TUTORIAL NIST

Estimación de Propiedades Termodinámicas empleando la Base de Datos del NIST

Universidad Veracruzana
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
REGIÓN XALAPA

DESCRIPCIÓN BREVE:
Se presenta un tutorial de un para la estimación de propiedades termodinámicas de sustancias puras, empleando una página web de acceso abierto. El Tutorial útil para estudiantes que cursan la EE de Termodinámica.

AUTORES:
Dra. Myrna Hernández Matus
Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera

Programas Educativos de Ingeniería Química,
Ingeniería Ambiental e
Ingeniería en Alimentos

Experiencia Educativa de Termodinámica

CC BY NC SA

Objetivo:

- El estudiante será capaz de estimar propiedades termodinámicas de sustancias puras, útiles en los cálculos de los problemas de la Experiencia Educativa de Termodinámica.

Tipo de conocimiento:

- Tutorial para estimación de propiedades termodinámicas utilizando las bases de datos del *National Institute of Standards and Technology*.

Actividades de aprendizaje:

- El estudiante comprenderá la importancia de la Termodinámica y su relación con la estimación de propiedades fisicoquímicas de sustancias puras, una vez definido un estado termodinámico.

Elementos de contextualización:

- Este material está diseñado para estudiantes de Ingeniería Química, Ingeniería Ambiental e Ingeniería en Alimentos que cursan la Experiencia Educativa de Termodinámica.

Contenido

Contenido I
Lista de ilustraciones I
Lista de tablas II
Introducción 1
1. ¿Que es una sustancia pura? 1
2. Propiedades Termodinámicas 2
2.1 Clasificación de propiedades termodinámicas 2
2.2 Estado de un sistema 2
2.3 Funciones de estado 3
3. NIST: Una Herramienta Termodinámica 3
3.1 Búsquedas directas 4
3.2 Búsquedas por fórmula 6
3.3 Búsquedas por nombre químico 9
4. Caso de Estudio: Estimación de Propiedades Termodinámicas del Metano 12
Referencias ..... A

Lista de ilustraciones

Ilustración 1. Ambiente de NIST 4
Ilustración 2. Ventana del NIST para búsqueda por fórmula química 7
Ilustración 3. Ventana de resultados de NIST para búsqueda por fórmula química 8
Ilustración 4. Ventana del NIST para búsqueda por nombre químico 10
Ilustración 5. Ventana de resultados del NIST para búsqueda por nombre químico 11
Ilustración 6. Ventana del NIST para búsqueda de la fórmula CH4 12
Ilustración 7. Ventana de resultados del NIST para búsqueda de la fórmula CH4 13
Ilustración 8. Ventana del NIST para búsqueda de propiedades del CH4 14
Ilustración 9. Ventana de configuración de unidades en el NIST para búsqueda de propiedades del CH4 15
Ilustración 10. Ventana de configuración de condiciones de presión y de temperatura en el NIST para búsqueda de propiedades del CH4 16
Ilustración 11. Estimación de la densidad del CH4 en función de la presión a una temperatura fija 16

Ilustración 12. Estimación del calor específico del CH4 en función de la presión a una temperatura fija 17
Ilustración 13. Estimación de la entalpía del CH4 en función de la presión a una temperatura fija 17
Ilustración 14. Estimación de la entropía del CH4 en función de la presión a una temperatura fija 18

Lista de tablas

Tabla 1. Tipos de búsqueda directas 5
Tabla 2. Tipos de datos para búsquedas directas 5

Introducción

El cálculo de propiedades termodinámicas puede realizarse tanto para sustancias puras como para mezclas de sustancias, de tal manera que estas propiedades son relevantes en los cálculos de diseños de procesos químicos e industriales. Cuando una propiedad termodinámica varía durante el proceso, esta se conoce como variable termodinámica.

Las variables termodinámicas o variables de estado son magnitudes que se emplean para describir el estado de un sistema termodinámico. Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico, que es objeto de estudio, se pueden elegir distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo.

1. ¿Que es una sustancia pura?

Es una sustancia que tiene una composición química fija. Por ejemplo, el agua, el nitrógeno, el helio y el dióxido de carbono son sustancias puras.

Una sustancia pura no tiene que estar constituida por un solo elemento o compuesto químico. Una mezcla de varios elementos o compuestos químicos también puede ser una sustancia pura, siempre y cuando la mezcla sea homogénea. Por ejemplo, el aire es una mezcla de varios gases, pero con frecuencia se considera como una sustancia pura porque tiene una composición química prácticamente uniforme. Sin embargo, una mezcla de aceite y agua no es una sustancia pura, ya que el aceite no es soluble en agua, por lo que se acumula en la superficie y se forman dos sistemas químicamente distintos.

Por otro lado, una mezcla de dos o más fases de una sustancia pura se sigue considerando una sustancia pura, siempre que la composición química de las fases sea la misma. Por ejemplo, una mezcla de hielo y agua líquida es una sustancia pura porque ambas fases tienen la misma composición química. Sin embargo, una mezcla de aire líquido con aire gaseoso no forma una sustancia pura debido a que la composición del aire líquido es distinta de la del aire gaseoso y, por lo tanto, la mezcla ya no es químicamente homogénea; esto se debe a que los diversos componentes del aire tienen distintas temperaturas de condensación a una presión especificada.

2. Propiedades Termodinámicas

Son el conjunto de magnitudes macroscópicas que permiten definir o describir un sistema termodinámico.

Medibles: Aquellas a las que se les puede asignar un valor numérico. Ej.: concentración (8% alcohol y 92% agua).

No medibles: Aquellas a las que no se les puede asignar un valor numérico. Ej.: composición (aceite y agua, leche y azúcar, etc.).

2.1 Clasificación de propiedades termodinámicas

Intensivas: son aquellas que no dependen de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo: temperatura, presión, densidad, masa molar, capacidad calorífica, concentración, etc.

Extensivas: son aquellas que dependen de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo: la masa, el volumen o la energía interna.

$$\text{densidad} = \text{masa} / \text{volumen}$$

Otra manera sencilla de identificarlas es dividir el sistema en dos o más partes: si la magnitud no varía será una propiedad intensiva, si la magnitud también se divide será una propiedad extensiva.

2.2 Estado de un sistema

El estado de un sistema se define cuando se especifican al menos dos propiedades termodinámicas en un sistema formado por una única fase con cantidades fijas de sustancias no reactivas.

Un sistema se encuentra en un estado definido cuando cada una de sus propiedades tiene un valor determinado.

2.3 Funciones de estado

Una función de estado es la magnitud de una propiedad macroscópica definida cuando se especifica el estado de un sistema.

