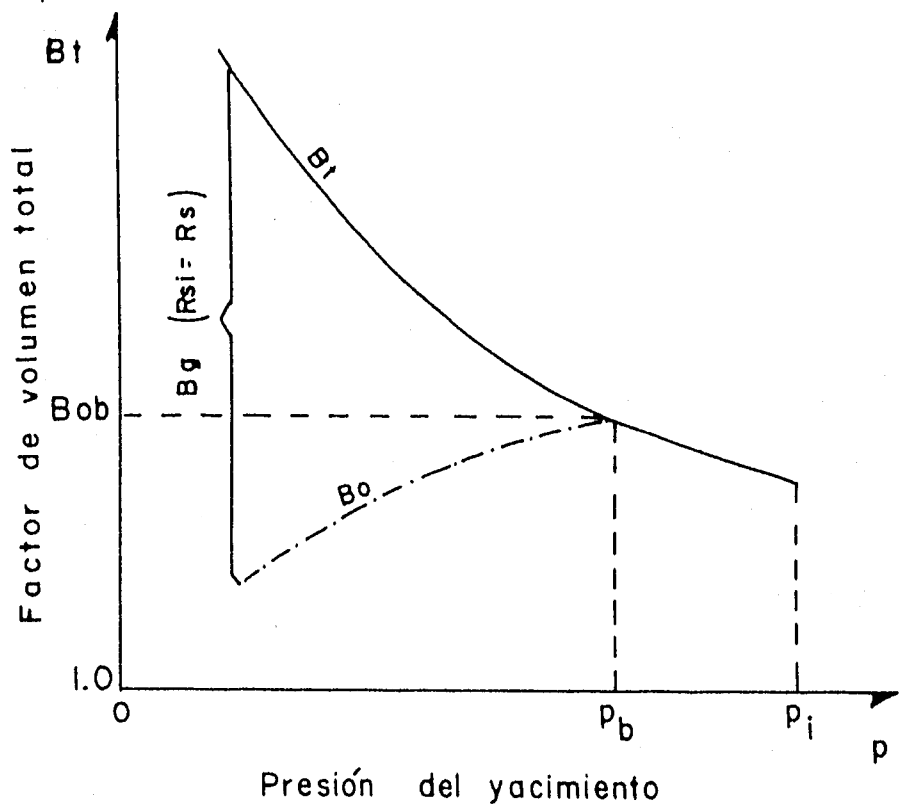


Fig. 6-5. Variación del factor de volumen total con la presión del yacimiento.

de B_t , dependerá de la misma con la que se calculen esas cantidades.

EJEMPLO 6-7. Un aceite de densidad relativa de 30°API, tuvo una presión de burbujeo de 3,600 lb/pg²abs a las condiciones de yacimiento. El yacimiento ha estado produciendo y las condiciones de yacimiento son ahora de 1,000 lb/pg²abs y 220°F. La solubilidad del gas a la presión de burbujeo fue de 575 pies³/bl y a la presión actual es de 250 pies/bl. La densidad relativa del gas es de 0.7. Calcular el factor de volumen total a 1,000 lb/pg²abs y 220°F.

SOLUCION:

Primero, se estima el B_o a 220°F y 3600 lb/pg²abs, de la misma manera que en el ejemplo 6-6:

$$F = 250 \left(\frac{0.71}{30} \right)^{0.5} + 1.25 (220)$$

$$F = 313$$

y sustituyendo en la ecuación (6.17), se obtiene B_o :

$$B_o = 0.972 + 0.000147 (313)^{1.171}$$

$$B_o = 1.1 \left[\frac{\text{blo a c. y.}}{\text{blo a c. s.}} \right]$$

Segundo, se calcula el B_g a 220°F y 3600 lb/pg²abs de la misma forma en que se hizo en el ejemplo 6-1.

Con la $\gamma_g = 0.71$ y la Fig. 3-1, se obtienen las propiedades pseudocríticas:

$$p_{Tc} = 393^\circ R ; \quad p_{Pc} = 668 \text{ lb/pg}^2_{\text{abs}}$$

por lo tanto las propiedades pseudoreducidas son:

$$p_{Tr} = \frac{680}{393} = 1.73 \quad \text{y} \quad p_{Pr} = \frac{1,000}{668} = 1.50$$

Con estos valores y la Fig. 3-2, se obtiene el factor de desviación, z :

$$z = 0.925$$

sustituyendo este valor y los correspondientes en la ecuación (6.8), se obtiene B_g :

$$B_g = \frac{0.00504(0.925)(680)}{(1,000)}$$

$$B_g = 0.00317(\text{bl/pies}^3)$$

Y por último, sustituyendo el B_o y el B_g obtenidos y los datos correspondientes del problema en la ecuación (6.18), se obtiene B_t :

$$B_t = 1.1 + 0.00317(575-250)$$

$$B_t = 2.13 \left(\frac{\text{blo e c.y.}}{\text{blo a c.s.}} \right)$$

6.5. CORRELACIONES DE VAZQUEZ

Para establecer estas correlaciones se usaron mas de 6000 datos de R_s , B_o y μ_o a varias presiones y temperaturas. Como el valor de la densidad relativa del gas es un parámetro de correlación importante, se decidió usar un valor de dicha densidad relativa normalizado a una presión de separación de 100 lb/pg²man. Por lo tanto el primer paso para usar estas correlaciones consiste en obtener el valor de la densidad relativa del gas, a dicha presión:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{gp} \left[1 + 5.912 \times 10^{-5} (\gamma_o)(T) \log (p/114.7) \right] \quad (6.19)$$

donde

γ_{gs} = Densidad relativa del gas, resultante de una separación a 100 lb/pg²man.

γ_{gp} = Densidad relativa del gas obtenida a las condiciones de separación de p y T .

p = Presión de separación, lb/pg²abs

T = Temperatura de separación real, °F

γ_o = Densidad del aceite, °API.

Correlación de R_s .

Esta correlación se afinó dividiendo los datos en dos grupos, de acuerdo con la densidad del aceite. Se obtuvo la siguiente

te ecuación

$$R_s = C_1 \nu_{gs} p^{C_2} \exp \left[C_3 \left(\nu_o / (T + 460) \right) \right] \quad (6.20)$$

Los valores de los coeficientes son:

| Coeficientes | $\nu_o \leq 30$ | $\nu_o > 30$ |
|--------------|-----------------|--------------|
| C_1 | 9.9362 | 0.0178 |
| C_2 | 1.0937 | 1.1870 |
| C_3 | 25.724 | 23.931 |

Correlación de Bo ($P \leq P_b$)

La ecuación obtenida, para el aceite saturado, es:

$$Bo = 1 + C_1 R_s + C_2 \left[(T-60) \left(\nu_o / \nu_{gs} \right) \right] + C_3 R_s \left[(T-60) \left(\nu_o / \nu_s \right) \right] \quad (6.21)$$

Los valores de los coeficientes, son:

| Coeficientes | $\nu_o \leq 30$ | $\nu_o > 30$ |
|--------------|-------------------------|------------------------|
| C_1 | 4.677×10^{-4} | 4.67×10^{-4} |
| C_2 | 1.751×10^{-5} | 1.1×10^{-5} |
| C_3 | -1.811×10^{-8} | 1.337×10^{-9} |

Correlación de Bo ($P \geq P_b$)

Para el aceite bajosaturado se obtuvo la ecuación:

$$Bo = Bo_b \exp \left[Co (p - p_b) \right] \quad (6.22)$$

donde:

$$Co = \left(a_1 + a_2 R_s + a_3 T + a_4 \nu_{gs} + a_5 \nu_o \right) / a_6 p \quad (6.23)$$

Y

$$\begin{aligned} a_1 &= -1433 \\ a_2 &= 5 \\ a_3 &= 17.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_4 &= -1180 \\ a_5 &= 12.61 \\ a_6 &= 10^5 \end{aligned}$$

Correlación de la viscosidad del aceite bajosaturado ($P \geq P_b$)

$$\mu_o = \mu_{ob} \left(P/P_b \right)^m \quad (6.24)$$

donde:

$$m = C_1 P^{C_2} \exp(C_3 + C_4 P)$$

Y

$$\begin{aligned} C_1 &= 2.6 \\ C_2 &= 1.187 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_3 &= -11.513 \\ C_4 &= -8.98 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Correlación para calcular la viscosidad del aceite saturado (μ_o)

Se calcula primero la viscosidad del aceite muerto

$$\mu_{od} = \left(0.32 + \frac{1.8 \times 10^7}{(\gamma_o)^{4.53}} \right) \left(\frac{360}{T+200} \right)^a \quad (6.25)$$

donde:

$$a = \text{Log}^{-1} \left(0.43 + \frac{8.33}{\gamma_o} \right)$$

La viscosidad del aceite saturado se obtiene con:

$$\mu_o = A (\mu_{od})^b \quad (6.26)$$

Donde:

$$A = \text{Log}^{-1} \left\{ R_s \left[2.2 \times 10^7 (R_s) - 7.4 \times 10^{-4} \right] \right\}$$

$$b = \frac{0.68}{10 \left[8.62 \times 10^{-5} (Rs) \right]} + \frac{0.25}{10 \left[1.1 + 10^{-3} (Rs) \right]} + \frac{0.062}{10 \left[3.74 + 10^{-3} (Rs) \right]}$$

Correlación de Lee para calcular la viscosidad del gas

$$\mu_g = K (10)^{-4} e^{(XP^y)}$$

Donde:

$$K = \left[\frac{(9.4 + 0.02 M) T^{1.5}}{209 + 19M + T} \right]$$

$$x = 3.5 + \frac{986}{T} + 0.01M$$

$$y = 2.4 - 0.2 x$$

Las unidades usadas en las ecuaciones de las correlaciones anteriores son:

Co = Compresibilidad del aceite en (pg²/lb)

μo = Viscosidad del aceite en (cp)

Rs = Razón gas disuelto-aceite en (pies³/bl)

p = Presión en (lb/pg² abs)

γo = Densidad relativa del aceite en (°API)

T = Temperatura en (°F)

μg = Viscosidad del gas en (cp)

ρ = Densidad en (g/cm³)

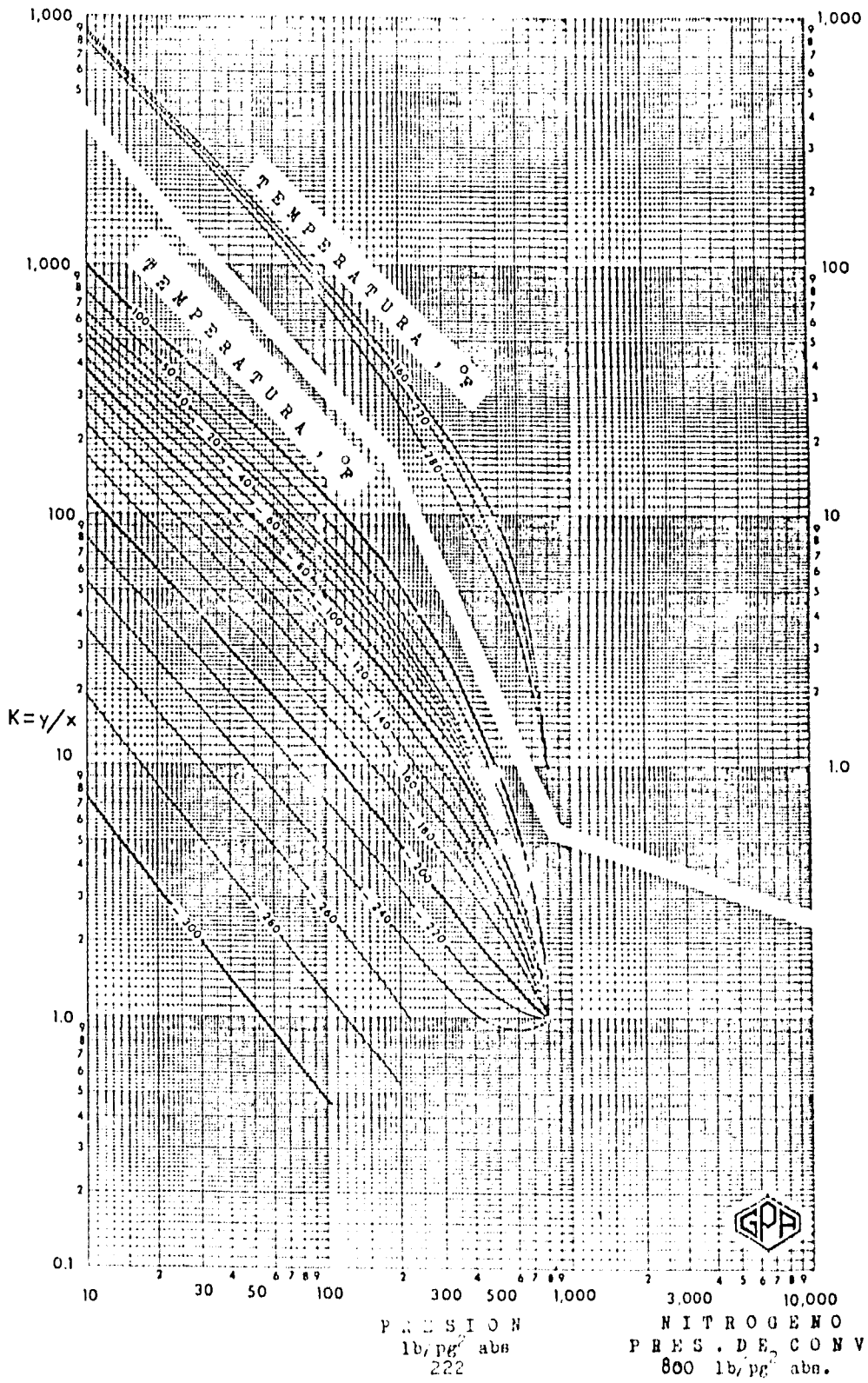
M = Masa molecular del gas

γg = Densidad relativa del gas

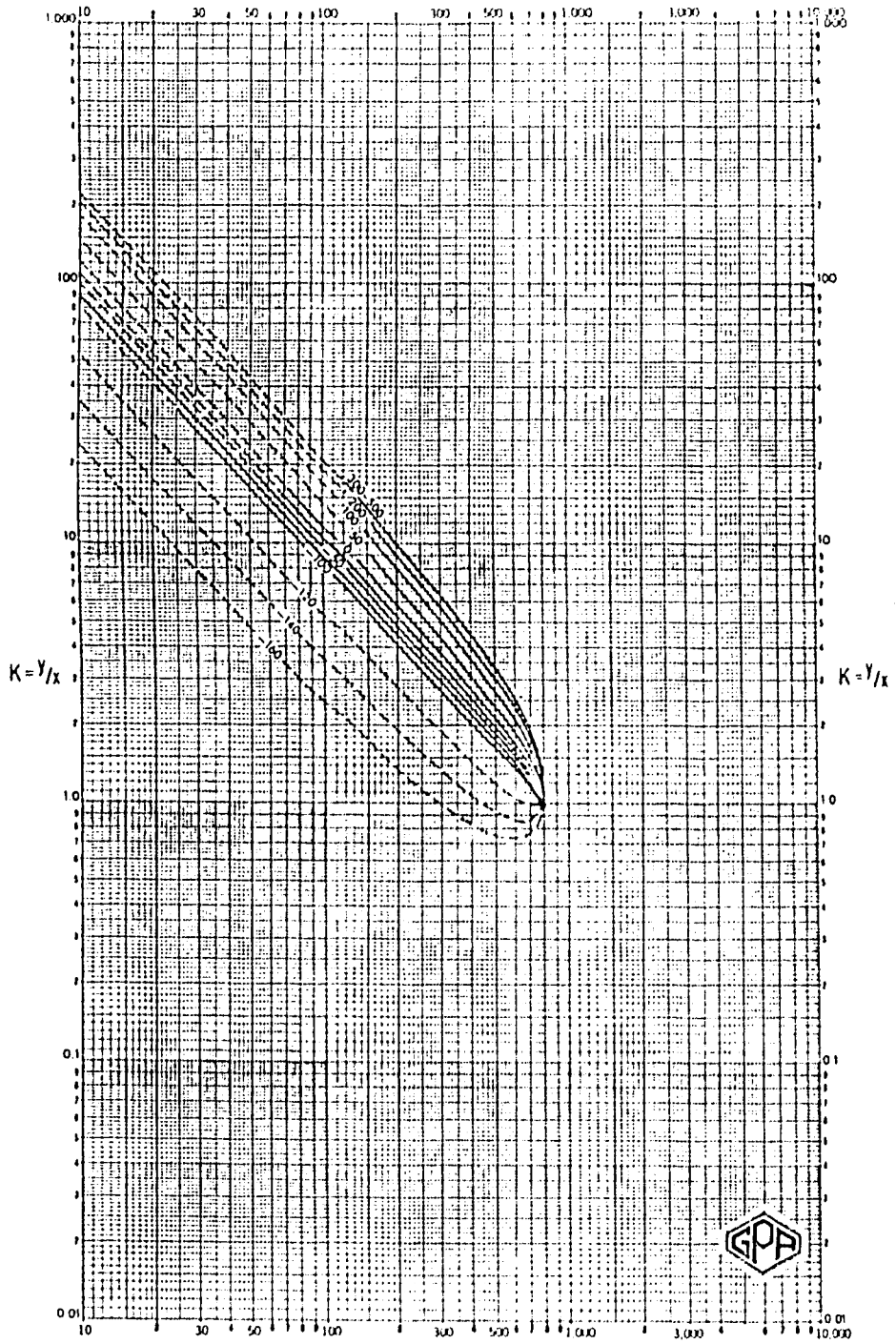
μod = Viscosidad del aceite muerto en (cp)

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Mc. Cain, Jr. William D.: "The Properties of Petroleum Fluids", The Petroleum Publishing Company, 1973.
- 2.- Amyx, Bass and Whitting: "Petroleum Reservoir Engineering", Mc Graw Hill Book, Co., 1960.
- 3.- Craft, B.C. Hawkin, M.F.: "Applied Petroleum Reservoir Engineering", Mc. Graw-Hill Book, Co., 1958.
- 4.- Acuña R. A., Garaicochea P. F. y Limón H. T.: "Flujo Multifásico en Tuberías", Revista del I. M. P., 1975.
- 5.- Escobar, R. J. A. & Escobar, R. F. G.: "Principios de Mecánica de Yacimientos", Tesis, México, D.F.
- 6.- Standing, M. B.: "Volumetric and Phase Behavior of Oil - Field Hydrocarbons Systems", Millet The Printer, Inc. 1952.
- 7.- Vázquez M.: "Correlations for Fluid Physical Property Prediction". J.P.T. Junio 1980.
- 8.- Lee,: "Correlación para obtener la Viscosidad del gas", Trans. AIME, 1966, pág. 997.

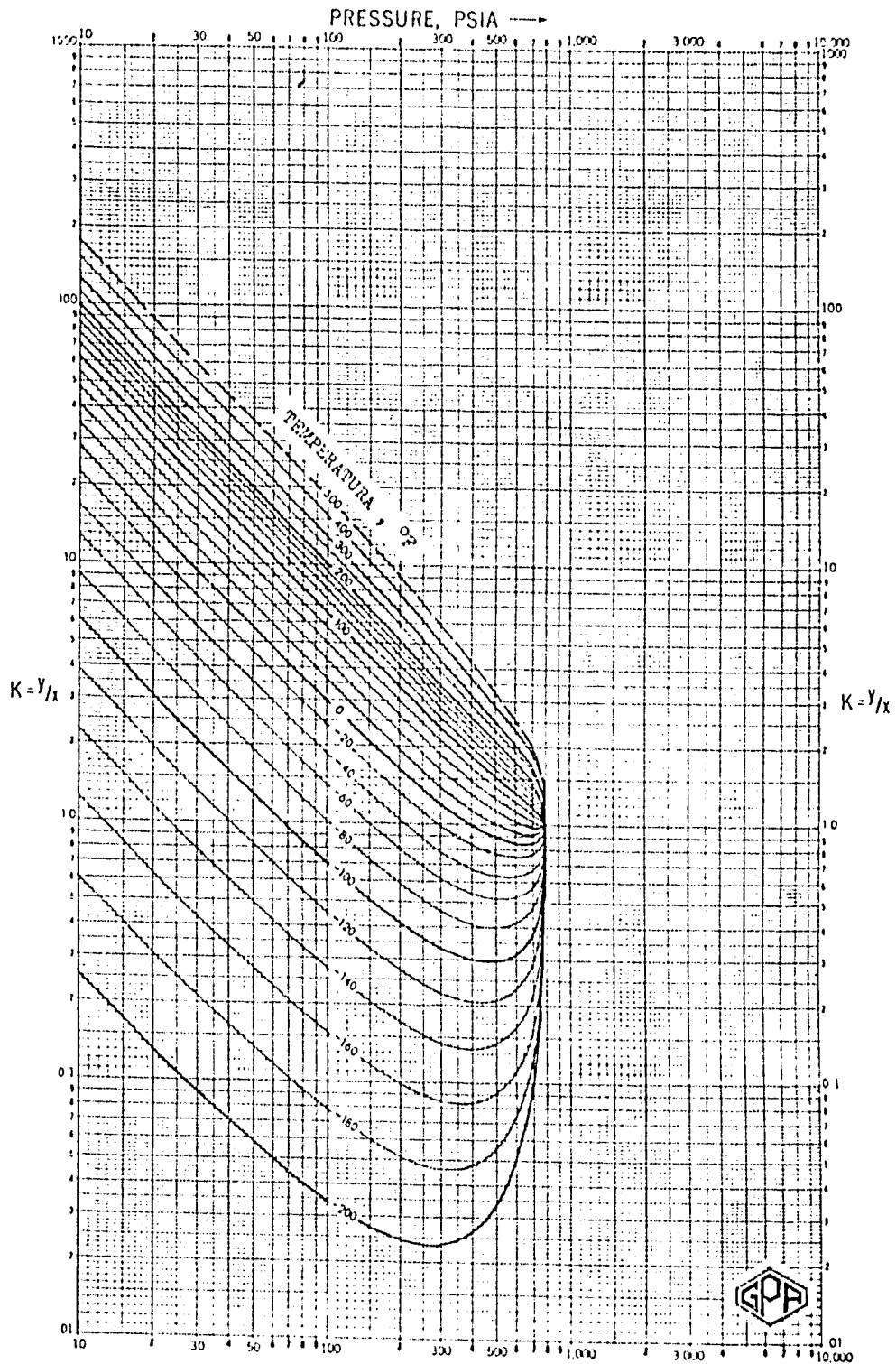


PRESION , lb/pg² abs



PRESION →
lb/pg² abs

METANO
PRES. DE CONV.



PRESSURE, PSIA →

TEMPERATURA °F

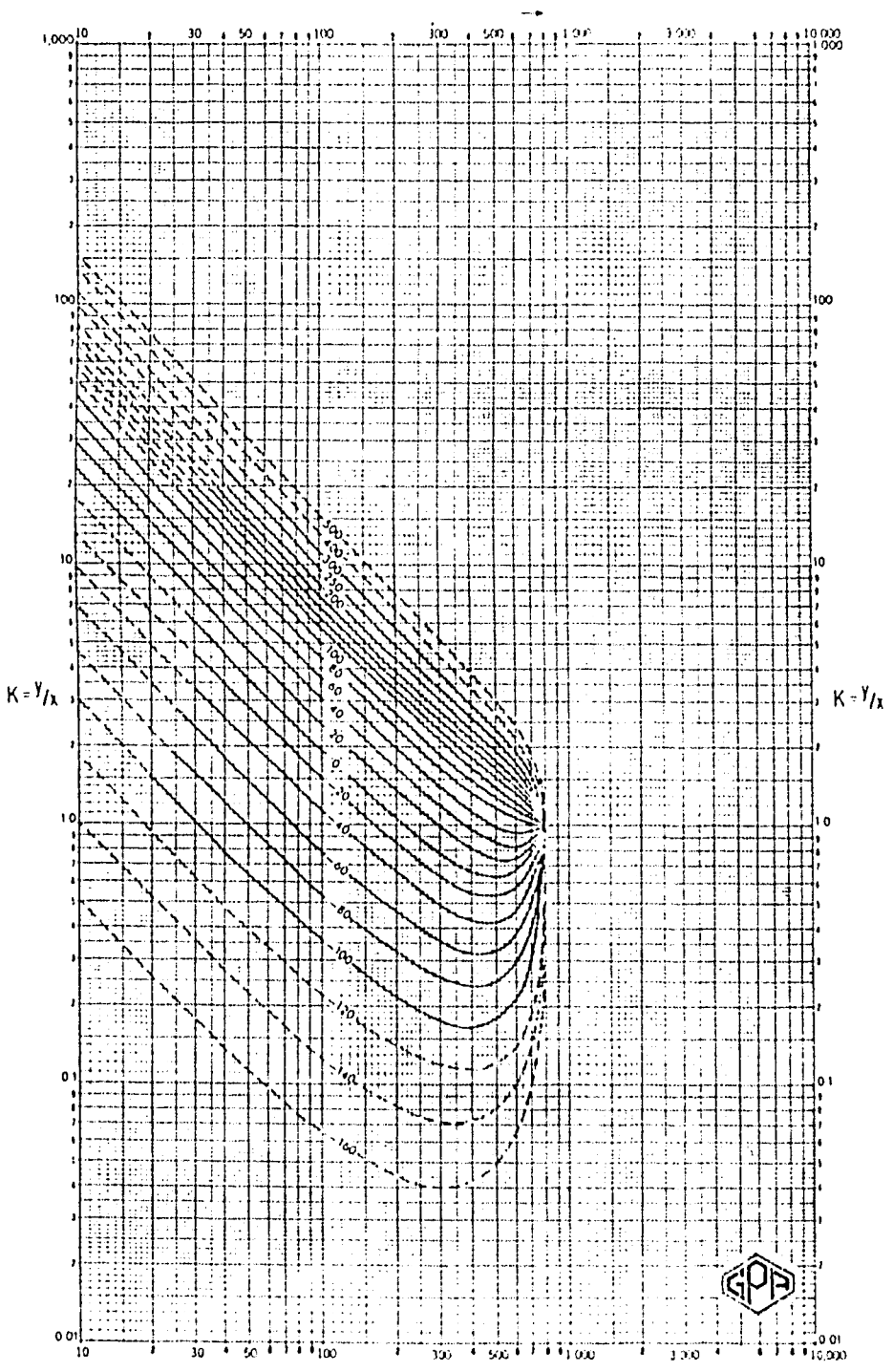
$K = y/x$

$K = y/x$

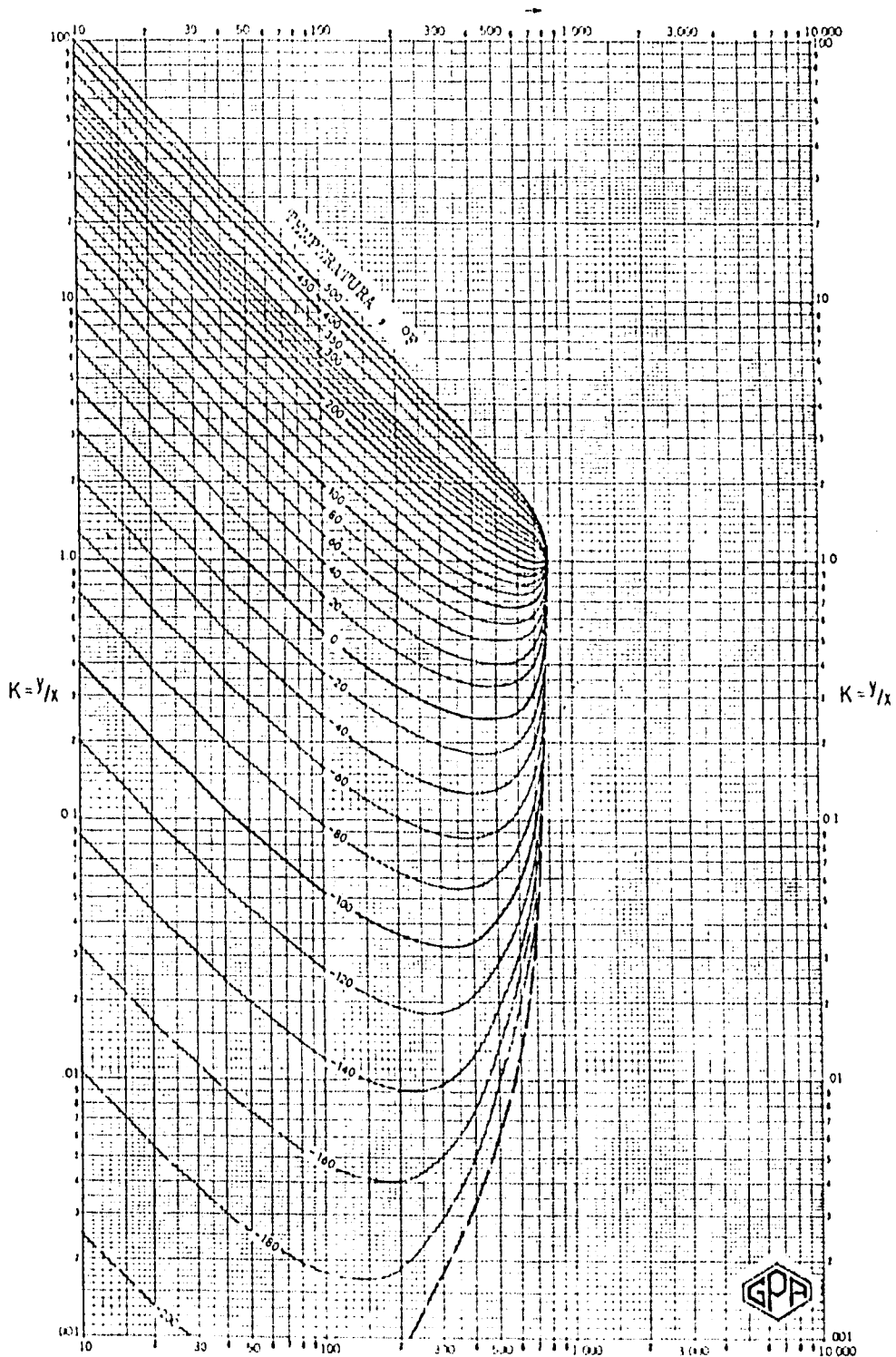
224 PRESION →
lb/IN² abs

ETILENO
PRES. DE CONV.
800 lb/IN² abs



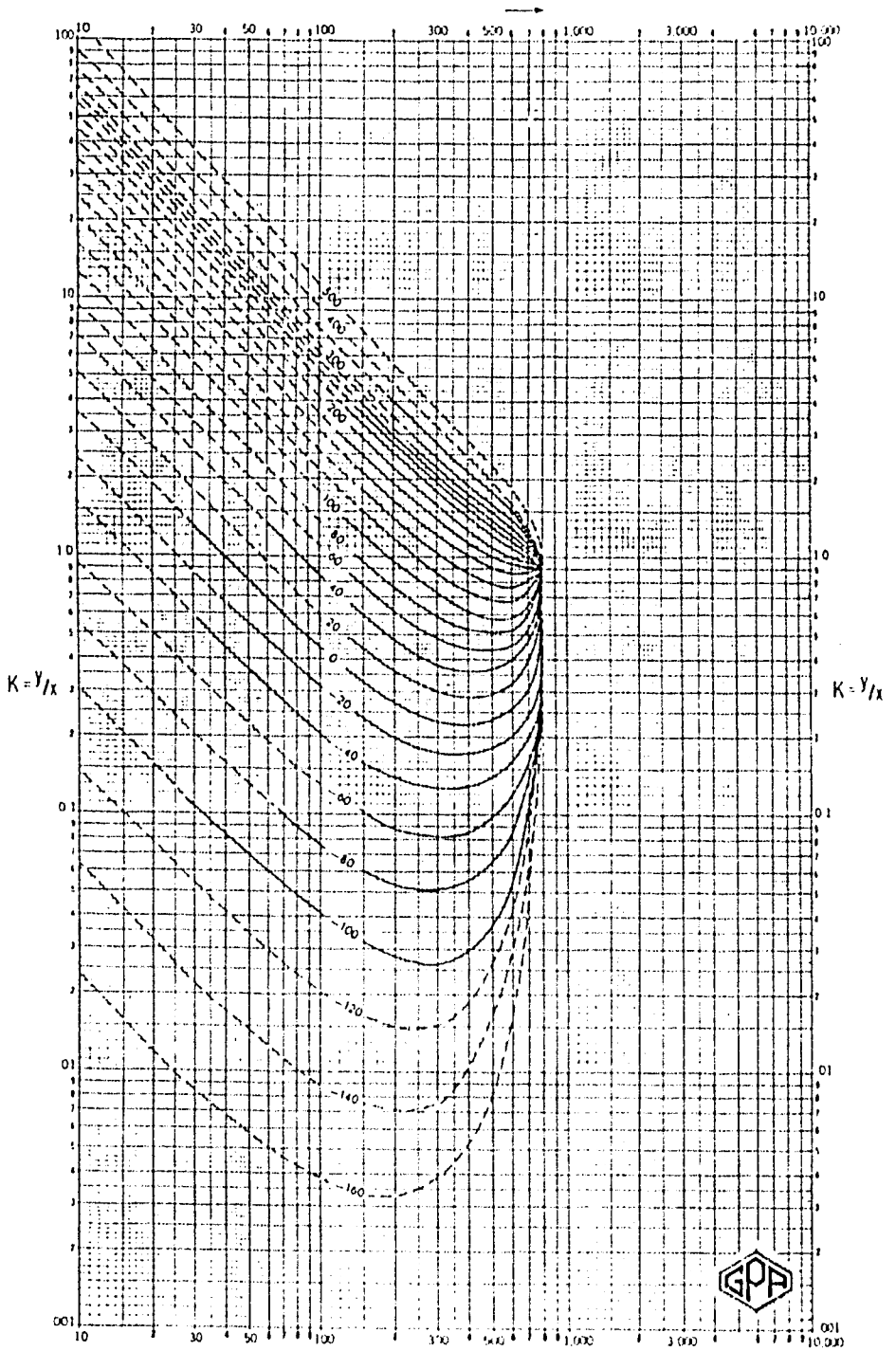


PRESION → ESTANO
 1 lb/pg² abs 600 1 lb/pg² abs
 PRES. DE CONV.



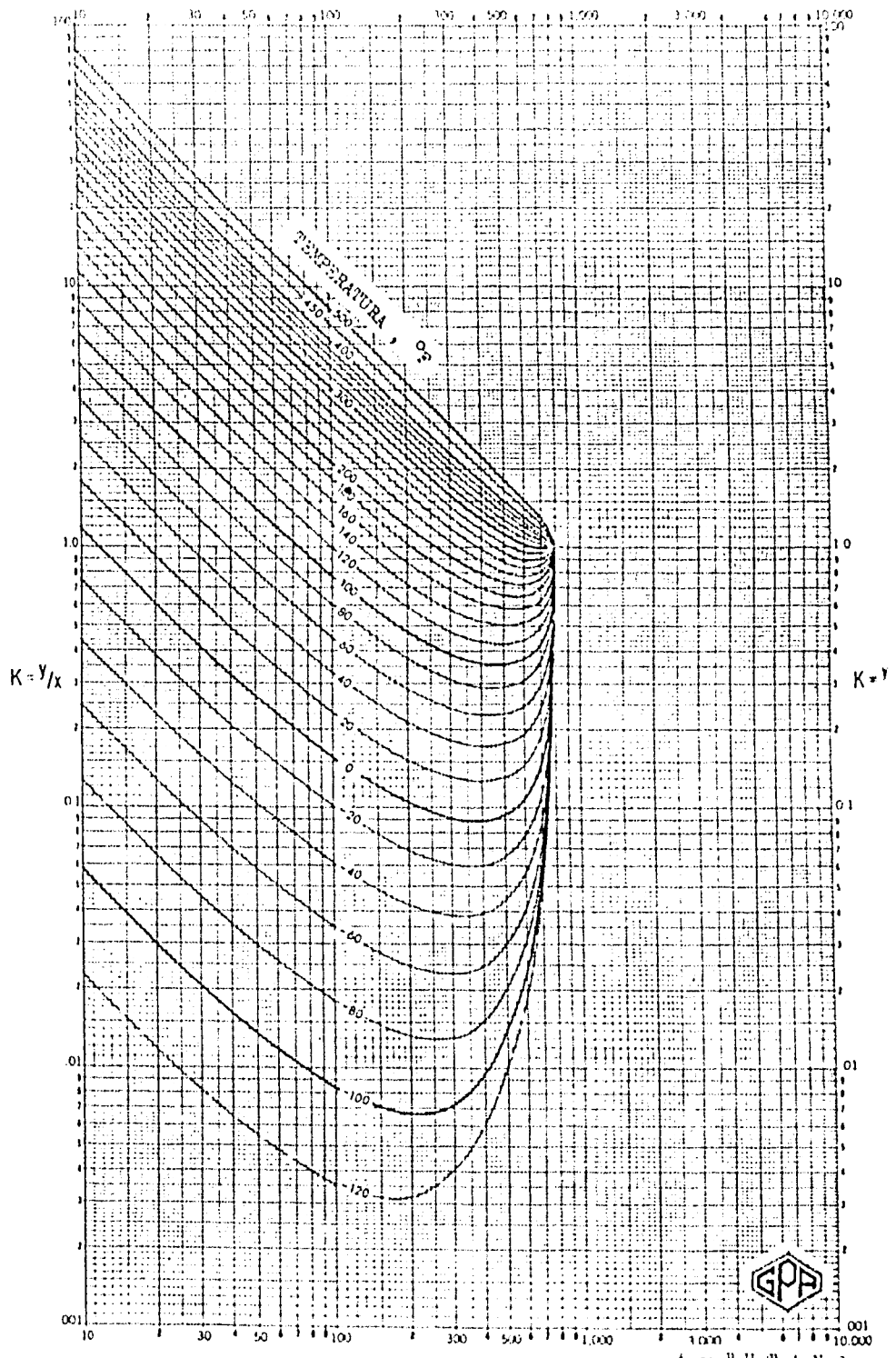
FRESION →
 10/P6 226

PROF. LENO
 PRES. DE CONV.
 800 10/200 226



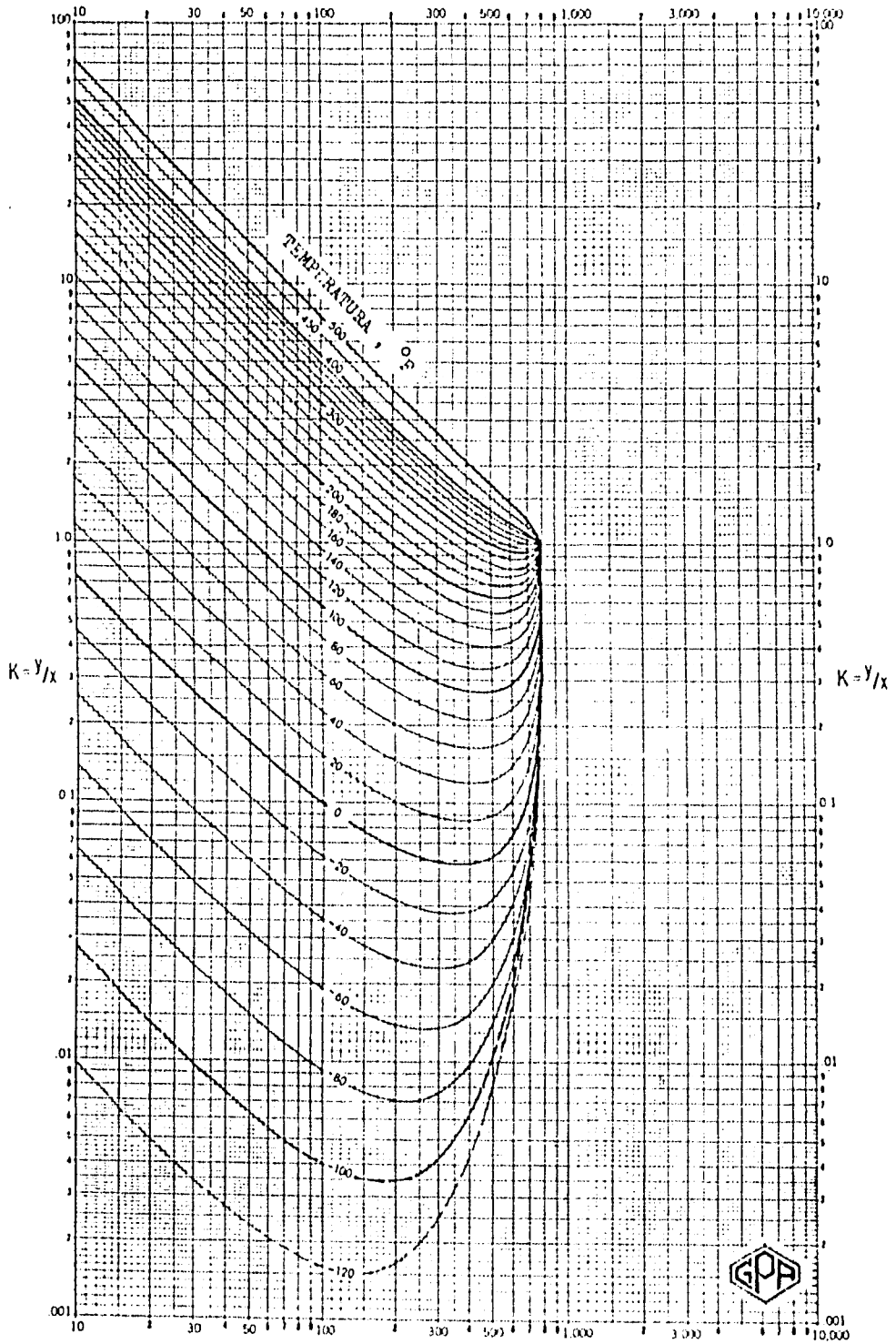
PRESSURE →
 $\text{lb/pg}^2 \text{ abs}$

PROPANO
 PRES. DE CONV.
 $800 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$



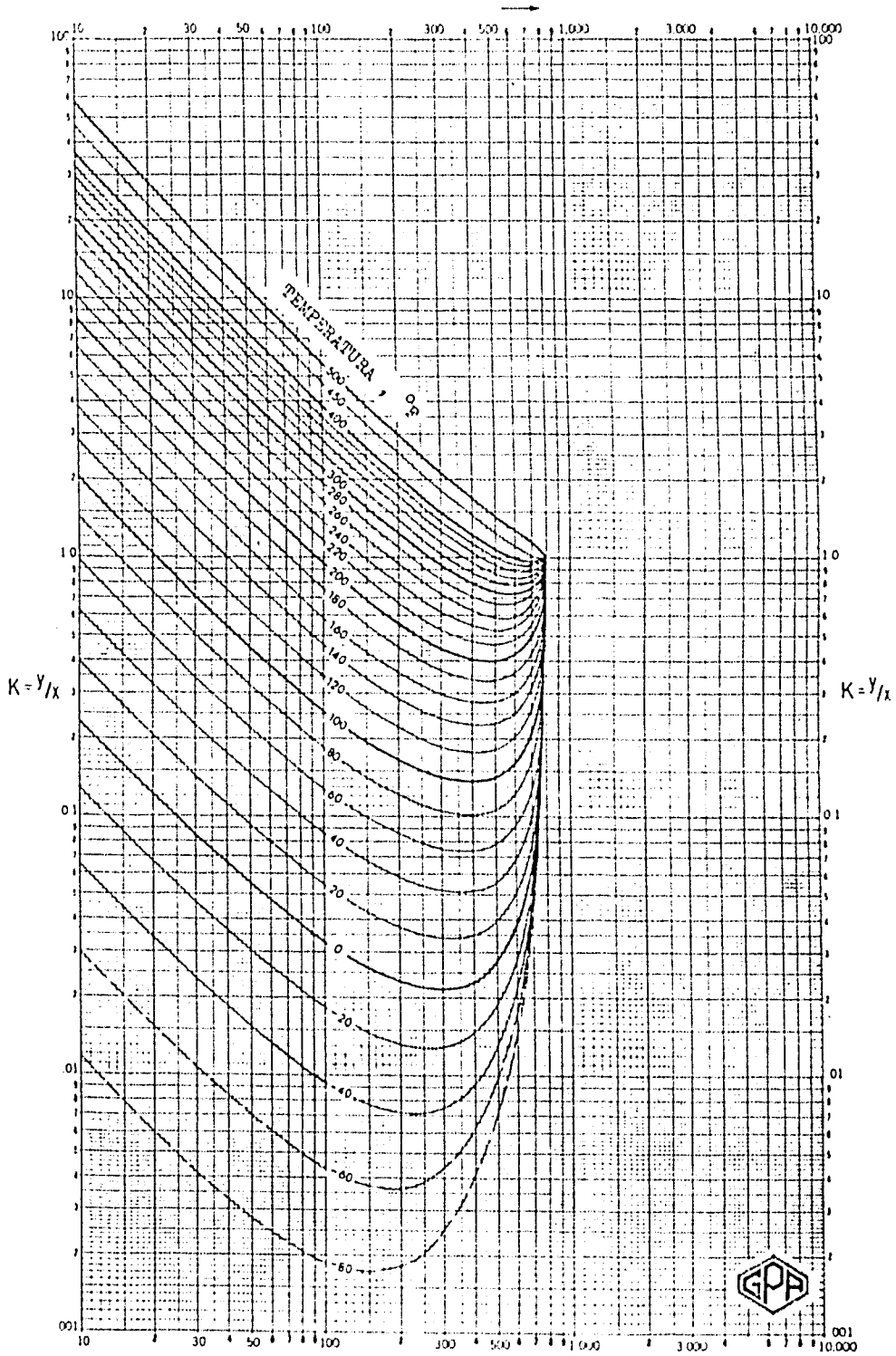
PRESSION →
 lb/pg² abs 228

1 - BUTANO
 PRES. DE CONV.
 800 lb/pg² abs



PRESION →
 lb/pg² abs
 229

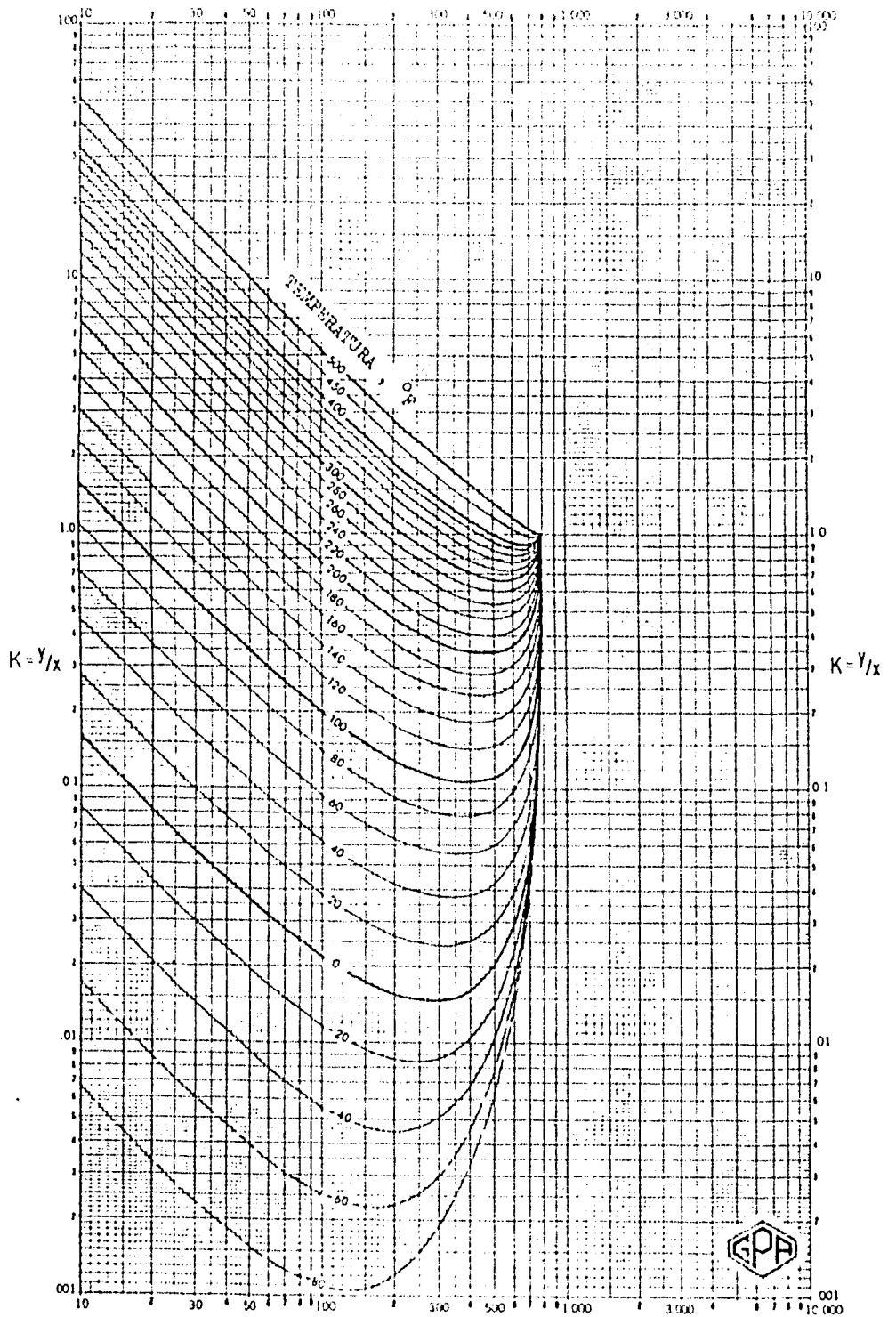
n-BUTANO
 PRES. DE CONV.
 500 lb/pg² abs



