

PRÁCTICA 1

Solución Numérica de la Ecuación de Schrodinger para un átomo de Hidrógeno.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

El átomo de hidrógeno es un sistema de dos partículas, en el que el núcleo y un electrón interactúan según la ley de Coulomb. Dicho átomo puede ser descrito usando una ecuación en derivadas parciales en tres dimensiones, la ecuación de Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + [V(r) - E_n]\psi = 0 \quad (1)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida por $\sqrt{2\pi}$, Ψ es la función de ondas del sistema, $V(r)$ es la energía potencial debido a la atracción de Coulomb entre el electrón y el protón y

$$\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx m_e$$

es la masa reducida del sistema que suele considerarse aproximadamente igual a la masa del electrón. Por último E_{nl} es la energía de un estado con número cuántico radial n y un número cuántico del momento angular l . Los valores de n son números naturales mayores que cero que indican los niveles de energía en los que podemos localizar un electrón mientras que la variación de l esta condicionada por la de n del siguiente modo $l = 0, 1, \dots, n-1$. Los valores de l están relacionados con los posibles momentos angulares orbitales del electrón

El potencial $V(r)$ posee una simetría esférica, o lo que es lo mismo la ecuación es más sencilla de resolver si utilizamos coordenadas esféricas en vez de cartesianas. Tradicionalmente se escribe la función de onda de la forma:

$$\psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2)$$

donde Y_{lm} son los armónicos esféricos y $u_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$ es la función de onda radial.

Ejercicio 1: Escribir el operador de Laplace en coordenadas esféricas.

Ejercicio 2: Teniendo en cuenta la expresión obtenida en el ejercicio anterior y que las funciones esféricas verifican la ecuación diferencial:

$$\left[\frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right] Y_{lm} = 0$$

$$\vartheta \in [0, \pi], \text{ y } \varphi \in [0, 2\pi].$$

Calcular la ecuación diferencial que verifica la función de onda radial $u_{nl}(r)$.

Solución:

$$\frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_{nl} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{nl} - V(r)) u_{nl} = 0. \quad (3)$$

Tomamos en dicha ecuación unidades naturales, es decir, hacemos $\hbar = 1$. En dichas unidades la masa del electrón es aproximadamente (en electro-voltios):

$$m_e = 511.7 \text{keV}$$

Por tanto, en unidades naturales, la ecuación que obtenemos es:

$$\frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_{nl} + 2\mu(E_{nl} - V(r))u_{nl} = 0. \quad (4)$$

Donde el potencial de Coulomb viene dado por

$$V(r) = -\alpha/r \quad \alpha = 1/137.04$$

donde α es la constante de estructura fina también conocida por “fine structure constant”. La ecuación (4) es conocida como **ecuación radial de Schödinger** para el átomo de Hidrogeno.

2.- SOLUCIÓN NUMÉRICA: MÉTODOS DE TAYLOR Y EULER.

Antes de solucionar la ecuación numéricamente debemos conocer las condiciones de frontera. En $r=0$ podemos decir que:

$$u_{nl}(0)=0 \quad (5)$$

puesto que $R_{nl}(0)$ toma valores finitos. Para valores grandes del radio, queremos que la solución tenga sentido físico, lo que se traduce en que para $r \rightarrow \infty$,

$$u_{nl}(r) \text{ es finito} \quad (6)$$

Estamos pues ante una ecuación diferencial de segundo orden donde no aparece la derivada, además es diferente a las que estamos acostumbrados, puesto que no es un problema de valor inicial. Para resolver ecuaciones de segundo orden, existen dos tipos de posibilidades, o bien transformarlas en sistemas de ecuaciones de primer orden y usar los métodos que conocemos, o bien integrarlas directamente por métodos especiales los cuales están fuera del objetivo de nuestro curso. El ejercicio 3 es lo que sería el análogo al método de Euler pero para ecuaciones diferenciales de segundo orden. Al igual que existe este análogo al método de Euler, existen también métodos Runge-Kutta y multipaso para este tipo de ecuaciones.