Una variable se considera una función de estado cuando su valor solo depende del estado actual del sistema y no de la manera en la que el sistema ha llegado a dicho estado. Es decir, cuando su variación solo depende de los estados inicial y final del sistema y no del proceso seguido para pasar de un estado a otro.

La presión, el volumen y la temperatura son funciones de estado, así como, la energía interna, entalpía y la entropía, entre otras.

Sin embargo, magnitudes como el calor y trabajo no lo son, ya que su valor depende de la trayectoria o del proceso a través del cual el sistema ha pasado de un estado inicial a otro final.

3. NIST: Una Herramienta Termodinámica

El *National Institute of Standards and Technology* (NIST) ha creado un sitio electrónico que proporciona datos termoquímicos, termofísicos y de energética de iones (https://webbook.nist.gov/chemistry/).

El NIST proporciona a los usuarios un acceso fácil a las propiedades químicas y físicas para especies químicas a través del internet. Los datos ofrecidos en este sitio electrónico son de conjuntos pertenecientes al Programa de Datos de Referencia Estándar del NIST y de contribuyentes externos. Los datos en el sistema del Libro de la Web están organizados por especies químicas. El sistema del Libro de la Web permite a los usuarios indagar por especies químicas de varias maneras y, una vez identificadas las especies deseadas, el sistema muestra datos para esas especies.



Ilustración 1. Ambiente de NIST

Los datos del Libro del Web de Química del NIST pueden ser encontrados de dos maneras:

- Búsquedas directas para especies químicas.
- Búsquedas indirectas basadas en datos relacionados.

En este tutorial únicamente se mostrará una guía para la estimación de propiedades mediante búsquedas directas.

3.1 Búsquedas directas

El Libro de la Web de Química permite diversos tipos de búsquedas directas para especies químicas. Actualmente, se encuentran disponibles diferentes siguientes tipos de búsquedas (ver Tabla 1).

La mayor parte de los tipos de búsquedas comparten ciertas características comunes. Estas características incluyen la capacidad de selección de las unidades a usar, la capacidad de selección de los tipos de datos que son presentados y un formato común de presentación de los resultados de una búsqueda que encuentre más de una especie.

Las búsquedas que incluyan cantidades físicas pueden ser restringidas con base en la fórmula química. Esta capacidad permite restringir una búsqueda a determinada clase de compuestos. Puede, por ejemplo, ser utilizada para restringir una búsqueda solo de hidratos de carbono. Estas restricciones funcionan de la misma forma que la Búsqueda por Fórmula (únicamente no permiten la restricción de iones).

Tabla 1. Tipos de búsqueda directas

Tipo de Búsqueda
Búsqueda por Fórmula
Búsqueda por Nombre Químico
Búsqueda por Número de Registro CAS
Búsqueda por Energía de Ionización
Búsqueda por Afinidad Electrónica
Búsqueda por Afinidad Protónica
Búsqueda por Acidez
Búsqueda por Energía de Aparición del Producto
Búsqueda por Energía Vibracional
Búsqueda por Nivel de Energía Electrónica
Búsqueda por Estructura Basadas en un Applet
Búsqueda por Estructura Basada en un Archivo
Búsqueda por Clases de Estructuras
Búsqueda por Peso Molecular
Búsqueda por Autor

Cada uno de los tipos de búsqueda directa permite al usuario seleccionar las unidades a ser usadas para presentar los datos. El usuario puede escoger entre unidades del SI y unidades basadas en la caloría. Escogiendo la última opción, los valores de energía y presión serán presentados en calorías y atmósferas, en vez de Joules y bares.

La mayor parte de los tipos de búsqueda permite al usuario seleccionar el tipo de datos que serán presentados. El usuario puede seleccionar cualquier número de opciones que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Tipos de datos para búsquedas directas

Tipos de Datos
Datos de Termoquímica en Fase Gaseosa
Datos de Termoquímica en Fase Condensada
Datos de Cambio de Fase
Datos de Termoquímica de Reacciones
Datos de Energética de Iones en Fase Gaseosa
Datos de Agregados Iónicos
Espectros de Infrarrojo en Fase Gaseosa
Espectros de Masas
Espectros de UV/Vis
Espectros Vibracionales y Electrónicos
Constantes de Moléculas Diatómicas
Datos de la Ley de Henry

Si la búsqueda tiene éxito, se presentan los datos correspondientes a las opciones seleccionadas. Si ninguno de los dos tipos de datos fue seleccionado, solo será presentada la información general acerca de las especies.

Para todos los tipos de búsqueda directa —excepto para búsquedas por número de registro y por nombre— seleccionar una o más opciones del tipo de datos, afectará los criterios de búsqueda. Si se selecciona un tipo de datos, una especie será únicamente considerada y seleccionada si tuviera uno (o más) de los tipos de datos seleccionados. Por ejemplo, suponga una búsqueda por fórmula química, en la que se seleccionó "Datos de Termoquímica en Fase Gaseosa" y "Espectro de Masas". Esta búsqueda encontrará todas las especies con la fórmula dada que posean, o datos termoquímicos en fase gaseosa o espectros de masas. No serán presentadas especies que no tengan ninguno de los tipos de datos en causa. Si no fuera seleccionado ningún tipo de datos, serán presentadas todas las especies que estén de acuerdo con los criterios de la búsqueda.

En este tutorial, dentro de las búsquedas directas, únicamente se mostrará el caso de las Búsqueda por Fórmula y Búsqueda por Nombre Químico.

3.2 Búsquedas por fórmula

Las rutinas de búsqueda por fórmula encuentran todas las especies de la base de datos que tengan la fórmula requerida.

Tecleé el siguiente link: https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/