PRECISION
230 lb/pg² abs

1 - PENTANO
PRES. DE CONV.
800 lb/pg² abs

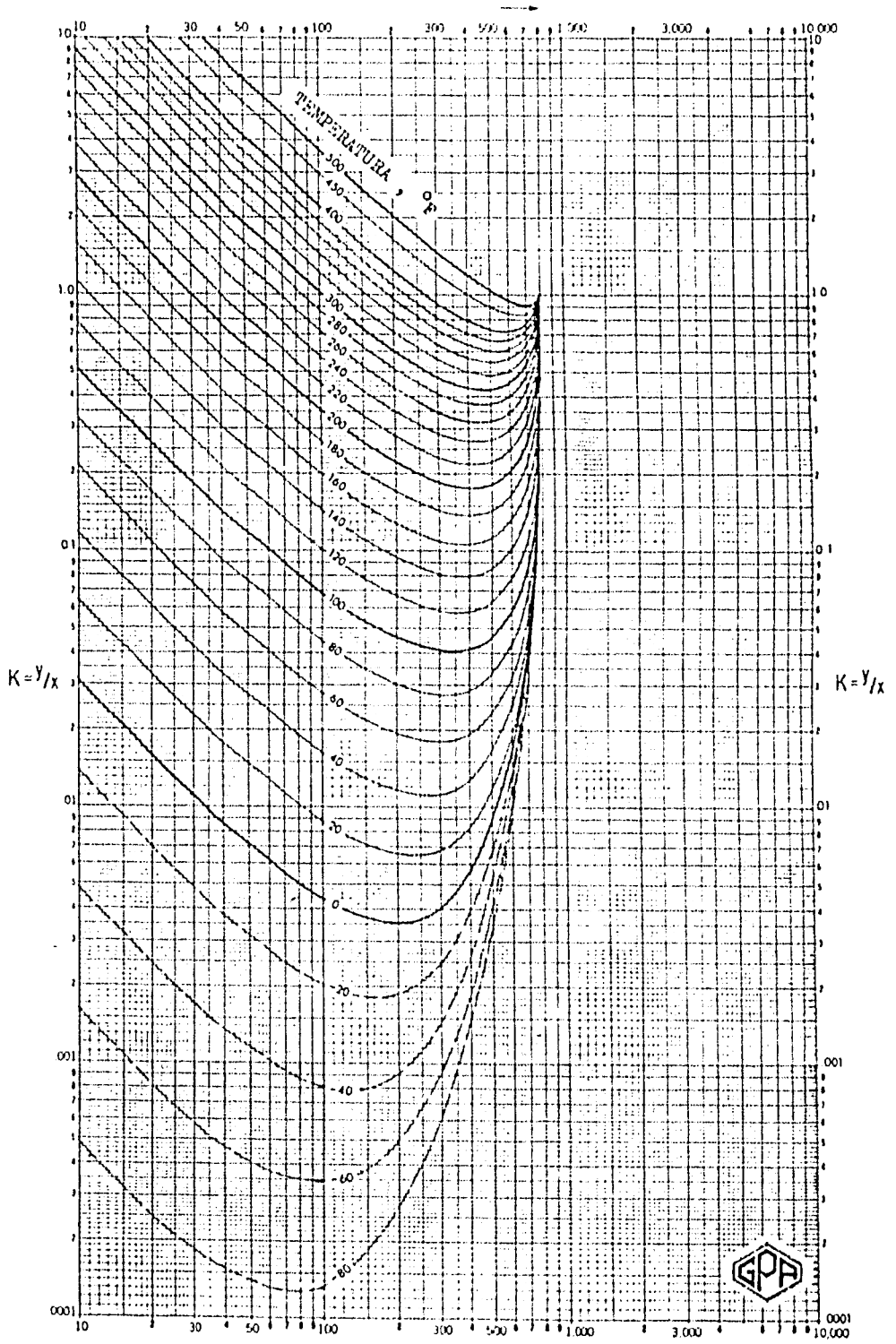




231 PRESION
lb/PB² abs

n - PENTANO
PRES. DE CONV.
800 lb/pg² abs

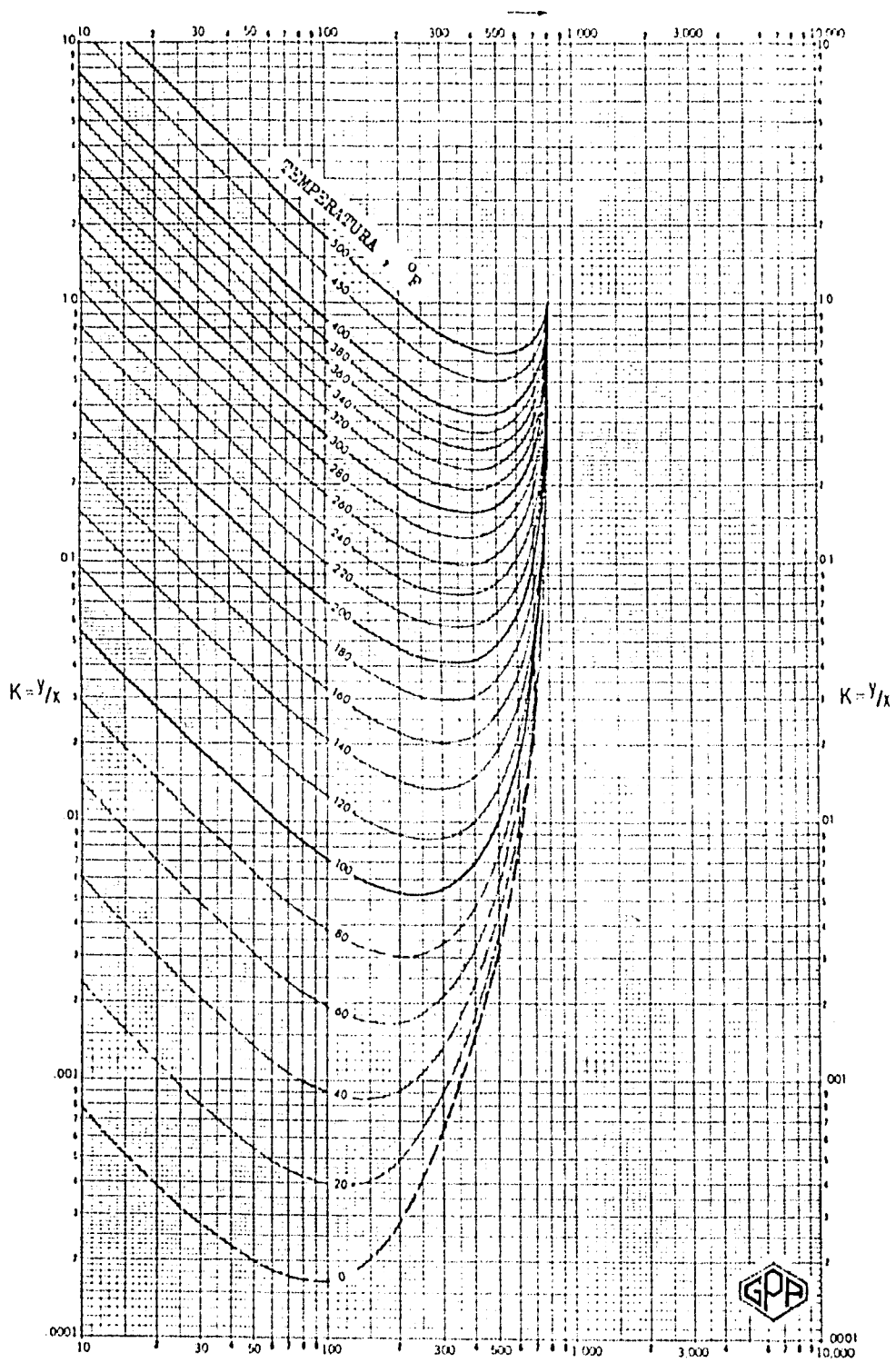




PRESION
 lb/pg² abs
 232

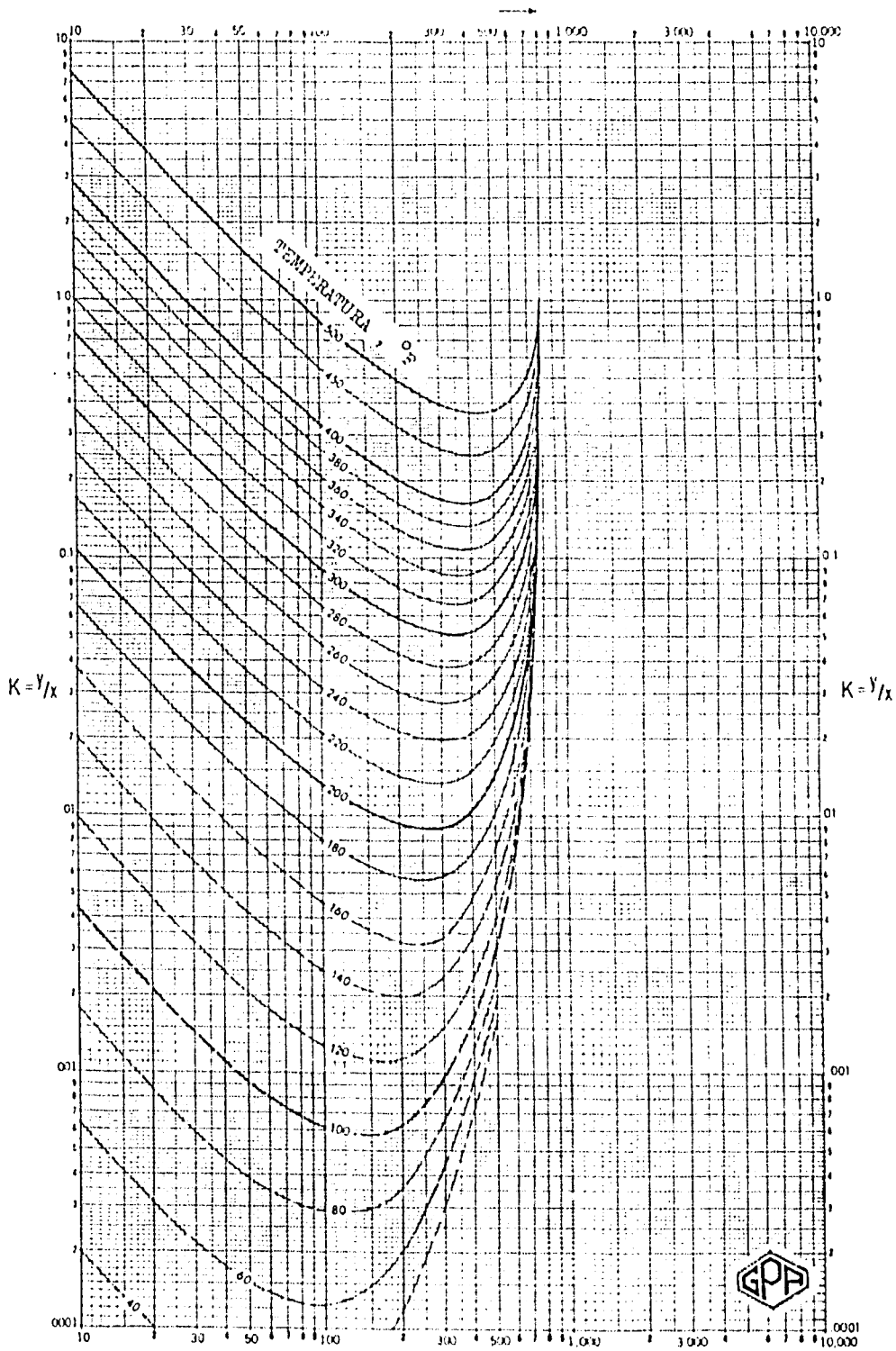
HEXANO
 PRES. DE CONV.
 800 lb/pg² abs





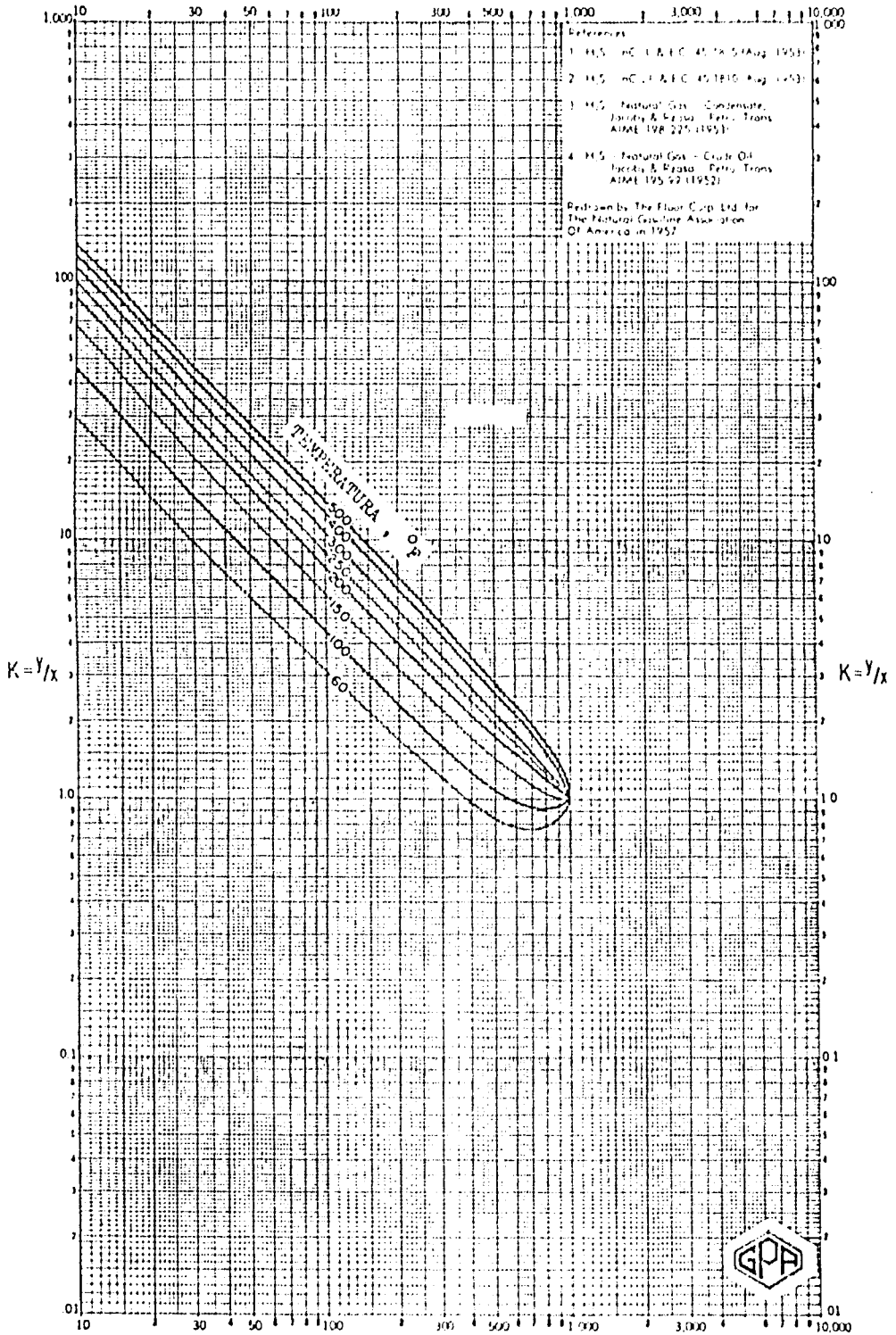
PRESION
 lb/pg² abs
 233

OCTANO
 PRES. DE CONV.
 800 lb/pg² abs

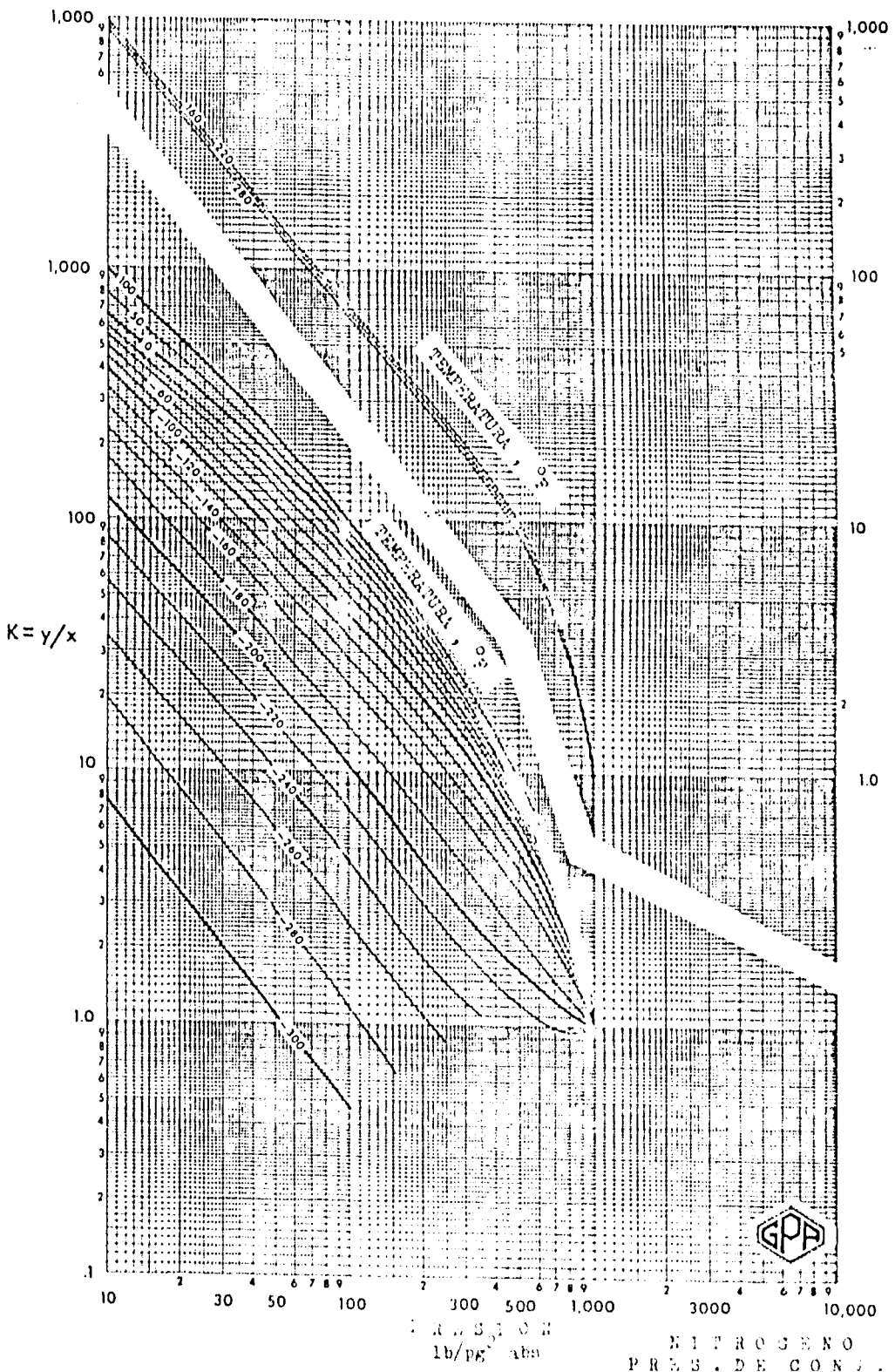


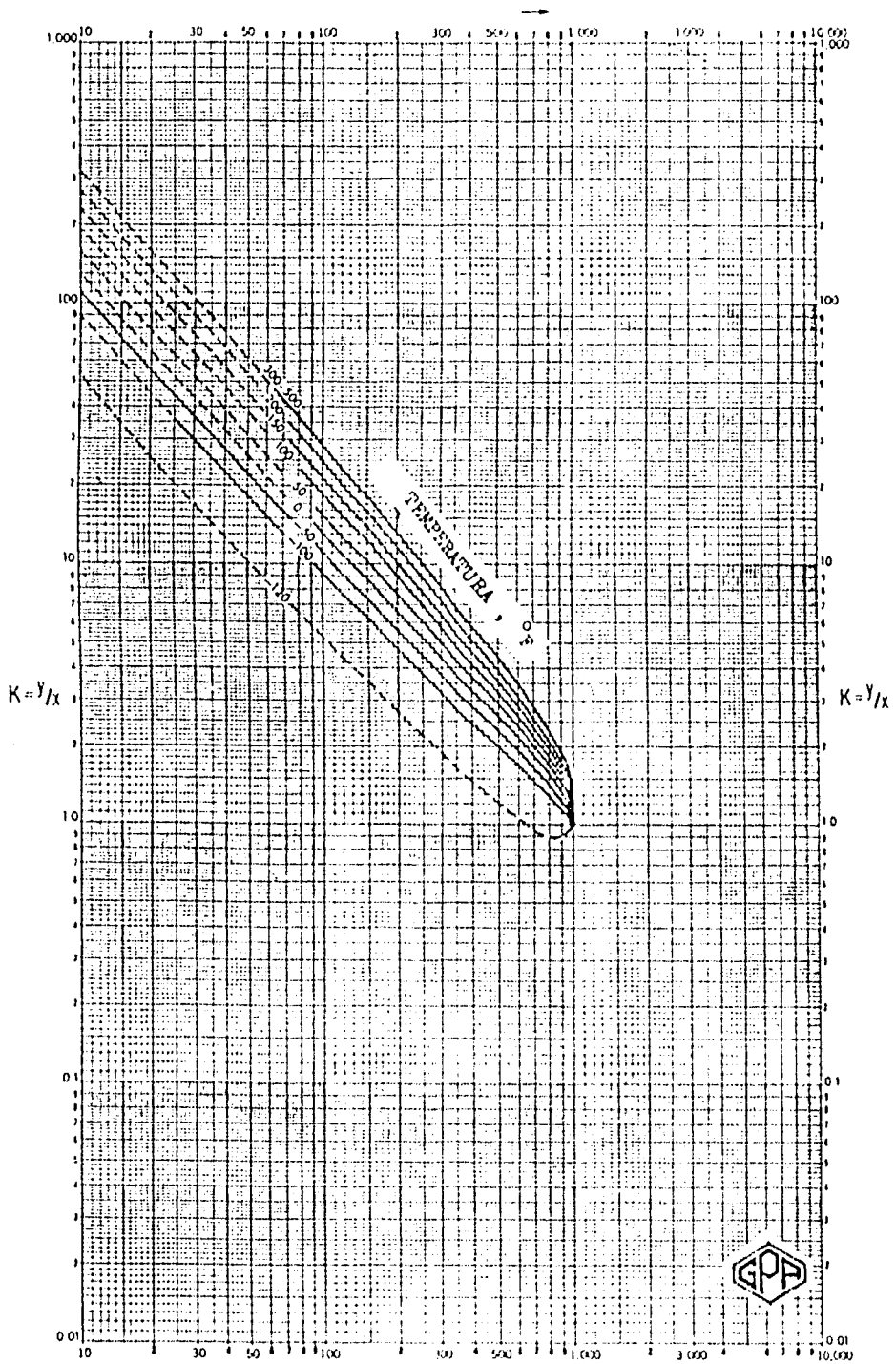
PRESION →
 lb/pg² abs

DECANO
 PRES. DE CONV.
 800 lb/pg² abs



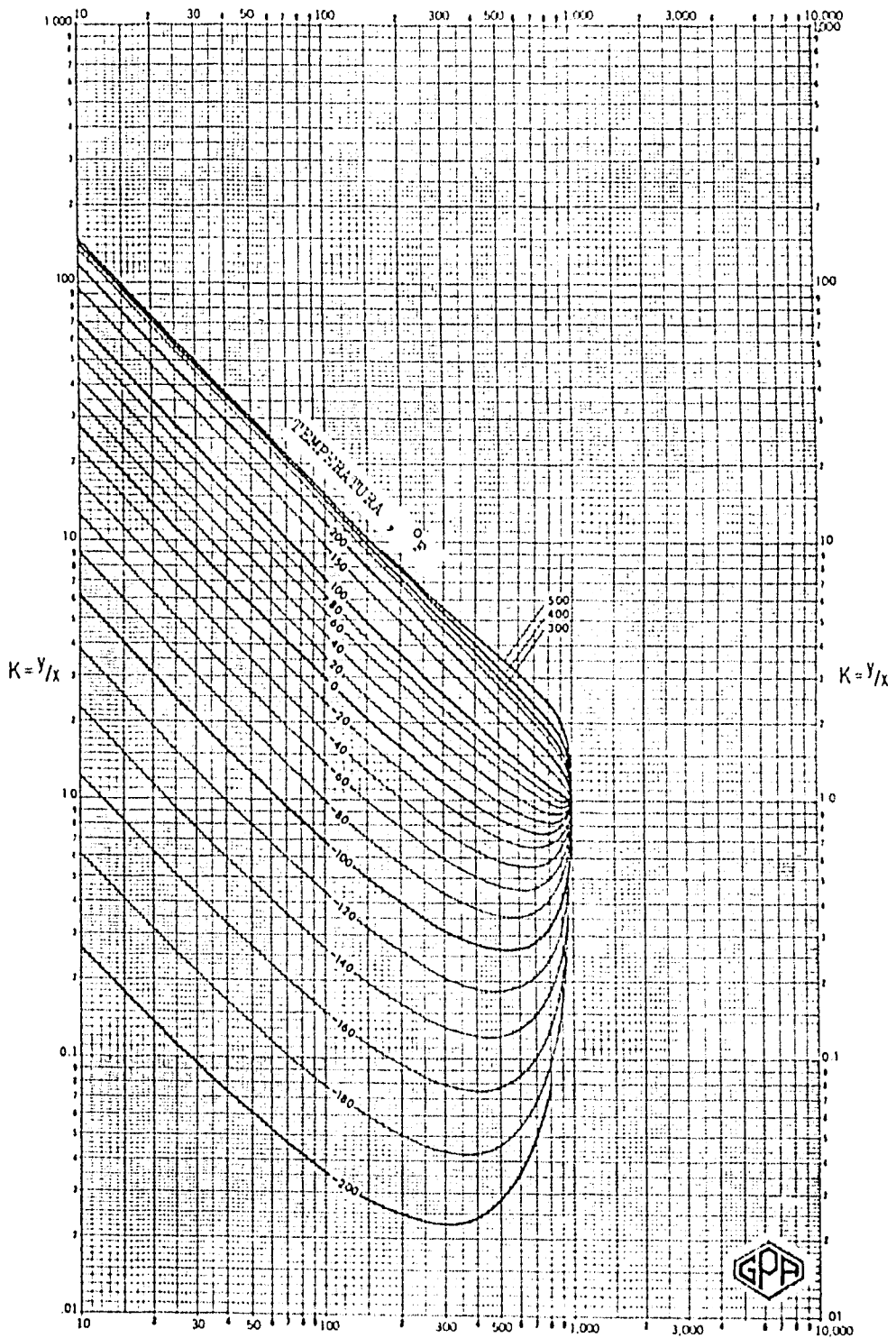
PRESION SULFURO DE HIDROGENO
 10/PC² ABS PRES. DE CONV.
 1000 10/PC² ABS





PRESSION
 $\text{lb/pg}^2 \text{ abs}$

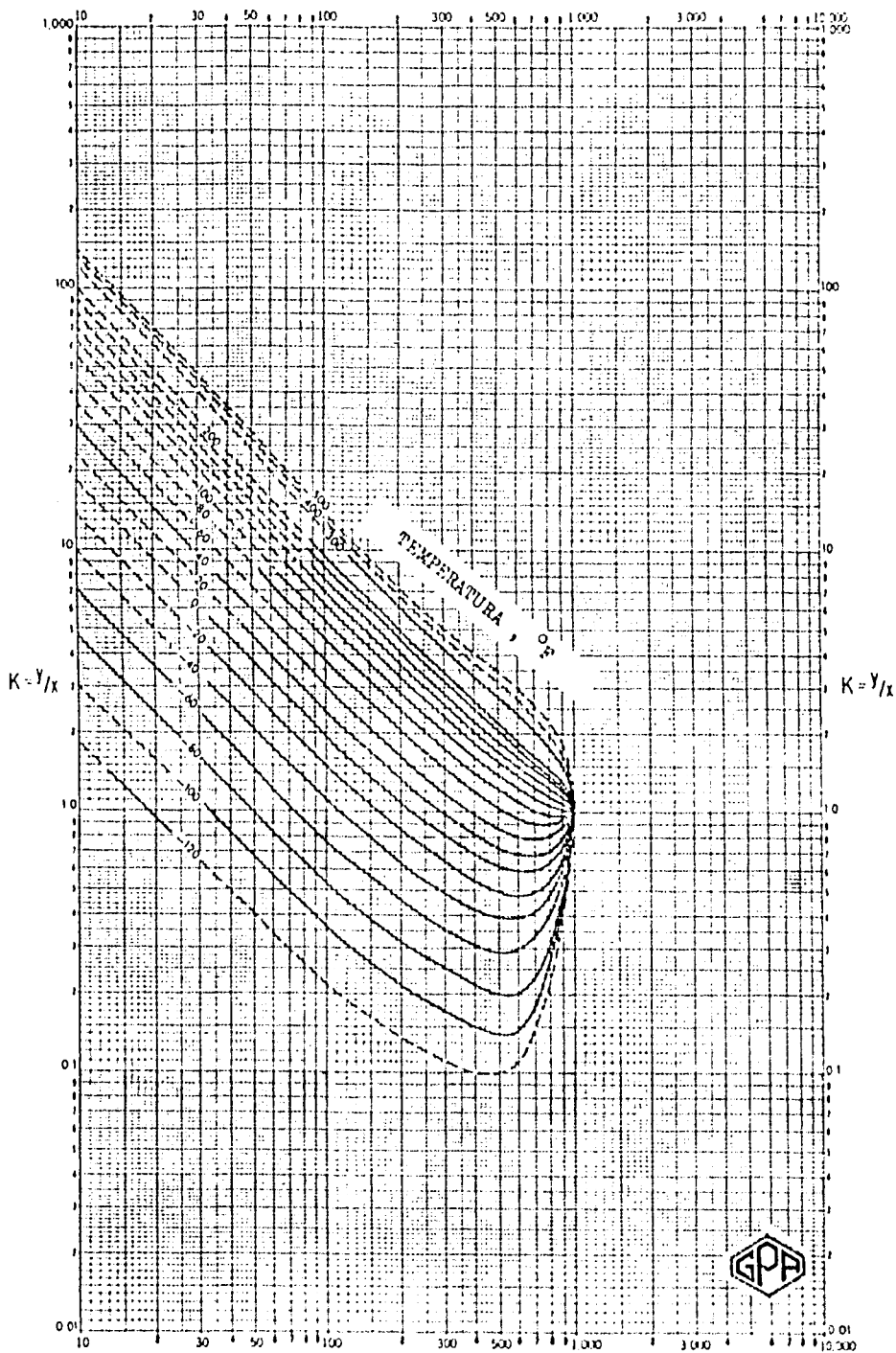
METANO
 PRES. DE CONV.
 $1000 \text{ lb/pg}^2 \text{ abs}$



PRESION
 lb/pg² abs
 238

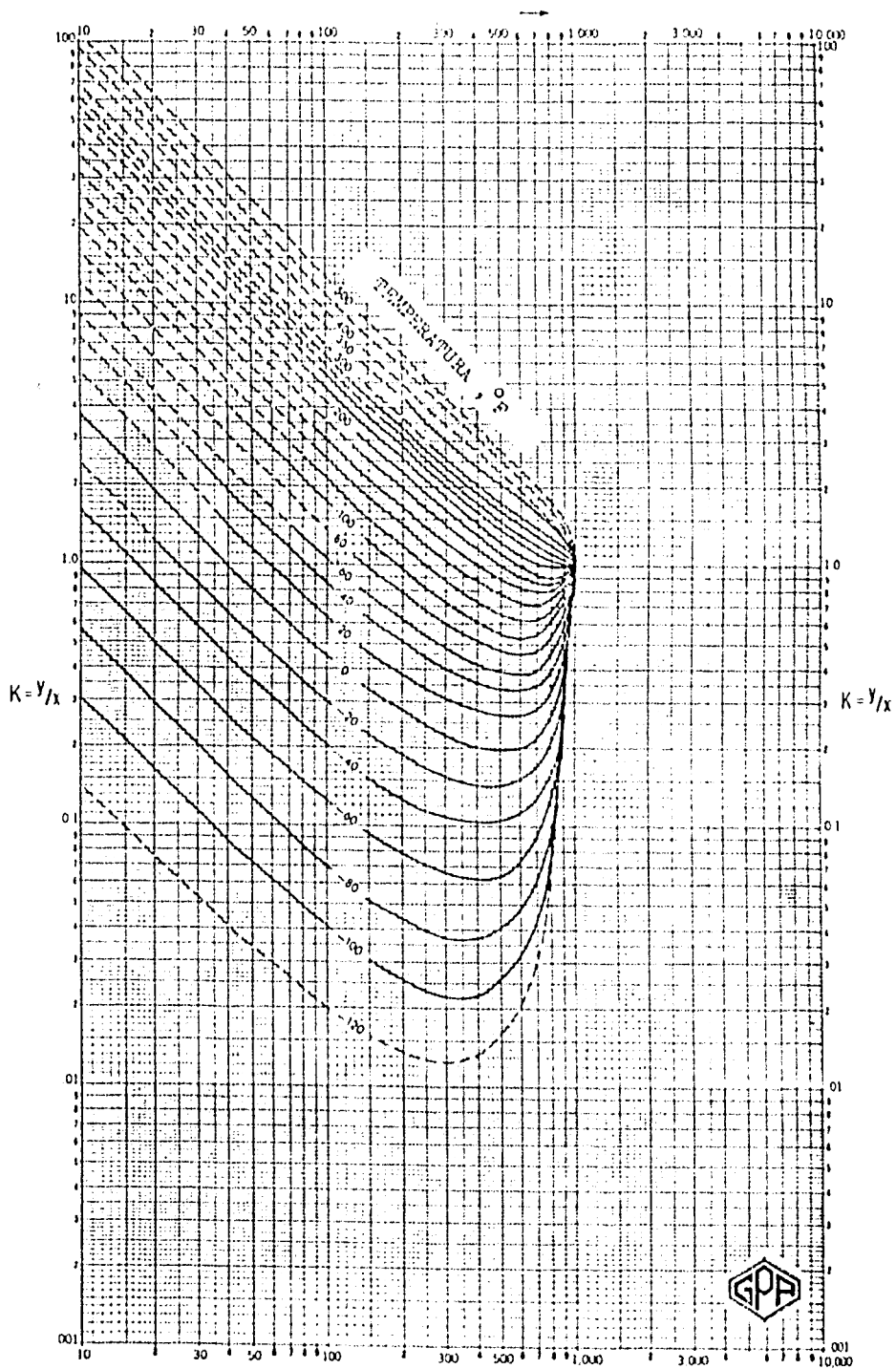
ETILENO
 PRES. DE CONV.
 1000 lb/pg² abs





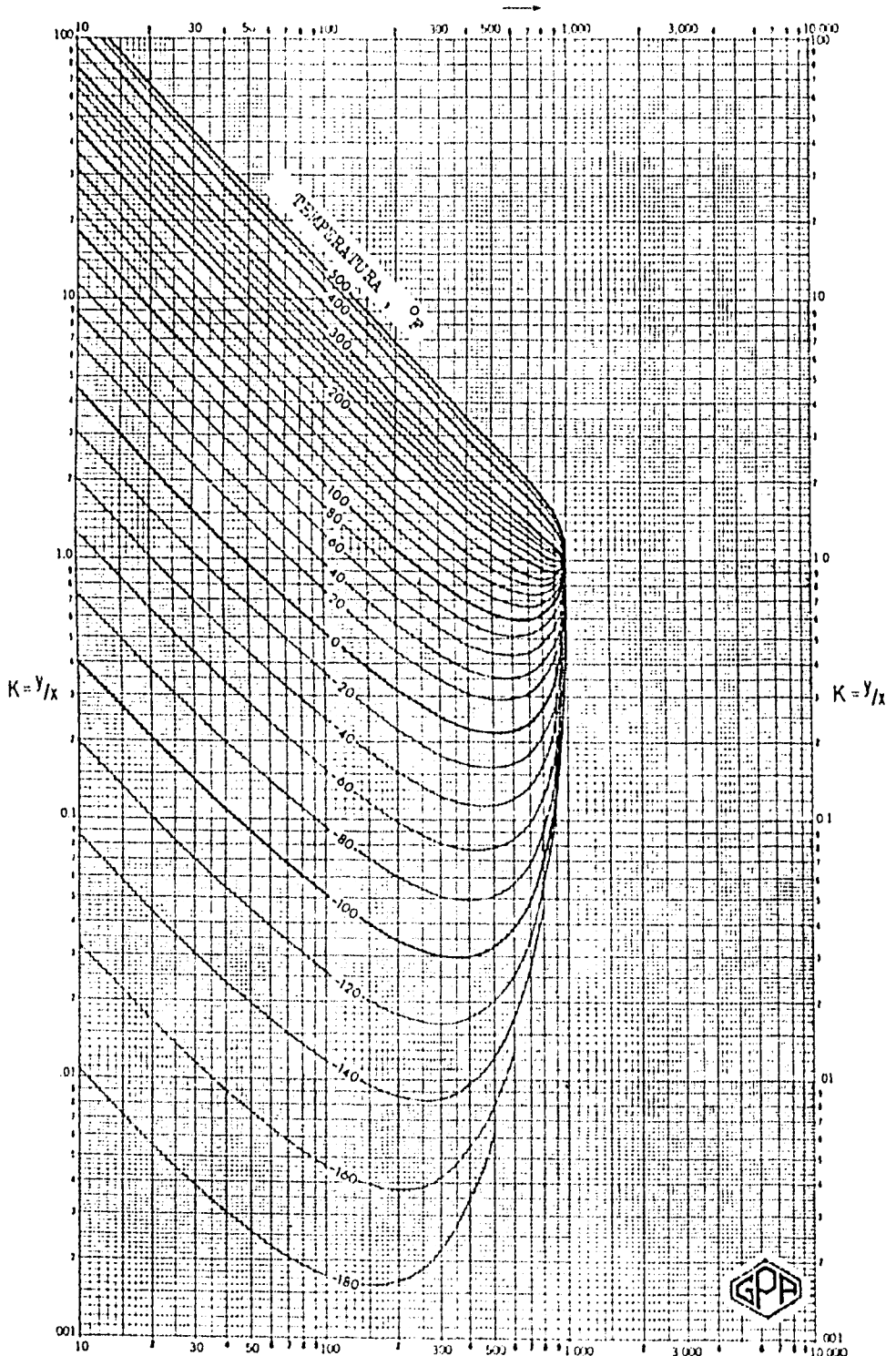
PRESION
 lb/in² abs

ETANO
 PRES. DE CONV.
 1000 lb/pg² abs



PRESION →
lb/pg² abs

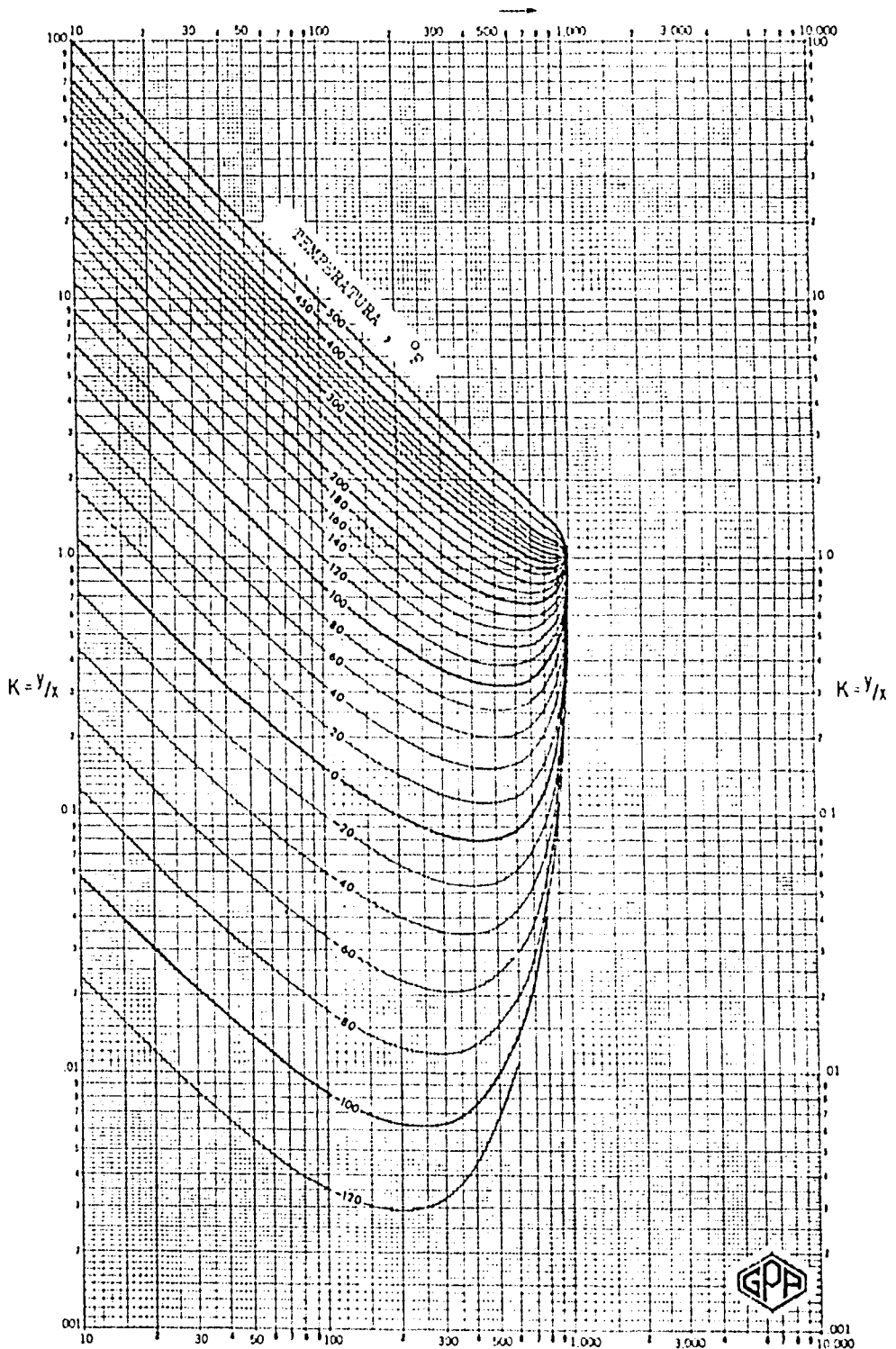
PROPANO
PRES. DE CONV.
1000 lb/pg² abs



PRESSION →
 lb/pg² abs
 241

PROPYLENO
 PRES. DE CONV.
 1000 lb/pg² abs

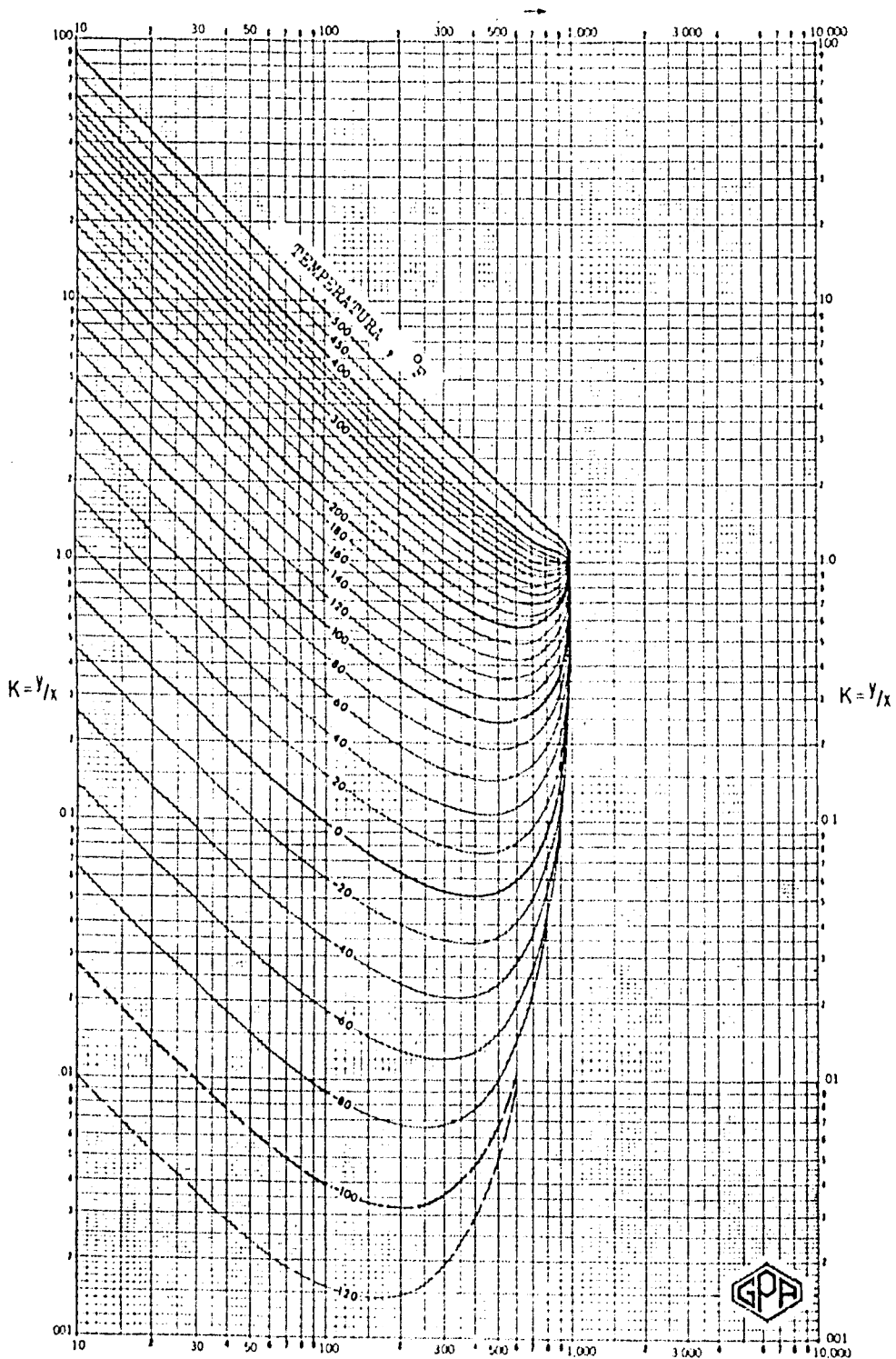




242

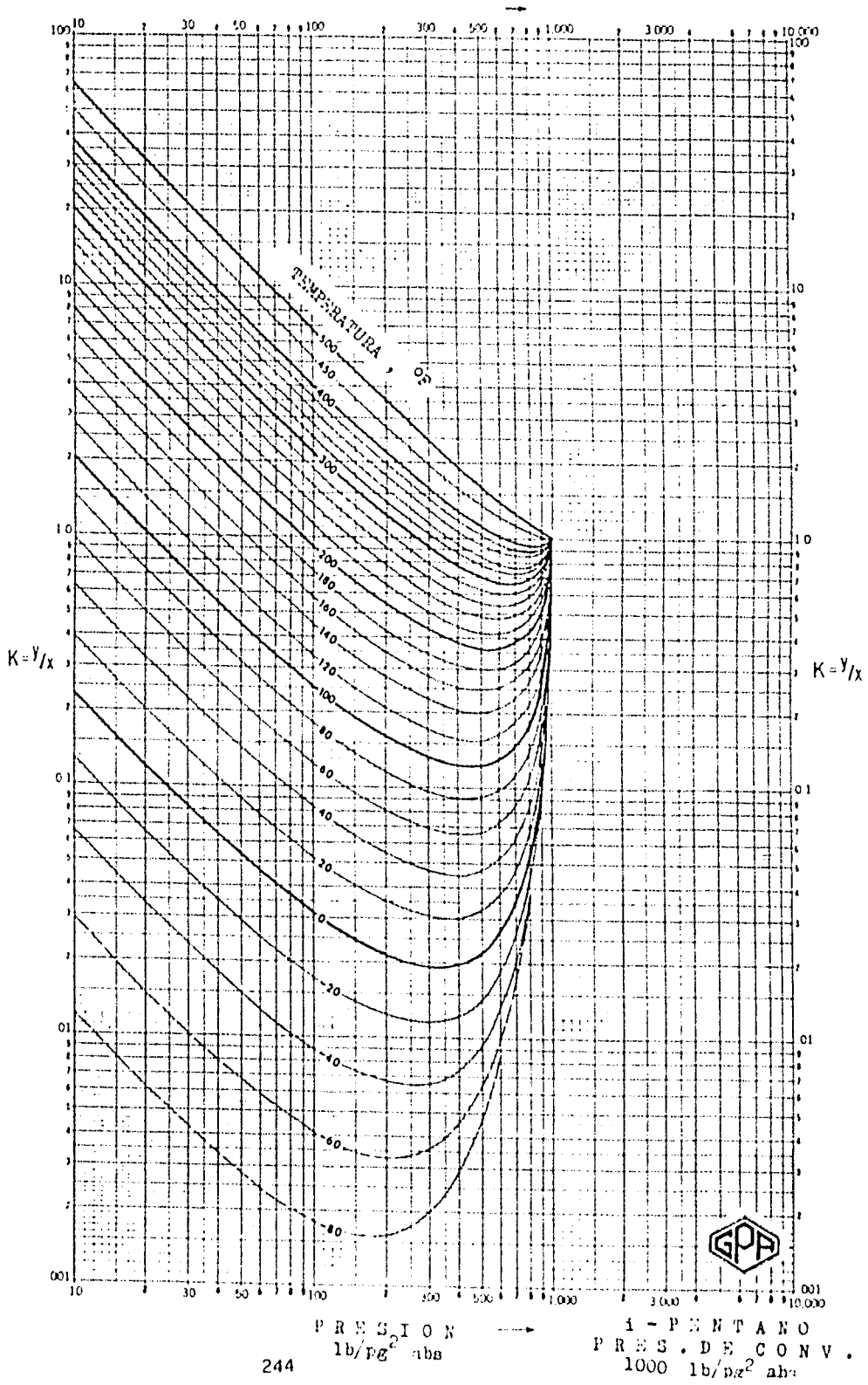
PRESION →
 lb/ps² abs

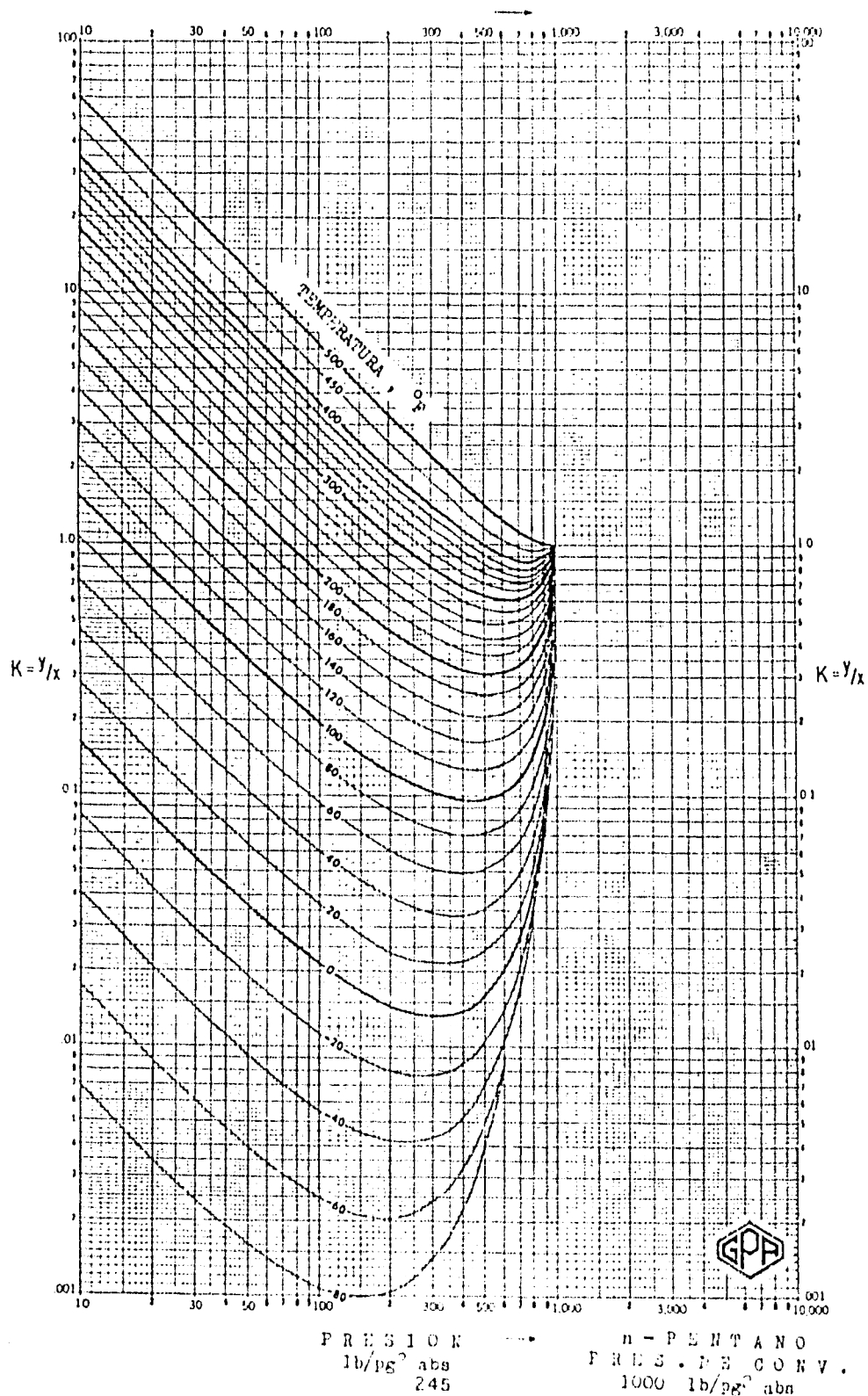
1 - BUTANO
 PRES. DE CONV.
 1000 lb/ps² abs