Para hacer los códigos vamos a trabajar con un problema test, vamos a computar el caso $n=1$ y $l=0$. En dicho caso se conoce la energía $E_{10} = -13.6 \times 10^{-3} \text{keV}$. Su valor absoluto es la energía mínima necesaria para desprender el electrón del átomo de hidrógeno, y se la conoce como energía ionizante. Además, para este caso particular las funciones de onda pueden hallarse analíticamente usando los polinomios de Laguerre. La solución viene dada por

$$u_{10}(r) = 1.06r \exp(-3.74r). \quad (10)$$

Ejercicio 3: Utilizar las fórmulas

$$u_{nl}(r+a) = u_{nl}(r) + a \frac{du_{nl}(r)}{dr} + \frac{a^2}{2} \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} \quad (7)$$

$$\frac{du_{nl}(r+a)}{dr} = \frac{du_{nl}(r)}{dr} + a \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} \quad (8)$$

para construir un integrador basado en el algoritmo de Taylor. Realiza graficas comparando la solución analítica y numérica. Por supuesto tendrás que tabular la solución analítica en el rango $r=0$ hasta $r=10.01$. Usar como tamaño de paso $h=0.05$

Nota: Como en el origen el potencial no esta definido, de momento no vamos a realizar las integraciones desde el origen sino desde un punto próximo $r_0=0.01$. Los valores de $u_{10}(\mathbf{r}_0)$ y $u'_{10}(\mathbf{r}_0)$ los podemos obtener de la solución exacta .

Ejercicio 3-b: Teniendo en cuenta que las fórmulas dadas en (7) son válidas tanto si a es positivo como negativo, crear un integrador implícito. Comprobar que al aplicarlo a la ecuación radial de Schödinger obtenemos un método explícito. Realizar la integración del ejercicio anterior con el mismo tamaño de paso pero usando como condiciones iniciales $u_{10}(\mathbf{0})$ y $u'_{10}(\mathbf{0})$.

Ejercicio 4: Transformar la ecuación radial de Schrodinger en un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden.

Ejercicio 5: Escribir un código que integre el sistema anterior usando el método de Euler. Usar las mismas condiciones iniciales que en 3.

Ejercicio 6: Para resolver la ecuación diferencial $y''=f(x,y)$ uno de los métodos mas populares es el debido a B. Numerov (1924) y consiste en usar la recurrencia:

$$y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1} = \frac{h^2}{12}(f_{n+1} + 10f_n + f_{n-1})$$

donde h es el paso de integración. Construye un integrador basado en el método de Numerov para resolver la ecuación radial de Schrodinger. Podéis tomar $u(a)=a^{l+1}$ para valores de a próximos al origen.¹

Nota: Observar que el método de Numerov es implícito y sin embargo, dada la forma de la ecuación de Schödinger, al aplicarlo se vuelve explícito.

¹ La justificación la podéis encontrar en el libro de L. Ixaru "Numerical Methods for Differential Equations" Rediel Pub. Boston. 1984. página 294.

PRÁCTICA 2

Cálculo de las Energías Negativas en la Ecuación Radial de Schrodinger.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

En la práctica 1 hemos trabajado con métodos que solucionan ecuaciones diferenciales de segundo orden sin transformarlas en sistemas de ecuaciones de primer orden, y con ellos hemos computado la función de onda para la energía ionizante del átomo de hidrógeno. Sin embargo, para ello hemos abusado del hecho que conocíamos la solución dejando pendiente la cuestión de cómo elegir la condición inicial para la derivada de la función radial. La solución de esta cuestión pasa por dos pasos, el primero es traducir esa condición de que $u(r)$ debe ser finito cuando r tiende a infinito por una condición algebraica, la segunda es derivar de la condición algebraica obtenida una condición inicial. Pero el problema principal es que no conocemos el valor de las energías y deberemos encontrar un algoritmo para hallarlas.

En un primer paso, observamos que el potencial que estamos considerando tiende a cero cuando $r \rightarrow \infty$, por tanto a partir de un valor adecuado r_{\max} la ecuación radial podemos considerarla muy próxima a $u'' + E u = 0$, es decir, supondremos que para $r > r_{\max}$ se verifica la siguiente condición:

$$P(E, r_{\max}) = u(r_{\max}) - \exp(\sqrt{-E} h) u(r_{\max} + h) \approx 0$$

Ejercicio 1: Justificar la afirmación anterior.

Así nuestro problema de frontera pasa a ser:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u + 2\mu(E - V(r))u = 0$$

con condiciones de frontera $u(0)=0$ y $P(E, r_{\max})=0$. Este tipo de problemas se llaman problemas de frontera.