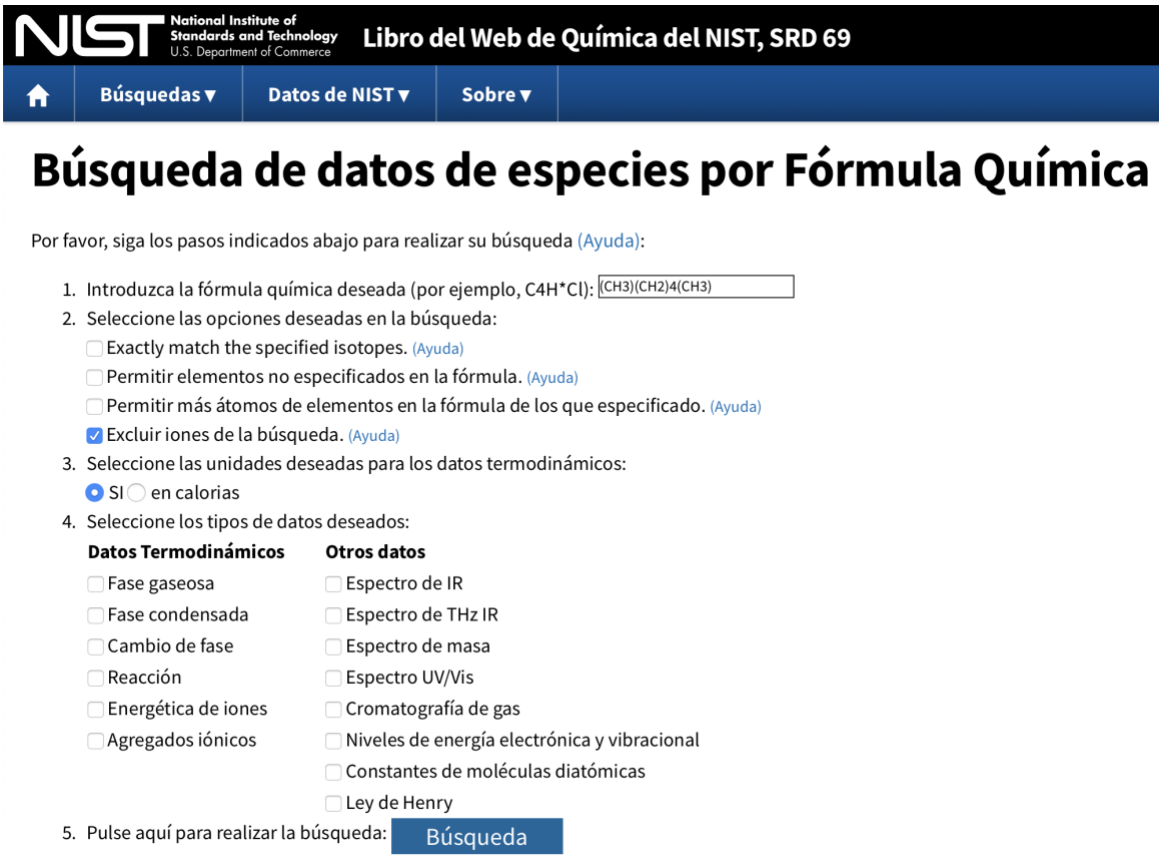


Ilustración 2. Ventana del NIST para búsqueda por fórmula química

Se puede especificar la fórmula en cualquier orden.

Los caracteres permitidos en las fórmulas incluyen letras mayúsculas y minúsculas, números, puntos de interrogación, asteriscos y paréntesis.

Las fórmulas pueden ser especificadas de una forma semiestructural, pero será ignorada cualquier relación directa con las estructuras. Por ejemplo, (CH3)(CH2)4(CH3) encontrará todas las especies de la base de datos con la fórmula C_6H_{14}, no solo el n-hexano.

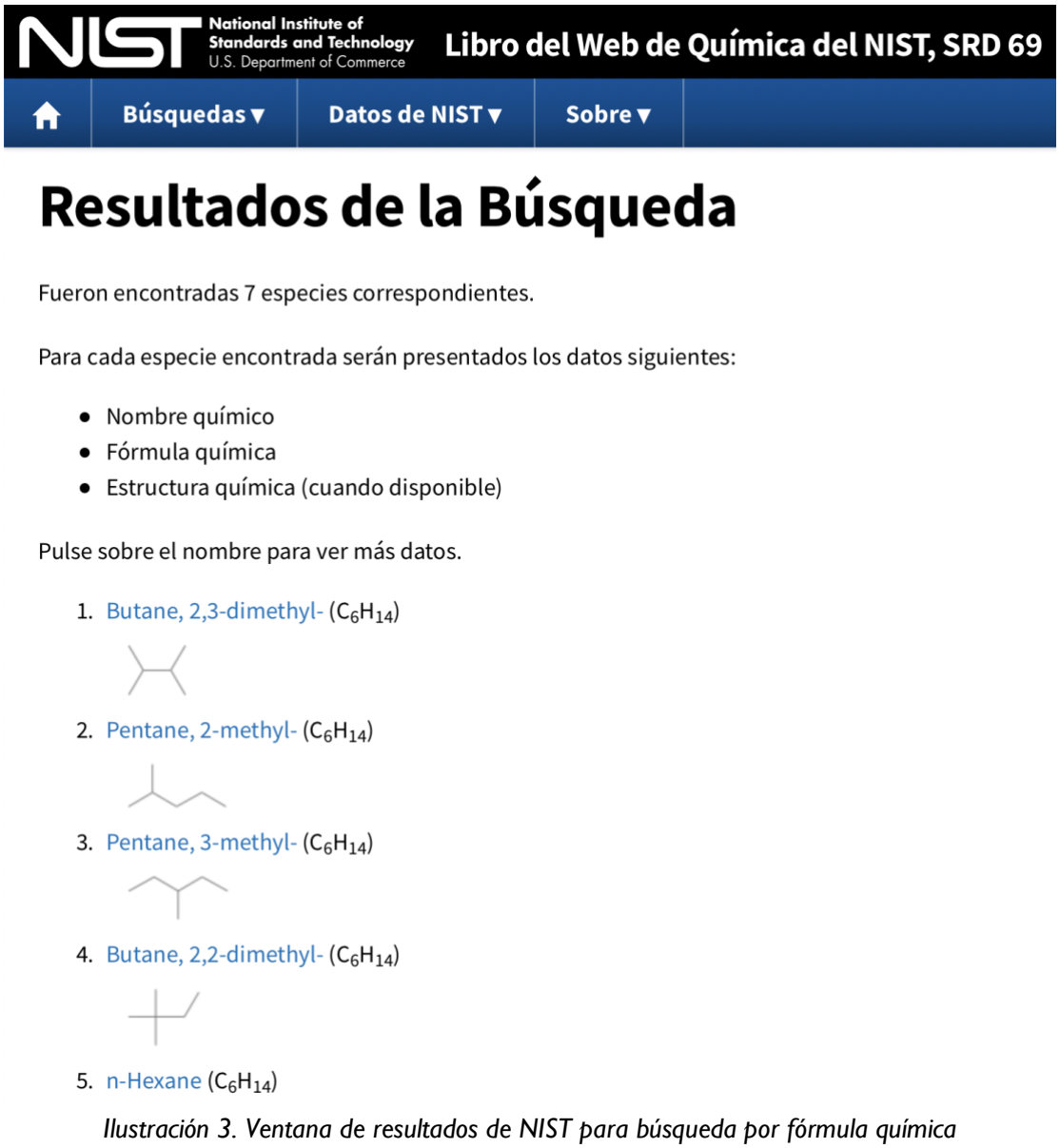


Ilustración 3. Ventana de resultados de NIST para búsqueda por fórmula química

Cuando se especifica la fórmula, deben ser usadas letras mayúsculas y minúsculas donde sea necesario, para poder identificar correctamente los símbolos atómicos. Por ejemplo, una búsqueda por la fórmula no, NO o nO, encontrará óxido nítrico, mientras que una búsqueda por No, encontrará Nobelio.