PRESION →
 lb/pg² abs
 243

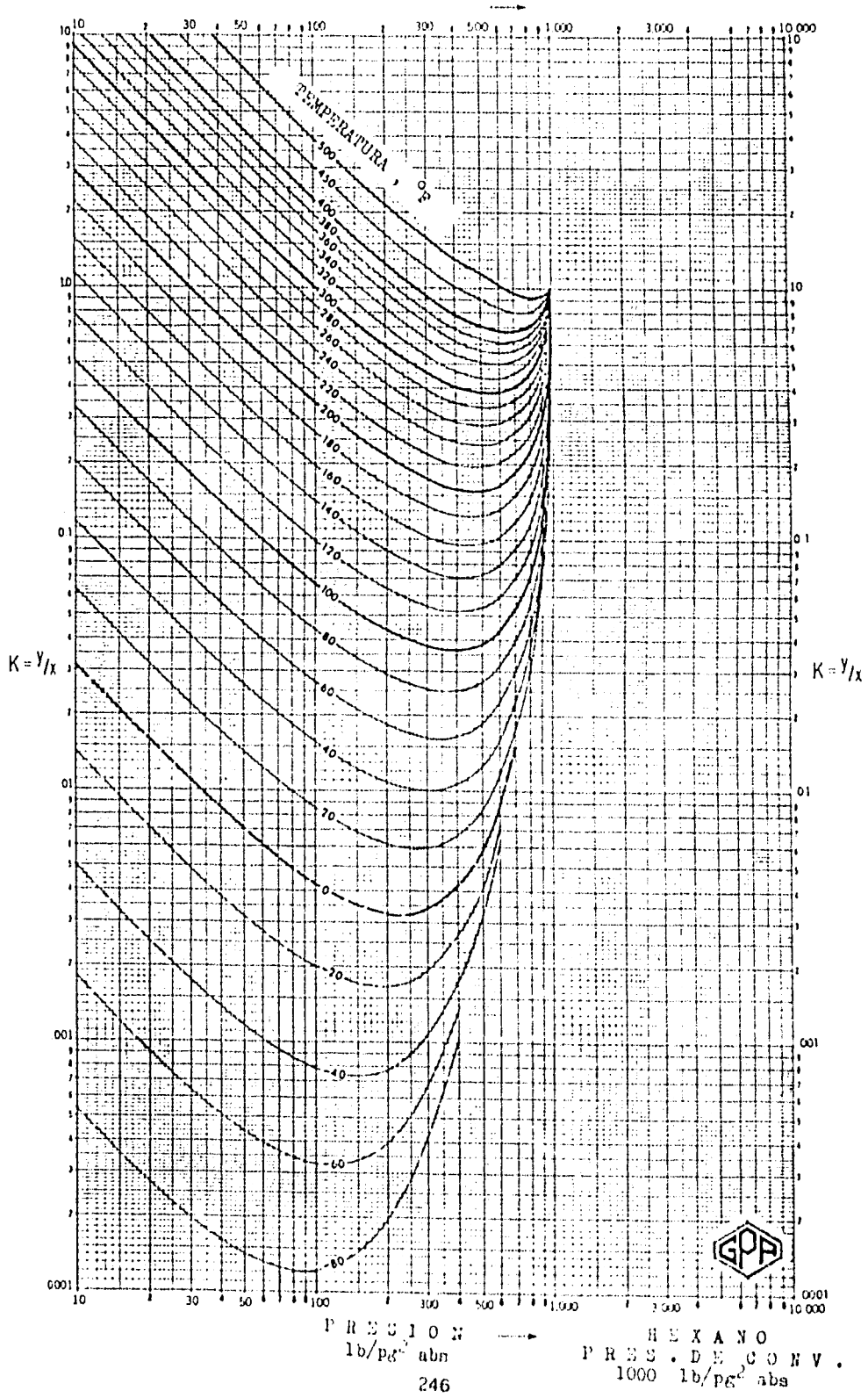
n - BUTANO
 PRES. DE COM V.
 1000 lb/pg² abs

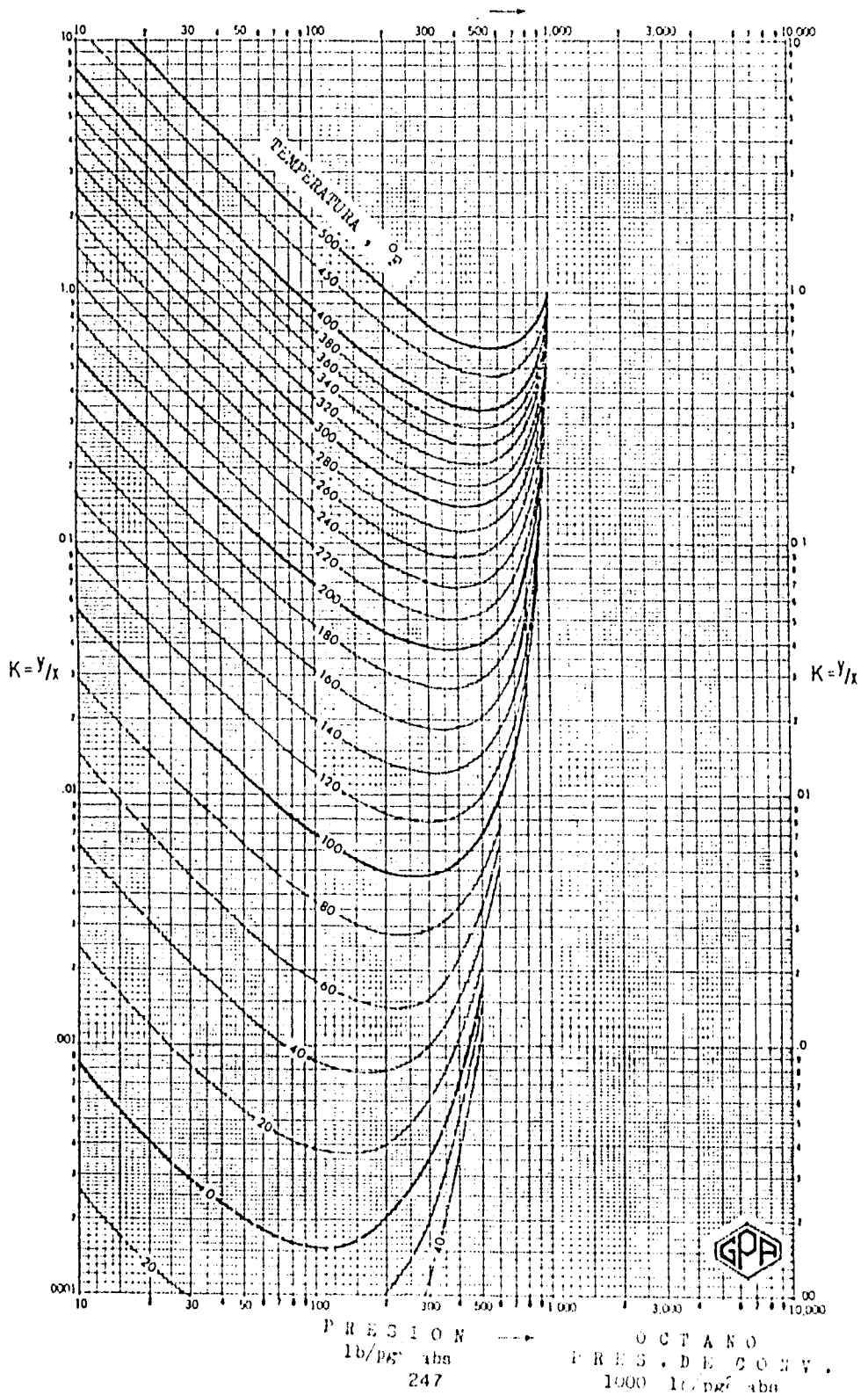


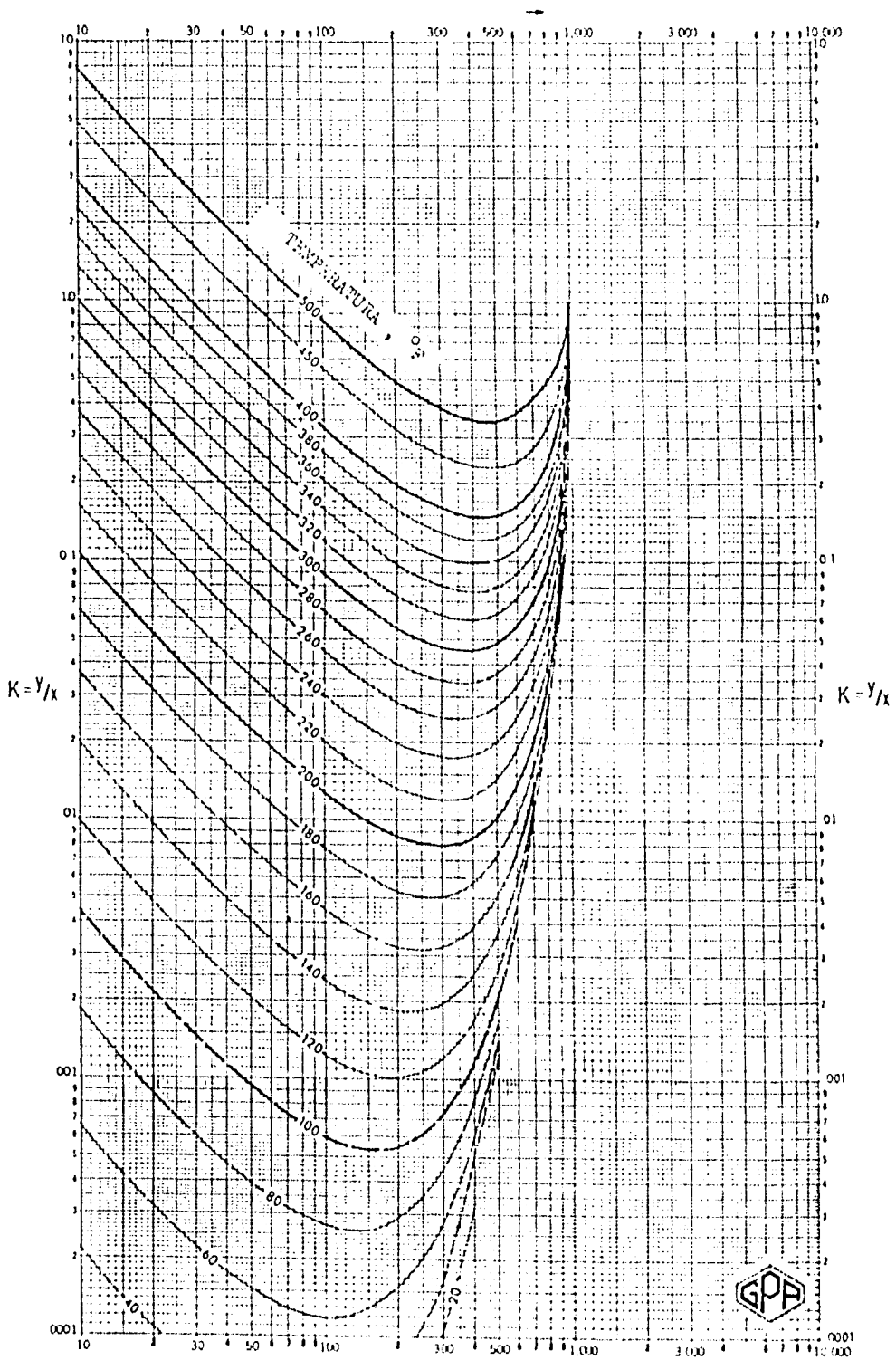


PRESSION
 lb/pg² abs
 245

n-PENTANO
 PRES. PG CONV.
 1000 lb/pg² abs



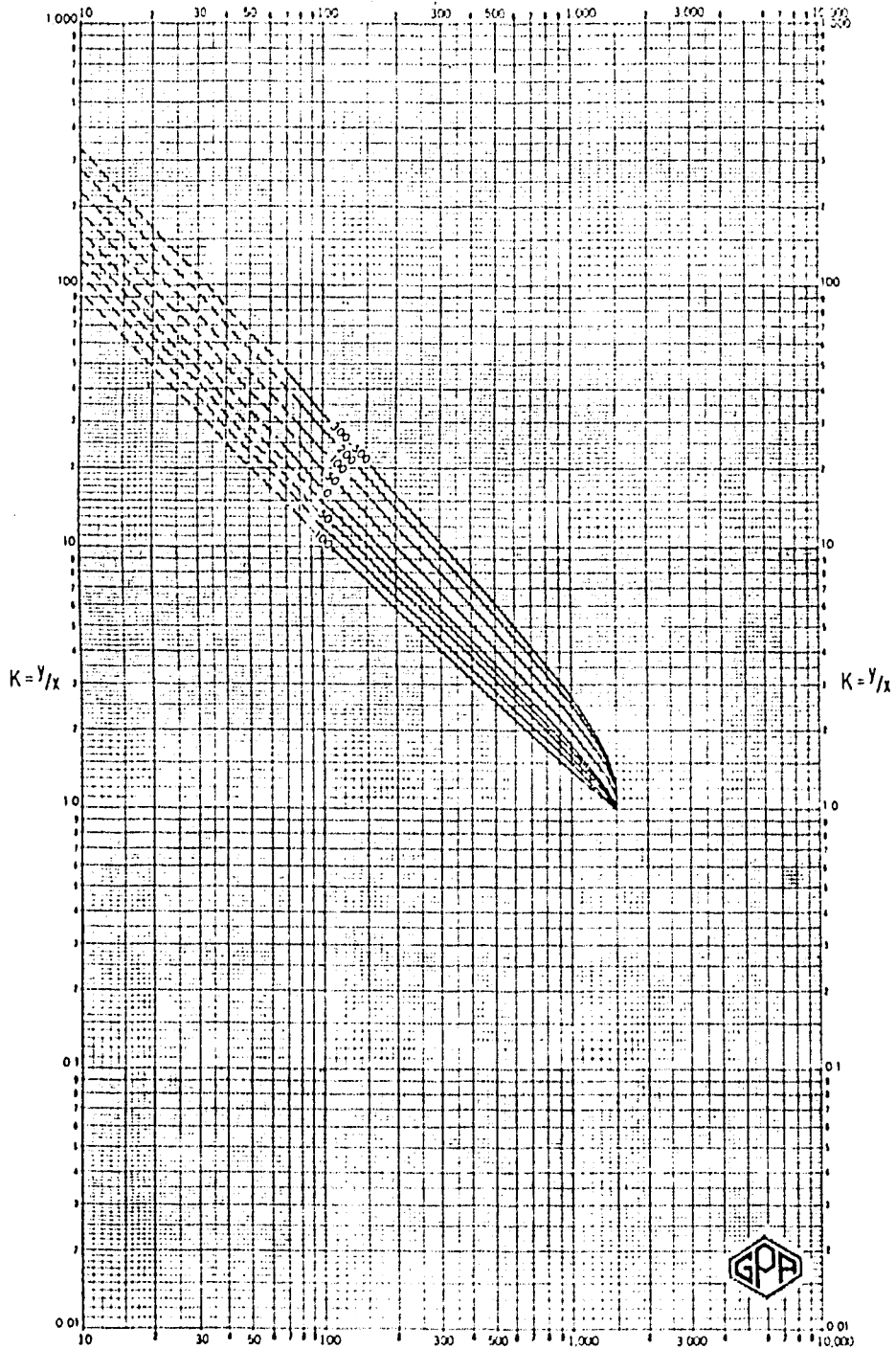




PRESSION
lb/ft² abs
248

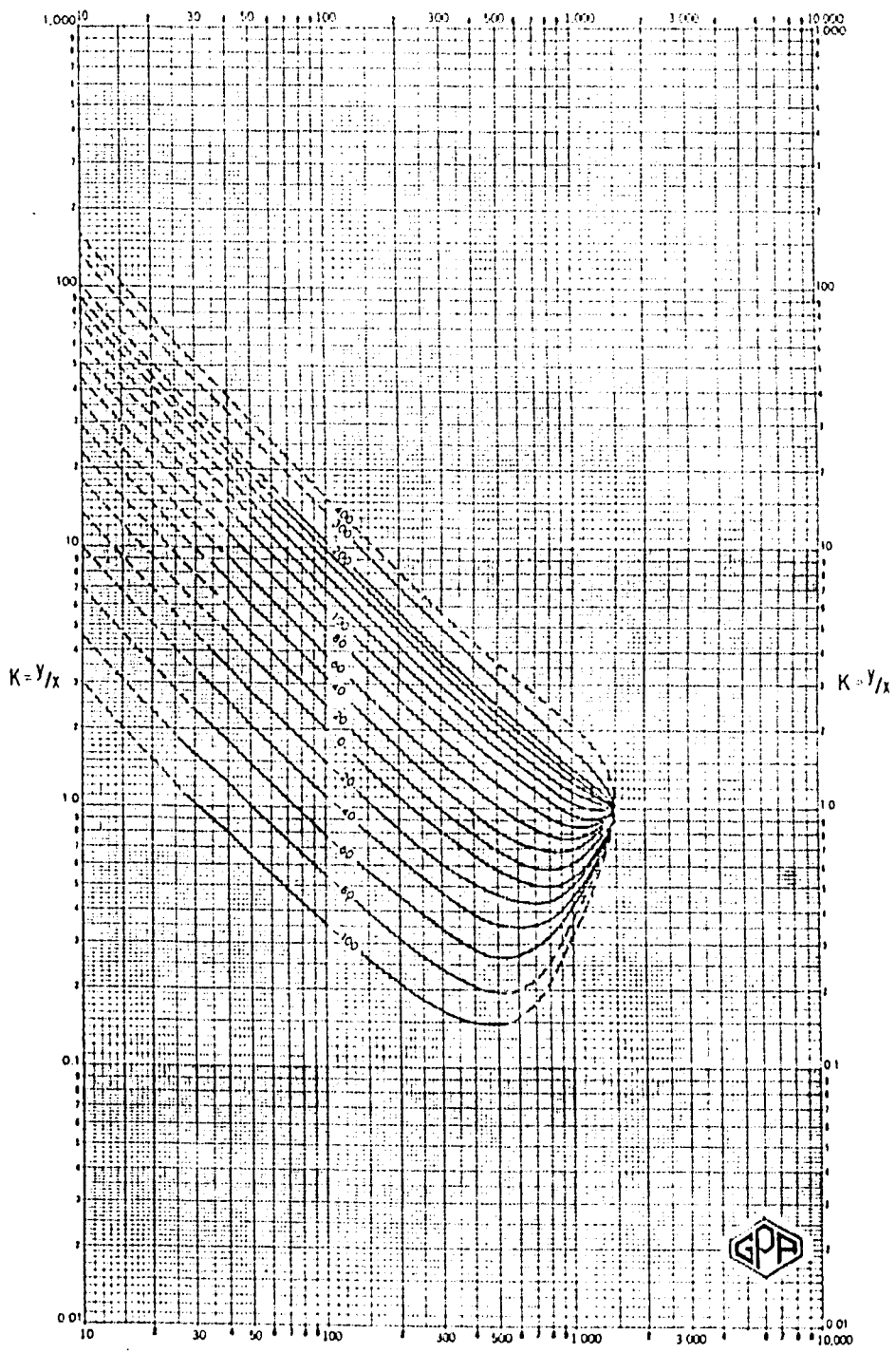
DECANO
PRES. DE CONV.
1000 lb/ft² abs



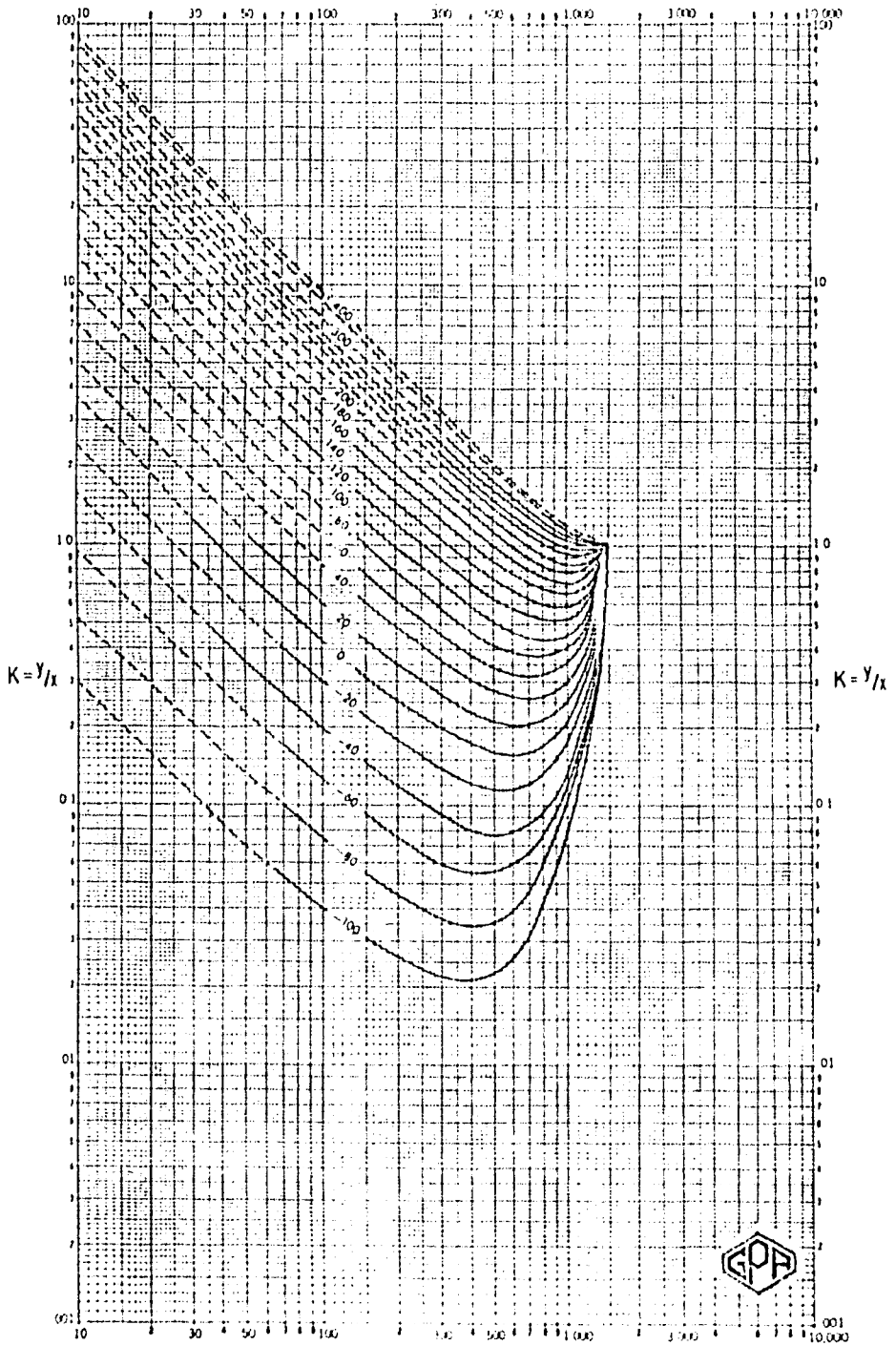


PRESSION →
1b/pg² abs

METANO
PRES. DE CONV.
1500 1b/pg² abs

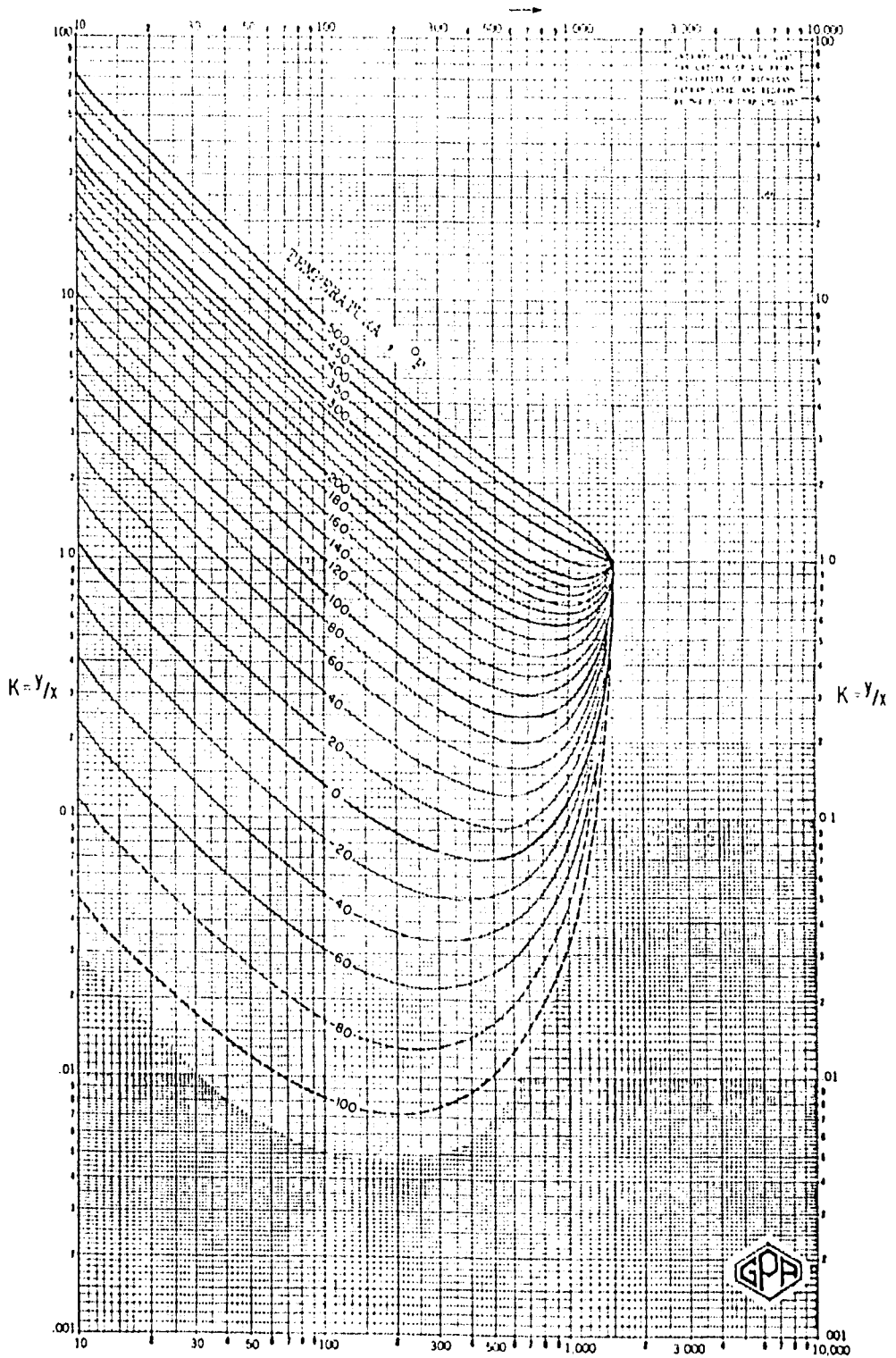


PRESSION → PRES. D. CONV.
 lb/pg' abs 1500 lb. per' abs



PRESSURE →
 $\text{lb/pg}^2 \text{ abs}$

PROPANO
 PRESS. DE 1000 V.
 $\text{lb/pg}^2 \text{ abs}$



PRES. DE CONV.

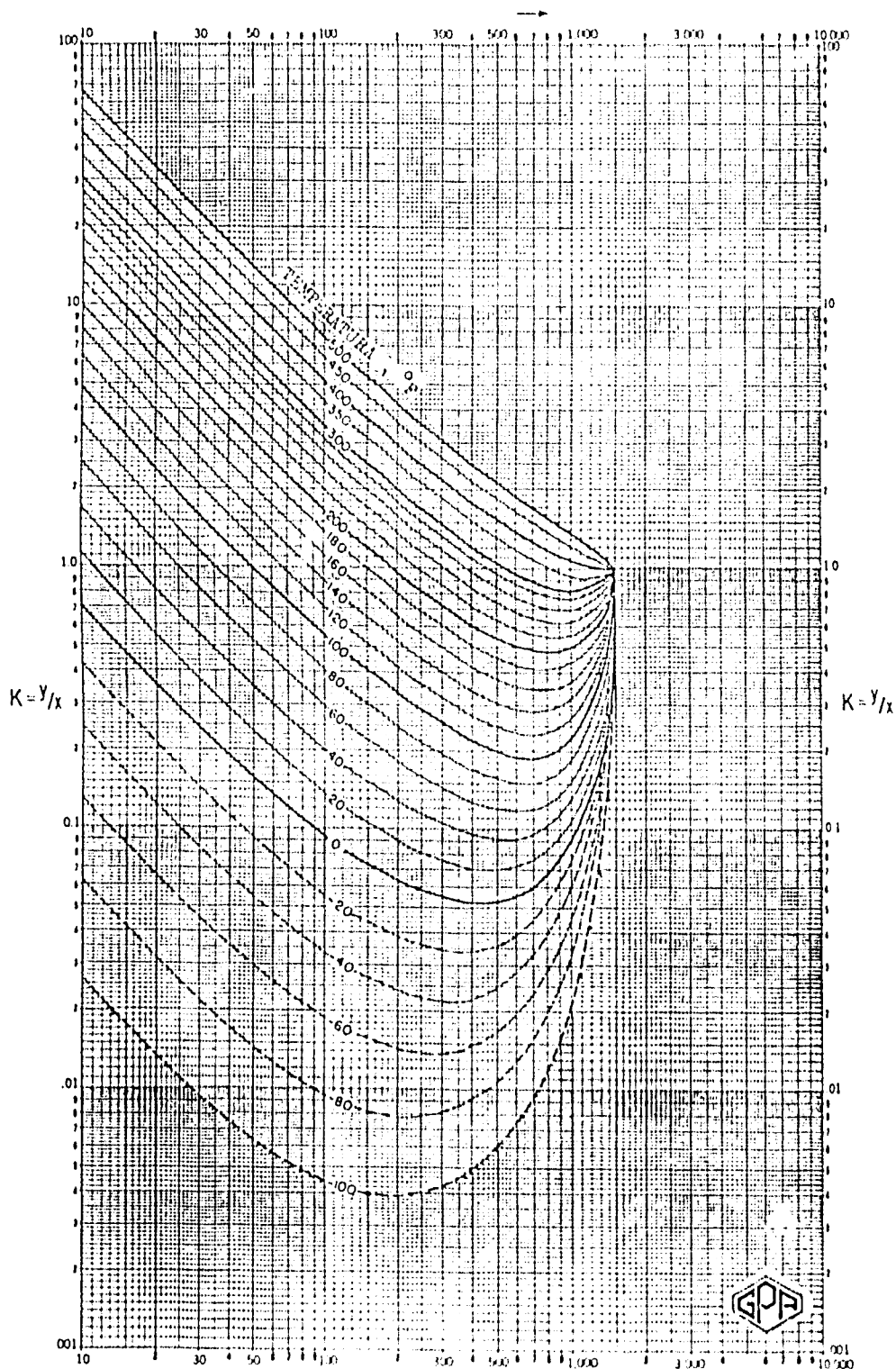
150 lb/pc² abs

252

PRES. DE CONV.