Ejercicio 2: Utilizando valores $-50 < E_1 < E_2 \dots < E_n \dots < 0$ encontrar los intervalos $[E_i, E_{i+1}]$ donde cambie el signo de $P(E, r_{\max})$. Computar en dicho intervalo la energía que hace cero $P(E, r_{\max})$. Utilizar el método de Numerov y un tamaño de paso $h=0.05$. Para calcular el valor $r(h)$ utilizar el integrador de Taylor desarrollado en el ejercicio 3b.

Las valores que has calculado en el ejercicio 2 son los niveles de energía permitidos en el átomo de hidrógeno, cotéjalos con los que aparecen en cualquiera de los libros de físico-química que manejas. Igualmente, están permitidos todos los valores de E mayores o iguales que cero, correspondientes al átomo ionizado.

Ejercicio 3: Para cada nivel de energía que has calculado en el ejercicio 2, has calculado una función de ondas. Dibújala e indica el número de ceros que tiene. Dicho número coincide con $n-l-1$ para l distinto de cero.

PRÁCTICA 3

Equilibrio Térmico en un Tanque Agitado por un Calentador.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Los tanques de mezcla se utilizan en muchos procesos químicos. A veces estos tanques de mezcla son calentados por una camisa que recubre del tanque. Por ejemplo, un tanque de mezcla puede usarse de reactor químico, donde dos o más componentes reaccionan para producir uno o mas productos. A menudo, esta reacción tiene que transcurrir a una determinada temperatura para alcanzar el estado deseado. La temperatura del tanque se mantiene variando el flujo del fluido que circula a través de la camisa.

Se considera un tanque agitado con un calentador externo, donde la corriente de entrada al tanque procede de otra unidad de proceso. El objetivo es aumentar la temperatura de la corriente de entrada hasta un valor deseado. Un fluido transmisor de calor circula por la camisa para calentar el fluido en el tanque. En algunos procesos se utiliza vapor como fluido transmisor de calor y la mayoría de la energía transferida se debe al cambio de fase de vapor a líquido. En otros procesos, a un fluido transmisor de calor se utiliza cuando no hay cambio de fase.

En este caso, se asume que no hay cambio de fase tanto en el tanque como en la camisa, es decir, no tenemos en cuenta los calores de vaporización o condensación.

2.- DESARROLLO DEL MODELO DINÁMICO:

Para desarrollar las ecuaciones del modelo dinámico que nos dan las temperaturas del tanque y de la camisa en cada instante hacemos las siguientes suposiciones:

- El volumen del tanque y de la camisa que lo recubre son constantes.
- Los líquidos poseen densidad y capacidad calorífica constante.
- Se asume que la mezcla es completa tanto en el tanque como en la camisa. Por tanto, la concentración y temperatura son homogéneas en todo el tanque y la camisa.
- El caudal y la temperatura de las corrientes de entrada al tanque y de entrada a la camisa dependen del tiempo.

Bajo dichas suposiciones las variaciones de la temperatura de la camisa (T_j) y del tanque (T) vienen dadas por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales que se encuentran acopladas :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F}{V}(T_i - T) + \frac{U A (T_j - T)}{V d C_p}$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j}{V_j}(T_{ji} - T_j) - \frac{U A (T_j - T)}{V_j d_j C_{pj}}$$

La siguiente tabla muestra las variables y las unidades que intervienen en el proceso:

Variables	Definición
A	Superficie del tanque en contacto con la camisa. Área de calor.
C _p	Capacidad calorífica del fluido (constante) (unidades = Energía /masa x temperatura).
F	Flujo volumétrico o caudal (unidades = Volumen /tiempo).
D	Densidad (constante) (unidades = Masa /volumen)
T	Temperatura
. t	Tiempo
Q	Cantidad de calor transferido (unidades = Energía /tiempo)
U	Coficiente de transmisión de calor (unidades = Energía /tiempo x área x temperatura)
V	Volumen
. i	Denota entrada en el sistema.
. j	Denota variable referente a la Camisa.
. ji	Denota entrada a la camisa

Ejercicio 1: Escribir un código que integre el sistema anterior usando un método multipaso de orden 6. Sabemos que transcurrido un cierto tiempo la temperatura camisa y del tanque alcanzan valores estacionarios. Determina dichos valores.