Se puede buscar una gama de fórmulas empleando un carácter especial para la cantidad de determinado elemento. Si se emplea un carácter especial, no podrán ser usados paréntesis en la fórmula. Existen dos caracteres especiales, el signo de interrogación y el asterisco:

? Si se usa el signo de interrogación, se encuentran especies con uno o más átomos del elemento que lo precede. Por ejemplo: CH? encontrará todas las especies con un átomo de carbono y uno o más átomos de hidrógeno.

* Si se usa el asterisco, encontramos especies con cualquier cantidad de átomos del elemento que lo precede. La diferencia en relación con el asterisco es que también busca especies sin ningún átomo del elemento en causa.

La especificación de los caracteres especiales puede combinarse con una especificación normal para un elemento. De esta forma, C2C*H4 buscará especies con dos o más átomos de carbono y exactamente cuatro átomos de hidrógeno.

3.3 Búsquedas por nombre químico

La búsqueda por nombre químico indaga especies químicas por el nombre.

Tecleé el siguiente link: https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/

La búsqueda no es sensible a mayúsculas o minúsculas.

Los espacios también son ignorados por el algoritmo de búsqueda, por lo que una búsqueda por *hydrogenfluoride* y *Hydrogen Fluoride* mostrará HF en ambos casos.

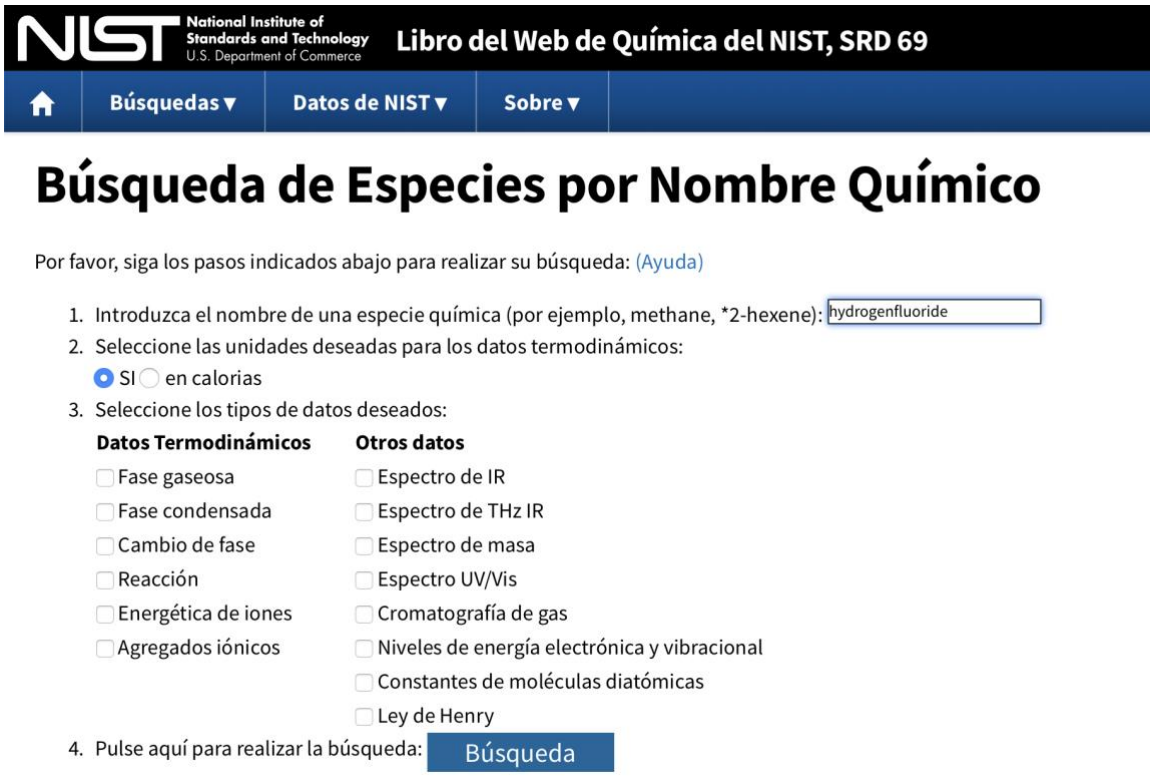


Ilustración 4. Ventana del NIST para búsqueda por nombre químico



Ilustración 5. Ventana de resultados del NIST para búsqueda por nombre químico

La base de datos incluye algunos nombres comerciales comunes y acrónimos para especies químicas. Por esta razón, es posible que un nombre sea usado por más de una especie en la base de datos. En este caso, se exhibirá una página con todas las especies posibles.

Si una búsqueda por nombre falla, se recomienda que el usuario intente una búsqueda por fórmula para encontrar el compuesto, puesto que la especie puede estar presente en la base de datos bajo otro nombre.

4. Caso de Estudio: Estimación de Propiedades Termodinámicas del Metano

El objetivo de este caso de estudio es determinar propiedades termodinámicas del metano, tales como su densidad, calor específico, entalpía y entropía, en función de la presión con un intervalo de presiones de 0 a 10 atmósferas, en incrementos de 2 atmósferas, y en condiciones isotérmicas a una temperatura de 250 °C. Para ello, se empleará la guía anteriormente explicada y los pasos a seguir son los siguientes:

1. La búsqueda de la especie química metano se realizará mediante una búsqueda por fórmula química, la cual es CH4.

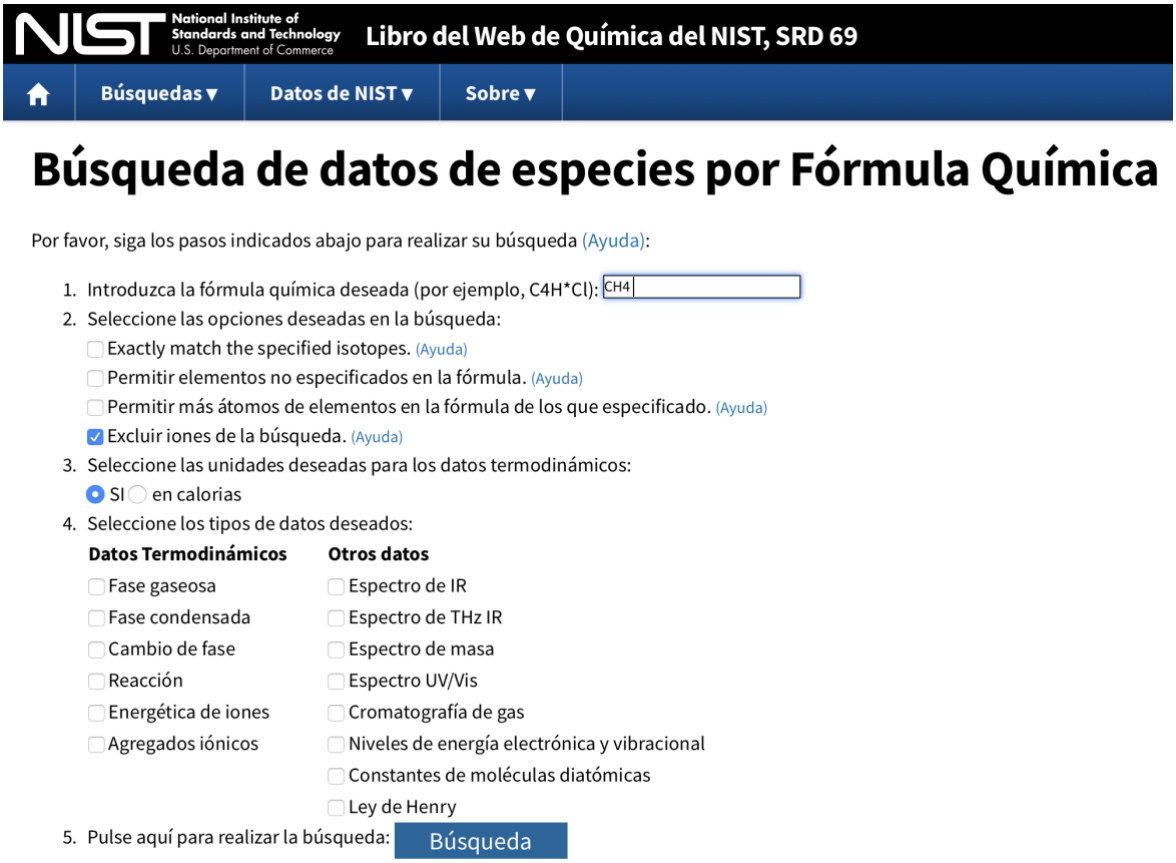


Ilustración 6. Ventana del NIST para búsqueda de la fórmula CH4

2. Posteriormente, después de realizar la búsqueda se mostrará una lista con 5 componentes, tal como se ilustra en la figura. Se elige la especie de interés, el CH4.