150 lb/pc² abs

150 lb/pc² abs

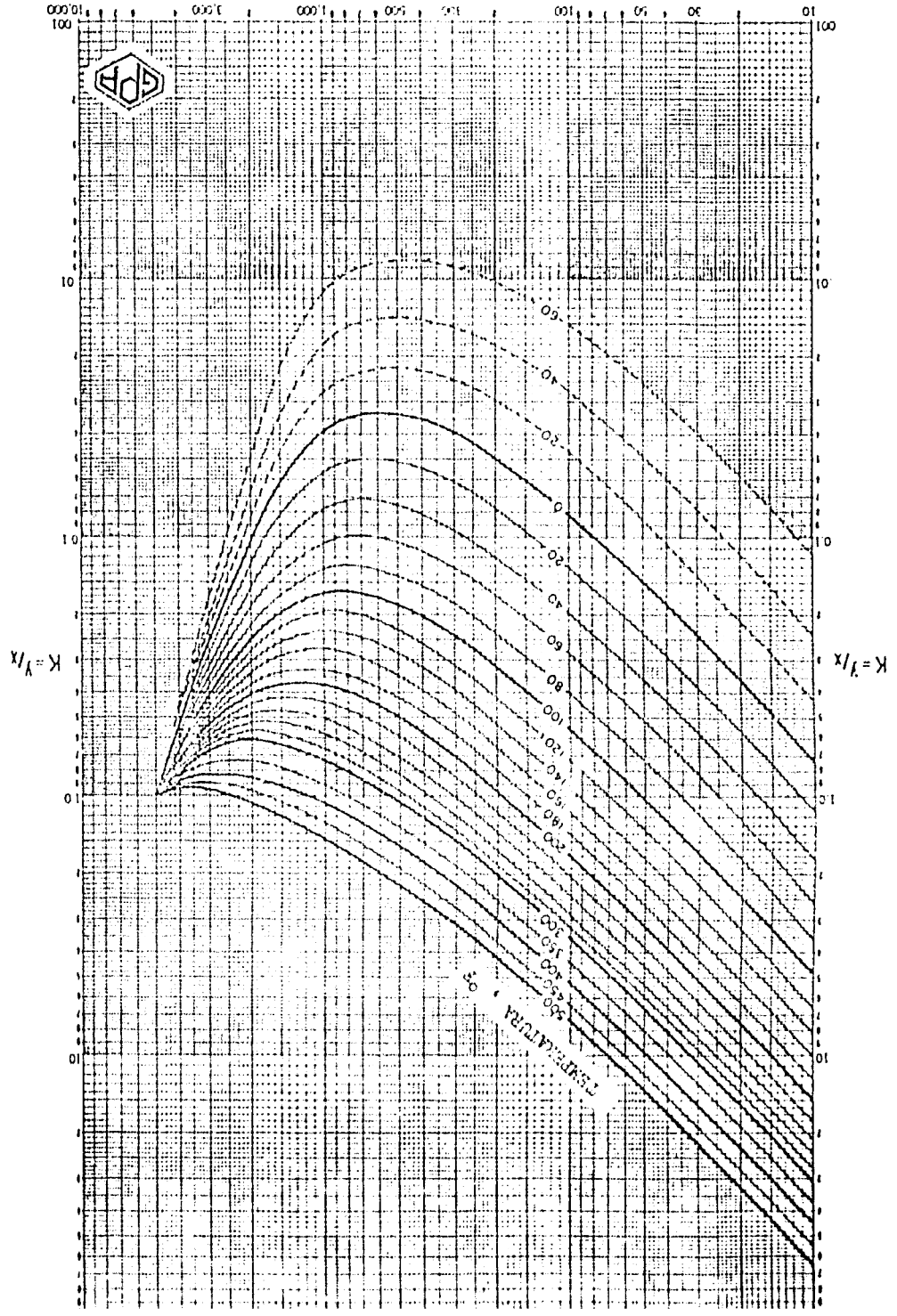


253

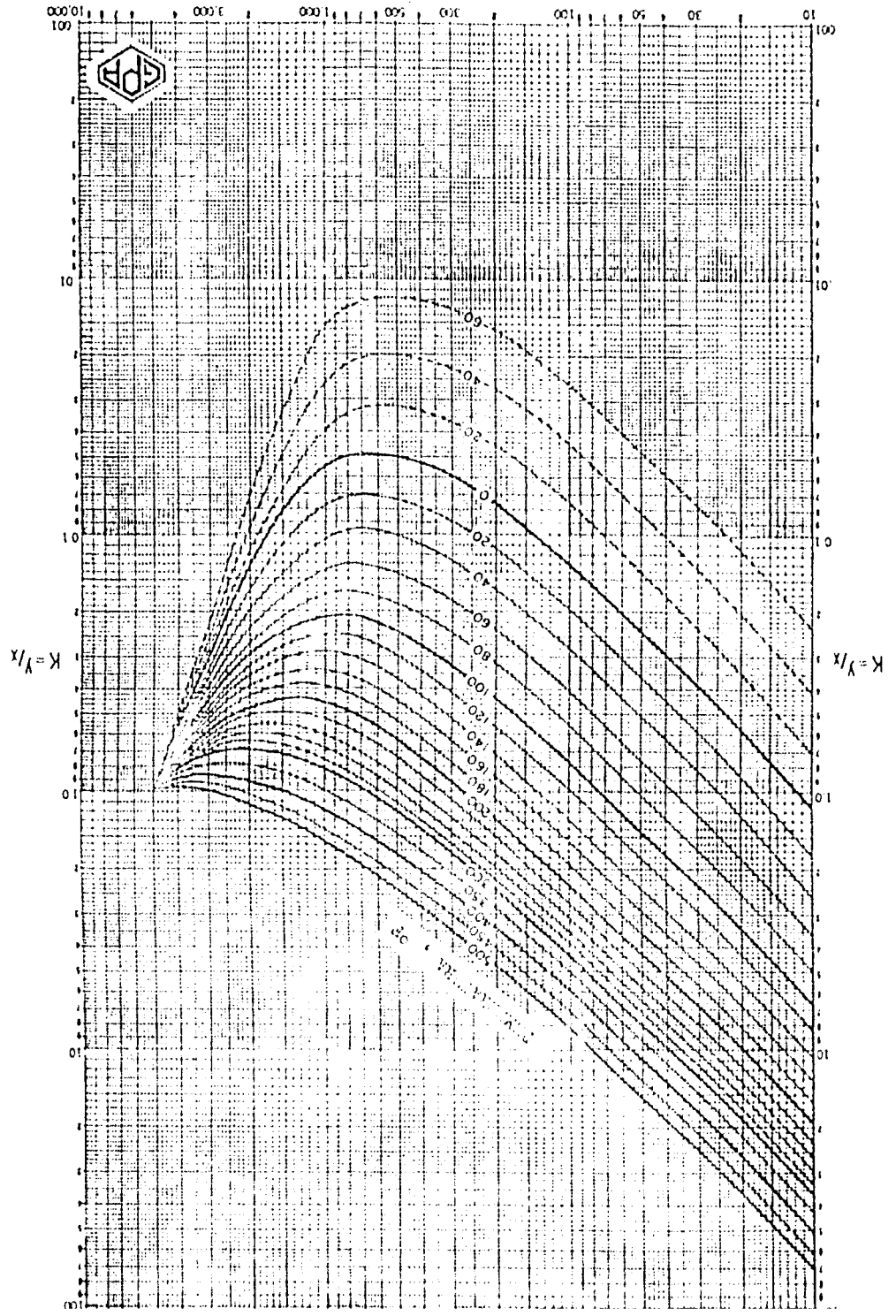
PRESSURE
lb/pg² abs

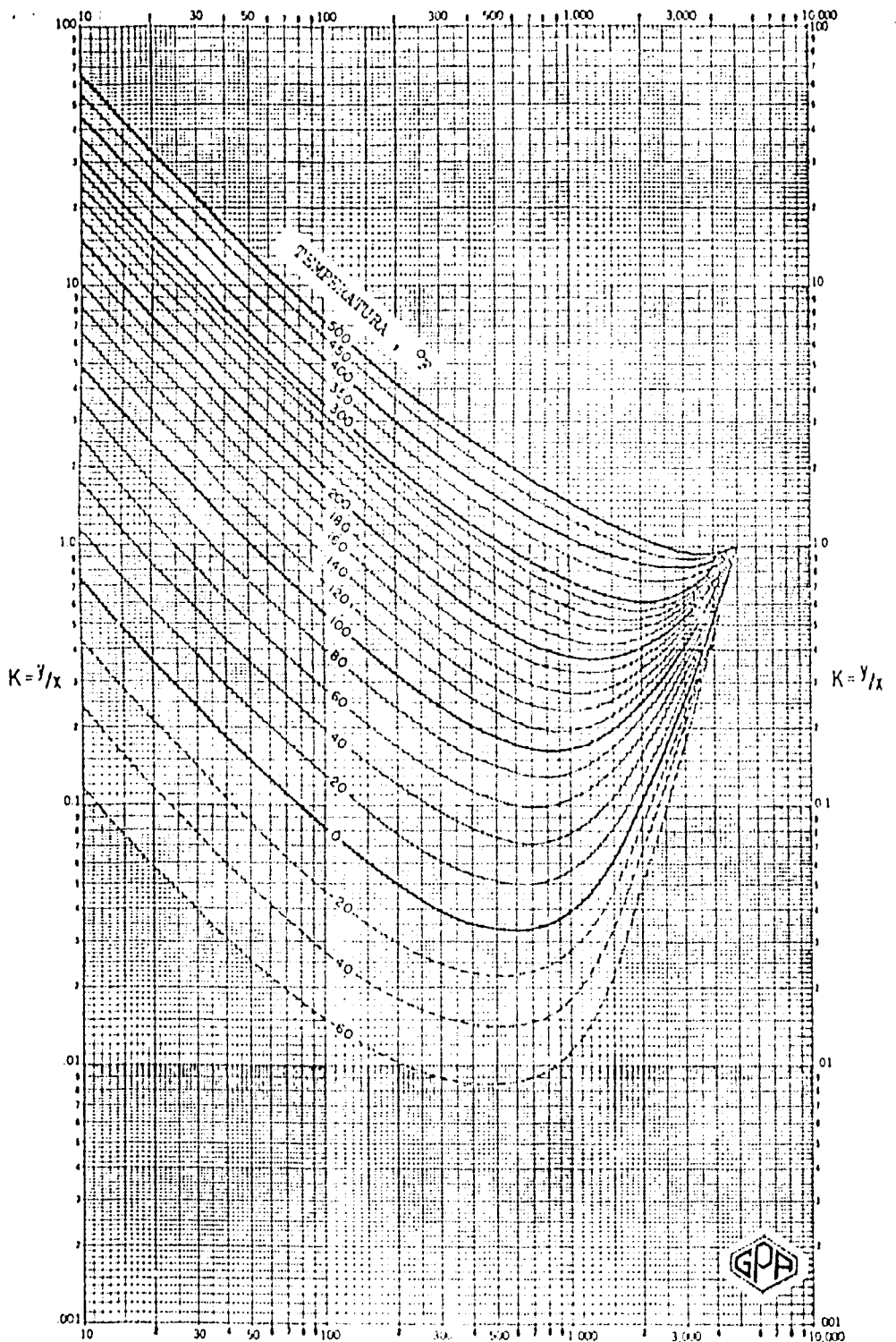
n-BUTANO
PRES. DE COEF.
1000 lb/pg² abs

PERMANENT DEFORMATION
lb/in² 293
5000 lb/in² 5000

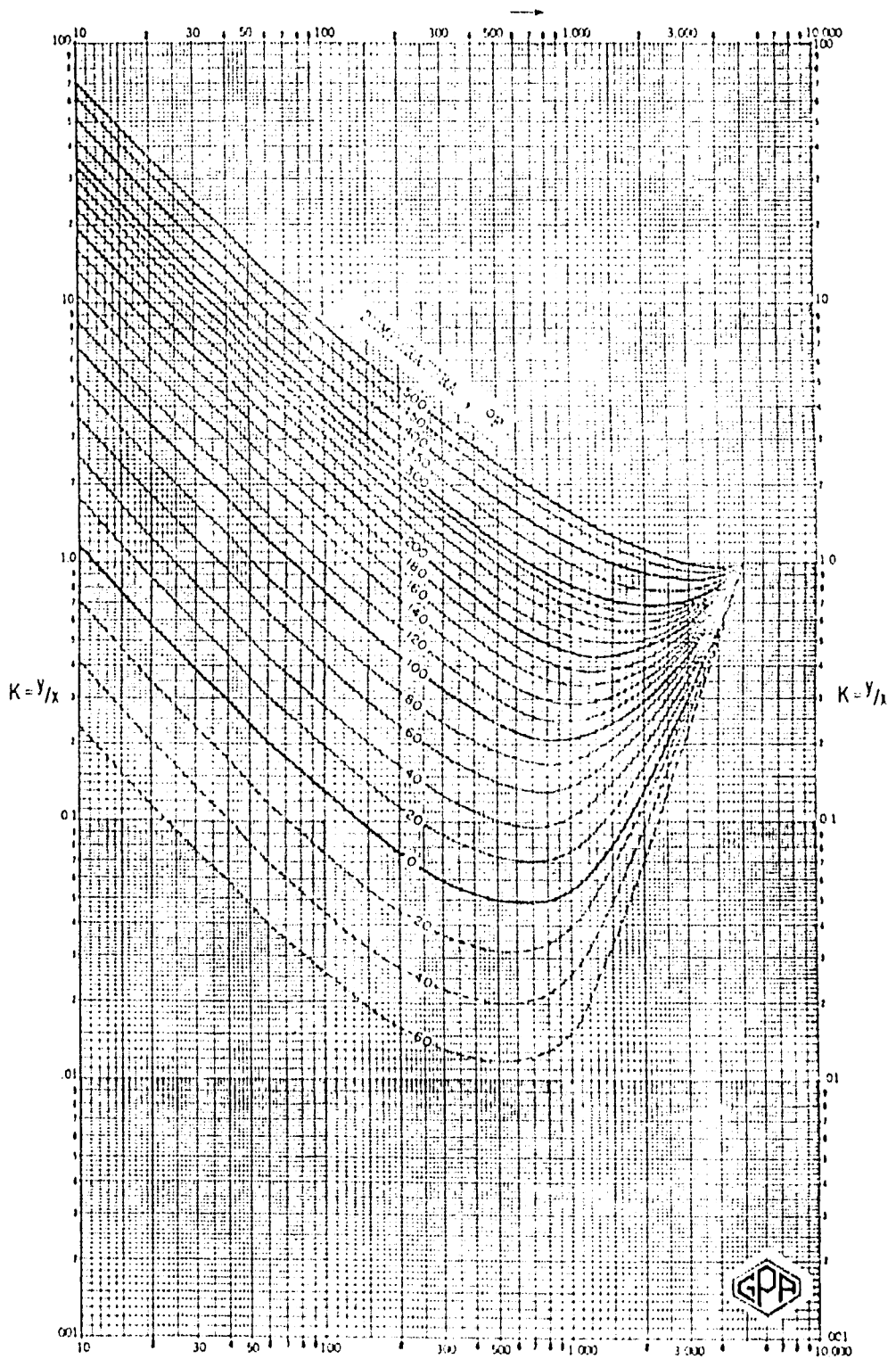


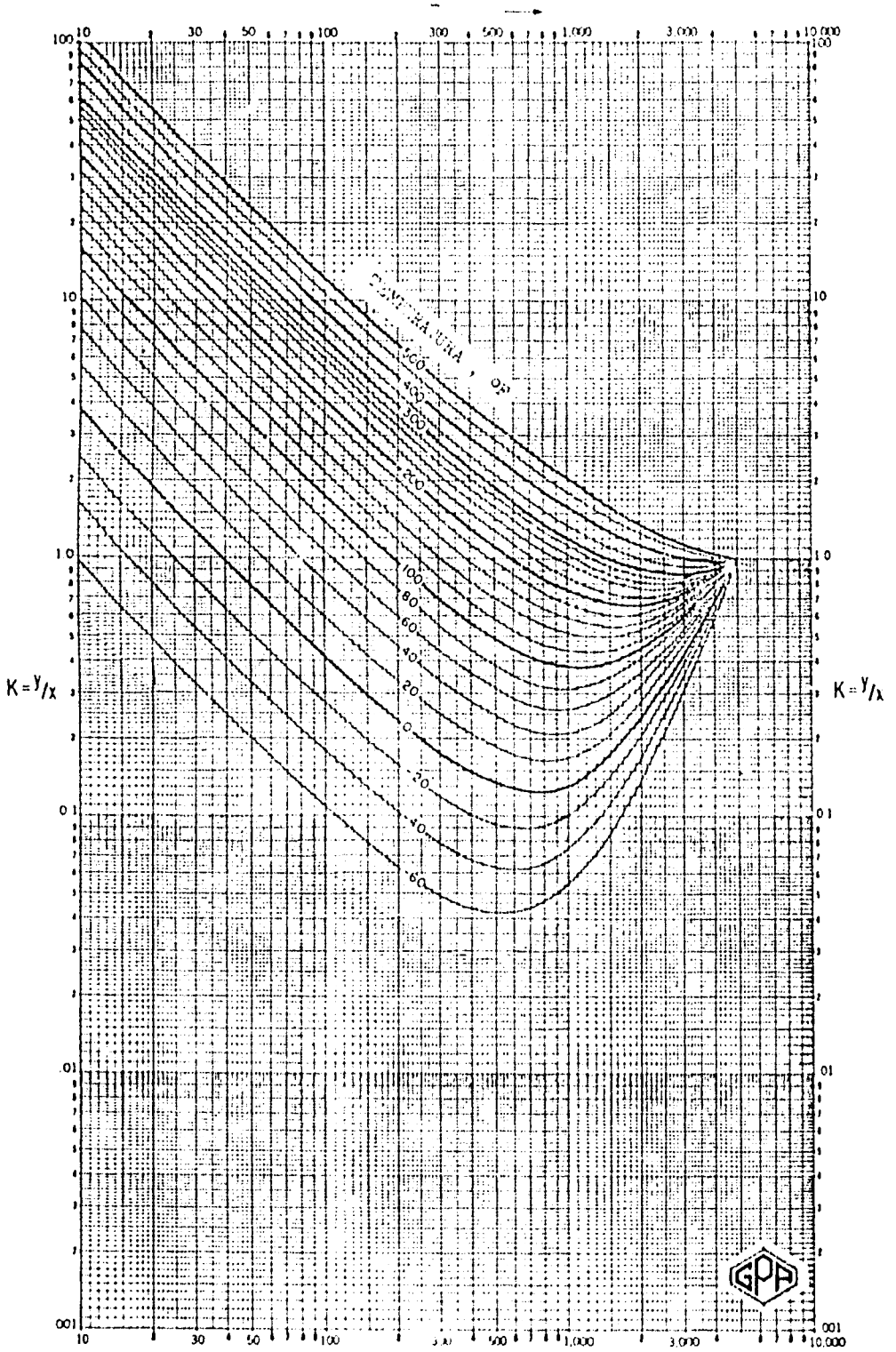
292
 P R E S I O N ← 1 1/2 l b s p e r i n c h
 5000 l b p e r i n c h 2





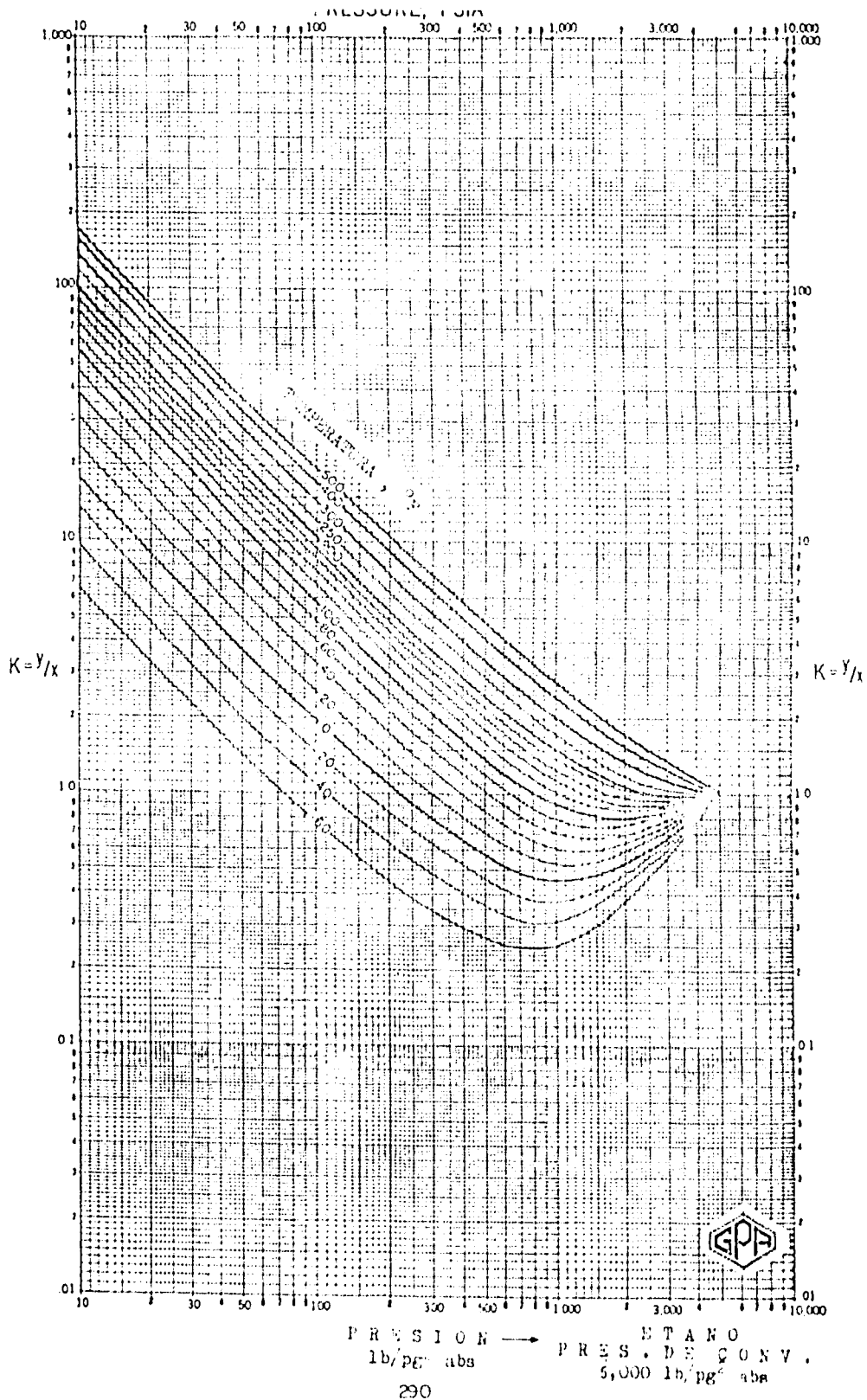
PRESSION → n-BUTANO
 lb/pes² abs PRES. DE CONY.
 5000 lb/pes² abs

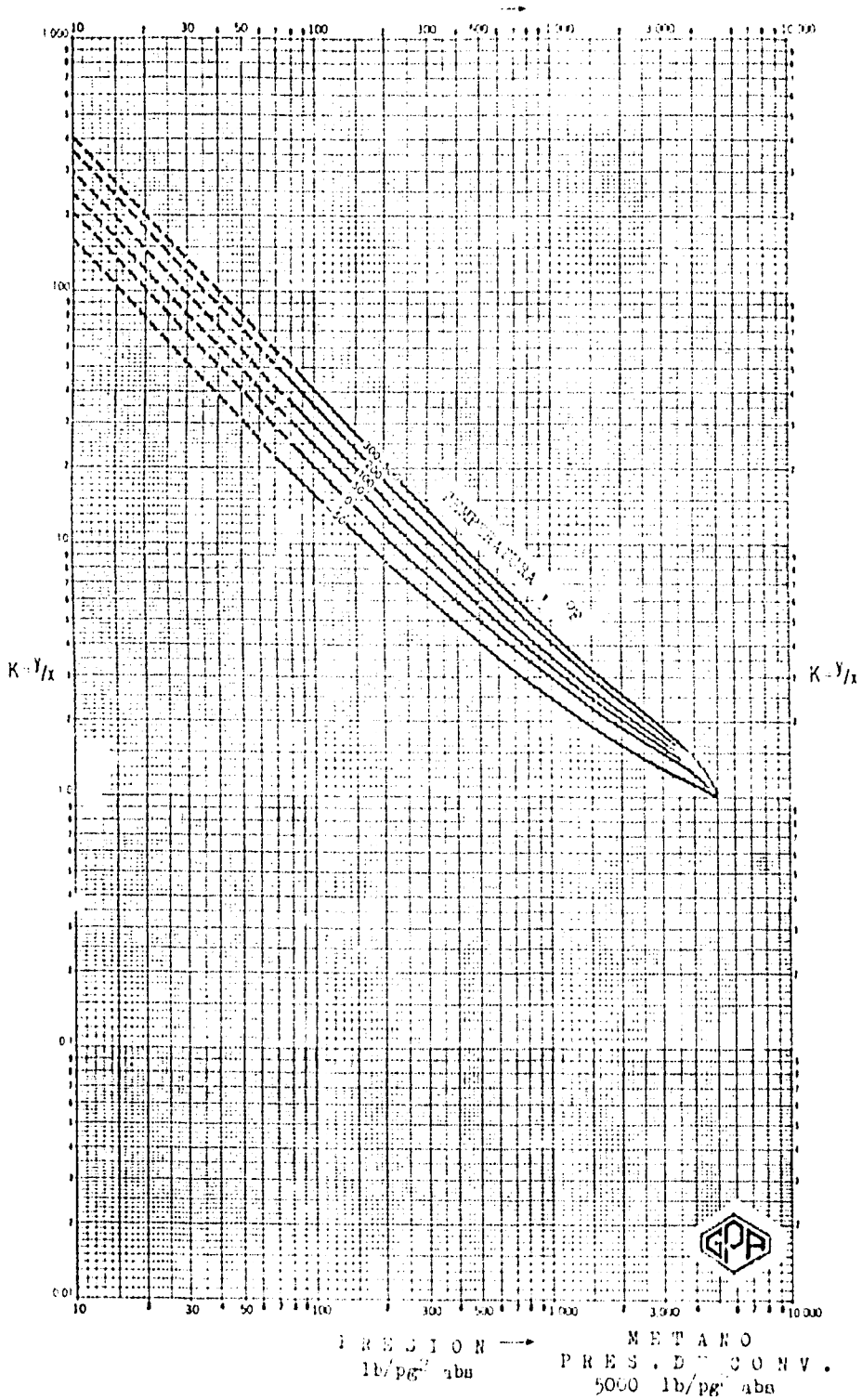


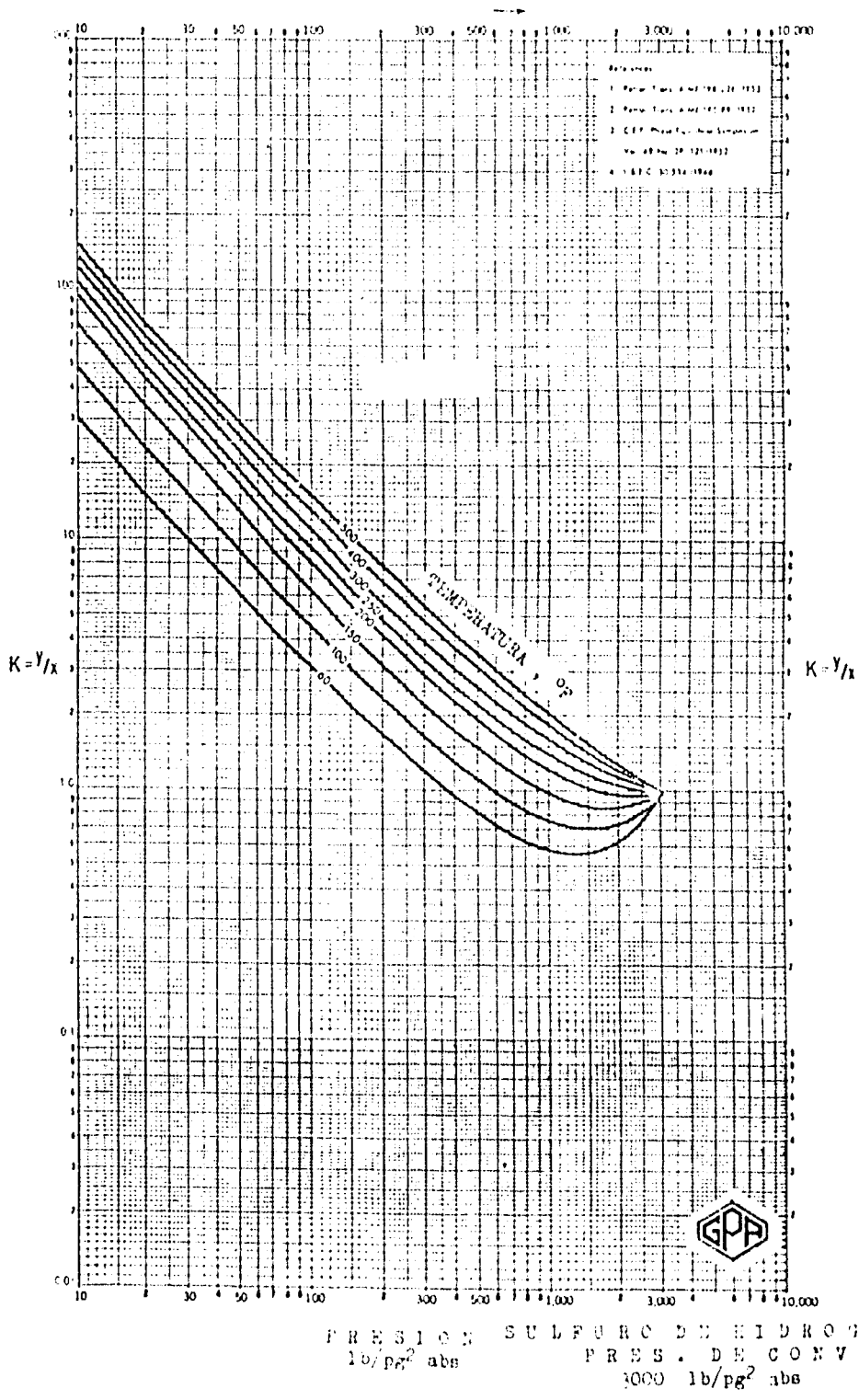


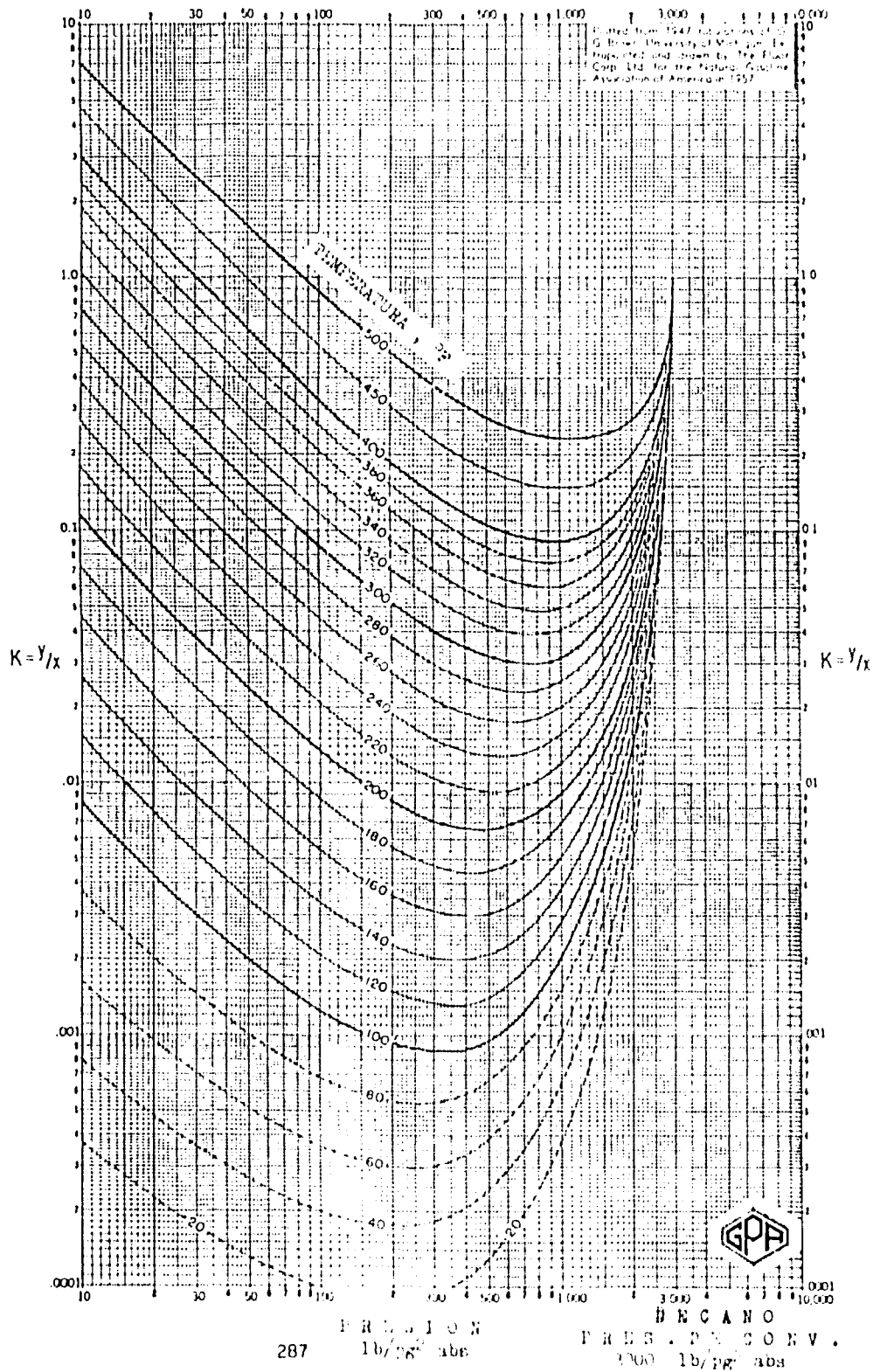
PRESSURE →
 lb/pg² abs

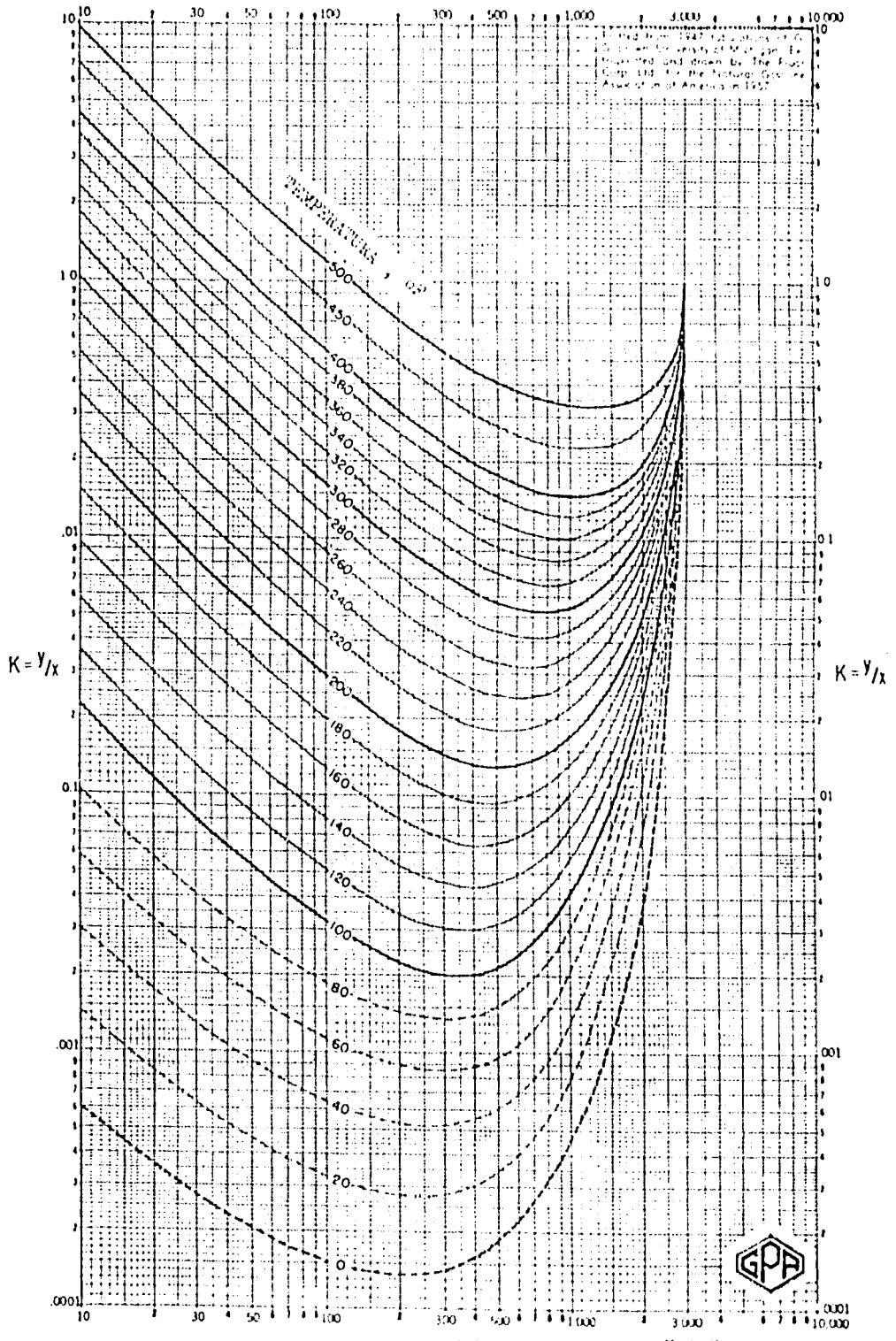
PRESSURE →
 5000 lb/pg² abs



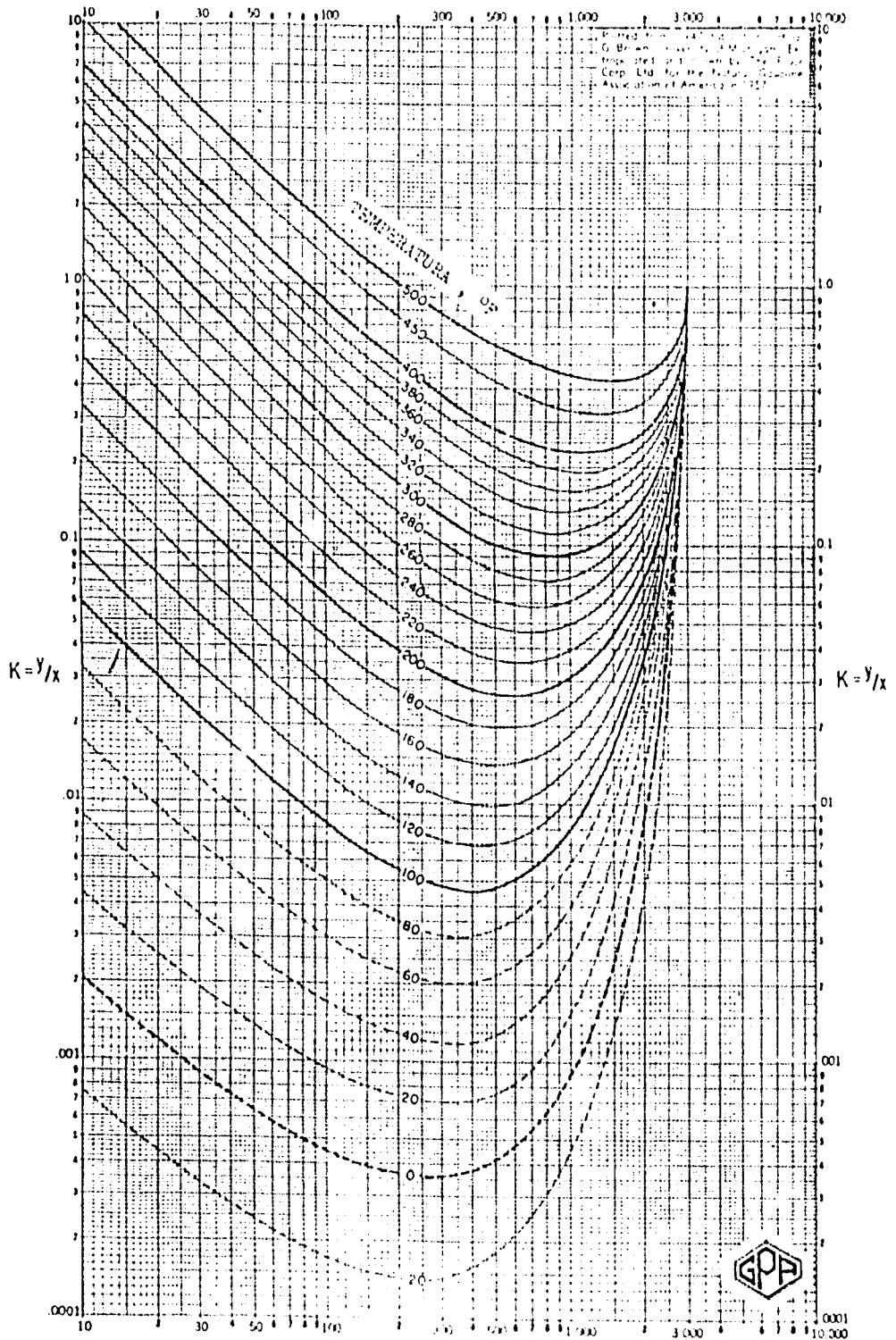


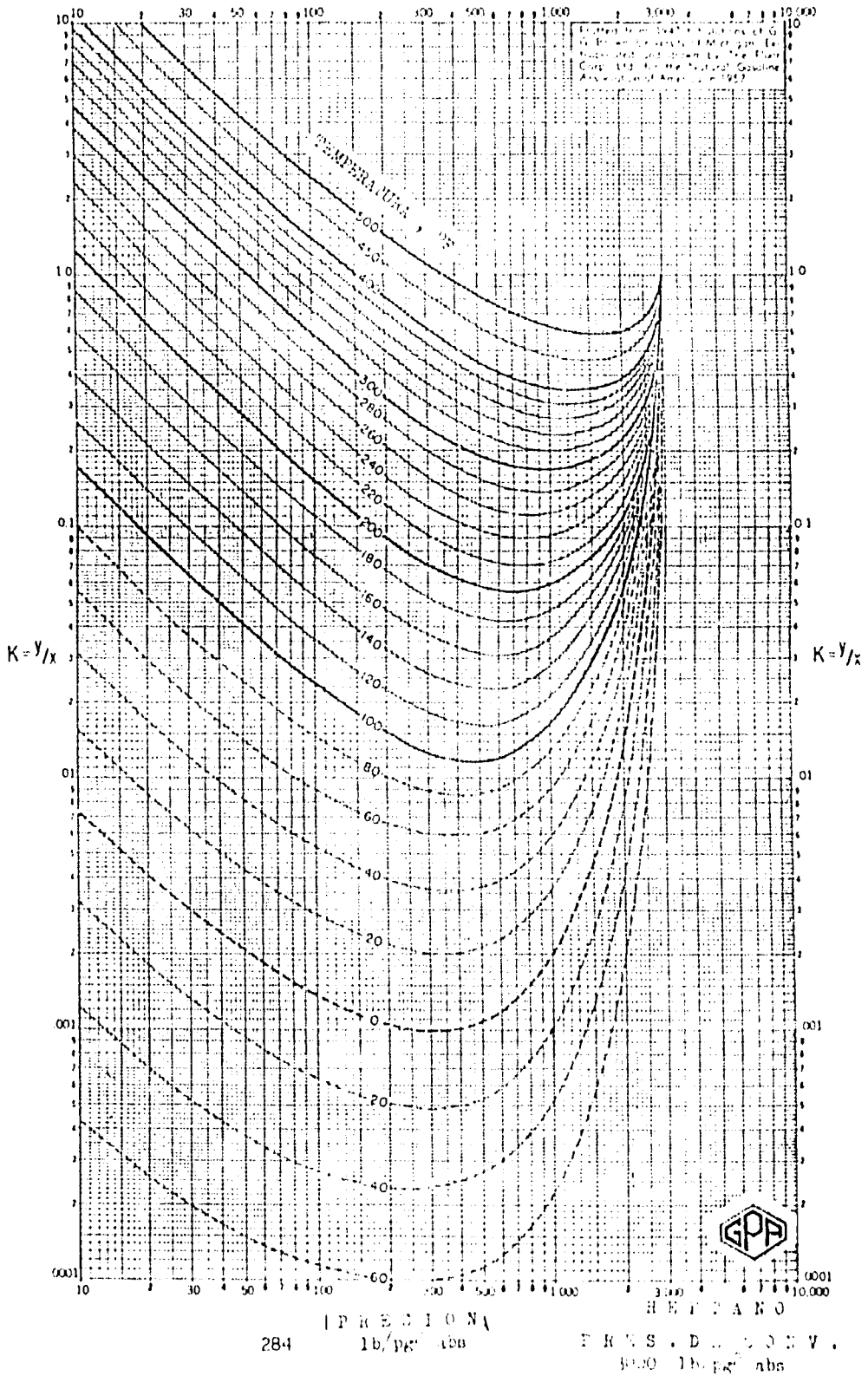


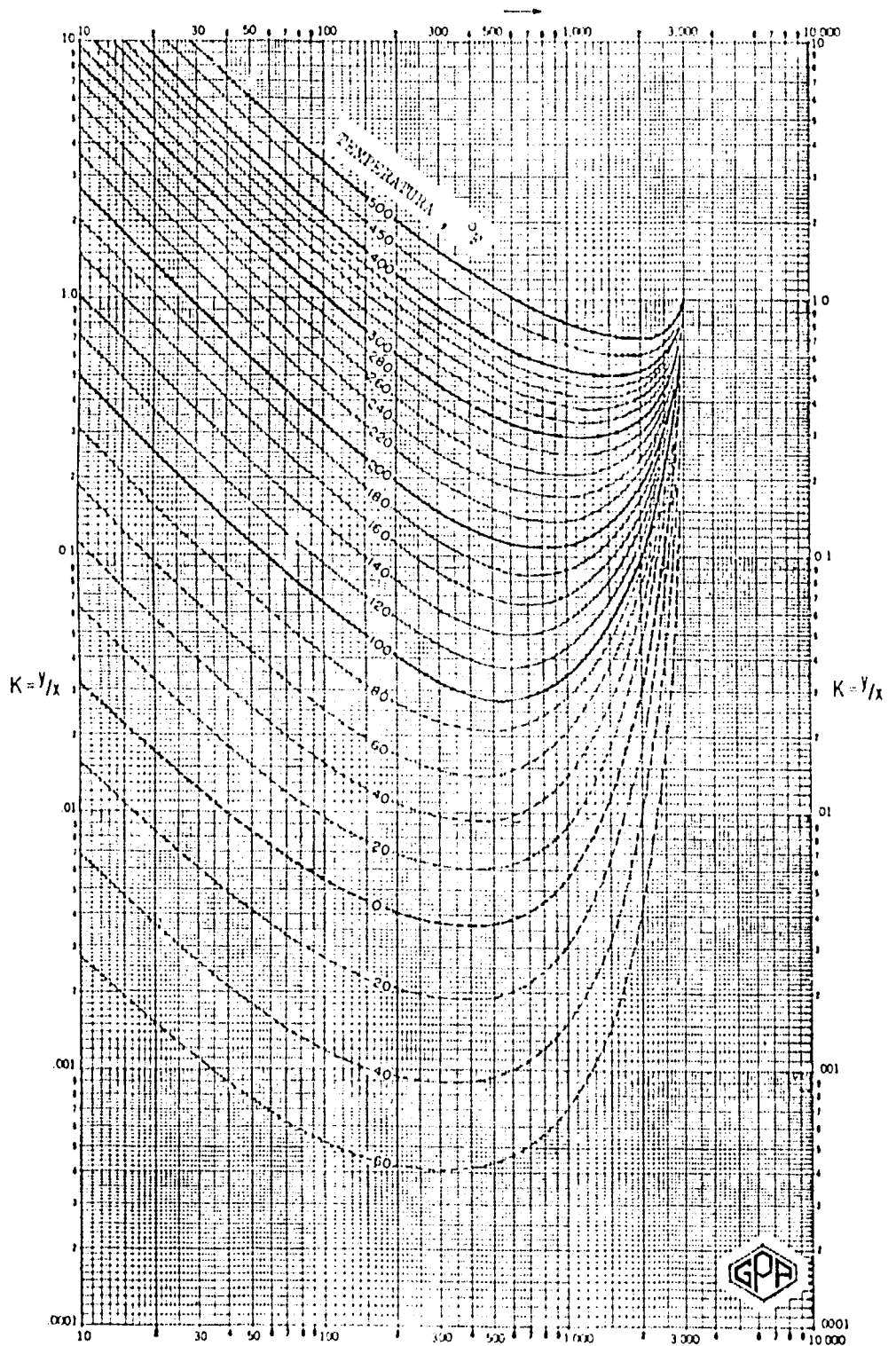




Reprinted from 1947 Transactions of the
American Society of Mechanical Engineers
Copyright and drawn by The Engineering
Council of the American Institute of
Mechanical Engineers, Inc.