Nota: Un ejemplo de condiciones iniciales de este sistema son: $T(0)=50\text{ }^{\circ}\text{F}$, $T_j(0)=200\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($^{\circ}\text{F}$ =grados Fahrenheit). El resto de las constantes se pueden consultar en cualquier libro de simulación de procesos químicos. En el libro de A. Bequette “Process dynamics: modeling, analysis & simulation “ Prentice-Hall ,1998 encontramos por ejemplo:

$$F=1\text{ }ft^3/\text{min} \quad V=10\text{ }ft^3 \quad Cpd=61.3\text{ Btu}/(^{\circ}\text{F} \times ft^3)$$

$$UA=183.9\text{ Btu}/(^{\circ}\text{F} \times \text{min})$$

$$F_j=1.5\text{ }ft^3/\text{min} \quad V_j=1d0\text{ }ft^3 \quad Cpjd_j=61.3\text{ Btu}/(^{\circ}\text{F} \times ft^3)$$

Ejercicio 2: Escribir un código que integre el sistema anterior usando un método predictor-corrector. Tomar como corrector un multipaso implícito de orden 6. Utilizar como predictor métodos multipaso explícitos de ordenes 2, 3 y 4. Intenta buscar empíricamente cuántas veces debemos corregir cuando usamos cada uno de los predictores.

PRÁCTICA 4

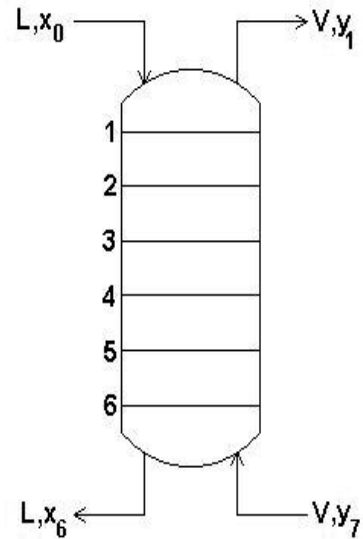
Composición en Equilibrio de una Columna de Absorción.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Disponemos de una columna de absorción de seis platos y necesitamos saber las composiciones de las corrientes de salida de la columna, así como las composiciones en cada uno de los platos de la columna.

Para ello disponemos de datos que nos especifican cada una de las corrientes de entrada (tanto de caudales como de composiciones): la corriente disolvente, que en este caso es líquida; y la corriente gaseosa, que es la corriente portadora del soluto que vamos a eliminar. Igualmente disponemos de los datos de equilibrio, necesarios para poder resolver este supuesto.

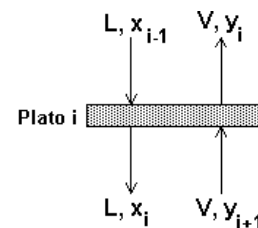
Lo que ocurre dentro de la columna es muy sencillo: al ponerse en contacto en un plato la corriente líquida (que la introducimos por la parte superior de la columna por ser la más pesada y así moverse por gravedad) con la corriente gaseosa (introducida por la parte inferior de la columna) parte del soluto que lleva la corriente gaseosa pasa a la corriente líquida (disolvente) debido al gradiente de concentraciones (lo que produce la transferencia de materia de una fase a otra sin que intervenga ningún tipo de reacción química, es simplemente un proceso físico). Debido a este fenómeno, la corriente gaseosa se va empobreciendo de soluto, mientras que la corriente líquida se va enriqueciendo de soluto hasta que se logra el equilibrio (lo cual no quiere decir que la composición de soluto en ambas fases sea la misma), momento en el que las corrientes abandonan el plato en el que se encuentran. La corriente líquida sigue descendiendo, mientras que la corriente gaseosa asciende debido a su menor densidad respecto del líquido.



Para resolver las composiciones en cada plato, debemos hacer un balance de materia en cada plato, sabiendo que la cantidad de masa que entra en la unidad de tiempo tiene que ser igual a la cantidad de materia que sale de cada plato en la unidad de tiempo. Denominando L a la corriente líquida y V a la corriente gaseosa, resulta que el balance realizado para el plato i es:

$$L \cdot x_{i-1} + V \cdot y_{i+1} = L \cdot x_i + V \cdot y_i$$

que utilizando la relación de equilibrio $y_i = a \cdot x_i + b$ queda:



$$L \cdot x_{i-1} + V \cdot (a \cdot x_{i+1} + b) = L \cdot x_i + V \cdot (a \cdot x_i + b)$$