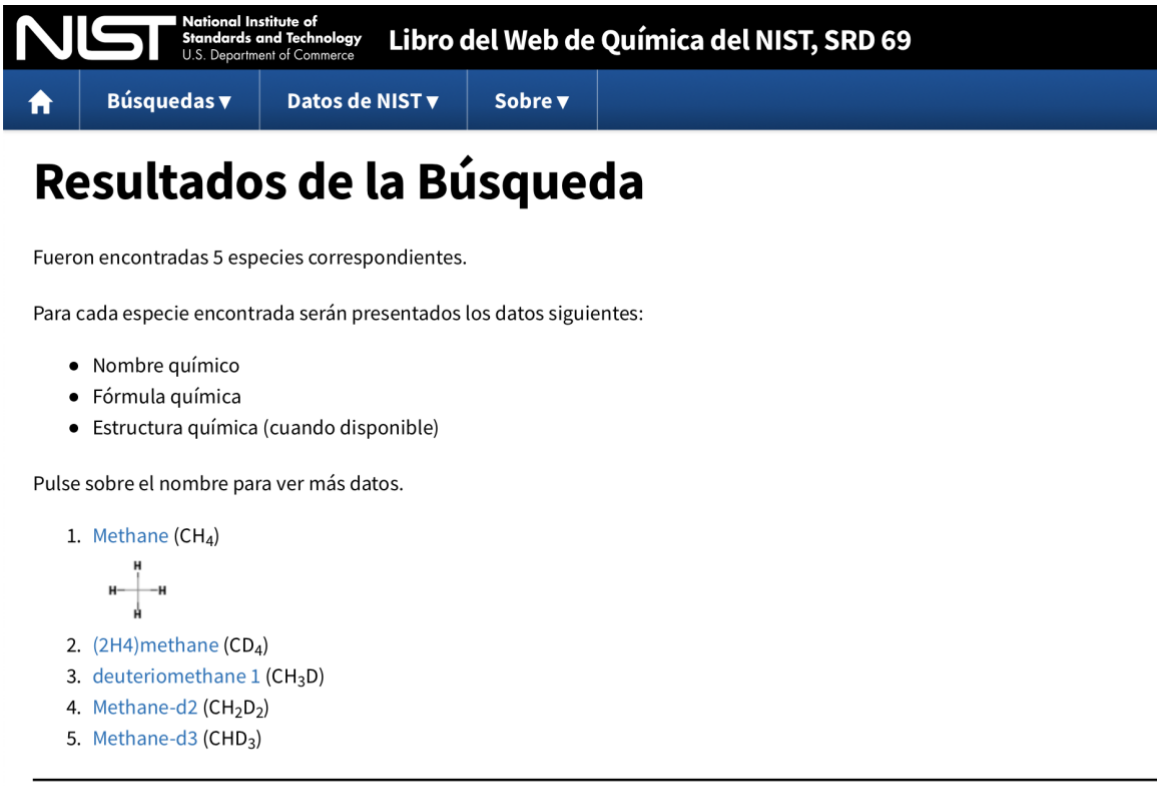


Ilustración 7. Ventana de resultados del NIST para búsqueda de la fórmula CH4

3. Una vez elegida la especie química de interés, se selecciona la opción de propiedades de fluido (*Fluid properties*).

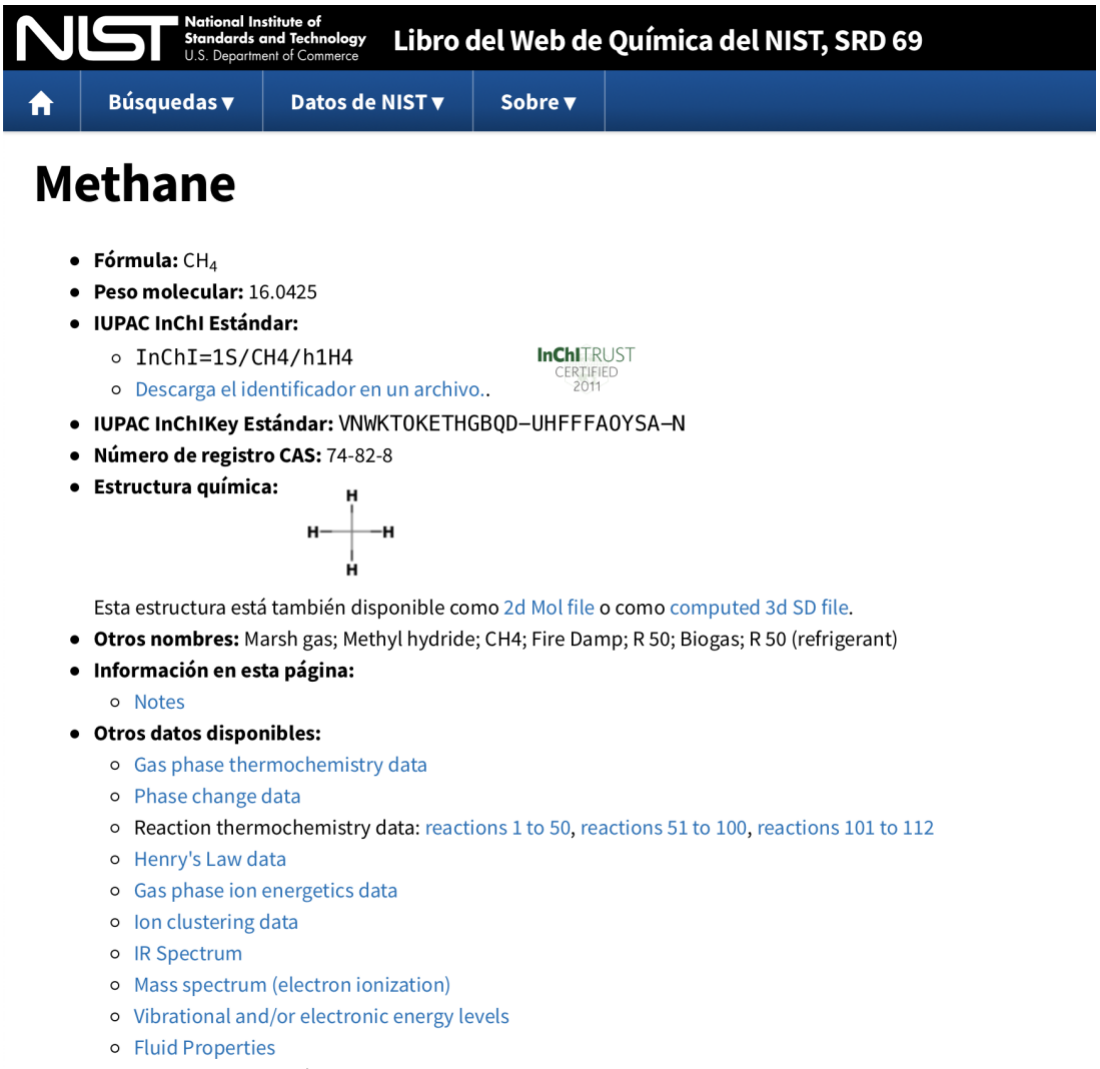


Ilustración 8. Ventana del NIST para búsqueda de propiedades del CH4

4. A continuación, se seleccionan las unidades en que se desea se reporten las propiedades a estimar y se elige la opción de propiedades isotérmicas, en virtud de que se desea evaluar el efecto de la presión, como se estableció desde un principio.

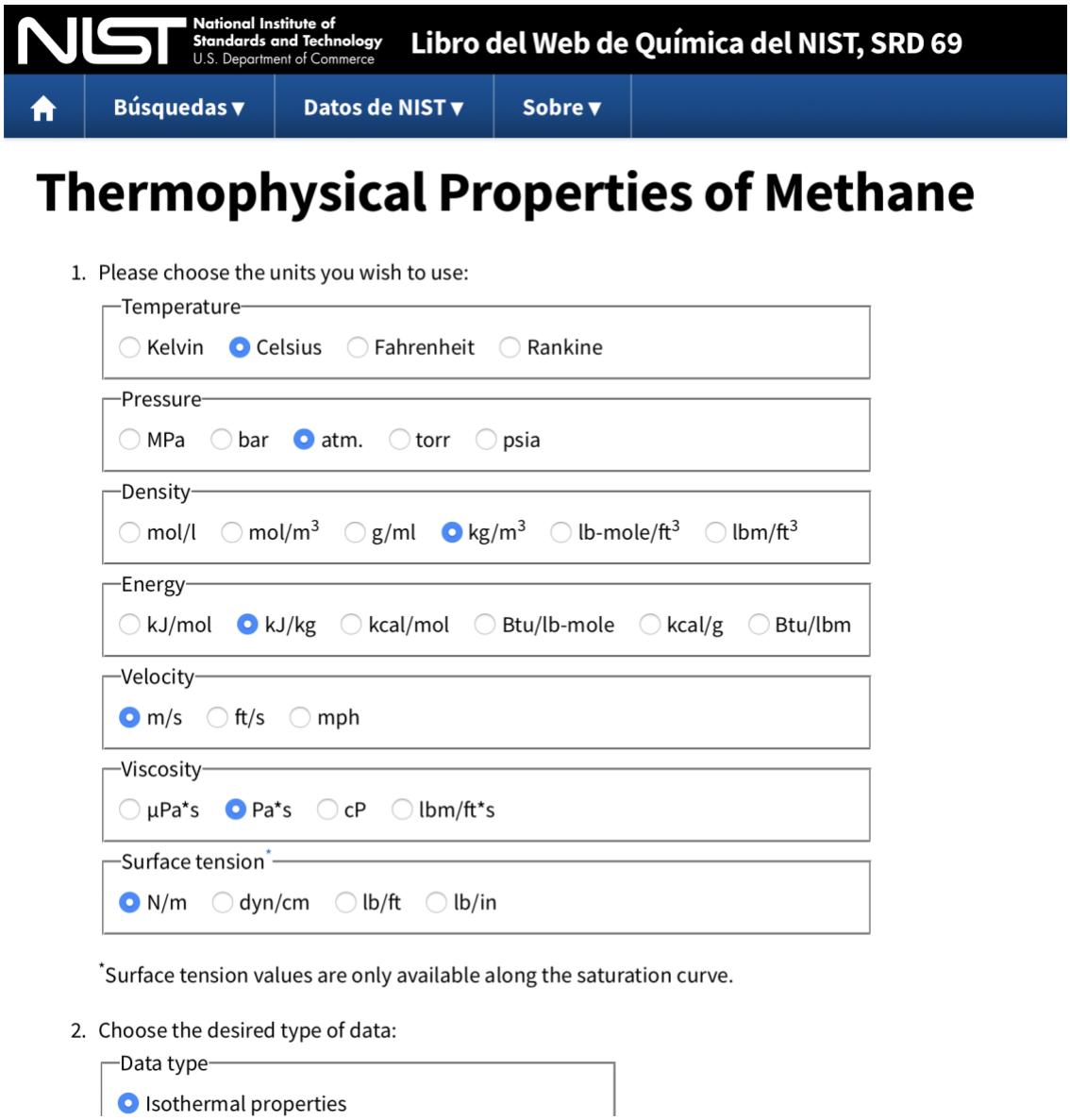


Ilustración 9. Ventana de configuración de unidades en el NIST para búsqueda de propiedades del CH4

5. A continuación, se establece la temperatura y el intervalo de presiones que se desea evaluar y, como se estableció en un principio, este será de 0 a 10 atmósferas, con incrementos de 2 atmósferas. Cabe señalar que aquí también se puede modificar el número de cifras significativas a considerar en el cálculo de las propiedades.