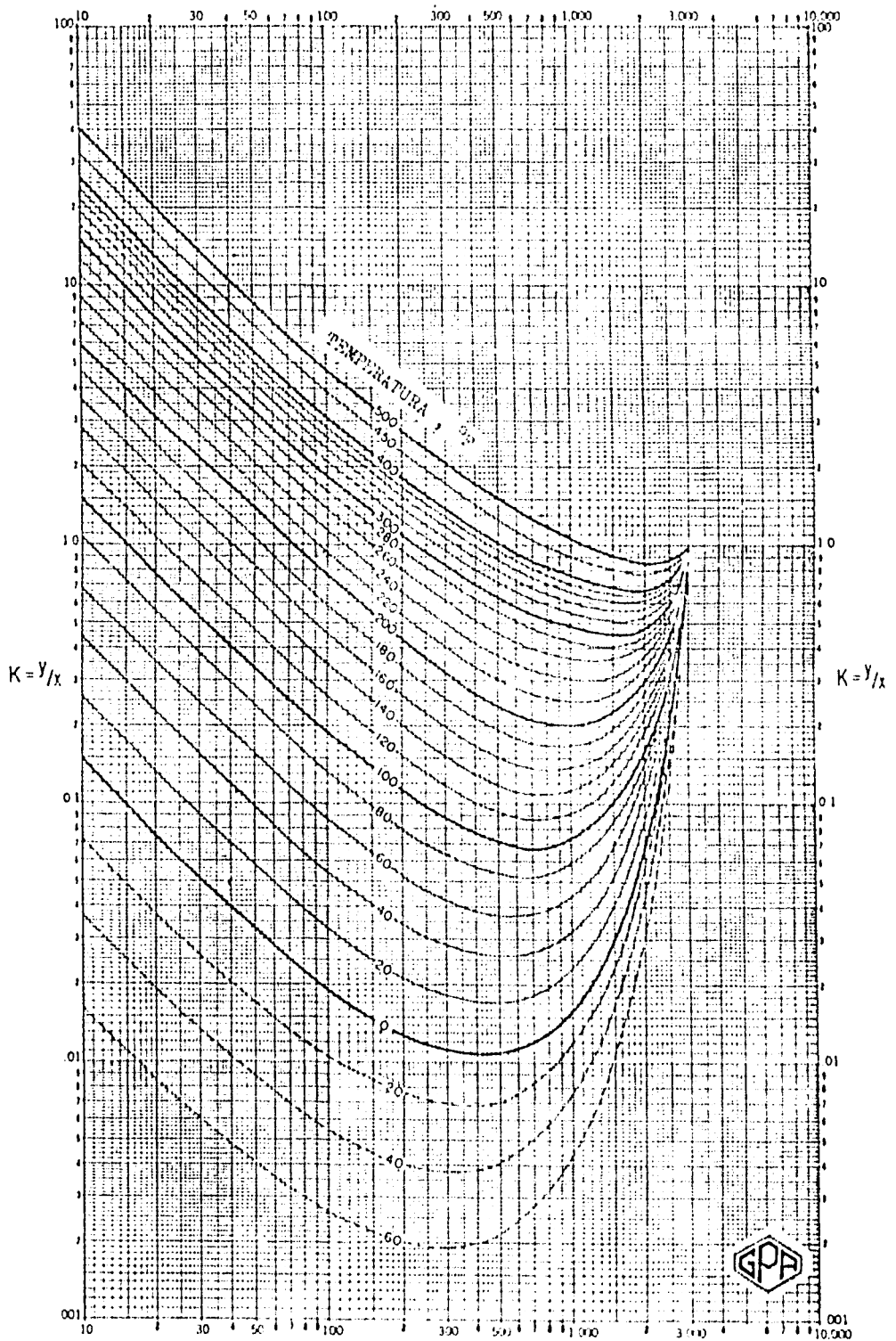




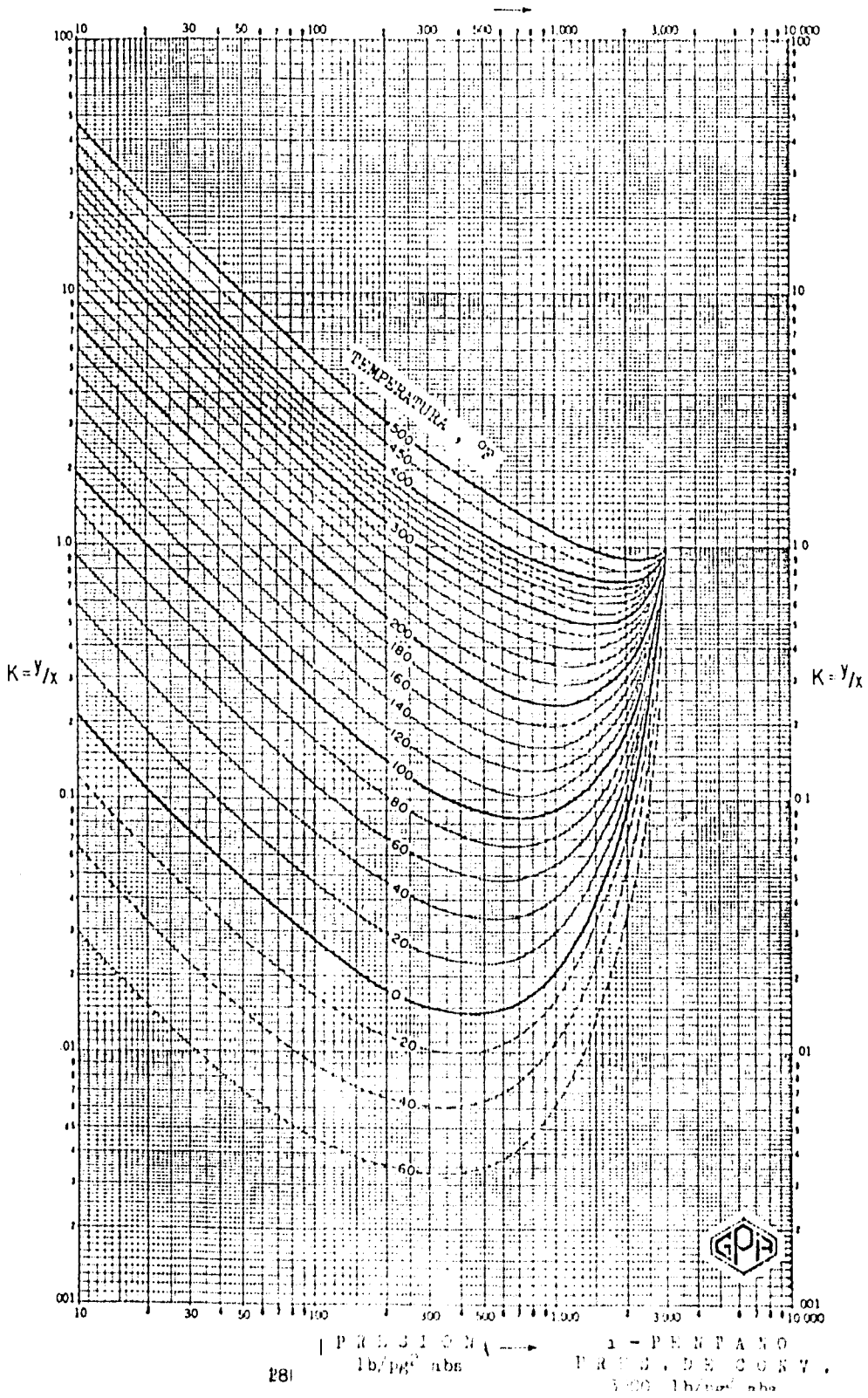
283

PRESSION, →
lb/pg² abs

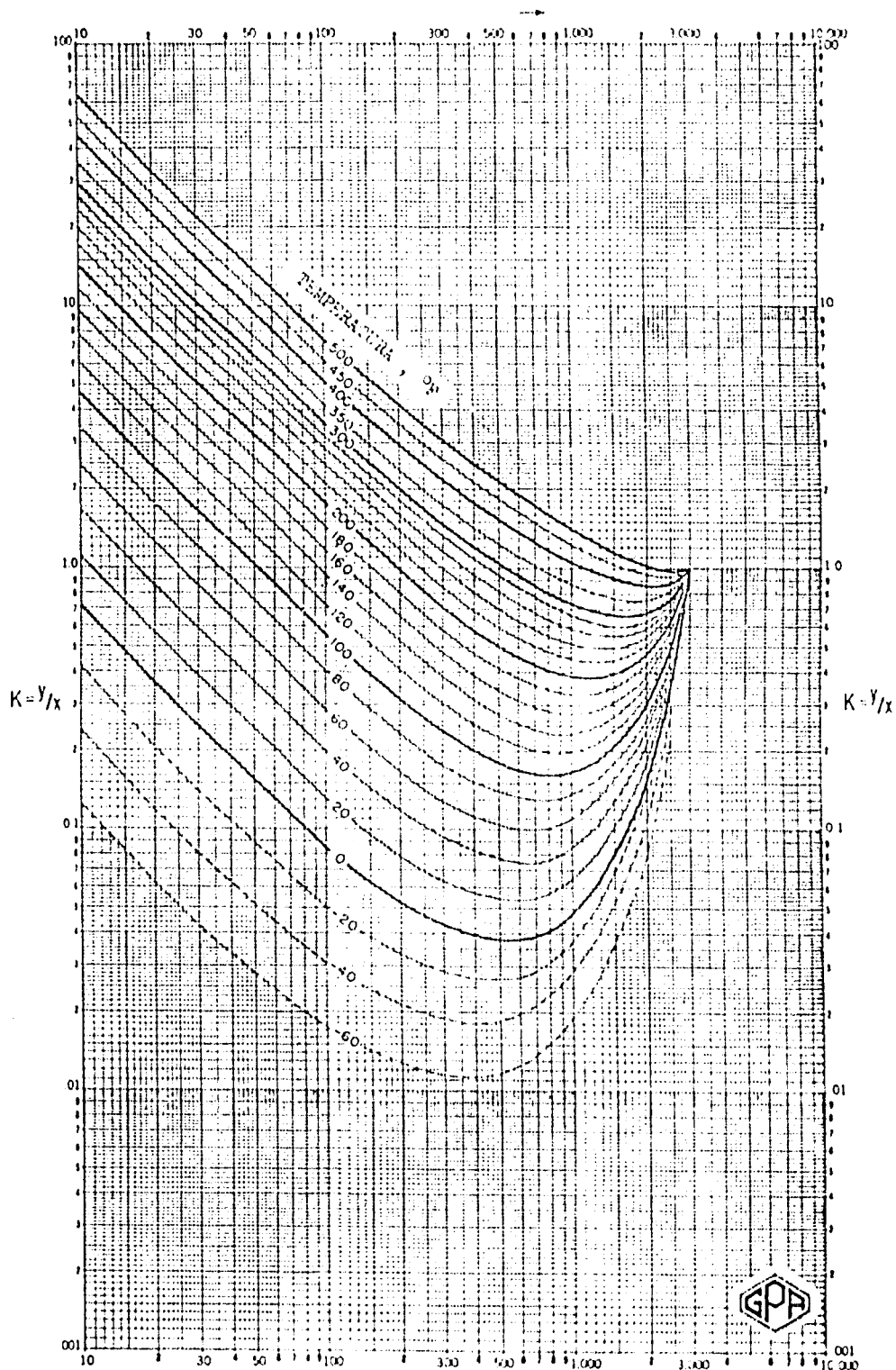
HEXANO
PRES. DE CONV.
5000 lb/pg² abs

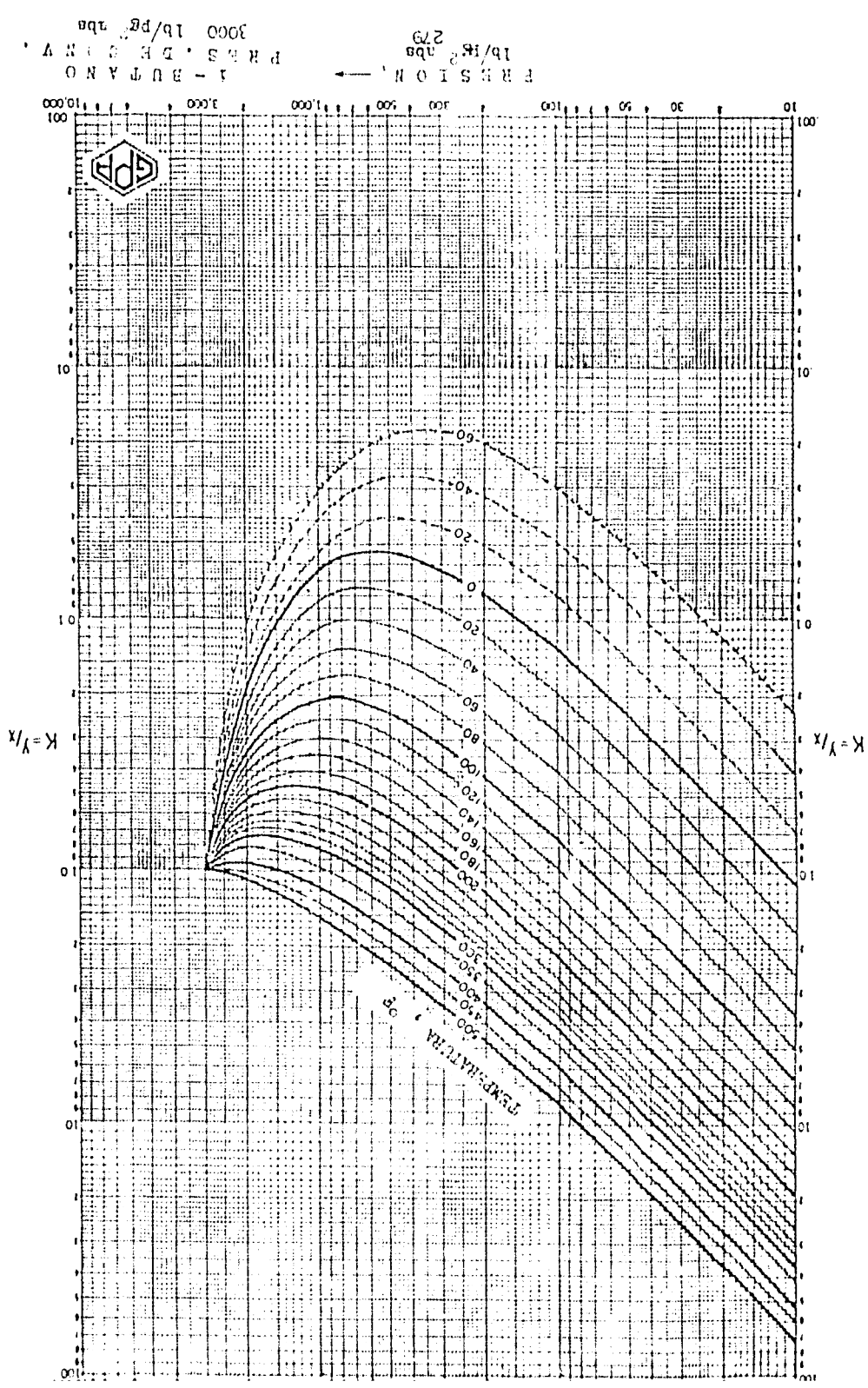


282 PRESSION → 10 - PENTAKO
 10⁶ lb/pç² abs P K G S . D E J O N V .
 3000 lb/pç² abs

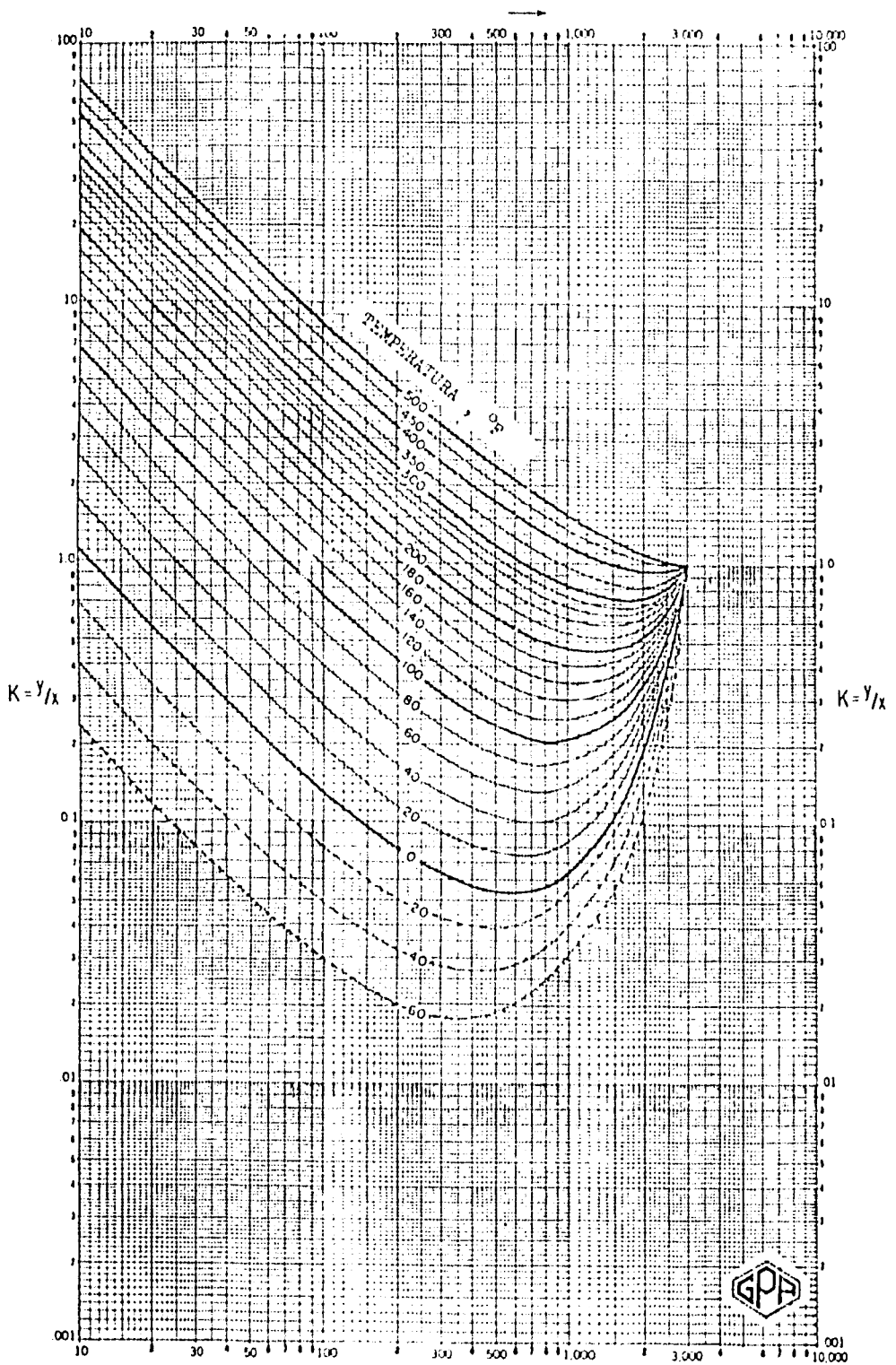


281 | PRESSION → 1 - PENTANO
 lb/pg² abs PRESS. DE CONV.
 1000 lb/m² abs



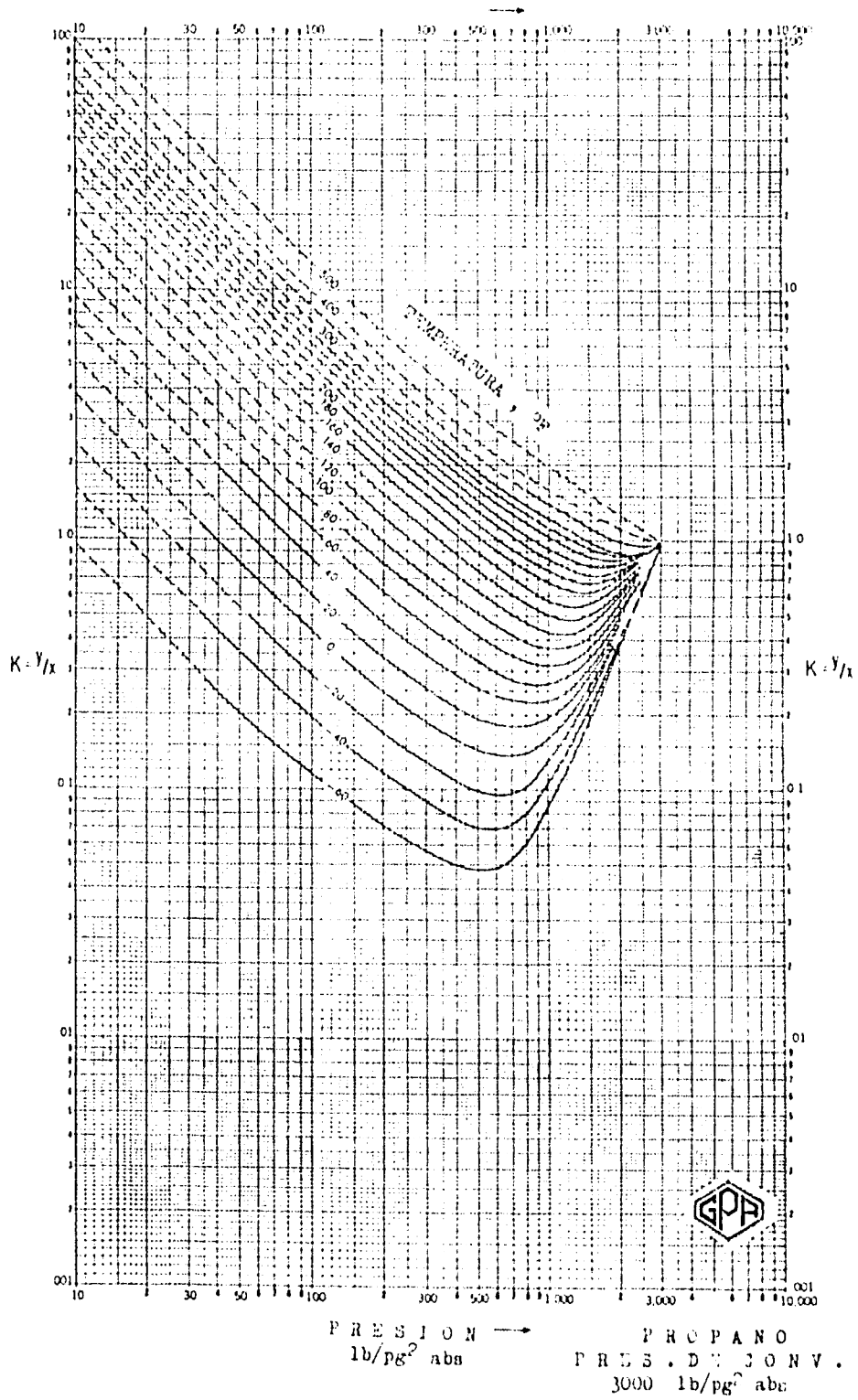


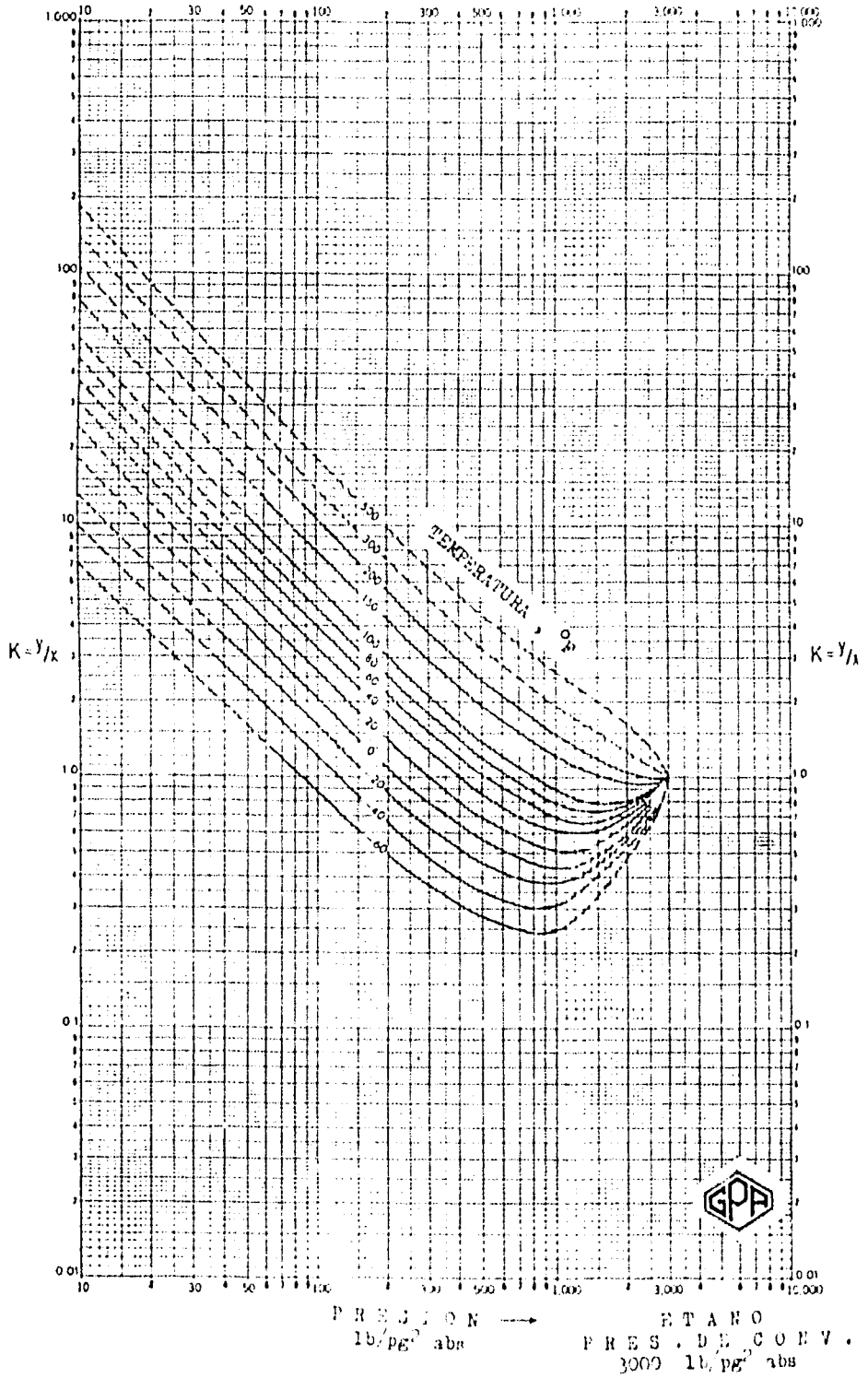
FRICTION ← 100 200 300 400 500 1,000 3,000 10,000
 1 - BUJANO
 PRESS. DEB. 279
 3000 lb/ft²

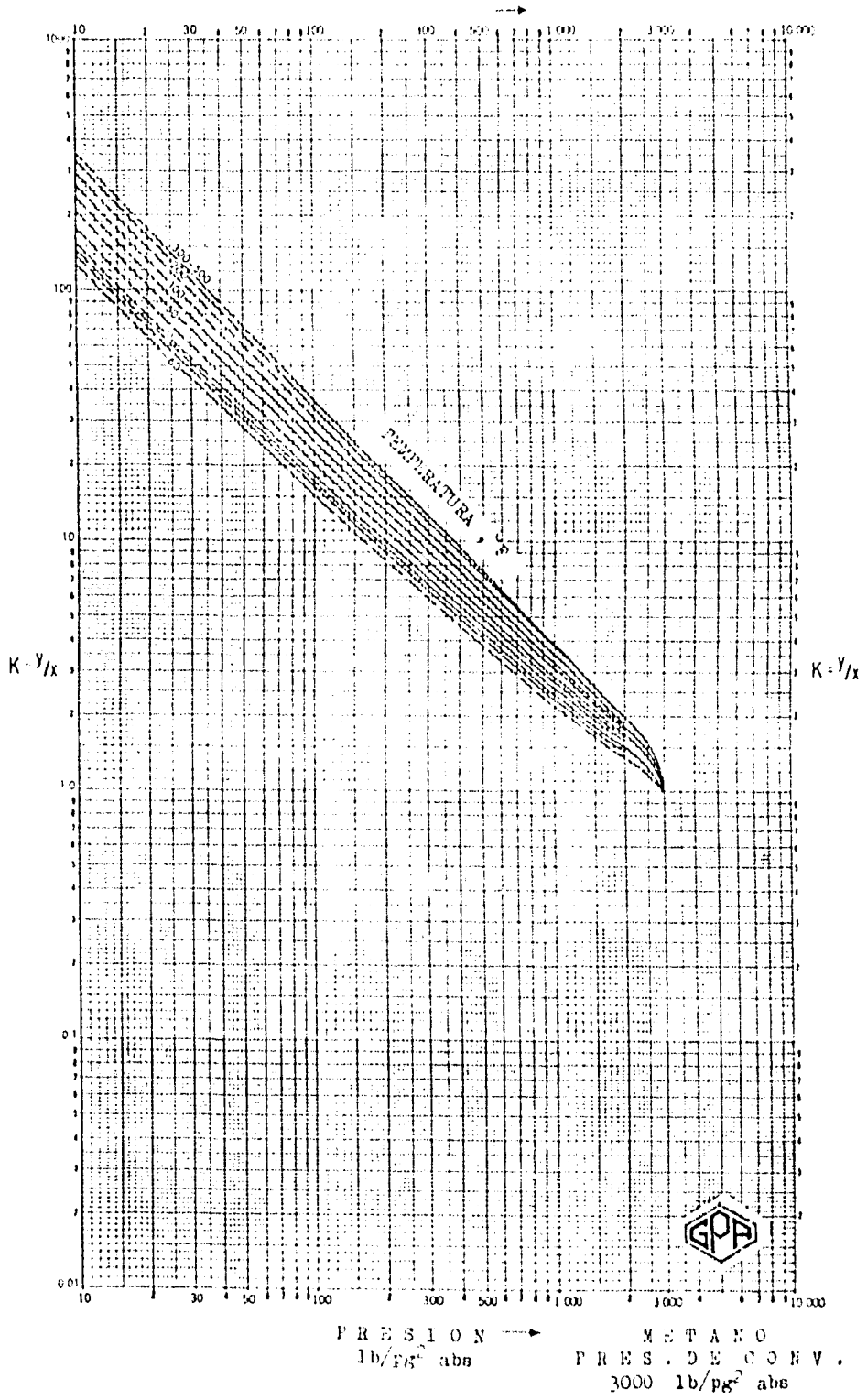


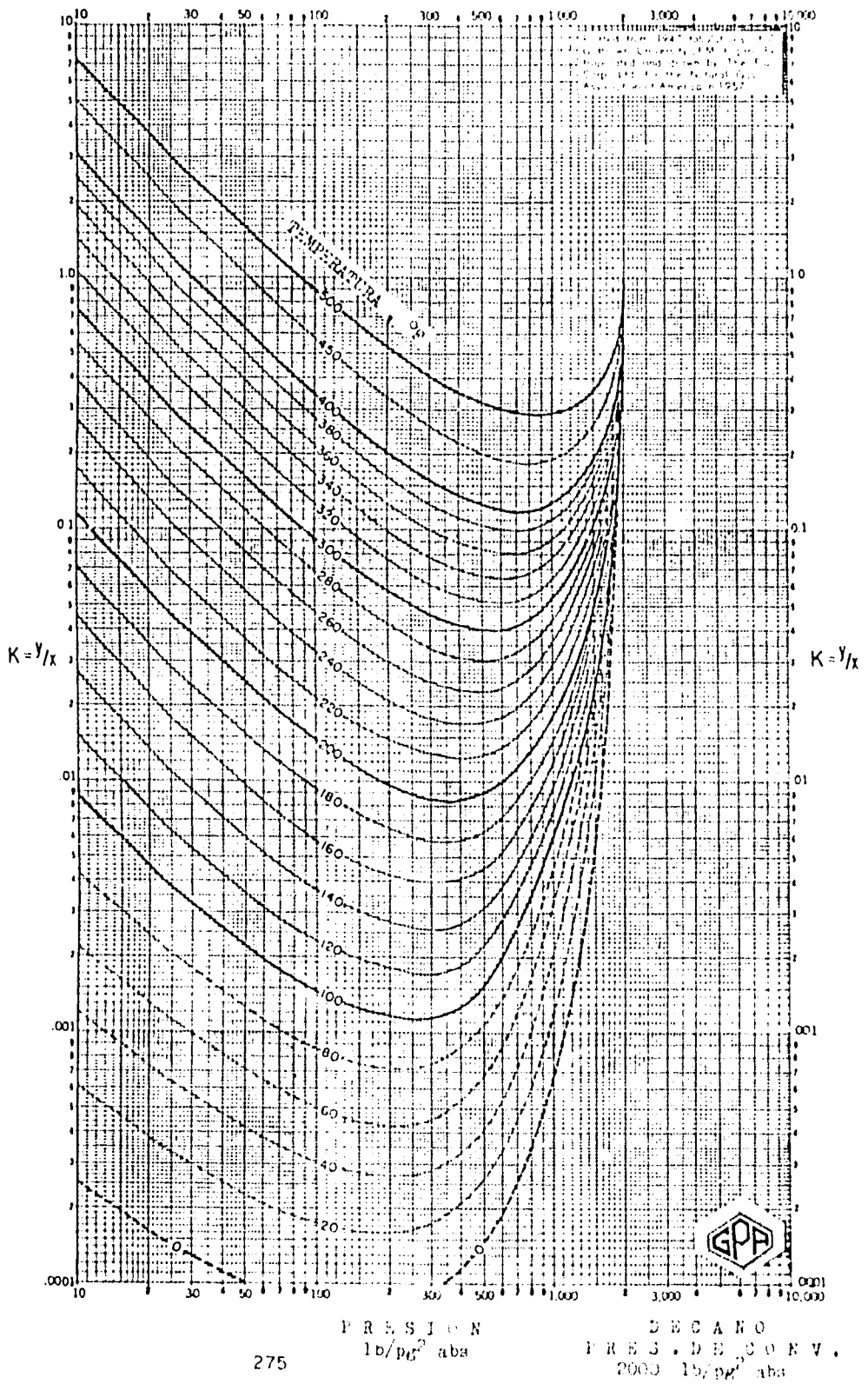
PRESSURE, -->
 lb/pg abs
 279

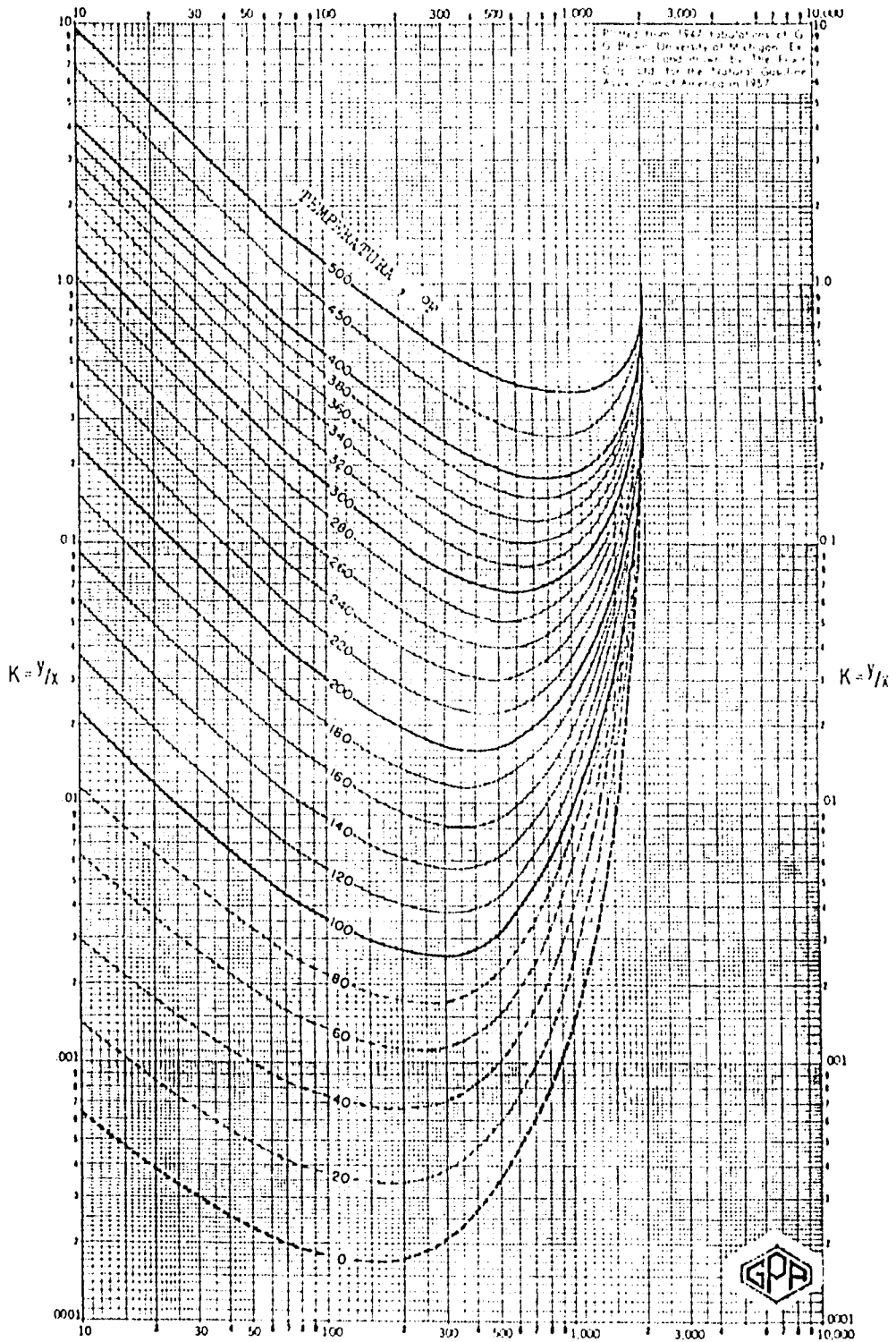
1-BUTANO
 PRES. DE EQUIL.
 3000 lb/pg abs





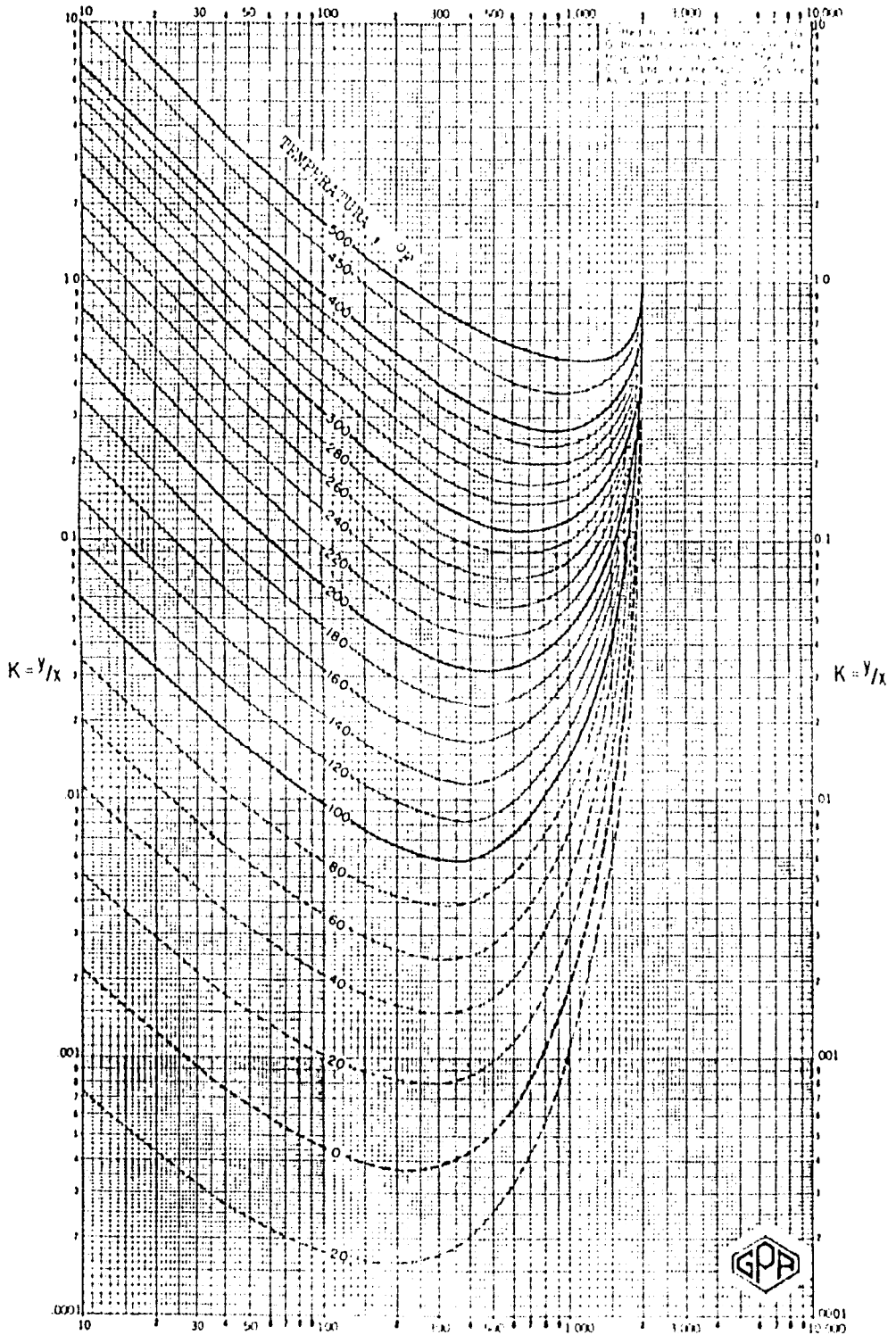


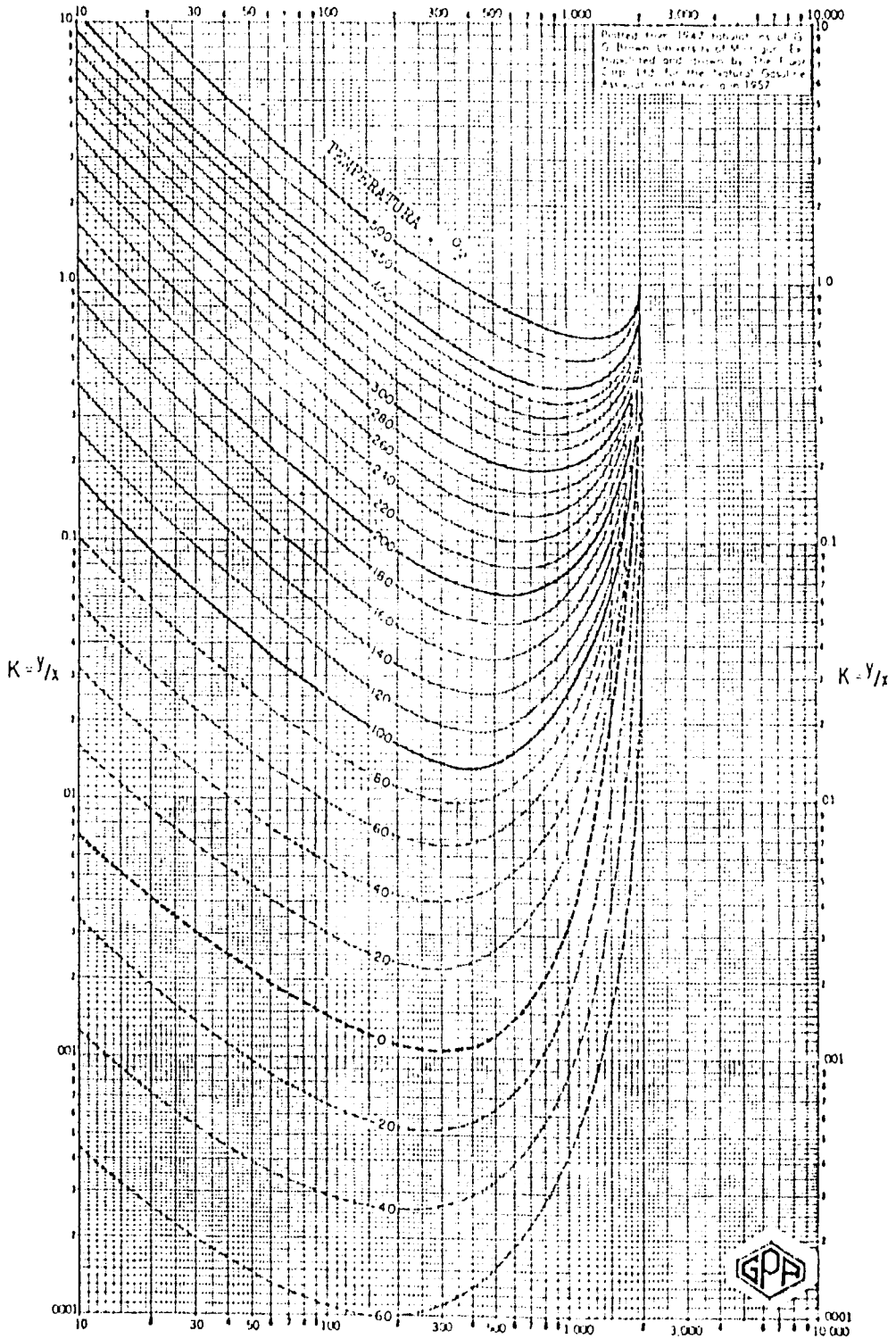




PRESSURE
 lb/pg² abs
 274

NON-ATMOSPHERIC
 PRESS. DECONV.
 2000 lb/pg² abs





Reprinted from 1947 publication of the
 G. Brown University of Michigan. Ex-
 trapolated and shown by the U.S. Geol.
 Surv. 1952 for the "Natural Gasoline
 Association" in 1957.



PRESSION

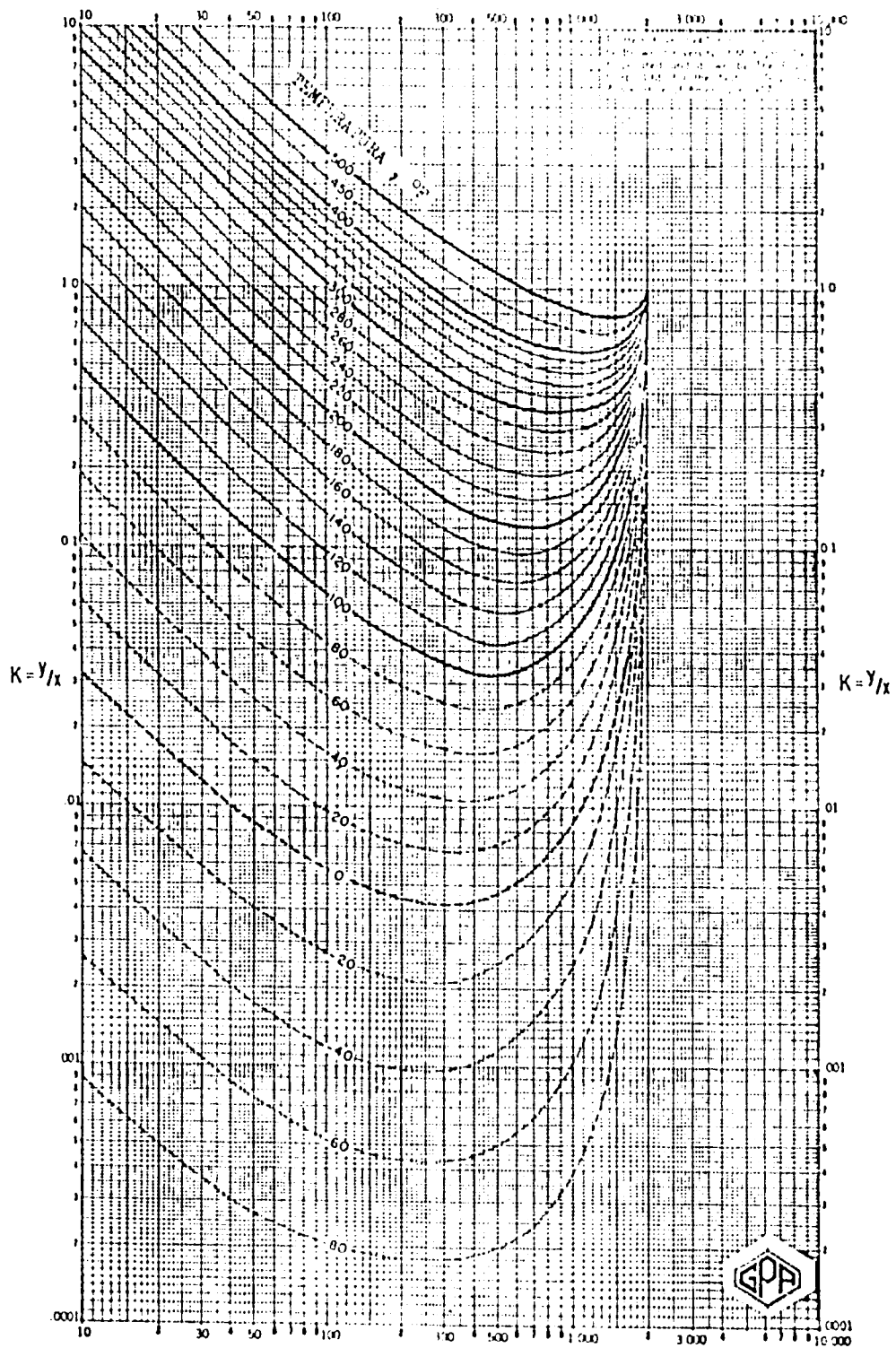
lb/pg² abs

272

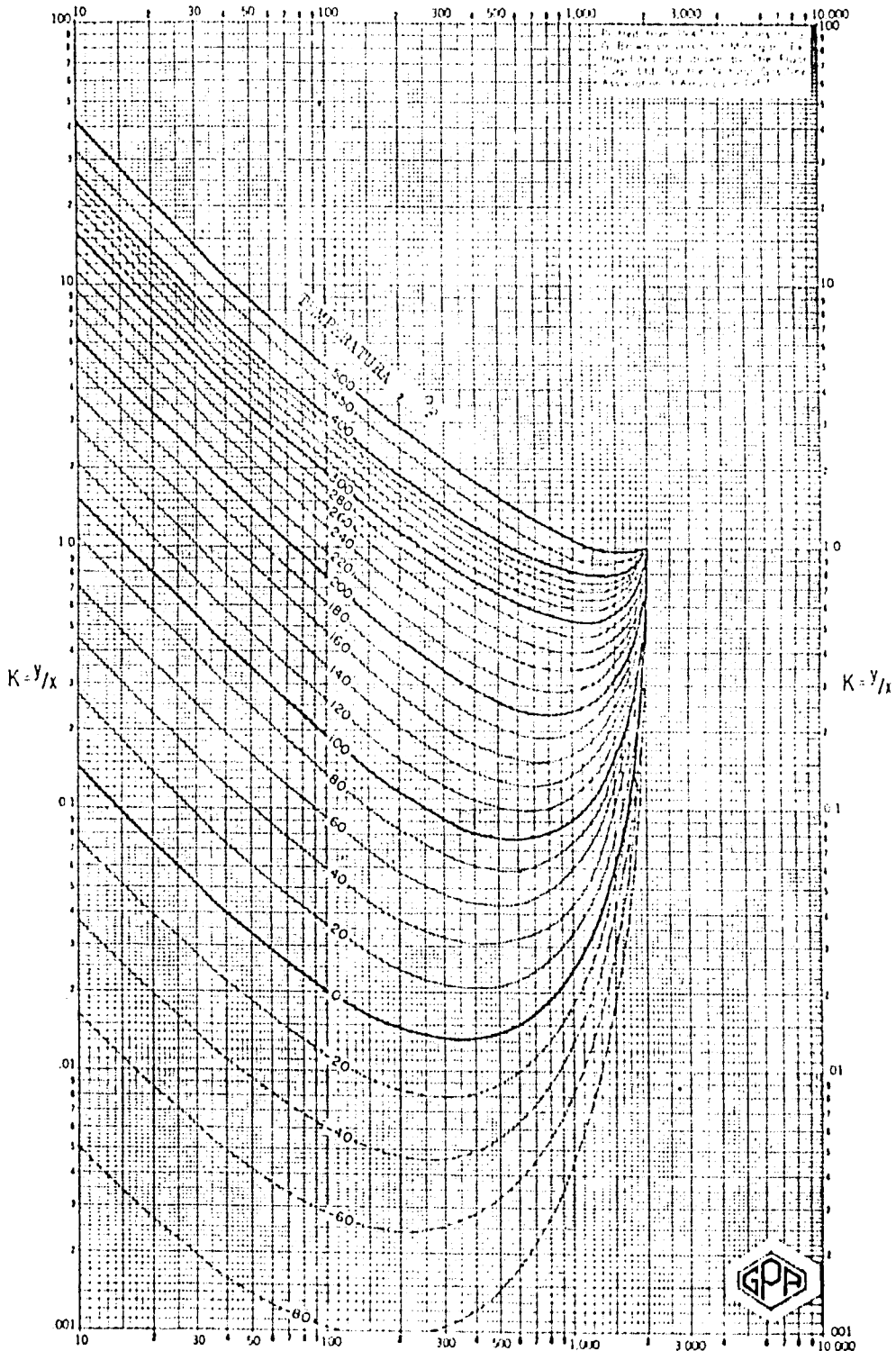
HEPTANO

PRES. DE CONV.