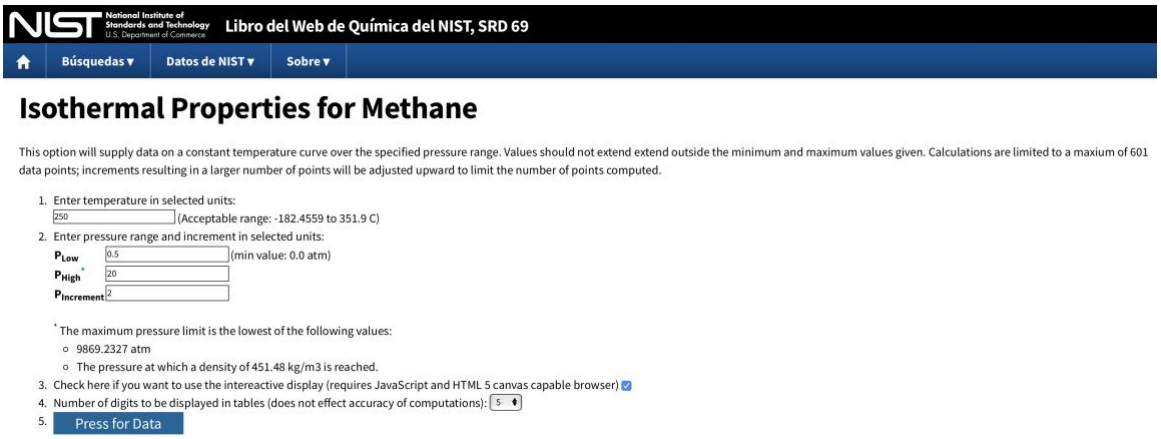


Ilustración 10. Ventana de configuración de condiciones de presión y de temperatura en el NIST para búsqueda de propiedades del CH4

6. Finalmente, al oprimir el ícono de estimar datos (*Press for Data*) se obtienen las propiedades termodinámicas en función de la presión a una temperatura de 250 °C.

7. Estimación de la **densidad**, la cual se debe elegir en el eje Y, dado que en el eje X conviene dejar fija a la presión, en virtud de que se desea evaluar su efecto en dicha propiedad termodinámica.

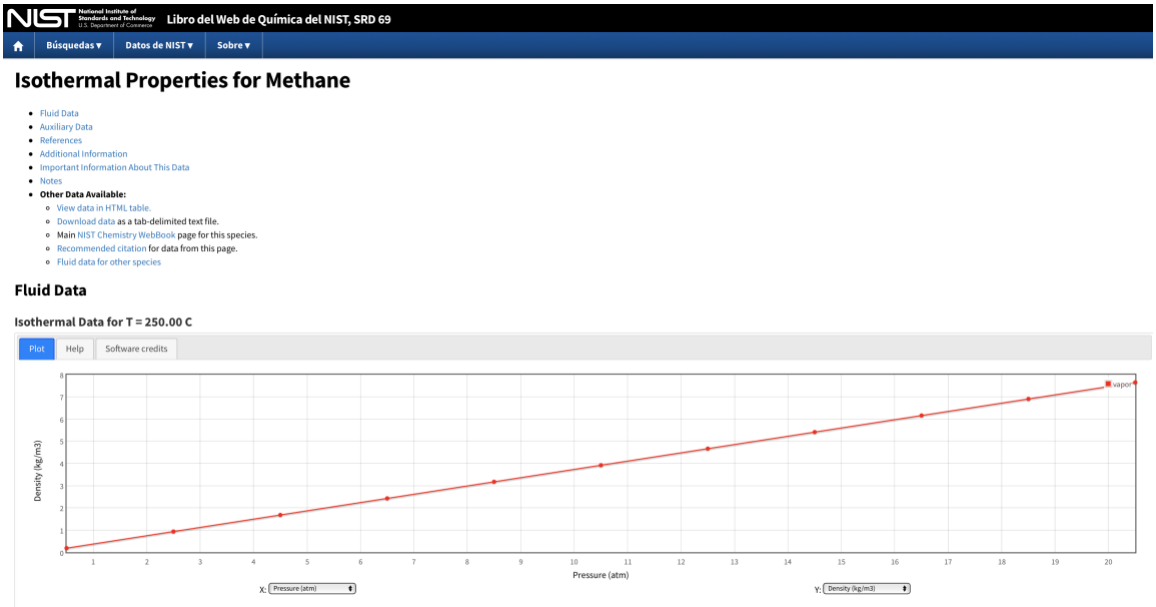


Ilustración 11. Estimación de la densidad del CH4 en función de la presión a una temperatura fija

8. Estimación del **calor específico**, el cual se debe elegir nuevamente en el eje Y, dado que en el eje X conviene dejar fija a la presión, en virtud de que se desea evaluar su efecto en dicha propiedad termodinámica.