7000 lb/pg² abs



271 PRESSION TEMPERATURE
 10.78² ab3 1000 lb/pg² abs

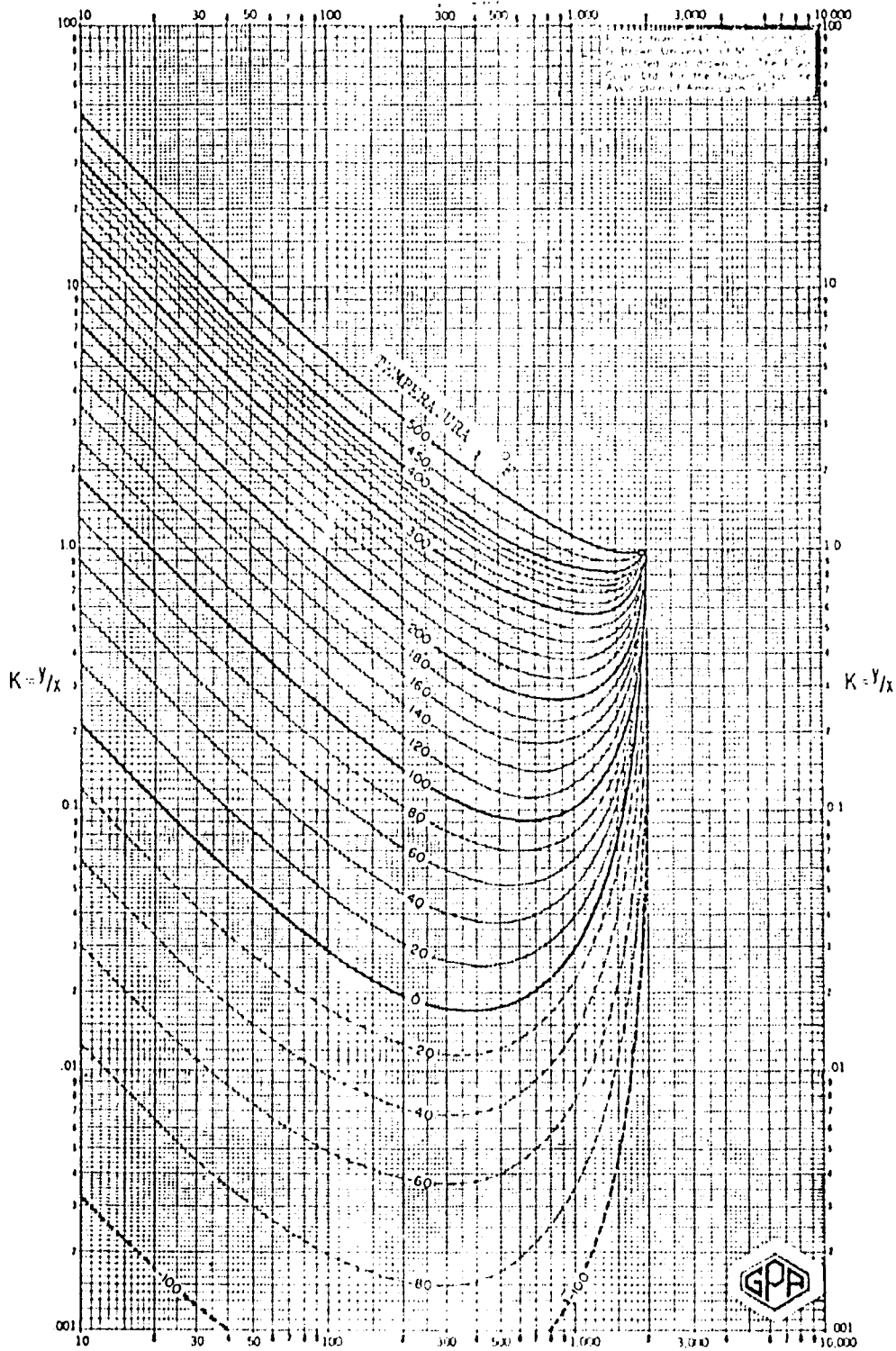


270

PRESION.
lb/pg² abs

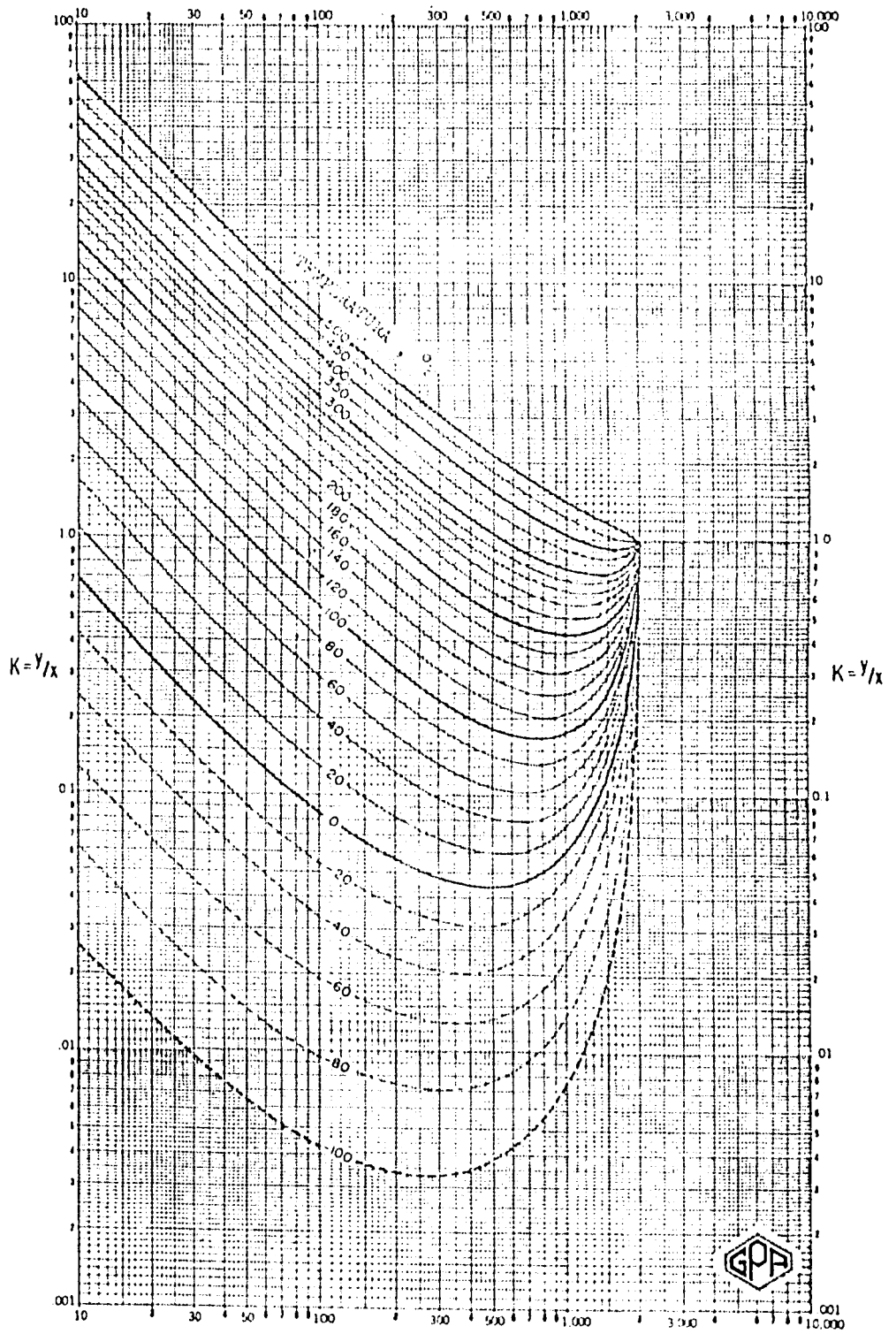
n - PENTANO
PRES. DE CONV.
1000 lb/pg² abs

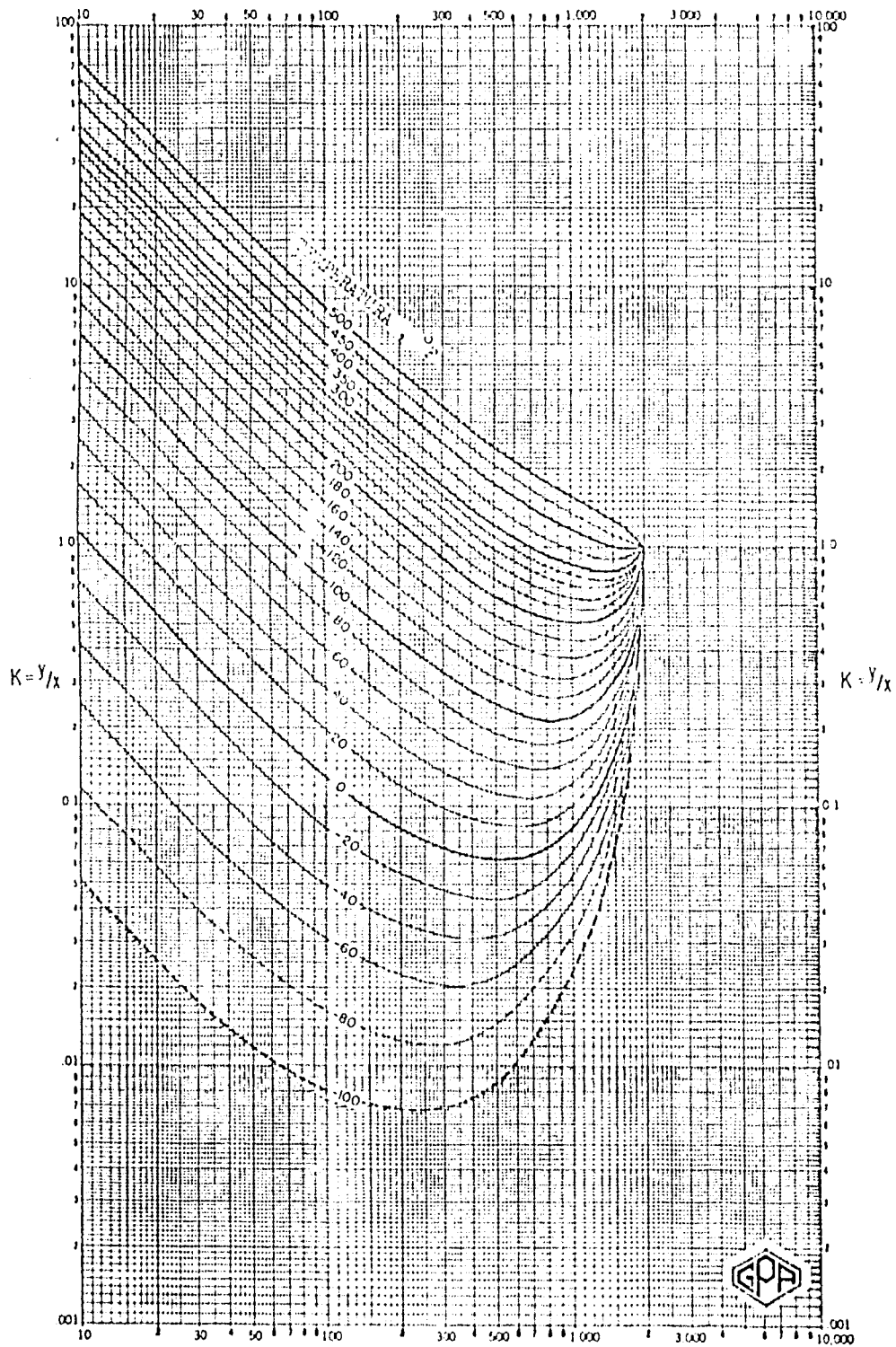




PRESSION
 lb/pg² aba

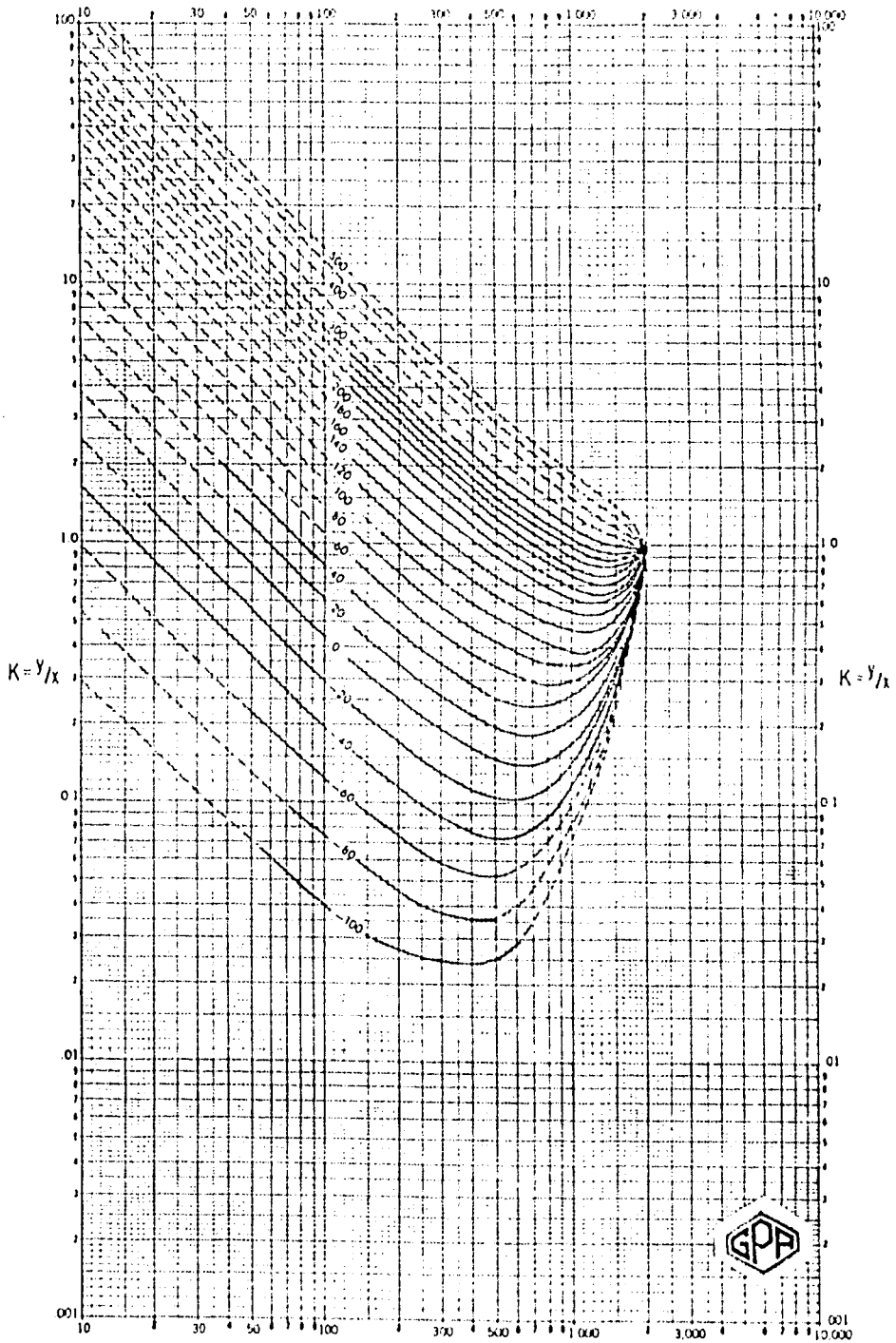
1 - PENTANO
 PRES. DE CORV.
 2000 lb/pg² aba





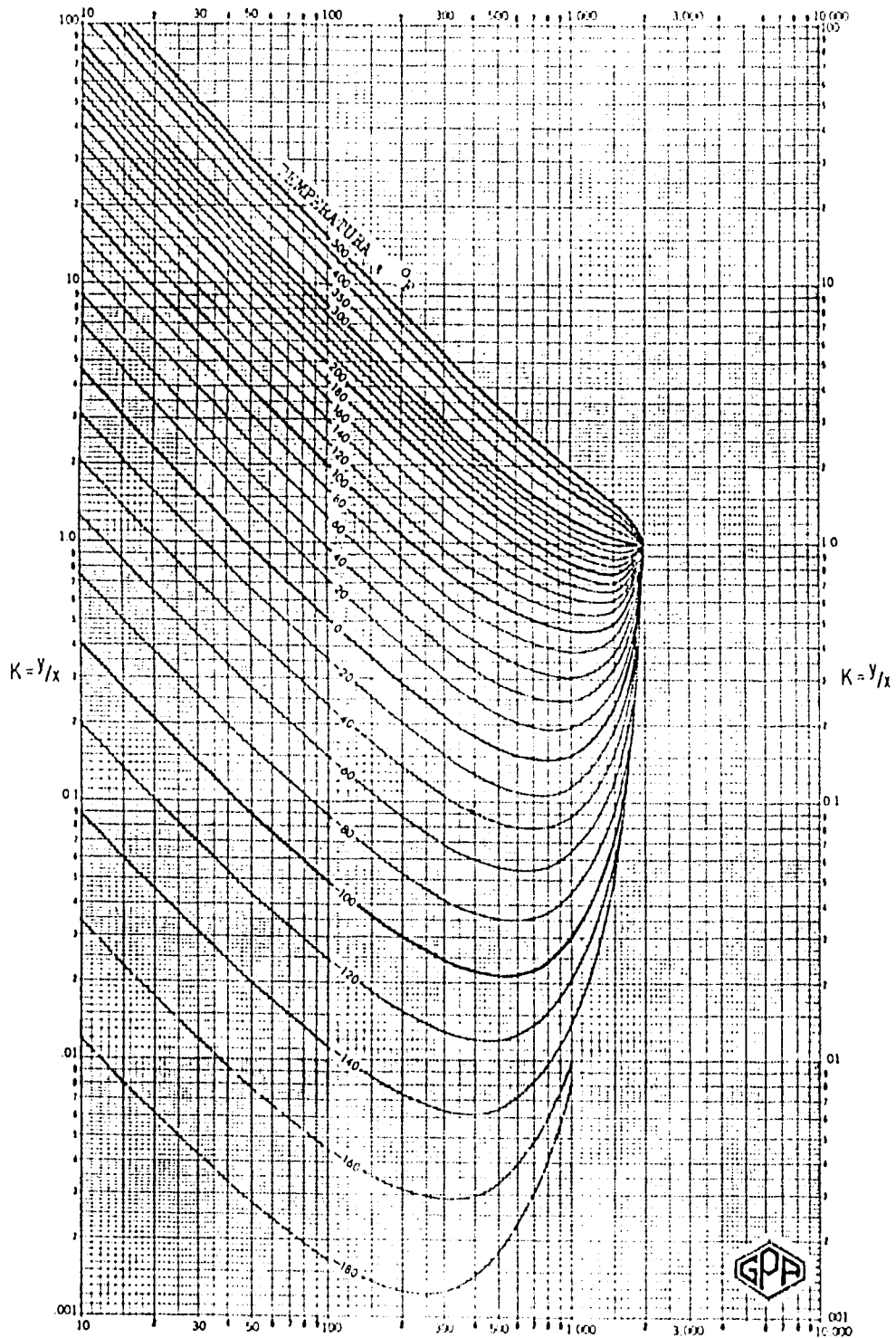
267 I P R E S S I O N → l b / p g ² a b s

1 - B U T A N O
P R E S . T E C O N V .
2000 l b / p g ² a b s



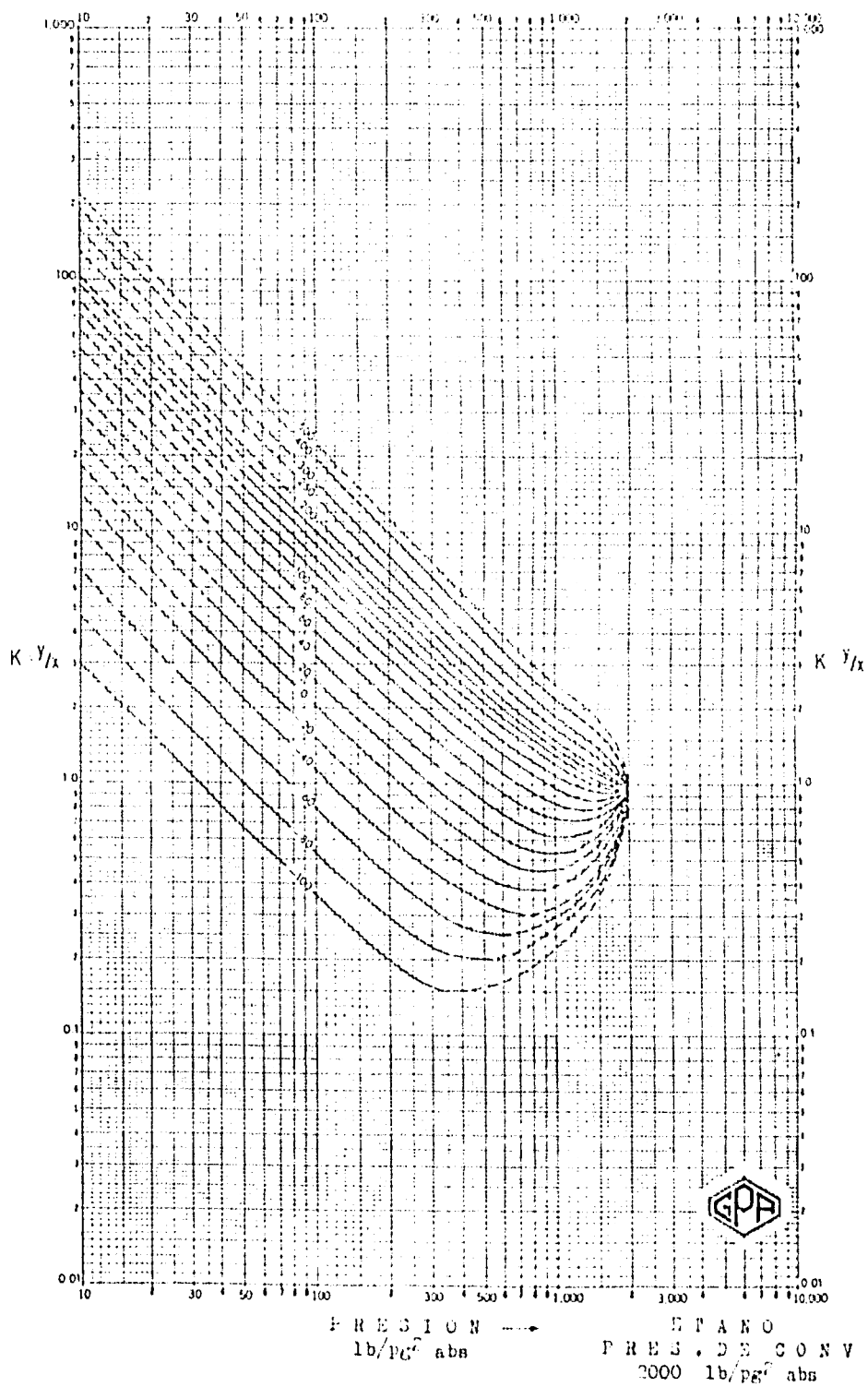
PRESION →
 lb/pg² abs

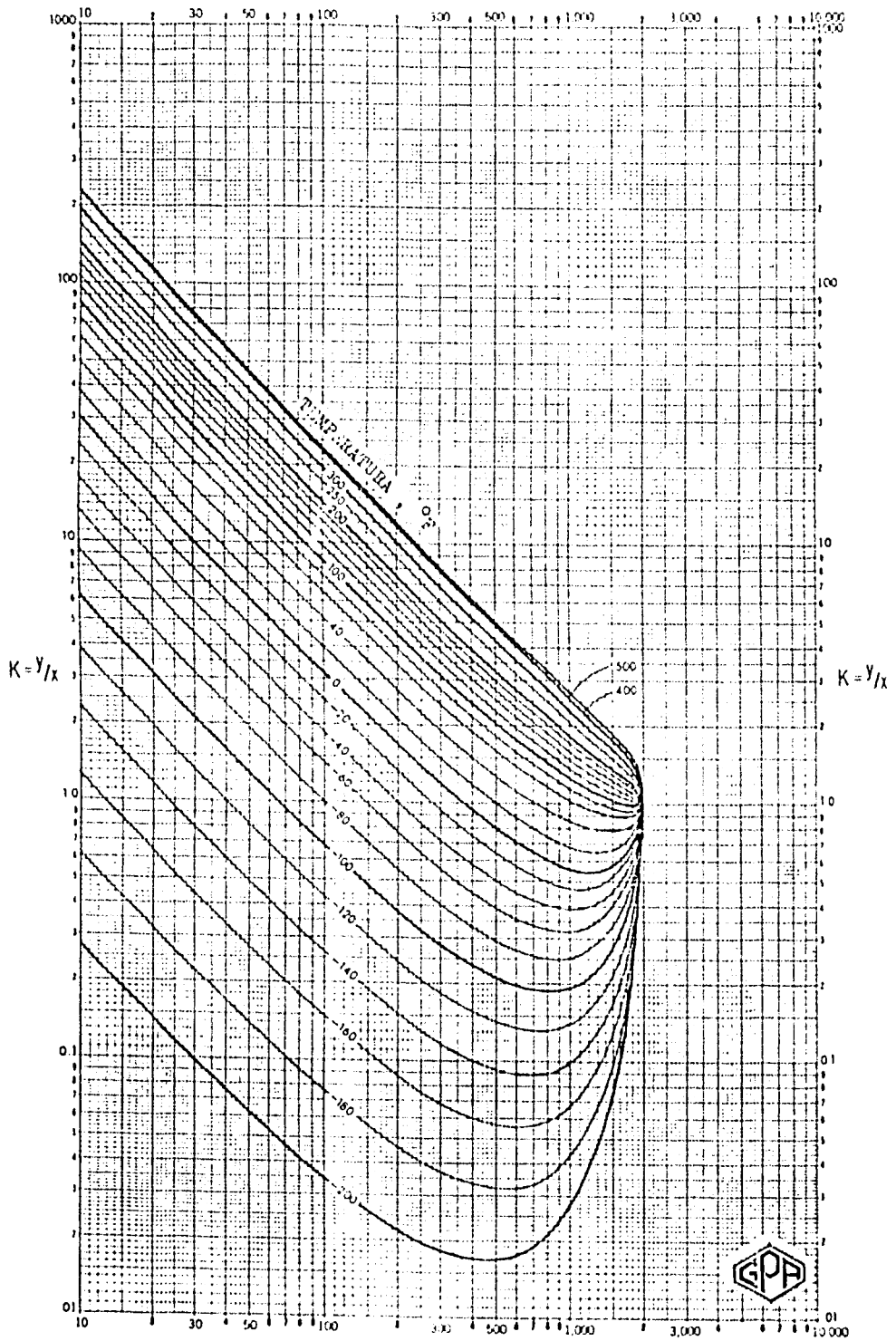
PROPANO
 PRES. DE CONV.
 2000 lb/pg² abs



PRESSION →
 1b/pr² abs
 265

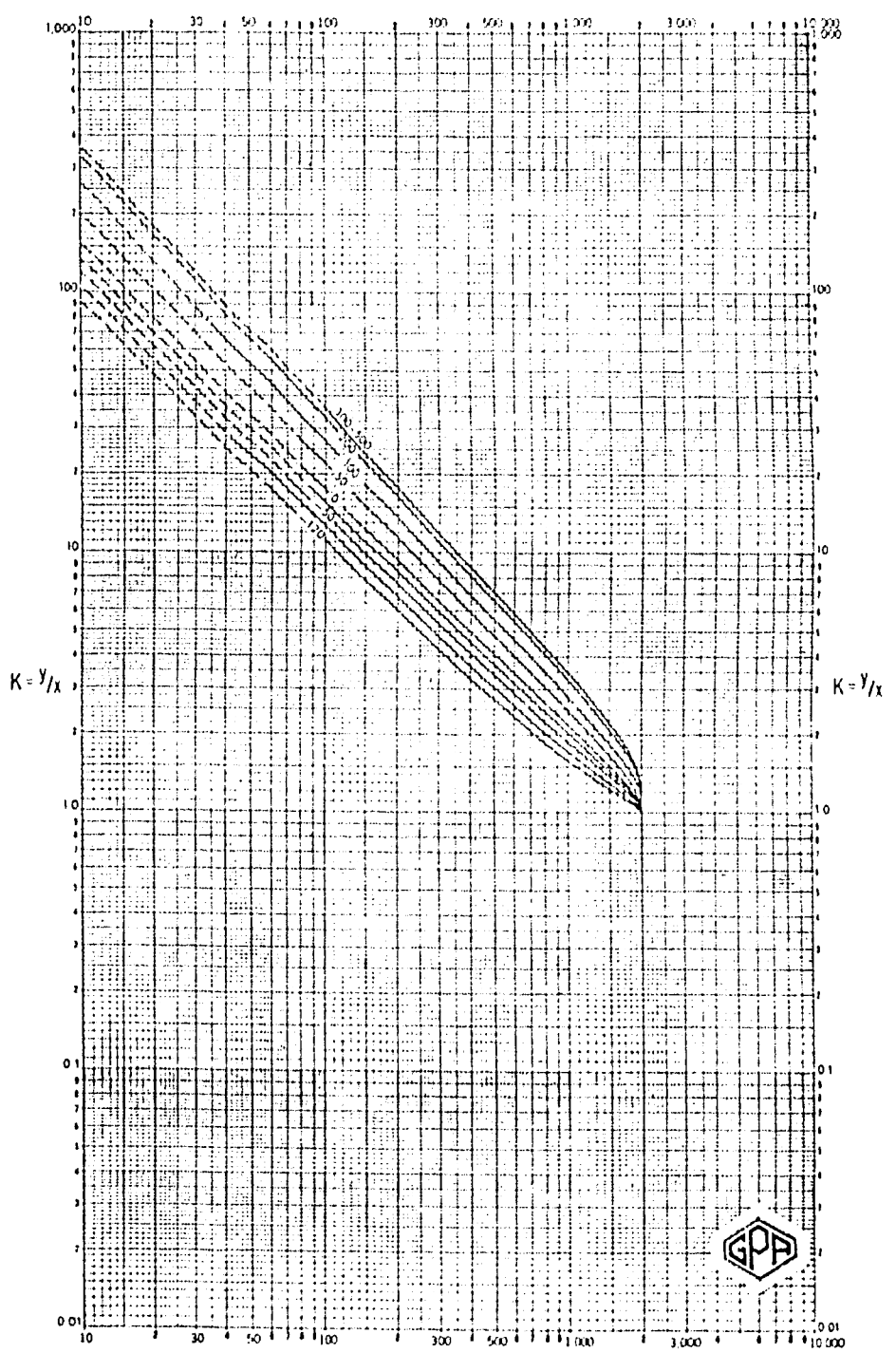
PROPIEDADES
 PRES. DE CONV.
 2000 1b/pr² abs





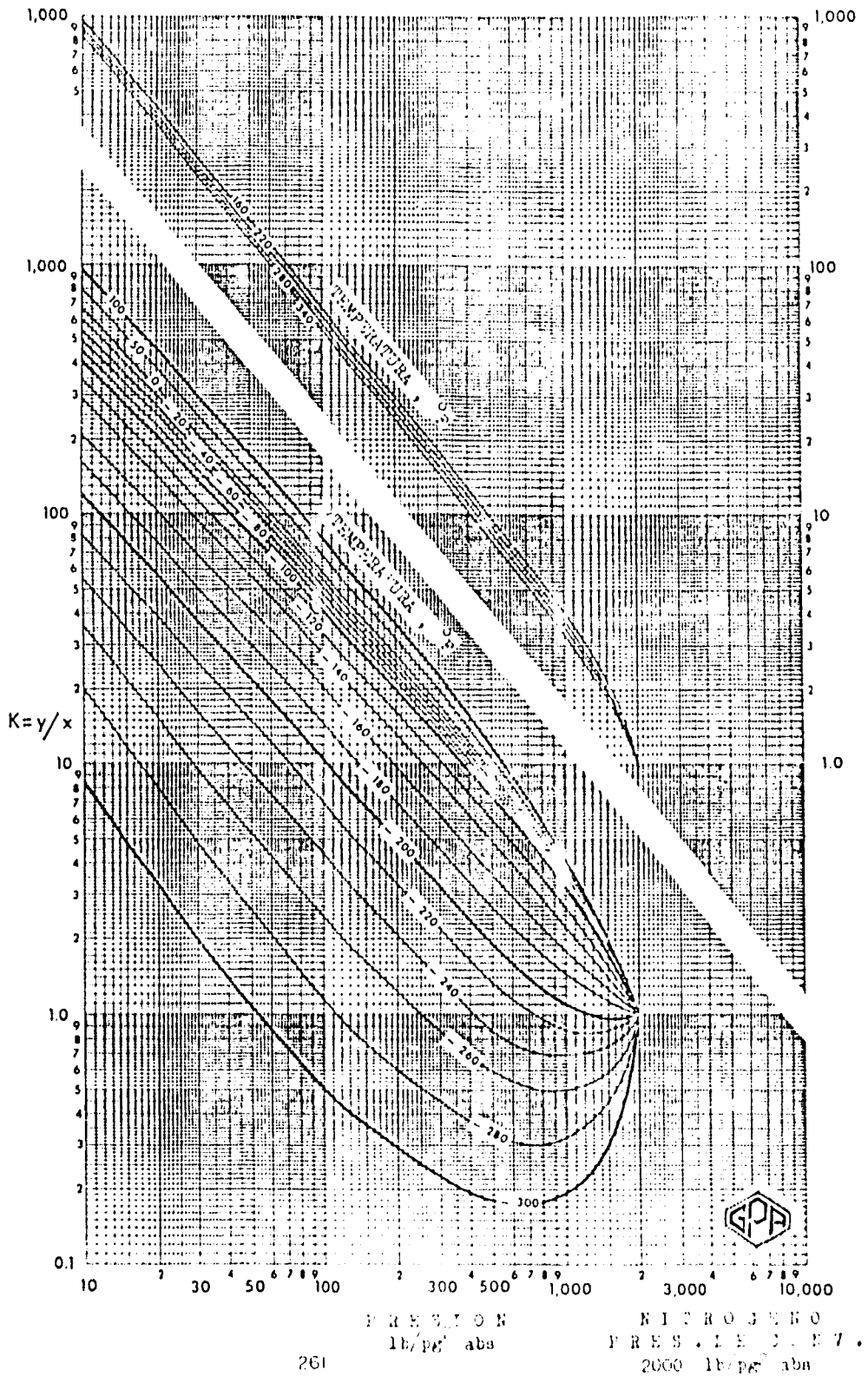
PRESSION →
 lb/pg² abs
 263

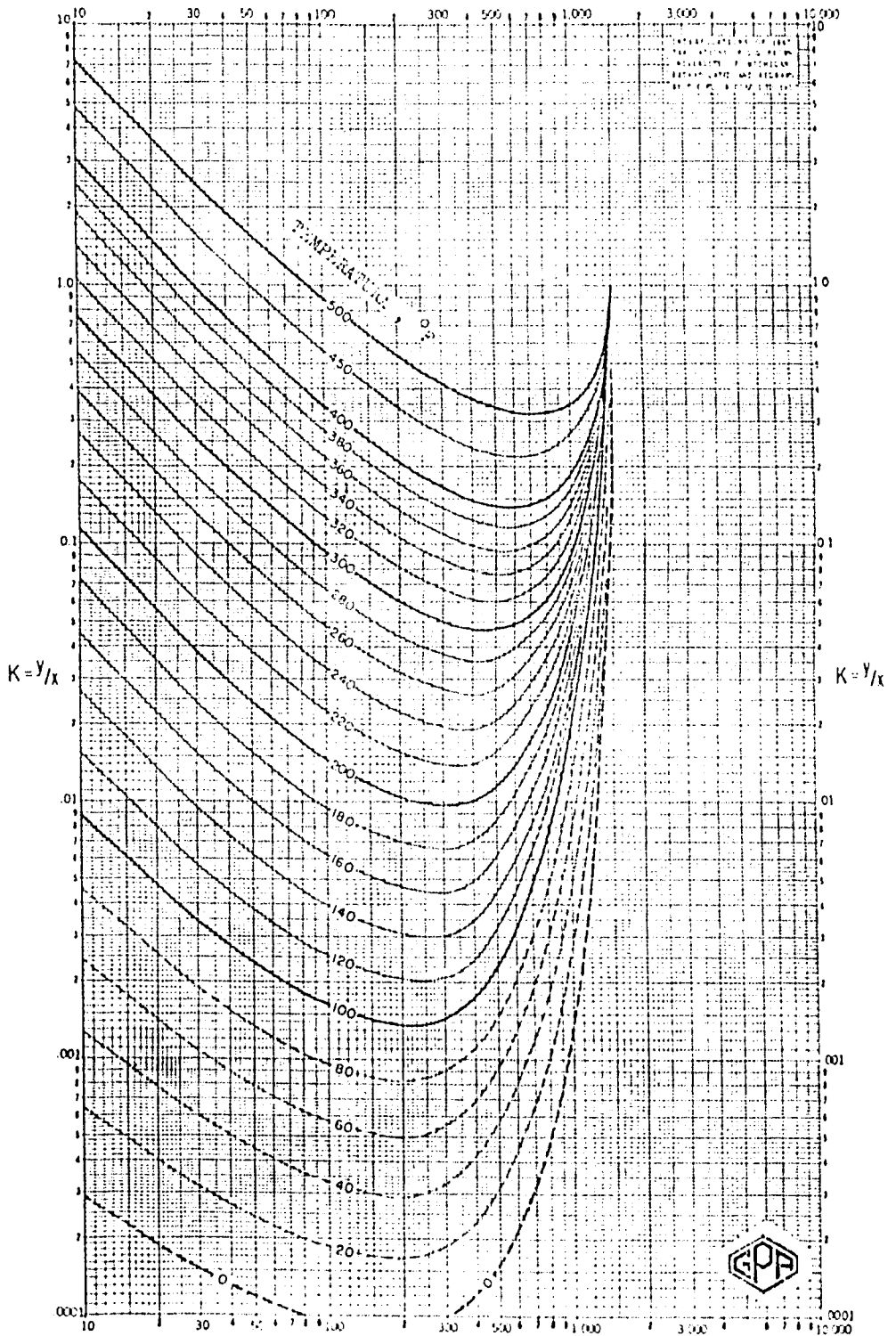
SPILENO
 PRES. DN CONV.
 2000 lb/pg² abs