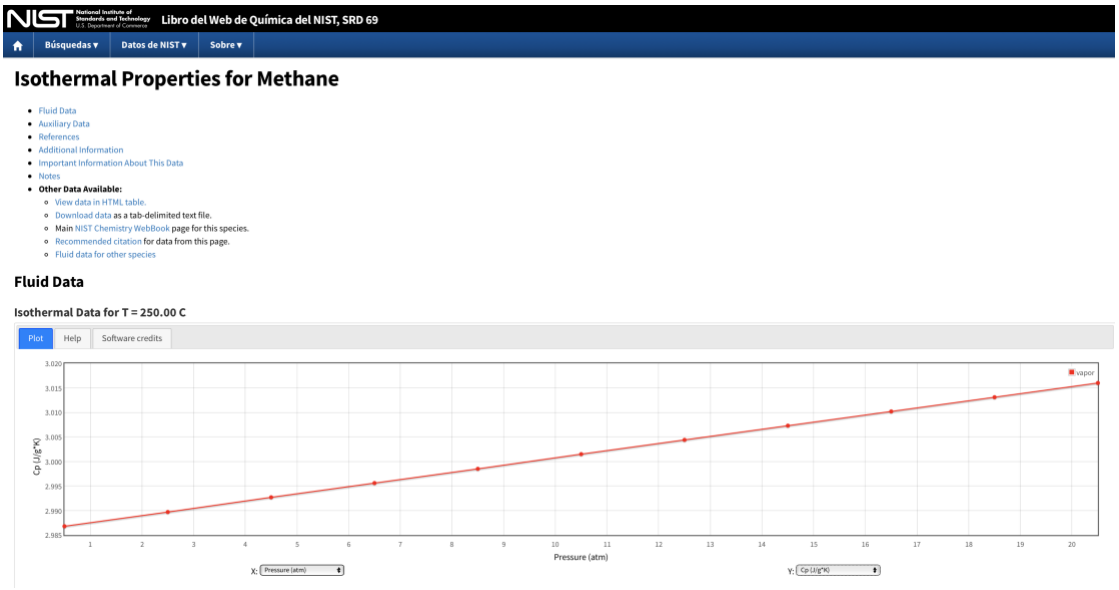


Ilustración 12. Estimación del calor específico del CH4 en función de la presión a una temperatura fija

9. Estimación de la **entalpía**, la cual se debe elegir nuevamente en el eje Y, dado que en el eje X conviene dejar fija a la presión, en virtud de que se desea evaluar su efecto en dicha propiedad termodinámica.

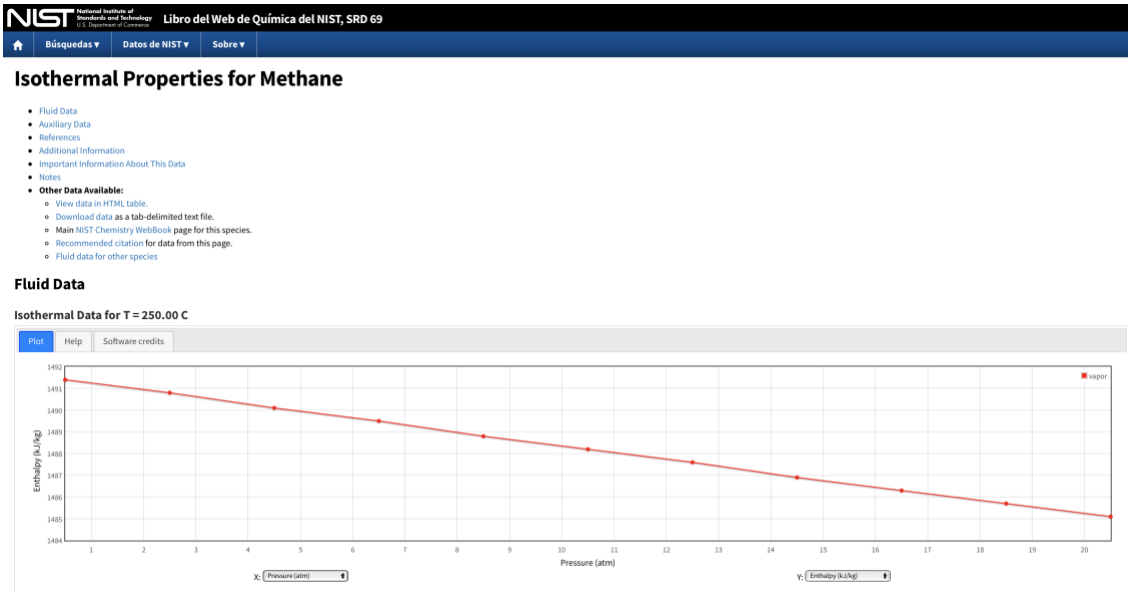


Ilustración 13. Estimación de la entalpía del CH4 en función de la presión a una temperatura fija

10. Finalmente, se estima la **entropía**, la cual se debe elegir nuevamente en el eje Y, dado que en el eje X conviene dejar fija a la presión, en virtud de que se desea evaluar su efecto en dicha propiedad termodinámica.

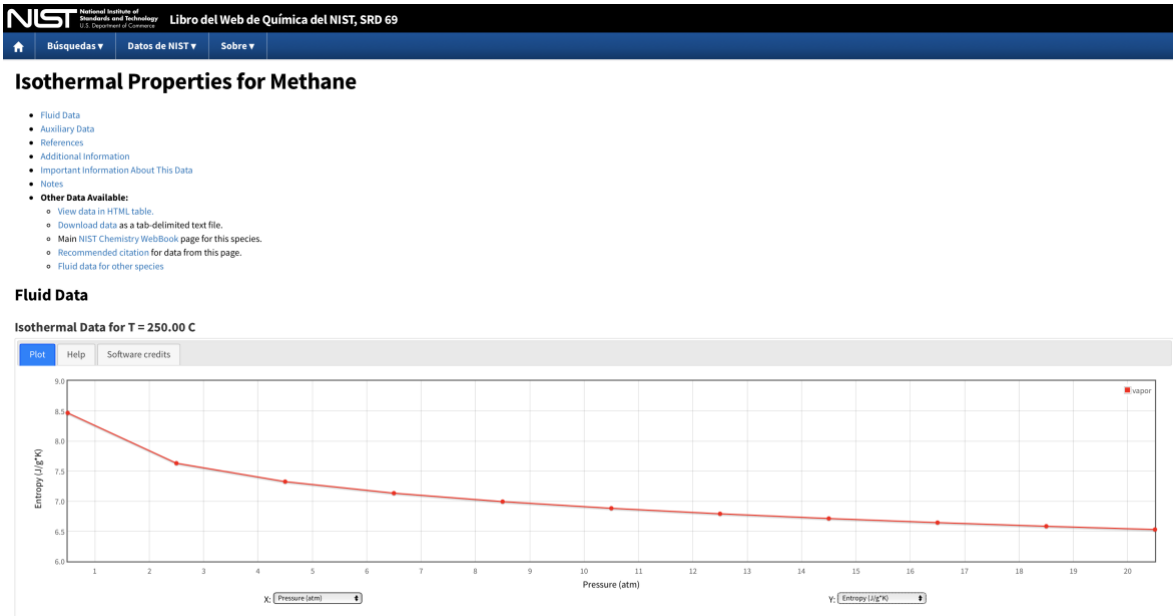


Ilustración 14. Estimación de la entropía del CH4 en función de la presión a una temperatura fija

Con el caso de estudio realizado, queda constancia de la practicidad que posee la plataforma de NIST y su potencial para la estimación de propiedades termodinámicas de sustancias puras.

Referencias

Cengel Y. A., M, A. Boles M. A. (2015). *Termodinámica*. Sexta Edición. Mc Graw Hill.

Libro del Web de Química del *National Institute of Standards and Technology*, U.S. Department of Commerce: https://webbook.nist.gov/chemistry/.