PRESION →
lb/pg² abs

METANO
PRES. DE CONV.
2000 lb/pg² abs



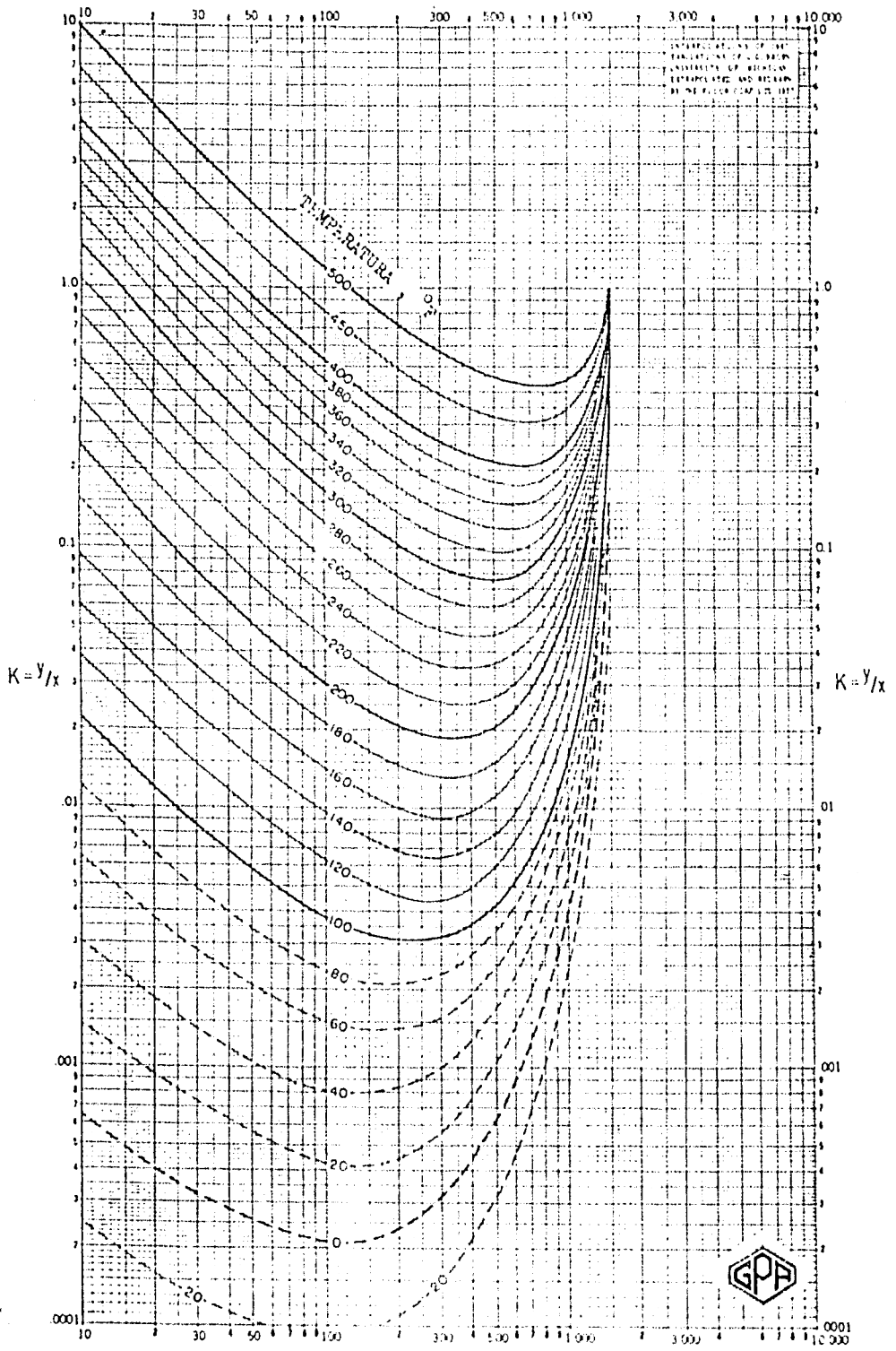


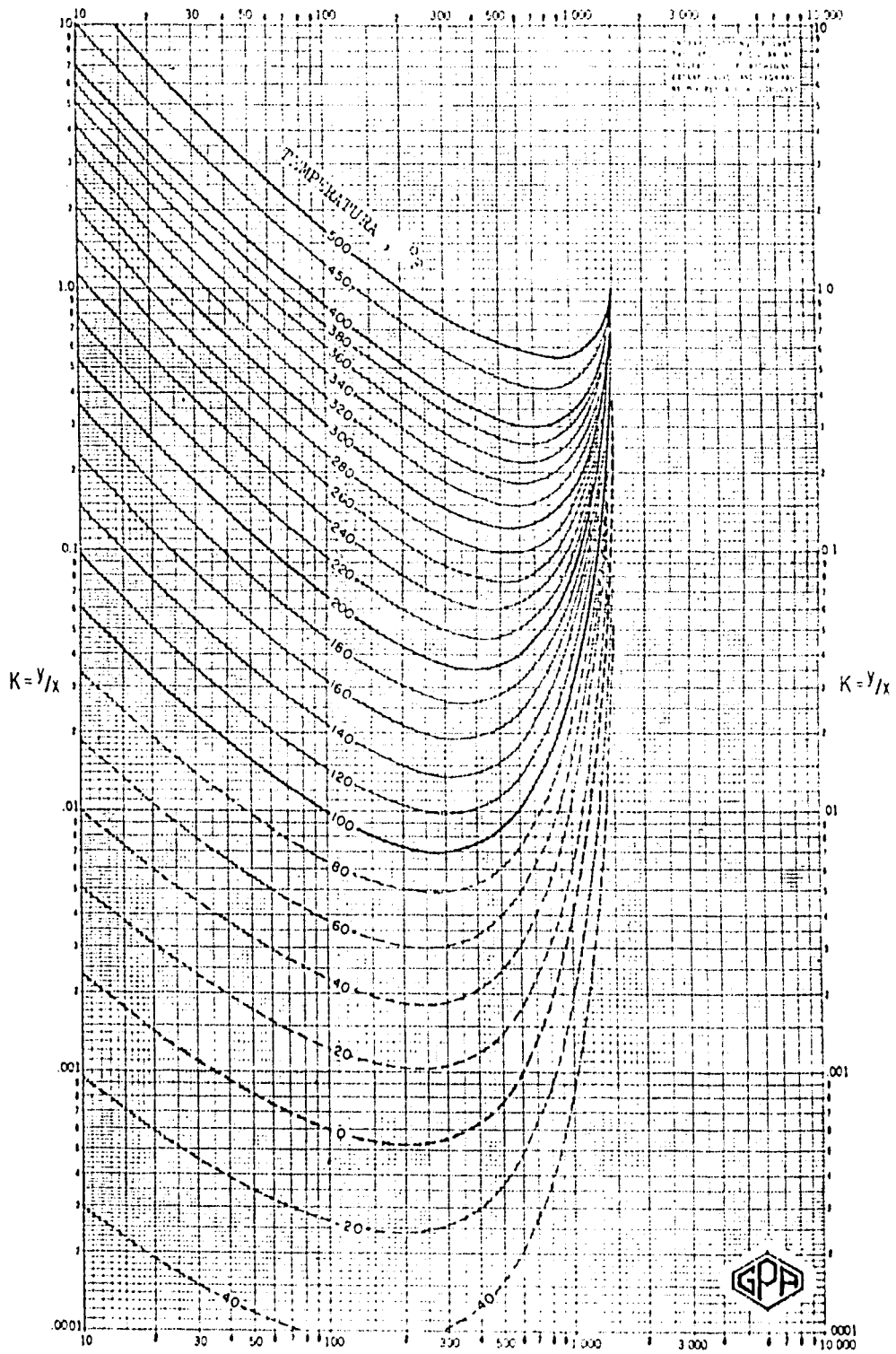
260

PRESSURE
lb/pg abs

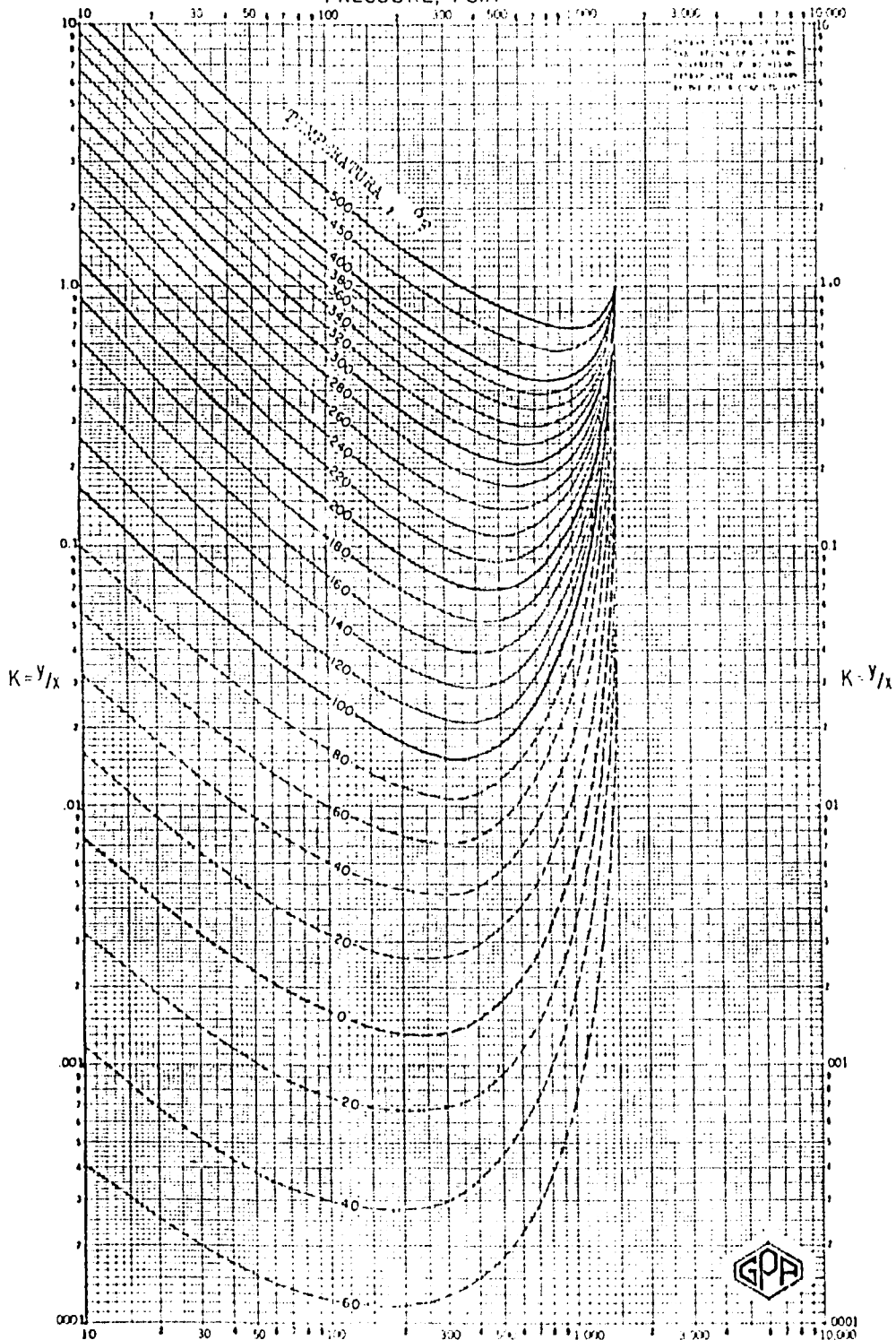
DEGANO
PRES. CONV.
1000 lb/pg² abs



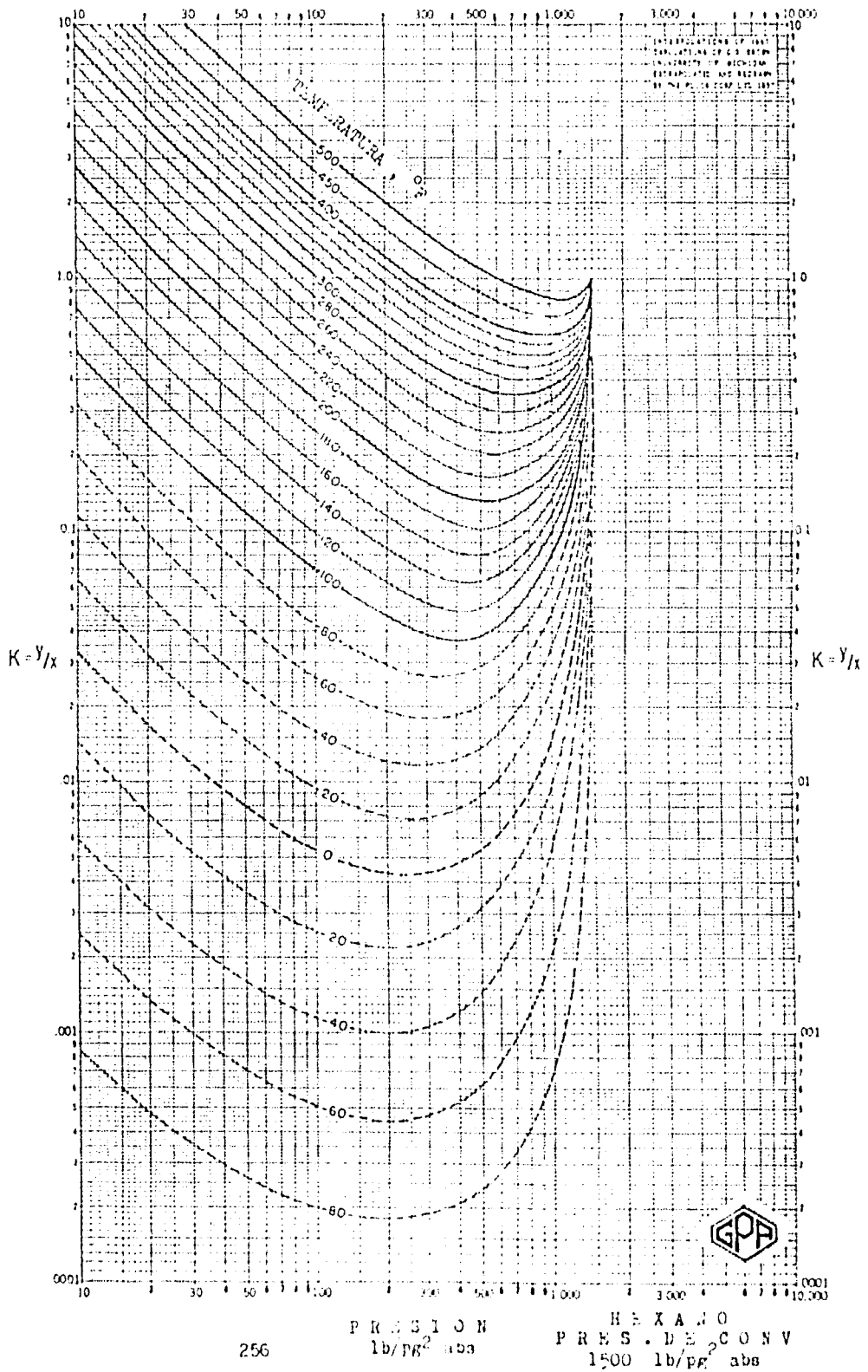


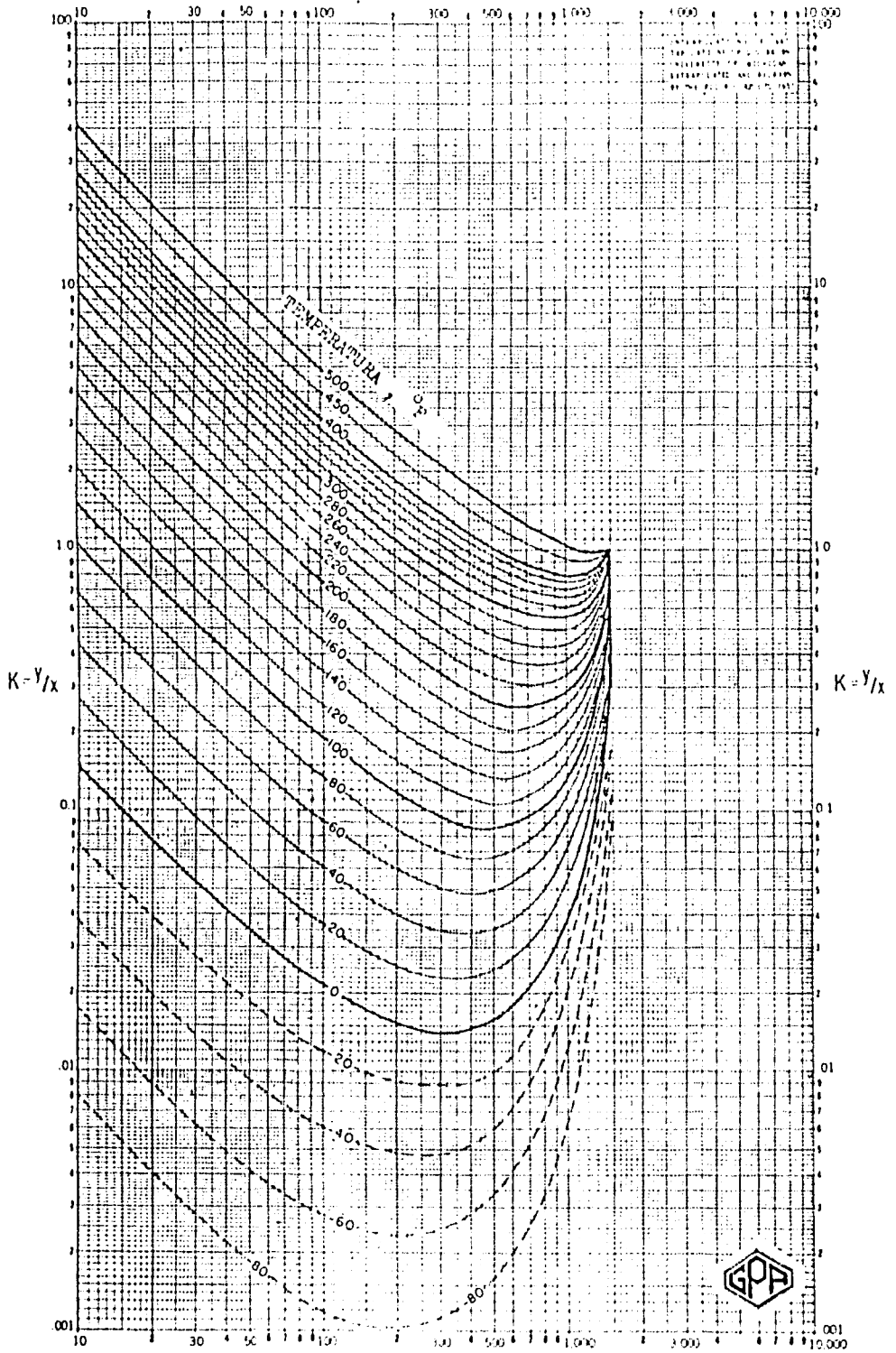


PRESSURE, PSIA



257
PRESSURE
lb. per sq. in. abs
HEPPANC
PRES. CO. CO. CO. CO. CO.
1000 lb. per sq. in. abs



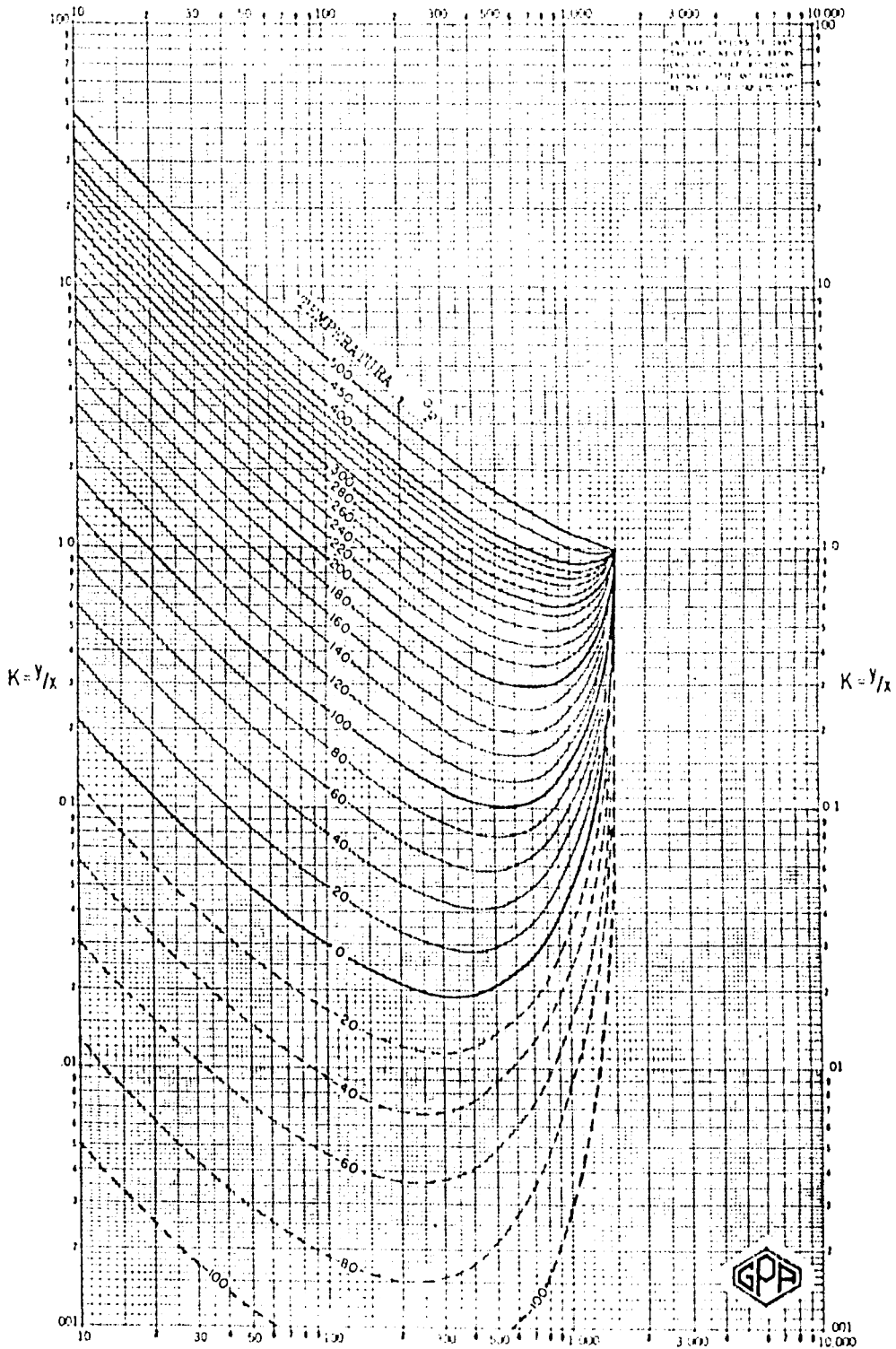


255

PRESSURE
lb/pg² abs

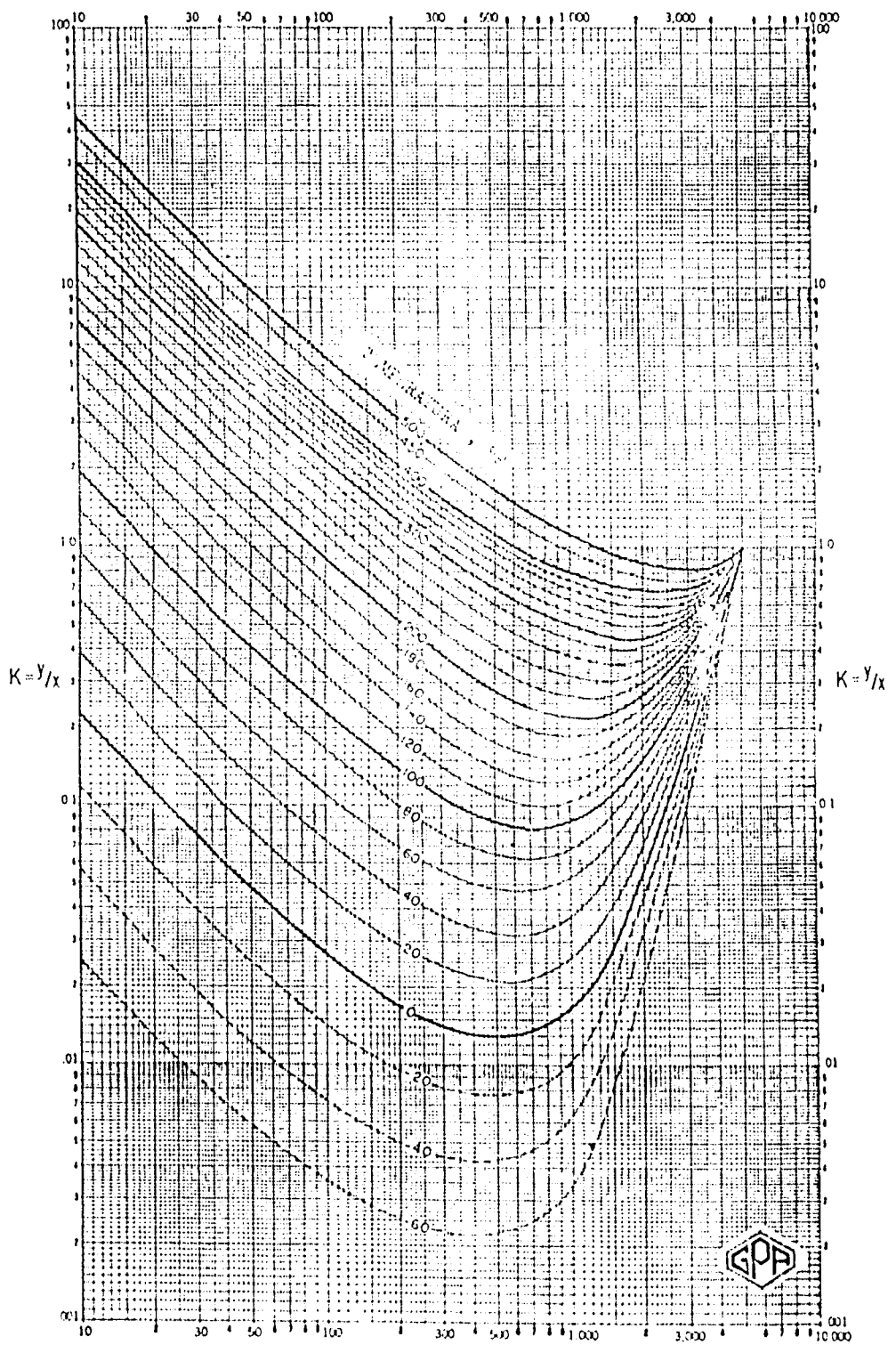
n-PENTANE
PREF. DE CONV.
100 lb/pg² abs



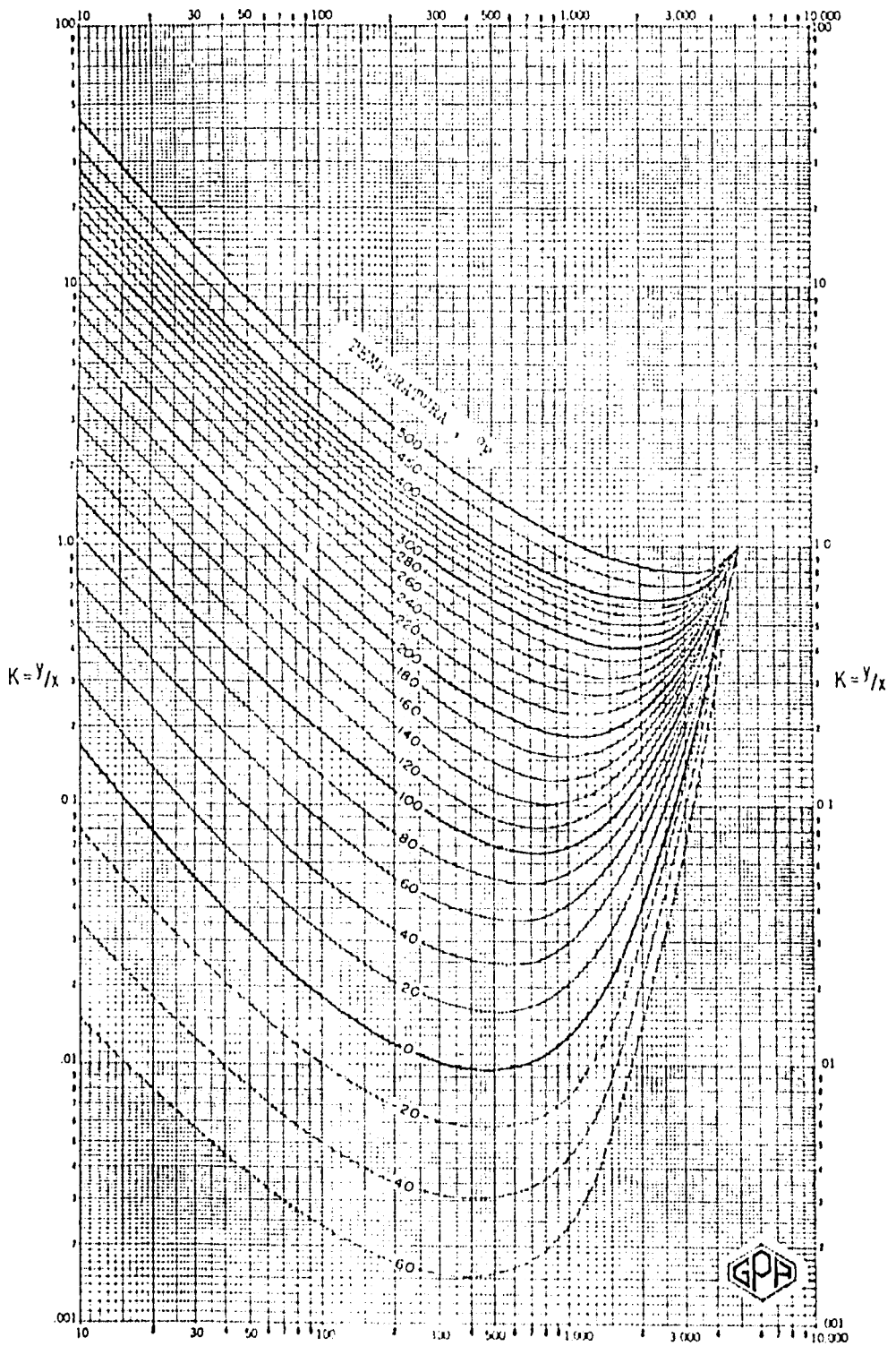


PRESSURE
lb/pg² abs

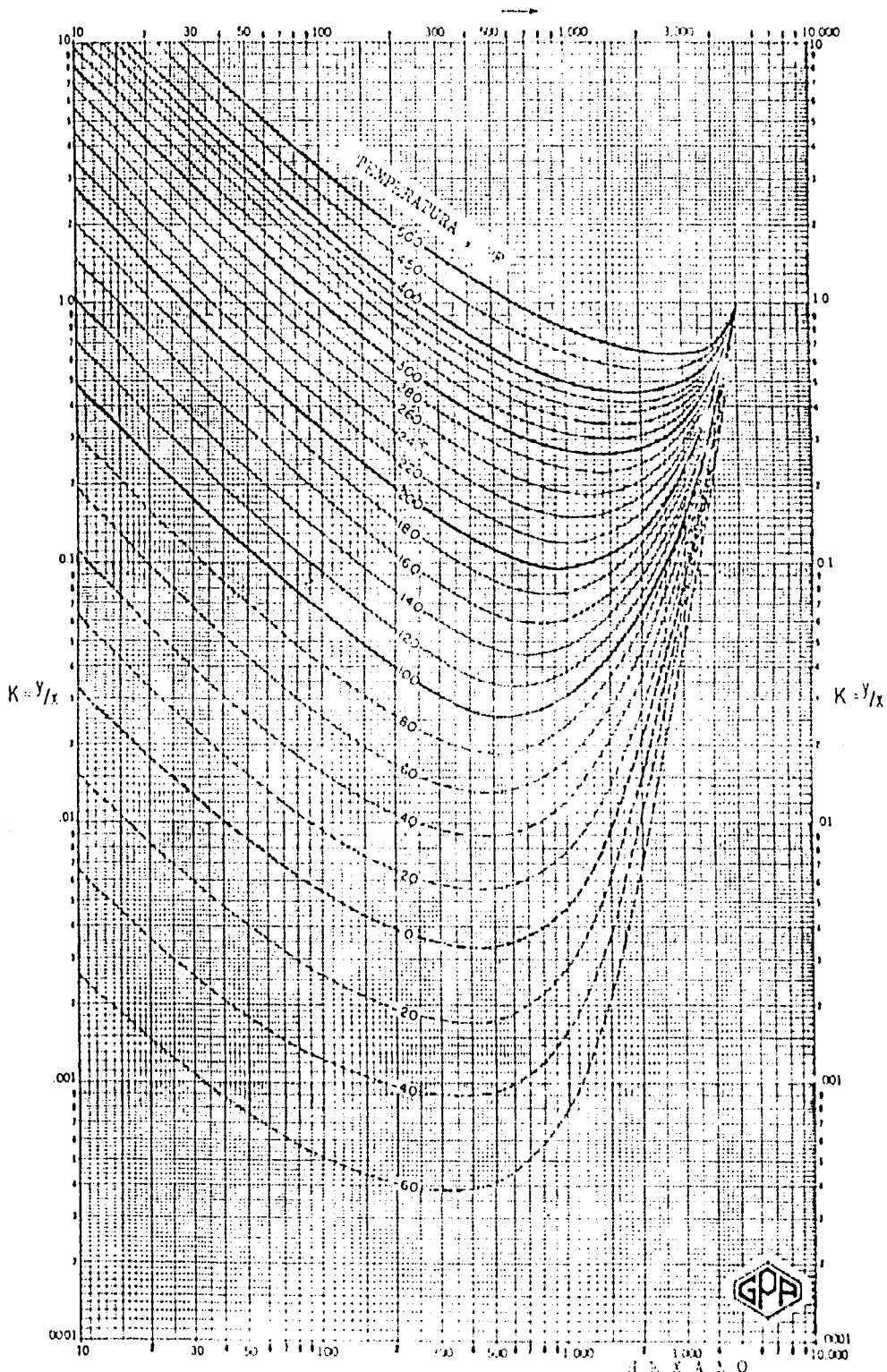
1 - PENTANO
PRES. DE CONVI.
1500 lb/pg² abs



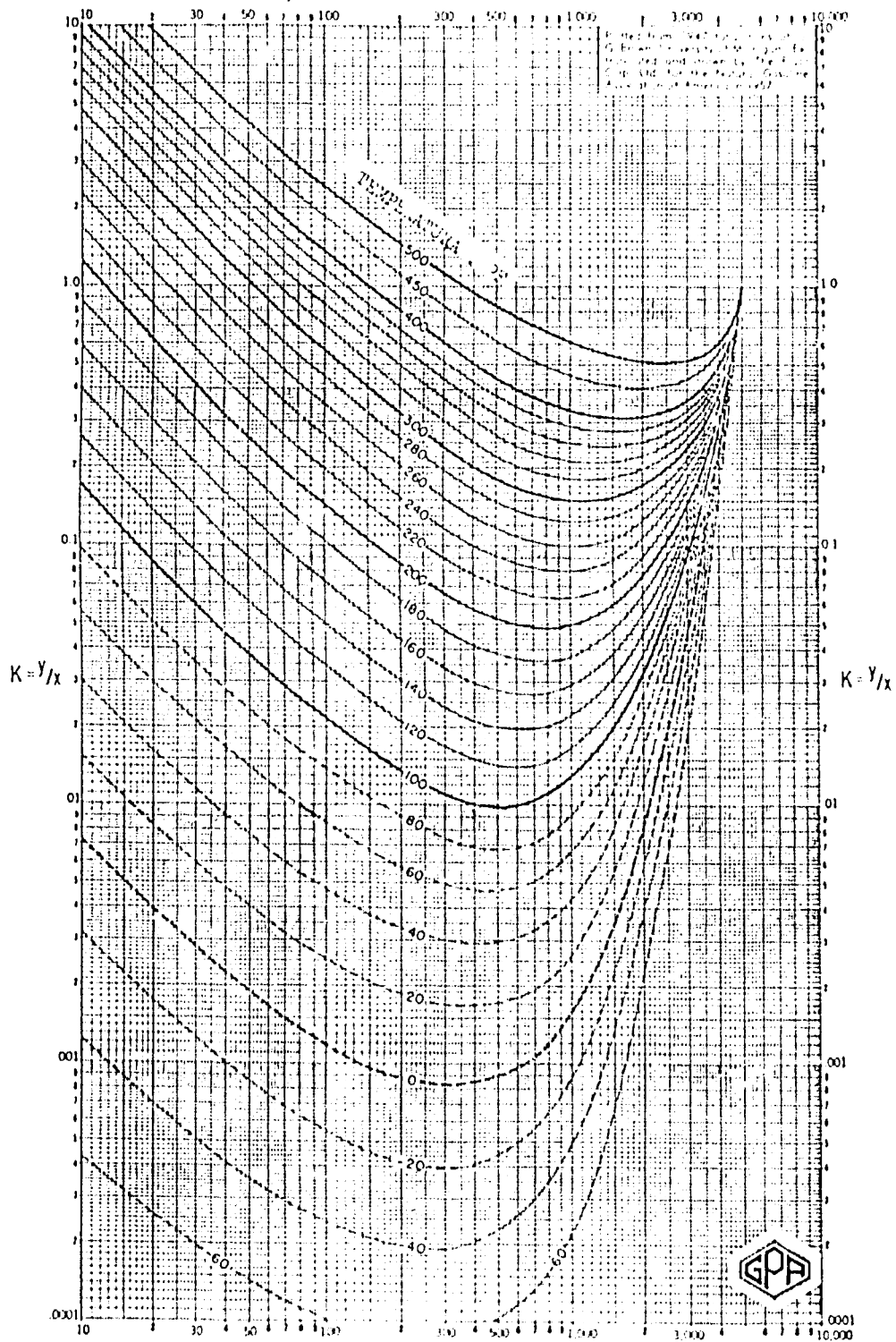
PRESSURE — 1 - PENN PAHO
 1000 lb/PG² abs PRES. DE CONV.
 1000 lb/PG² abs

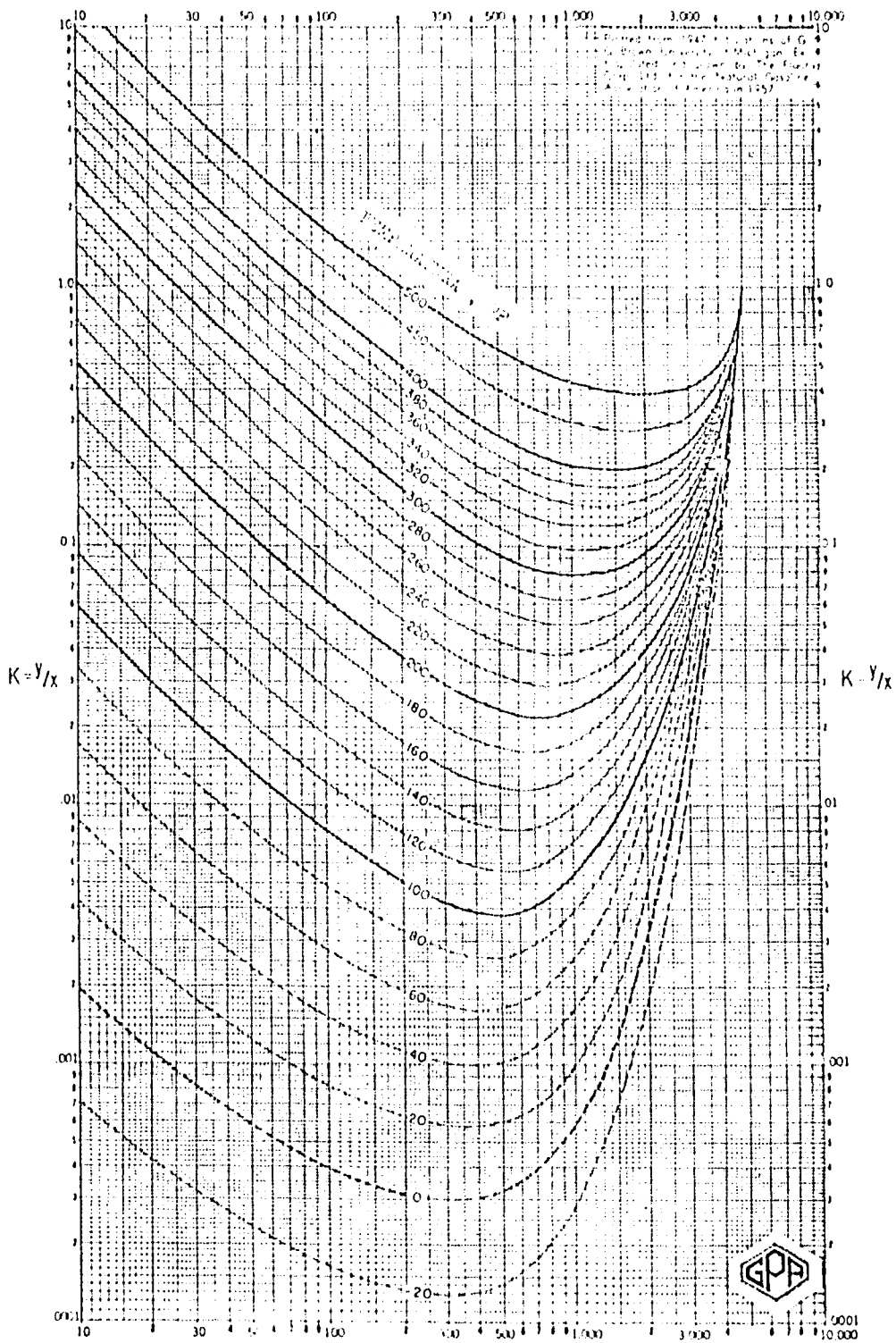


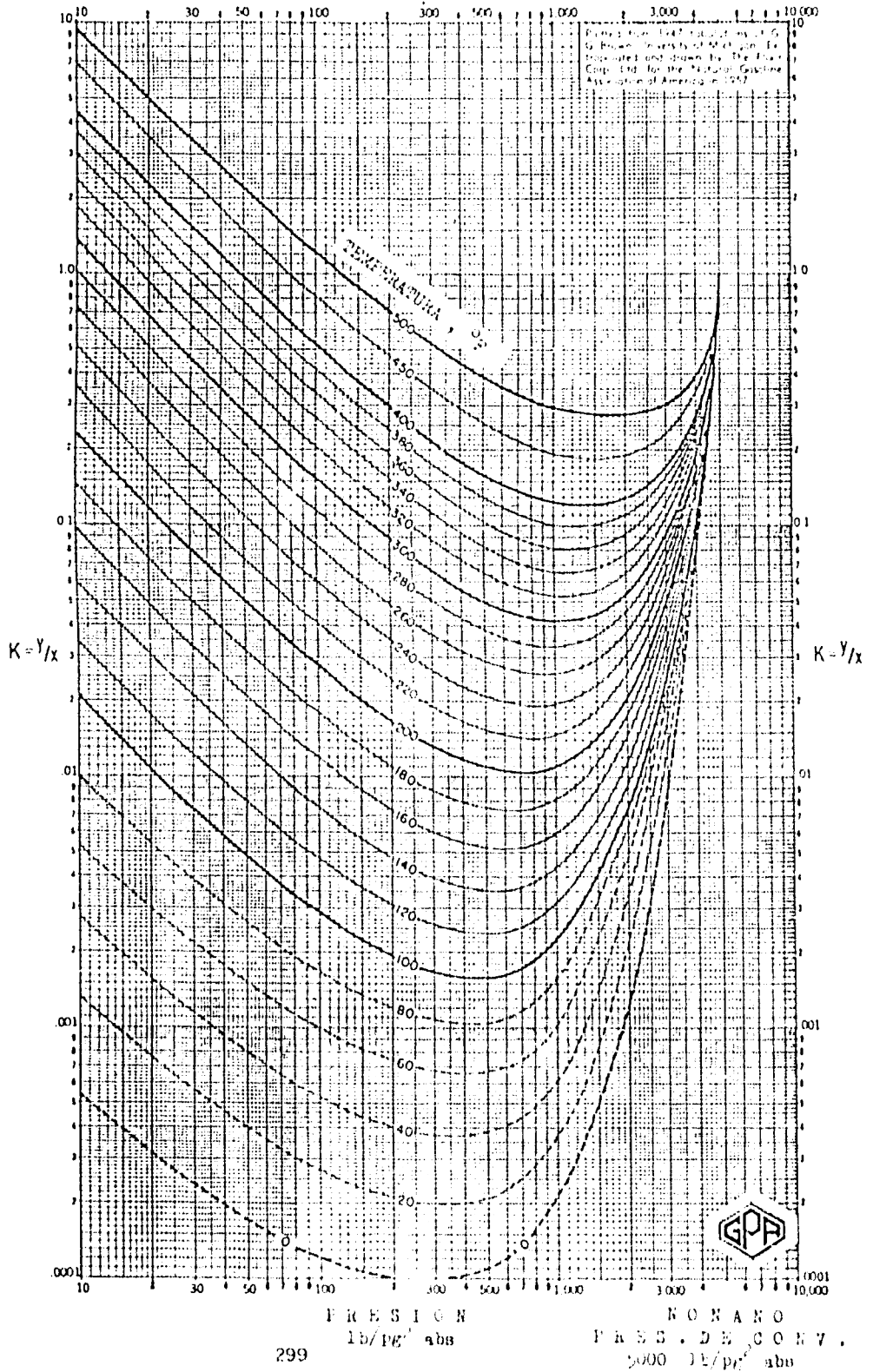
→ n = CONSTANTE
 PRES. DE CORV. 5000 lb/pg² abs

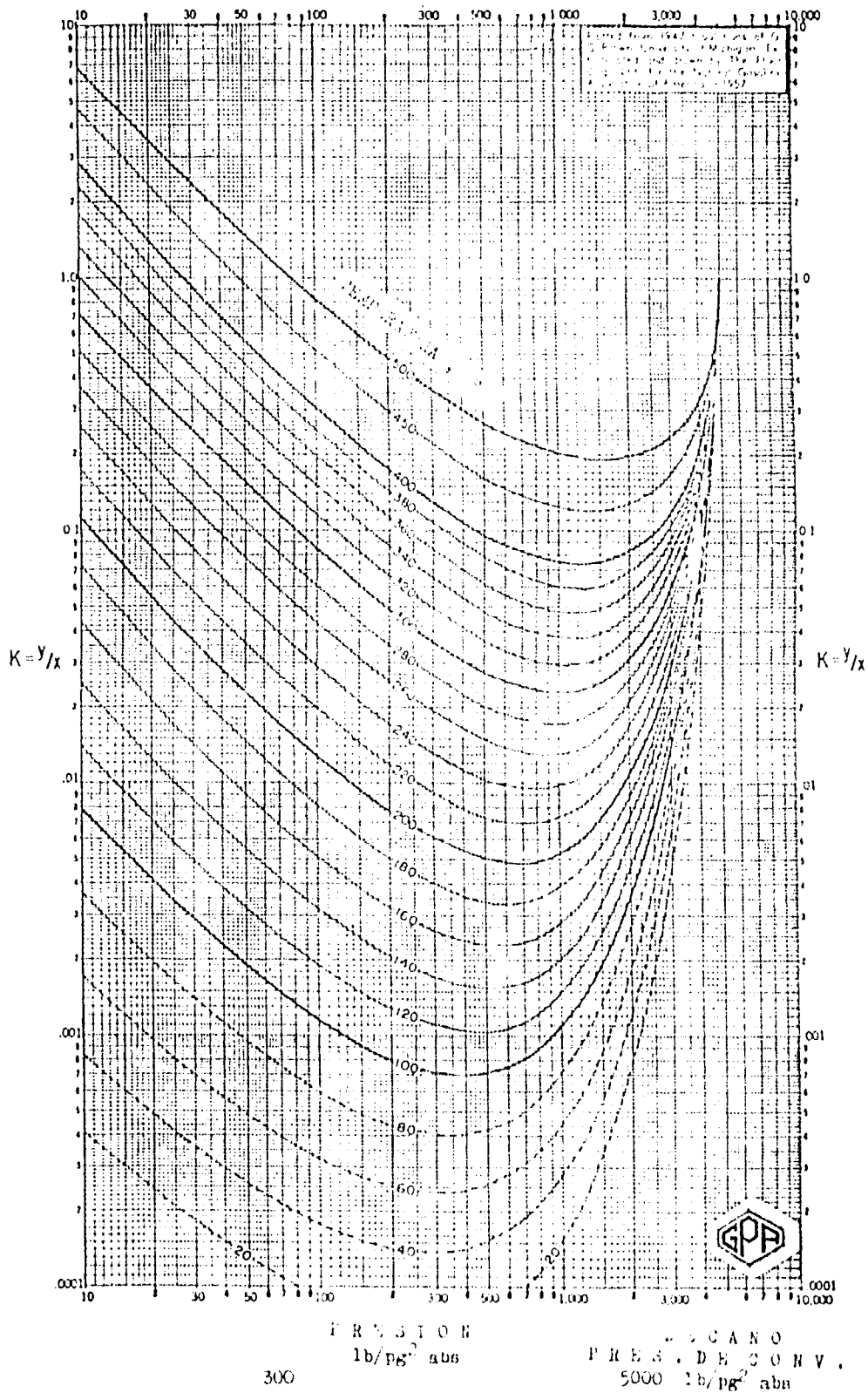


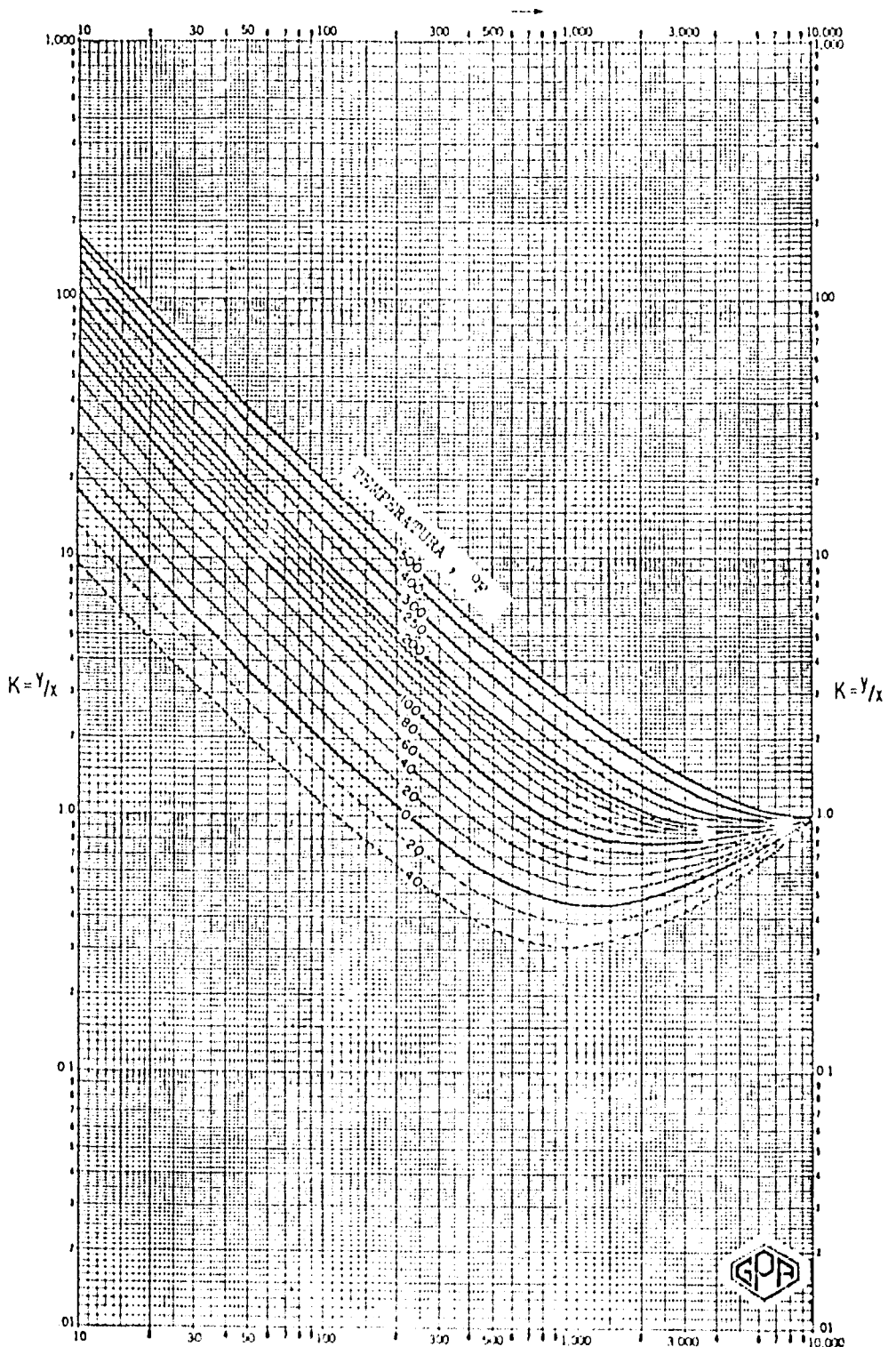
296 PRESSION → PRES. DE CONV. 5000 lb/rg abs





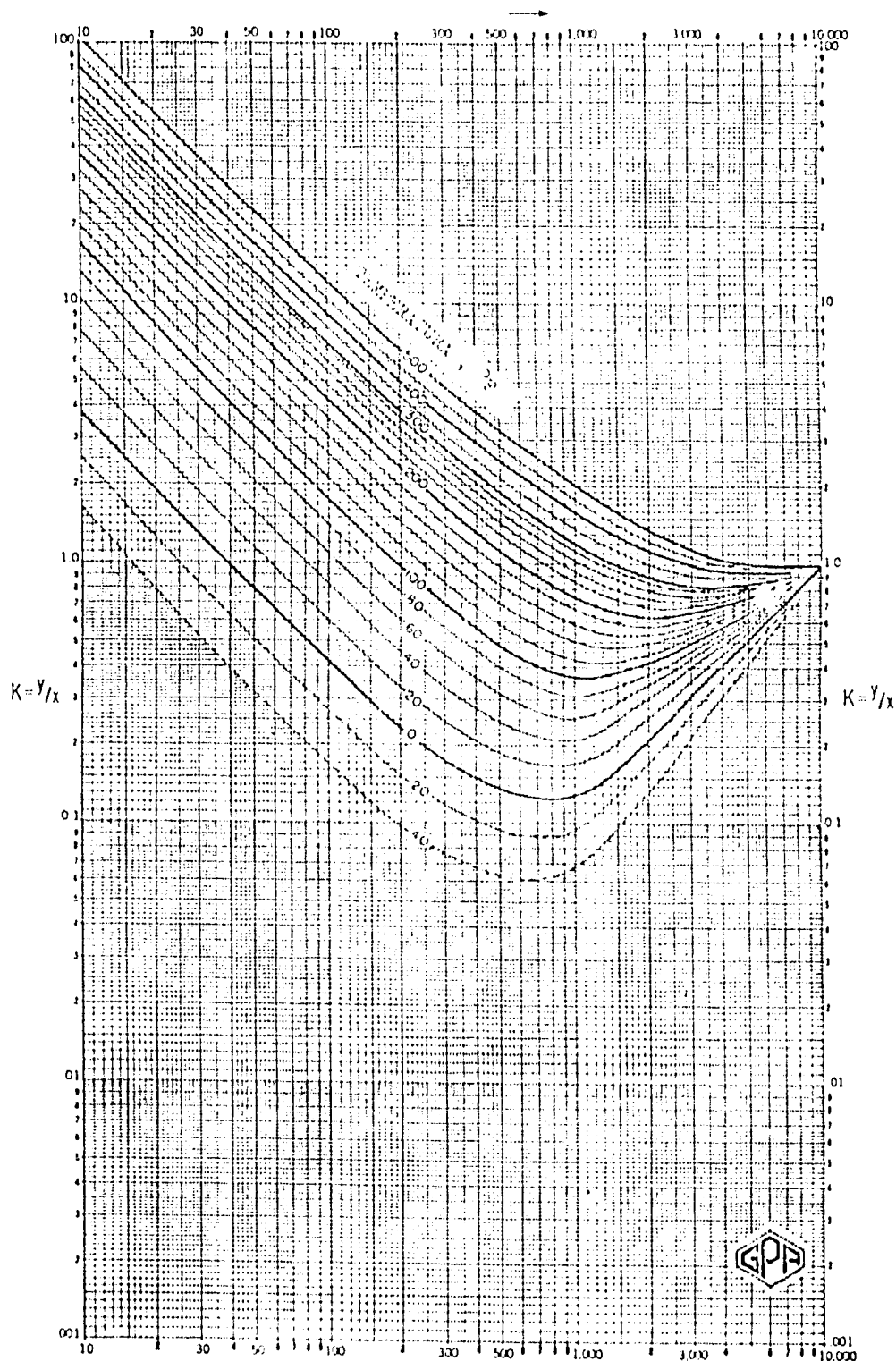




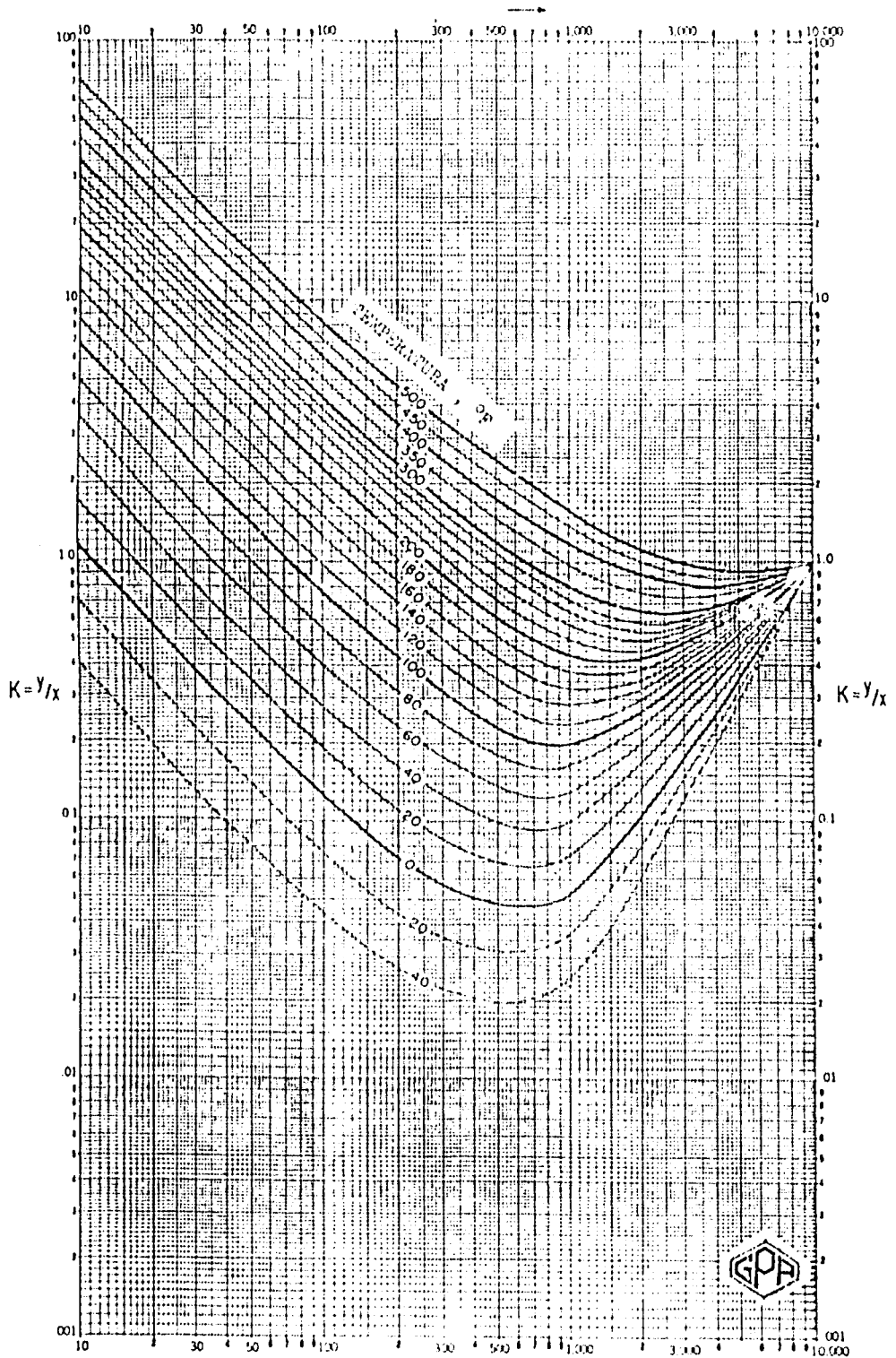


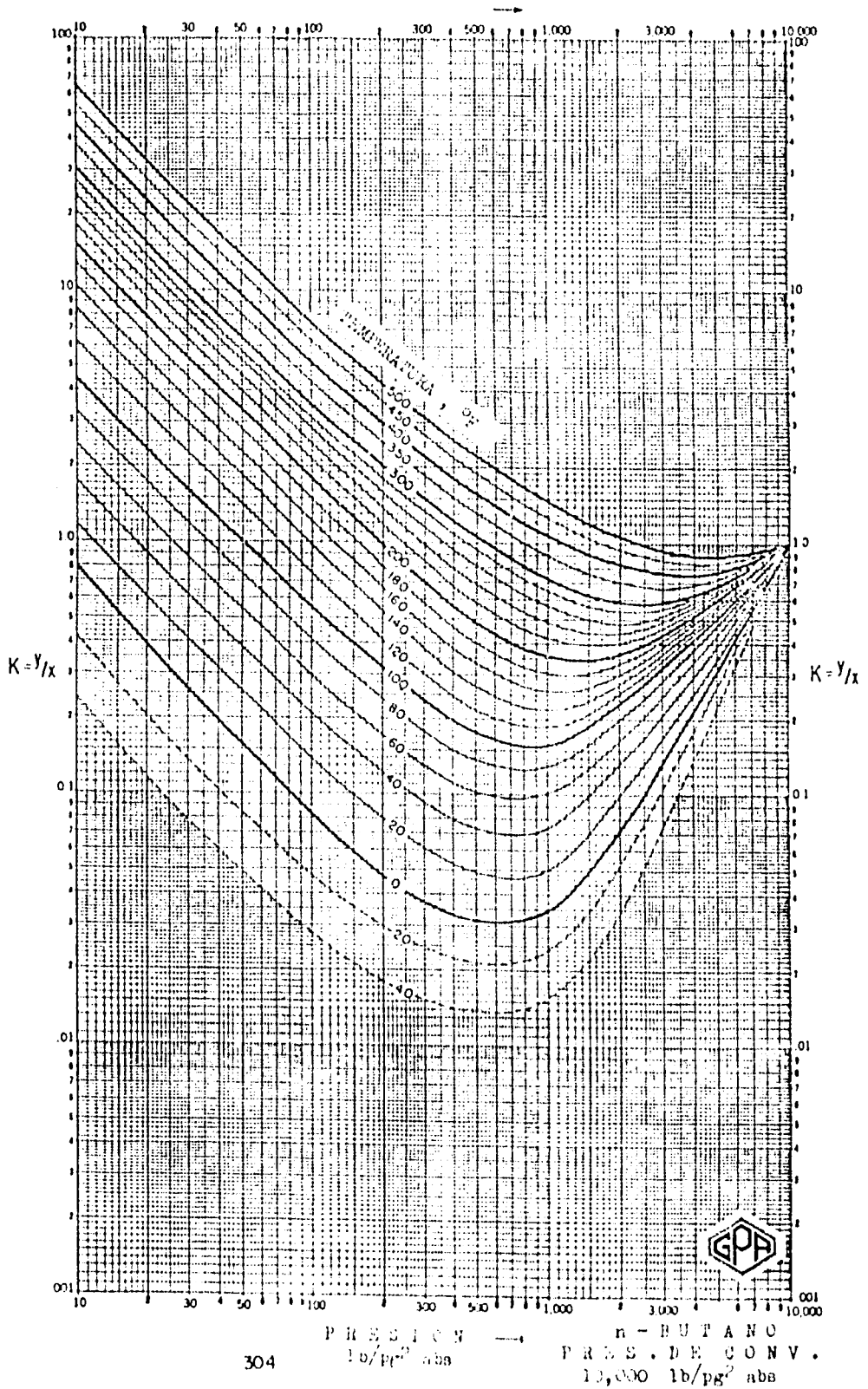
PRESSION 10^6 kg/cm^2 → PRESS. DES. COEFF. $10,000 \text{ kg/cm}^2$ abs

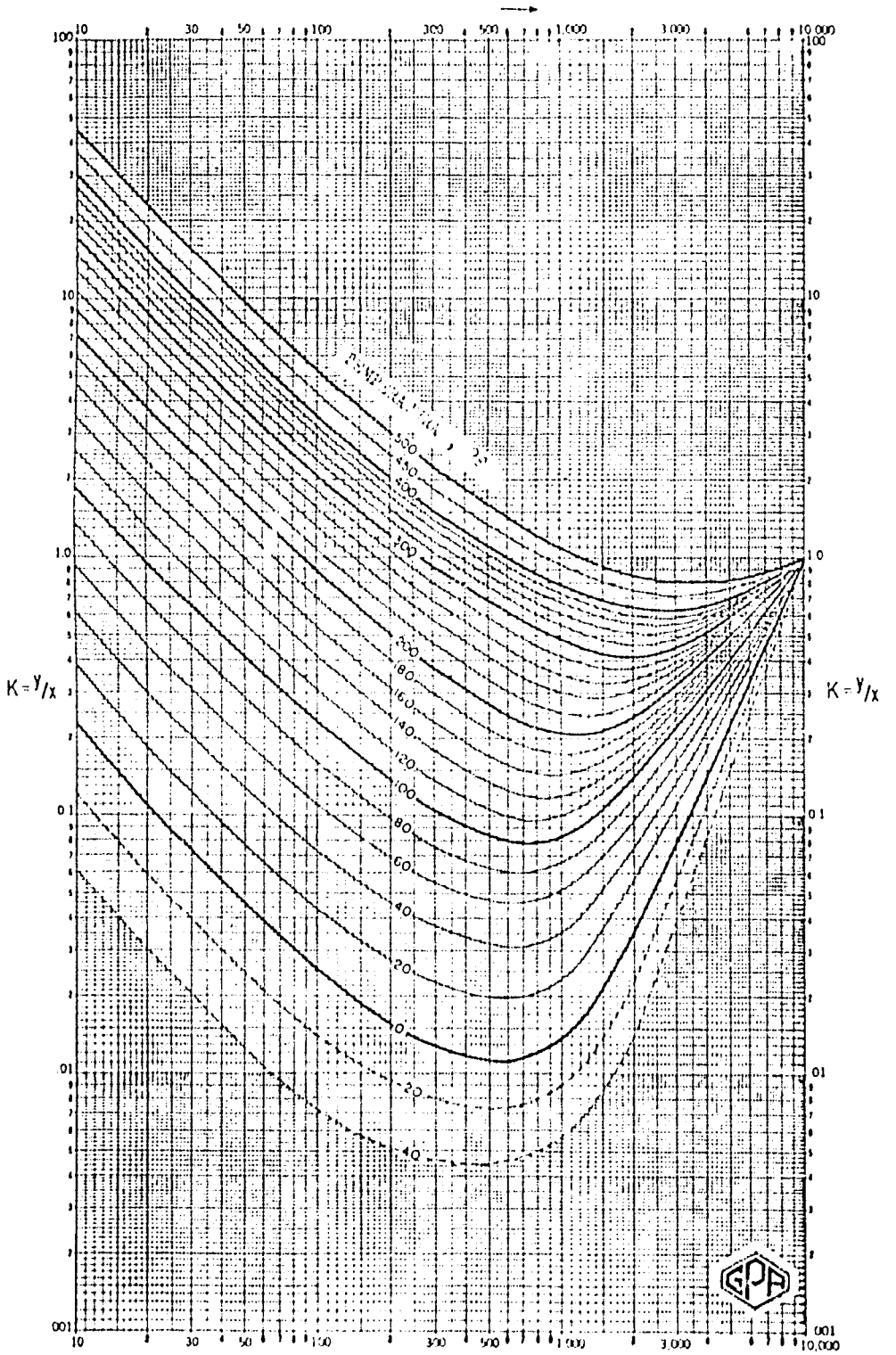




PRESSURE → PROPA NO
 302 lb/ft² abs PRESS. DE CONV.
 10,000 lb/pg² abs



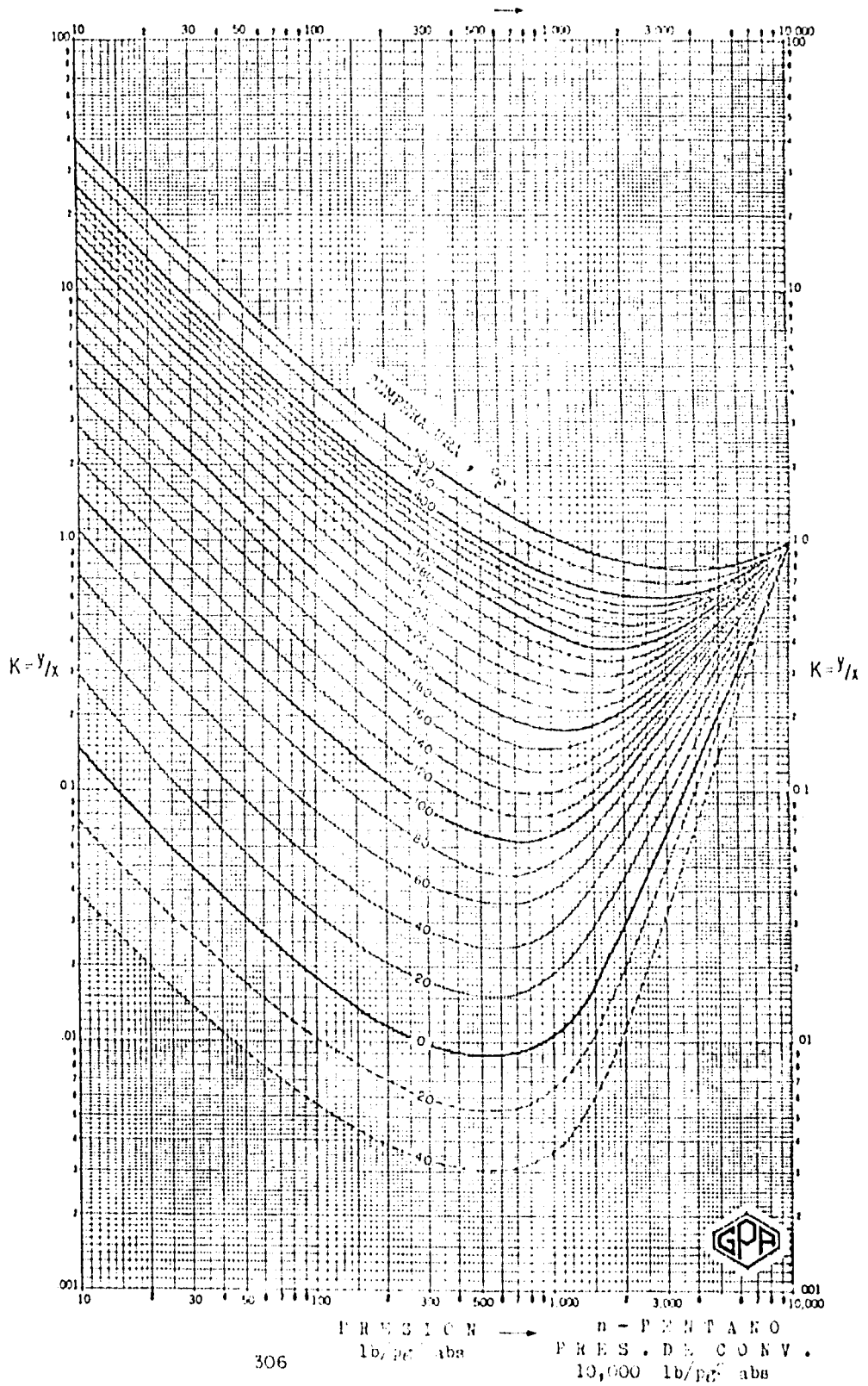


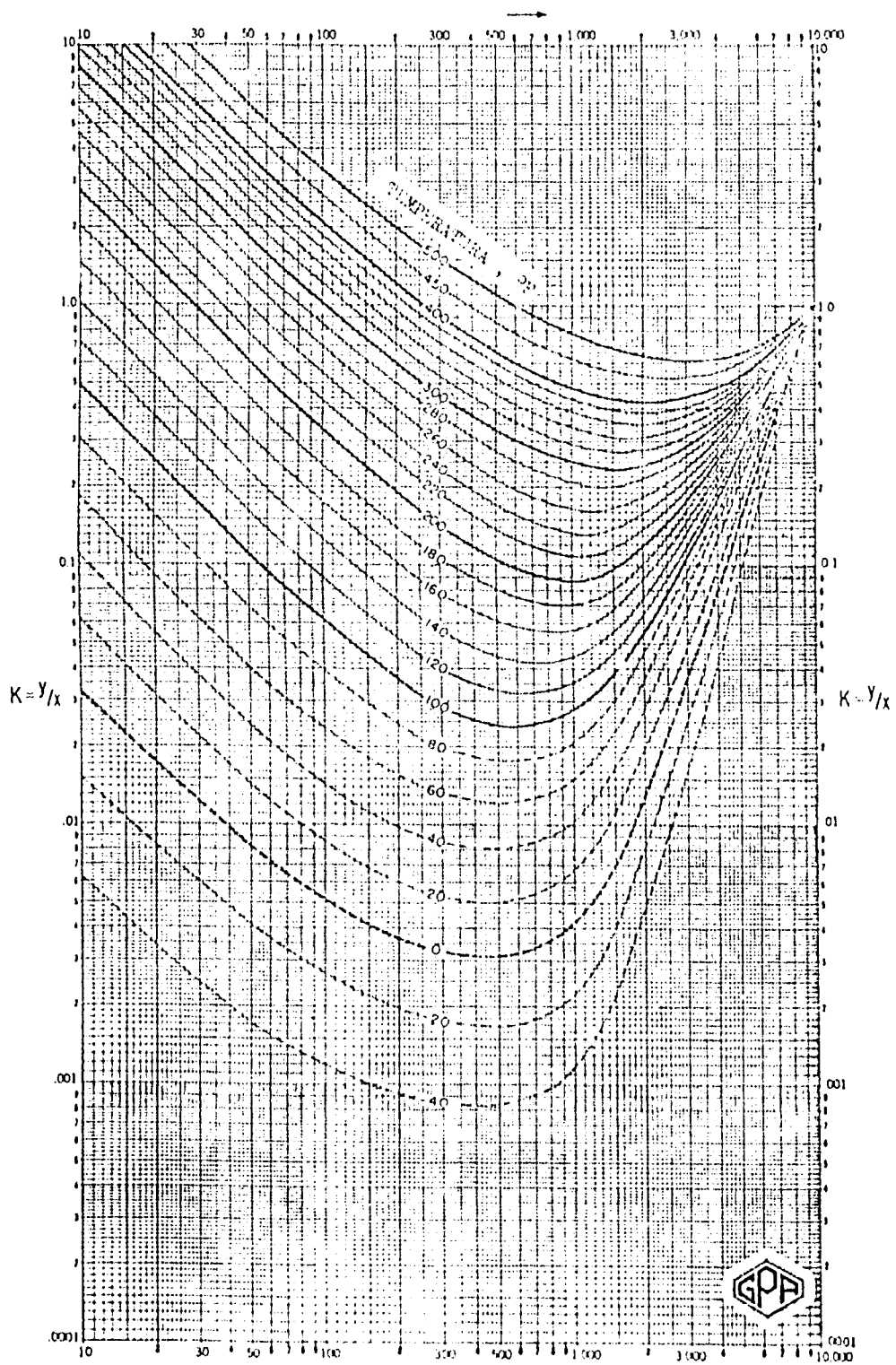


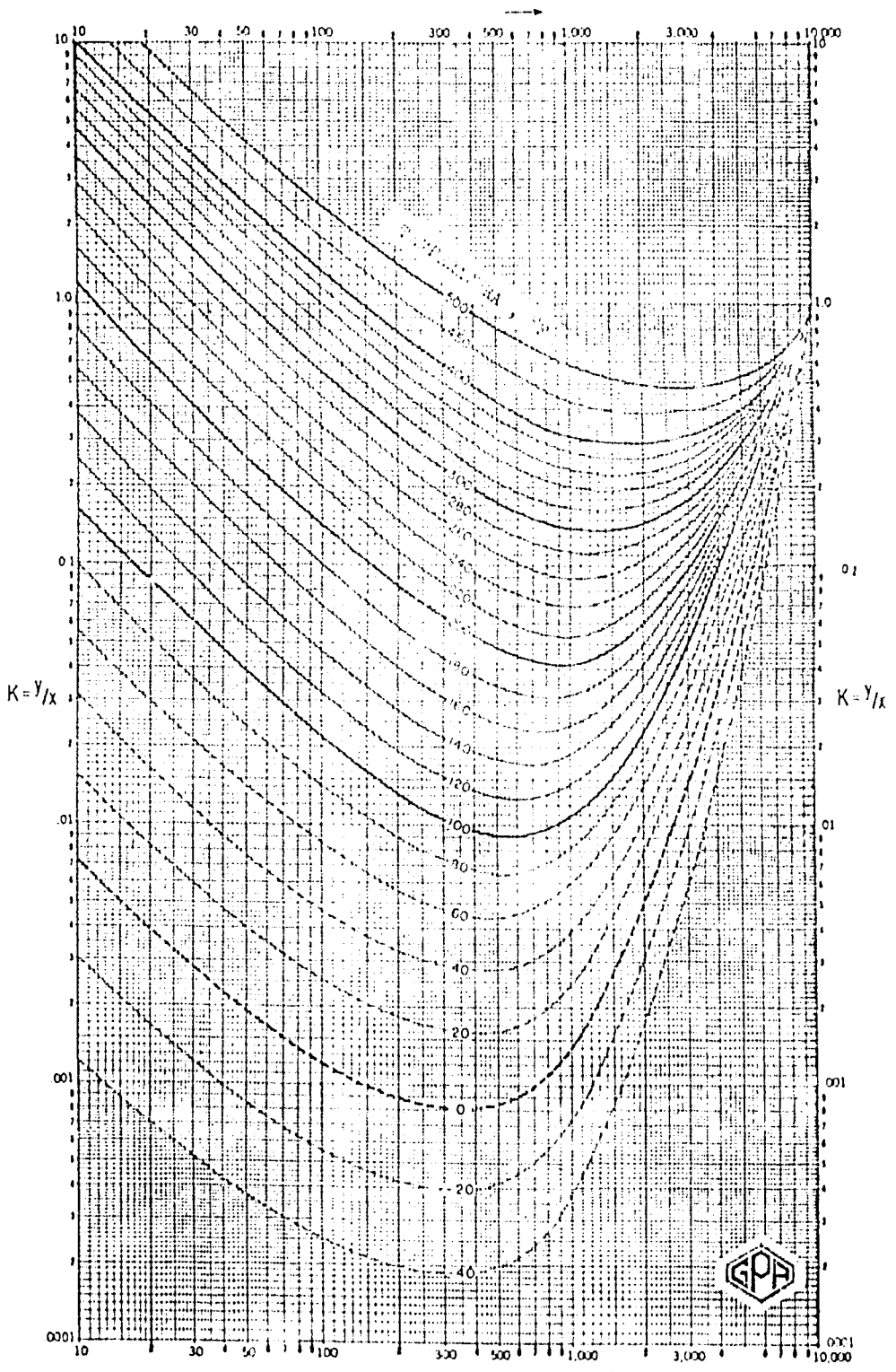
305

PRESSION
lb/pg² abs

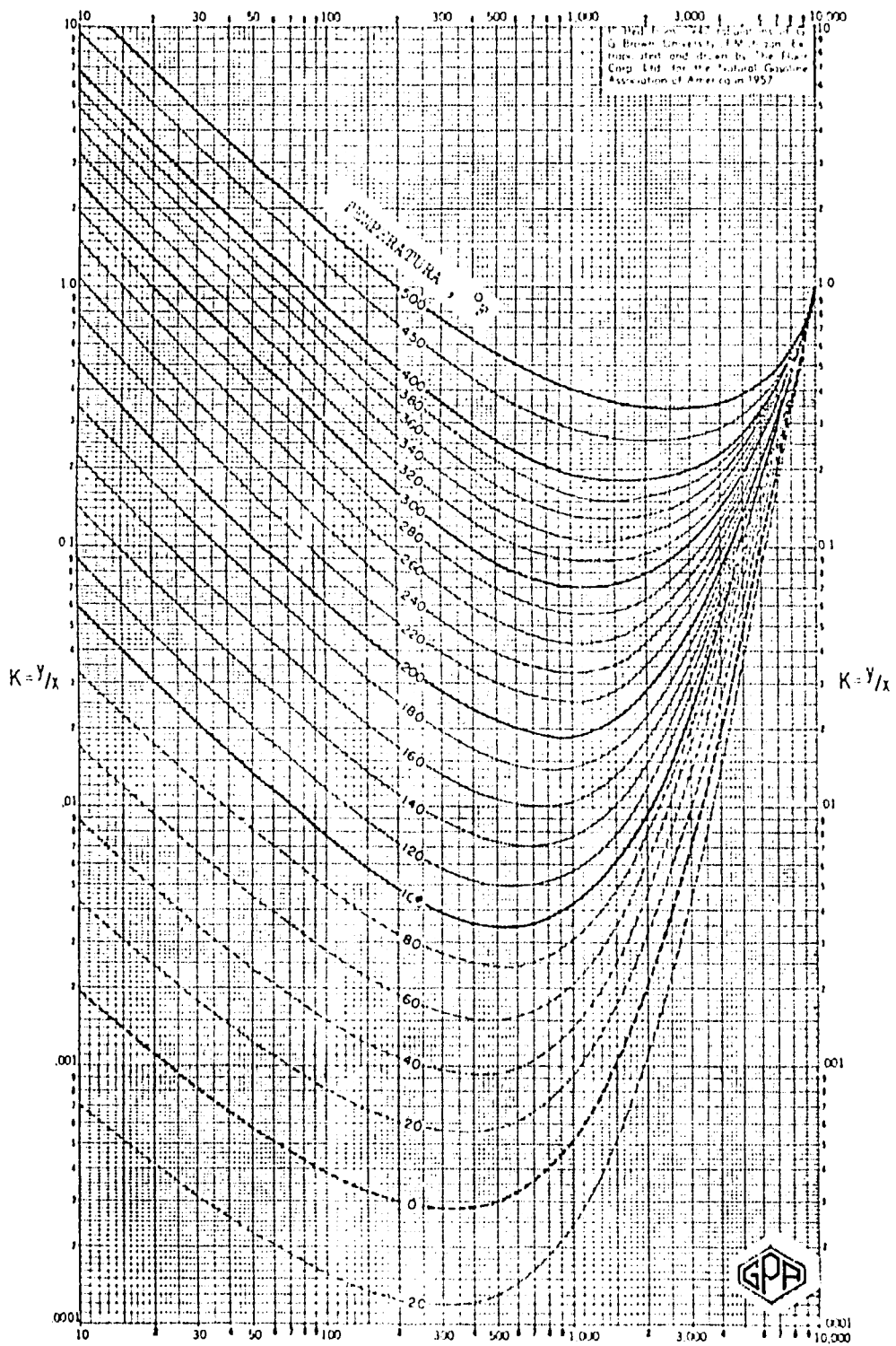
→ 1 - PENTANO
PRES. DE CONV.
10,000 lb/pg² abs

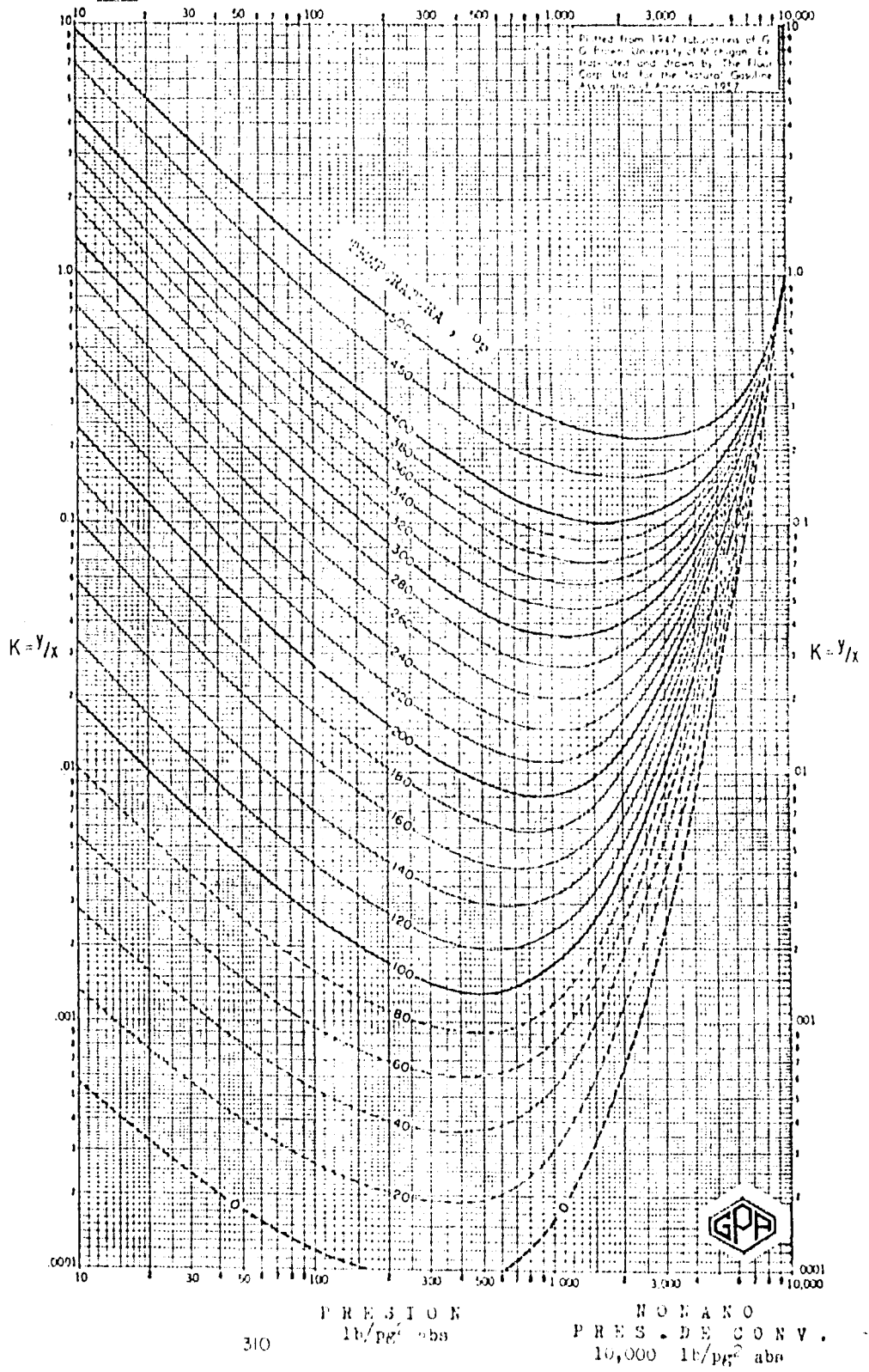


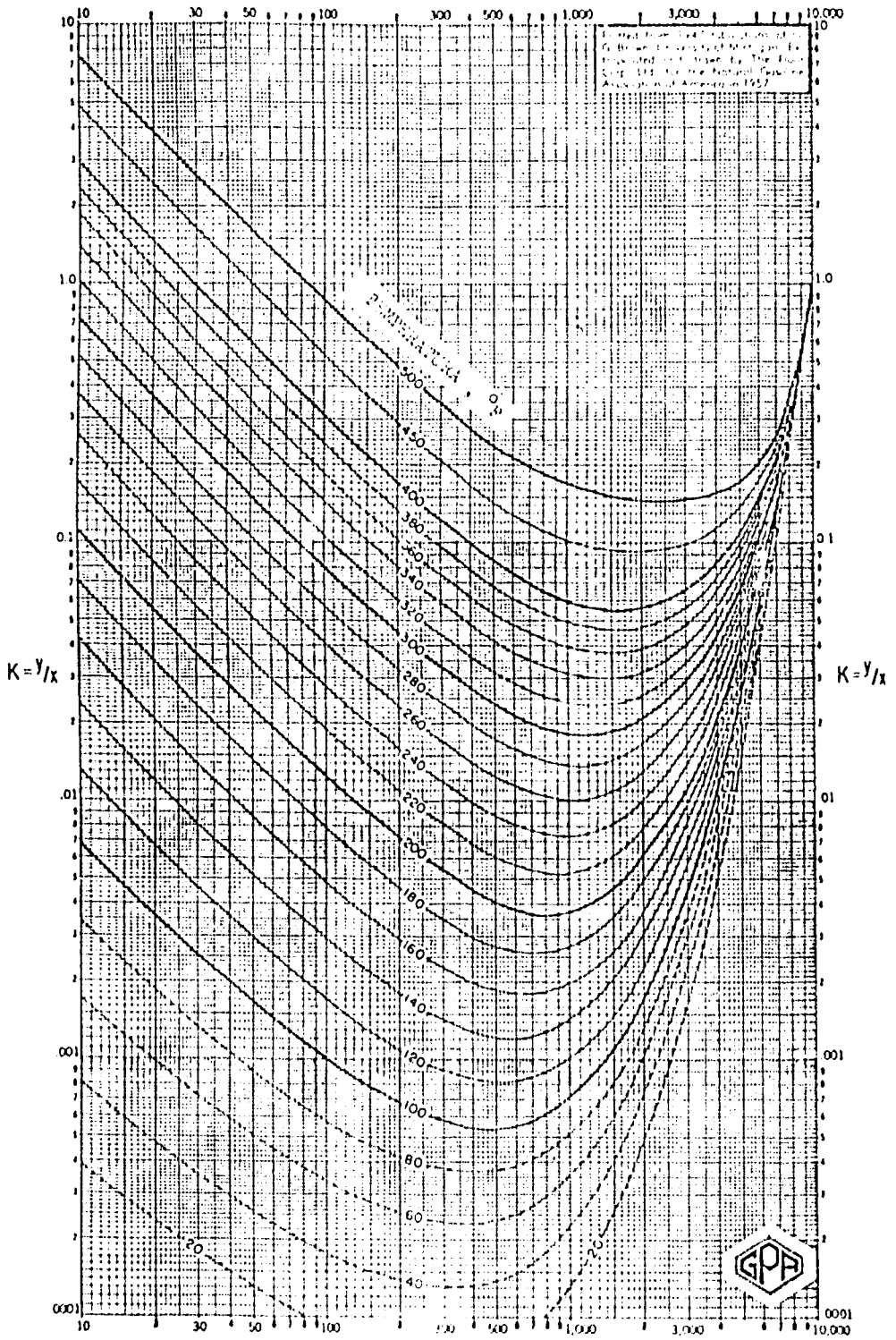




308 HEPHTANO
 PRES. DE CONV.
 10,000 lb/pg (abs)



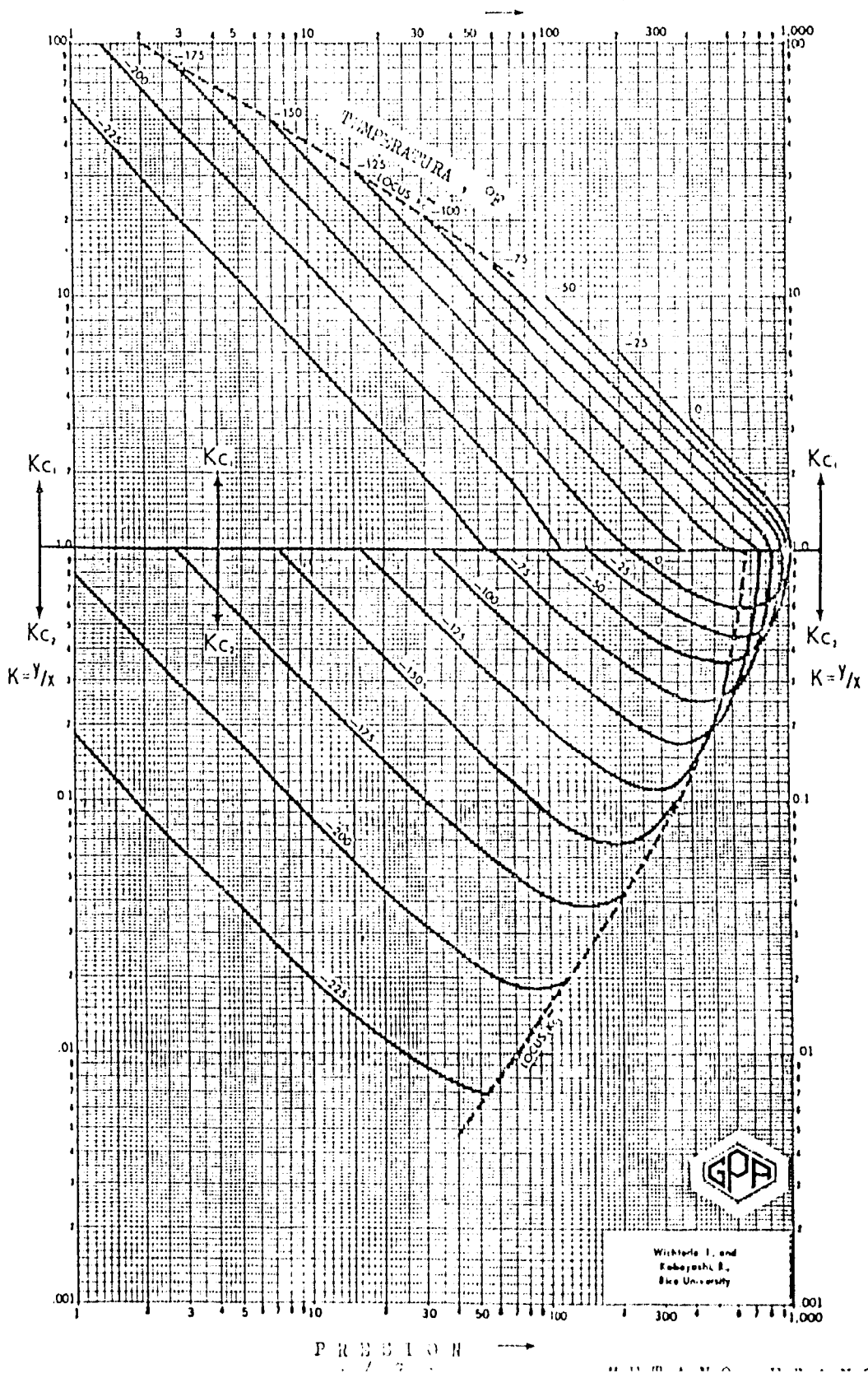




Reprinted from "Fundamentals of Gas Dynamics" by G. B. W. L. ...
 Copyright ...
 ...

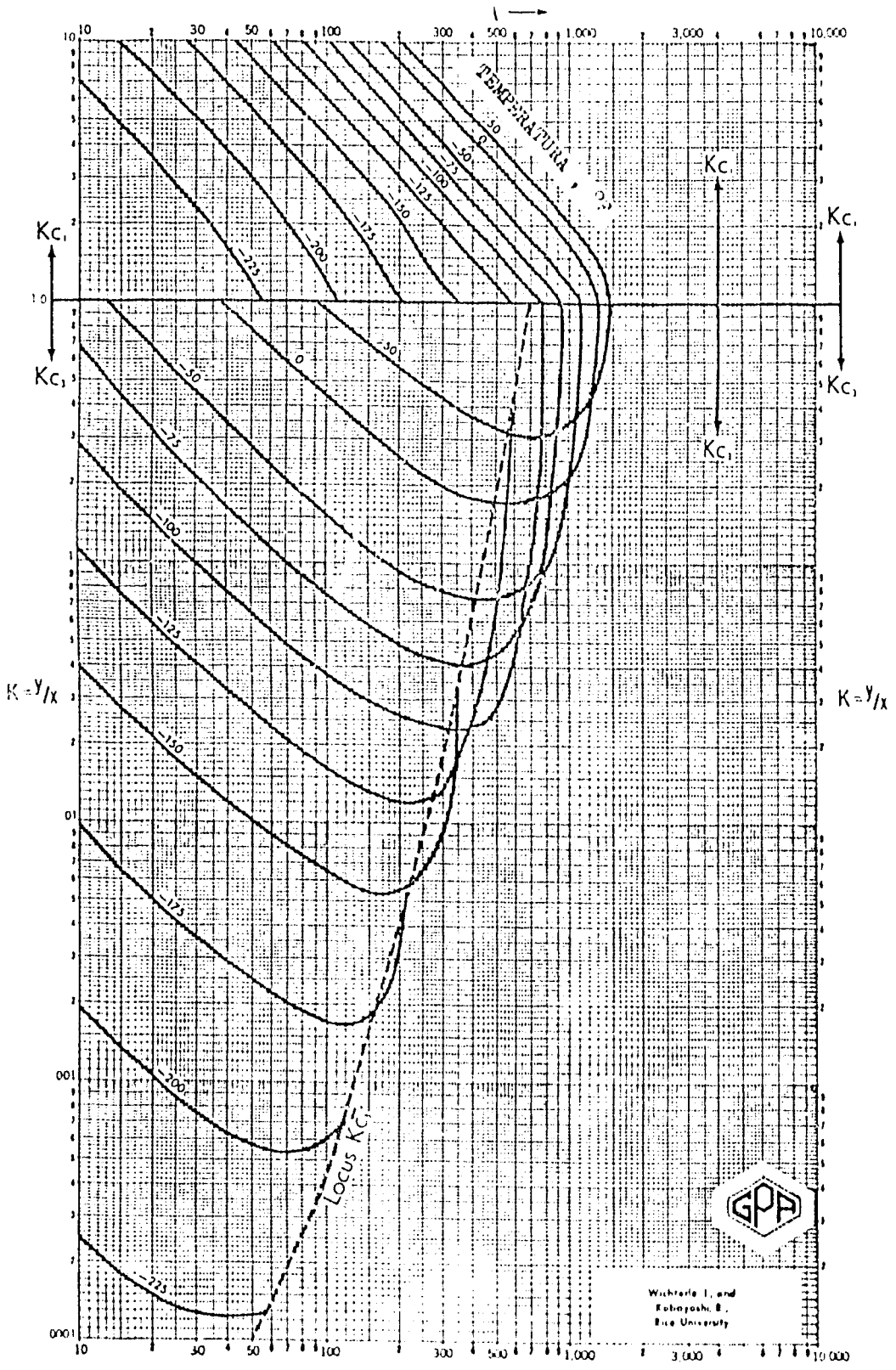
PRESSURE
 lb/pg² abs

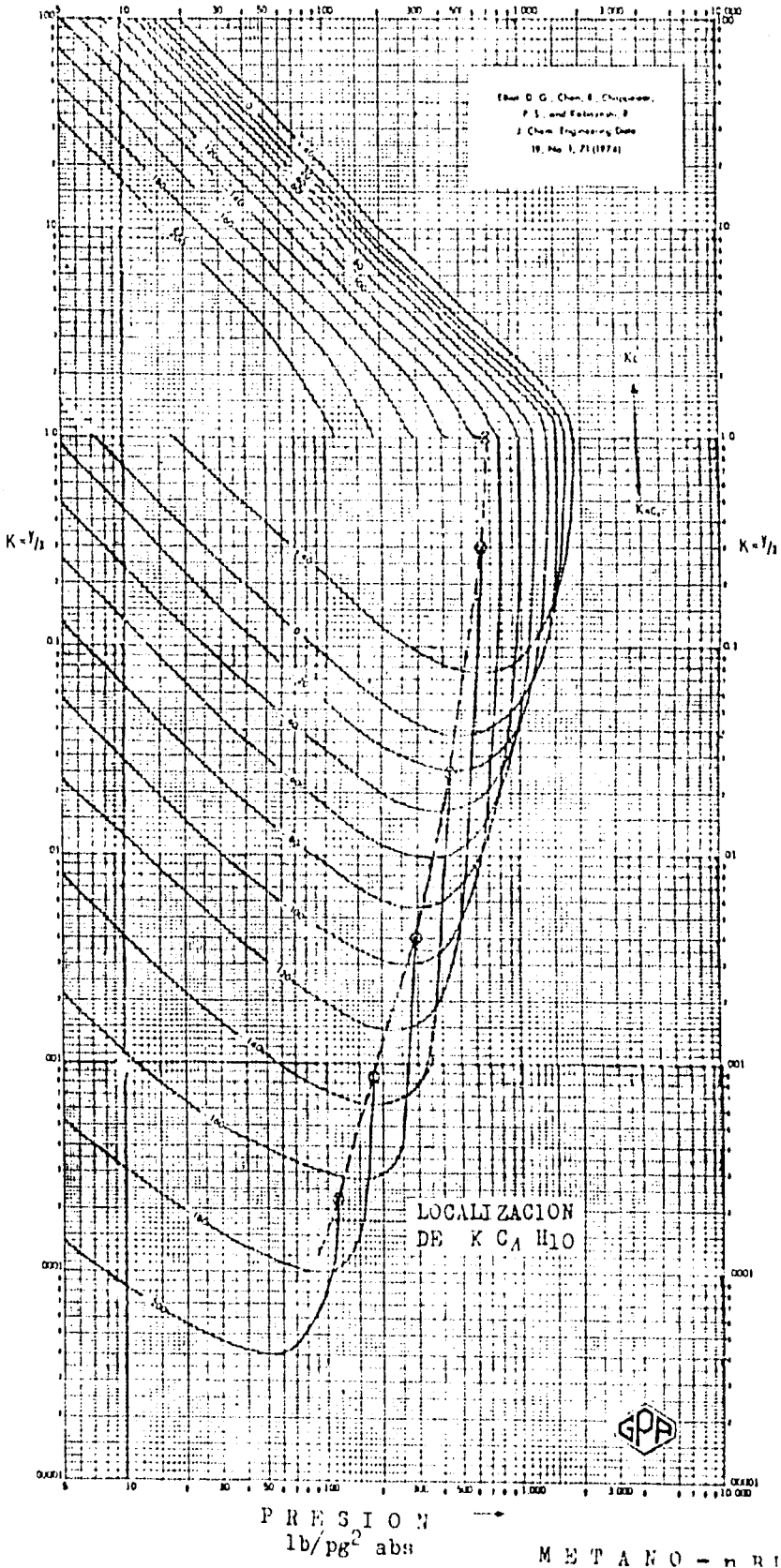
DECADE
 PRESS. DE CONV.
 10,000 lb/pg² abs



Wichterle J. and
 Kobayashi, B.,
 Sika University

PRESSION →





N O M E N C L A T U R A

| SIMBOLOS | | UNIDADES* |
|---|--|---|
| A | Area | m^2 |
| A | Energía libre de Helmholtz | cal |
| ΔA | Cambio de energía libre de Helmholtz | cal |
| a, b | Constantes en las ecuaciones de estado de Van Der Waals, de Dieterici y de Peng y Robinson | |
| a, b, c, A ₀ , B ₀ | Constantes en la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman | |
| A, b, c, A ₀ , B ₀ , C ₀ , a, b' | Constantes en la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin | |
| A, B, C, D | Coefficientes viriales de la ecuación de estado de Kamerlingh-Onnes | |
| B _g | Factor de volumen del gas (B _g <1) | $\frac{m^3_g @ c.y.}{m^3_g @ c.y.}$ |
| B _o | Factor de volumen del aceite (B _o >1) | $\frac{m^3_o @ c.y.}{m^3_o @ c.s.}$ |
| B _t | Factor de volumen de las dos fases | $\frac{m^3_{o+g} @ c.y.}{m^3_o @ c.s.}$ |
| b _o | Factor de encogimiento ($\frac{1}{B_o}$) | $\frac{m^3_o @ c.s.}{m^3_o @ c.y.}$ |
| C | Concentración en un gas | |
| C | Componente en un gas | |
| C | Capacidad calorífica | |
| C _v | Capacidad calorífica a volumen constante | |
| C _p | Capacidad calorífica a presión constante | |
| c | Compresibilidad | $(lb/pg^2 \text{ abs})^{-1}$ |
| C _g | Compresibilidad del gas | $(lb/pg^2 \text{ abs})^{-1}$ |
| C _o | Compresibilidad del aceite | $(lb/pg^2 \text{ abs})^{-1}$ |
| E | Energía interna | cal |
| ΔE | Cambio de energía interna | cal |
| F | Energía libre de Gibbs | cal |
| ΔF | Cambio de energía libre de Gibbs | cal |
| f | Fugacidad | lb/pg ² abs |
| f _g | Fugacidad del gas | lb/pg ² abs |
| f _o | Fugacidad del aceite | lb/pg ² abs |
| g | Aceleración de la gravedad | m/seg ² |
| H | Entalpia | cal |
| ΔH | Cambio de entalpia | cal |
| h | Distancia, intervalo | m |

SIMBOLOS

UNIDADES

| | | |
|-----------------|--|--|
| J | Jacobiano | |
| K | Constante de equilibrio | |
| L | Número total de moles de líquido en equilibrio | |
| l | Longitud | m |
| log | Logaritmo decimal (base 10) | |
| ln | Logaritmo natural (base e) | |
| M | Masa molecular | lb/mole-lb |
| \bar{M} | Masa molecular media | lb/mole-lb |
| m | Masa | lb |
| m_t | Masa total | lb |
| m' | Masa de una molécula | |
| N | Número total de moles en la mezcla | |
| N | Número de moléculas | |
| n | Número de moles | |
| n | Número de componentes | |
| n | Exponente politrópico | |
| Pe | Peso específico | g/cm ³ |
| p | Presión | lb/pg ² abs |
| Pb | Presión de burbujeo | lb/pg ² abs |
| Pc | Presión crítica | lb/pg ² abs |
| Pr | Presión de rocío | lb/pg ² abs |
| pr | Presión reducida | |
| Pv | Presión de vapor | lb/pg ² abs |
| pPc | Presión pseudocrítica | lb/pg ² abs |
| pPr | Presión pseudoreducida | |
| Q | Calor | cal |
| Qr | Calor absorbido reversiblemente | cal |
| R | Constante universal de los gases | (lb/pg ² abs-pies (mole-lb-°R) |
| R | Relación gas-aceite instantánea | m ³ g/m ³ o |
| Rs | Razón gas disuelto-aceite o de solubilidad | m ³ g/m ³ o |
| S | Entropía | ue |
| ΔS | Cambio de entropía | ue |
| T | Temperatura | °C, °F, °R |
| Tb | Temperatura de burbujeo | °C, °F, °R |
| Tc | Temperatura crítica | °C, °F, °R |
| Tr | Temperatura de rocío | °C, °F, °R |
| Tr | Temperatura reducida | |
| pTe | Temperatura pseudocrítica | °C, °F, °R |
| pTr | Temperatura pseudoreducida | |
| U | Velocidad | |
| V | Volumen | pies ³ |
| V | Número total de moles de gas en equilibrio | |
| Vc | Volumen crítico | pie ³ /lb |
| \underline{V} | Volumen residual | Pies ³ /mole-lb |
| V _i | Volumen ideal | pies ³ |
| Vr | Volumen reducido | |

SIMBOLOS

UNIDADES

| | | |
|--------------------|--|-----------------------|
| V_t | Volumen total | pies ³ |
| V | Volumen específico | pies ³ /lb |
| V | Fracción de volumen | |
| W | Peso | lb |
| W | Trabajo | cal |
| W_m | Trabajo máximo | cal |
| w | Fracción de peso | |
| x | Fracción molar en la fase líquida | |
| y | Fracción molar en la fase gaseosa | |
| z | Factor de desviación o -- compresibilidad | |
| ρ | Densidad relativa | |
| ρ_g | Densidad relativa del gas | |
| ρ_o | Densidad relativa del aceite | |
| ρ | Relación de capacidades - - caloríficas | |
| μ | Coefficiente de Joule-Thomson | |
| | Densidad | lb/pie ³ |
| ρ_m | Densidad de la mezcla | lb/pie ³ |
| ρ_o | Densidad del aceite | lb/pie ³ |
| ρ_g | Densidad del gas | lb/pie ³ |
| ρ_{po} | Densidad pseudolíquida | lb/pie ³ |
| η | Fracción molar | |
| η | Expansión Térmica | (°F) ⁻¹ |
| c.s. ó s.c. | Medido a condiciones base o superficiales | |
| c.y. | Medido a condiciones de ya- cimiento. | |

SUBINDICES

| | |
|--|------------------------|
| a | Aire |
| b | Burbujeo (ebullición) |
| c | Crítica |
| C ₁ , C ₂ , C ₃ | Metano, etano, propano |
| d | Disuelto |
| f | Final |
| g | Gas |
| i | Ideal, componente i |
| j | Componente j |
| L | Líquido |
| m | Mezcla, máximo |
| o | Aceite o líquido |
| p | Presión |
| pe | Pseudocrítica |
| po | Pseudolíquida |
| pr | Pseudoreducida |
| pu | Puro |

SUBINDICES

| | |
|---------|---|
| r | Reducida, rocío, real |
| t | Total, sistema total |
| v | Vapor |
| y | Yacimiento |
| x, y, z | Indican la dirección en los ejes x, y, z. |
| 1, 2, 3 | Indican las diferentes condiciones de un sistema. |

ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------|---|
| at | Atmósfera |
| °API | Grados (Instituto Americano del Petróleo) |
| bl | Barril |
| cal | Caloría |
| cm | Centímetro |
| cm ² | Centímetro cuadrado |
| °C | Grados Centígrados |
| °F | Grados Fahrenheit |
| g | Gramo |
| Kg | Kilogramo |
| °K | Grados Kelvin |
| l | Litro |
| lb | Libra |
| lb/pie ³ o | |
| lb/ft ³ | Libra por pie cúbico |
| lb/pg ² o | |
| psi | Libra por pulgada cuadrada |
| lb/pg ² abs o | |
| psia | Libra por pulgada cuadrada absolutas |
| m | Metro |
| m ² | Metro cuadrado |
| m ³ | Metro cúbico |
| mole-g | Mole gramo |
| mole-lb | Mole libra |
| pie o ft | Pie |
| pie-lb o | |
| ft-lb | Pie-libra |
| pie ³ o | |
| ft ³ | Pie cúbico |
| pie ³ /bl o | |
| ft ³ /bl | Pie cúbico por barril |
| pie ³ /lb o | |
| ft ³ /lb | Pie cúbico por libra |
| °R | Grados Rankine |
| ue | Unidad entrópica |