Reordenando:

$$L \cdot x_{i-1} - (L + V \cdot a) \cdot x_i + V \cdot a \cdot x_{i+1} = 0$$

Por lo que resulta un sistema de seis ecuaciones (una ecuación por cada plato):

$$L \cdot x_0 - (L + V \cdot a) \cdot x_1 + V \cdot a \cdot x_2 = 0$$

$$L \cdot x_1 - (L + V \cdot a) \cdot x_2 + V \cdot a \cdot x_3 = 0$$

$$L \cdot x_2 - (L + V \cdot a) \cdot x_3 + V \cdot a \cdot x_4 = 0$$

$$L \cdot x_3 - (L + V \cdot a) \cdot x_4 + V \cdot a \cdot x_5 = 0$$

$$L \cdot x_4 - (L + V \cdot a) \cdot x_5 + V \cdot a \cdot x_6 = 0$$

$$L \cdot x_5 - (L + V \cdot a) \cdot x_6 + V \cdot (y_7 - b) = 0$$

Ejercicio: Construir un código que resuelva el sistema anterior usando el método de Gauss-Seidel. Tener en cuenta que tenemos sólo 6 incógnitas, puesto que L , V , x_0 e y_7 son datos que debemos conocer, así como a y b .

Aplicar el código anterior para el caso particular en el que la corriente gaseosa que entra a la columna de absorción tenga un caudal de **66.7** (no hace falta especificar las unidades, simplemente tienen que ser las mismas que las de todas las corrientes) con una composición en soluto de **0.3** (en tanto por uno); y una corriente líquida con un caudal de **40.8** y libre de soluto ($x_0=0$). La recta de equilibrio viene dada por la ecuación: $y = 0.72 \cdot x + 0$ ($a=0.72$; $b=0$).

Solución:

Composición de las corrientes en los platos:

Plato	Corriente líquida	Corriente gaseosa
1	9.209854E-02	6.631095E-02
2	1.703432E-01	1.226471E-01
3	2.368179E-01	1.705089E-01
4	2.932931E-01	2.111711E-01
5	3.412732E-01	2.457167E-01
6	3.820358E-01	2.750657E-01

Composición de las corrientes globales en la columna:

Entrada:

Corriente gaseosa: 3.000000E-01

Corriente líquida: 0.000000E+00

Salida:

Corriente gaseosa: 6.631095E-02

Corriente líquida: 3.820358E-01

PRÁCTICA 5

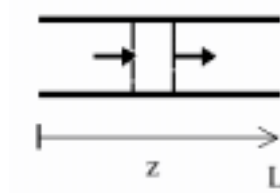
Cálculo de las Concentraciones Inicial y Final en un Reactor Tubular.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Se nos plantea el problema de calcular la concentración final de un reactivo que se introduce en un reactor tubular, conocida la concentración inicial y los parámetros que definen este tipo de reactores (caudal, longitud y constante cinética).

Una de las características fundamentales de un reactor tubular es que, que trabaja en continuo, es decir, existen entradas y salidas del reactivo en cada instante, además las

variaciones de concentración se analizan en función de la longitud del reactor; y no del tiempo. Un esquema del reactor podría ser:



Donde z es la variable que nos indica cuál es la posición en el reactor y varía entre 0 y una longitud máxima L . Las flechas indican el sentido de circulación del caudal.

La ecuación diferencial que gobierna la variación de la concentración del reactivo a lo largo del reactor es:

$$v_z \frac{dc_A}{dz} = -kc_A$$

Donde :

V_z = Caudal volumétrico.

C_A = Concentración del reactivo.

z = Longitud del reactor

k = Cte cinética

Ejercicio 1: Calcular la concentración a lo largo del reactor en intervalos de longitud 0.01. Los valores de los parámetros a utilizar son:

- Longitud del reactor $z = 1$ metro
- Posición de la 1ª medida: en el origen ($z = 0$)
- Posición de la última medida: $z = 1$

-
- Caudal volumétrico de alimentación: $v = 5 \text{ m}^3/\text{seg}$.
 - Concentración inicial de reactivo: $C_A = 2 \text{ mol/m}^3$
 - Cte cinética : $k = 1.5 \text{ l/seg}$

Un segundo tipo de problemas que se nos plantean a la hora de trabajar con este tipo de reactores es calcular la concentración inicial de un reactivo que introducimos, conociendo la concentración a la salida del mismo.

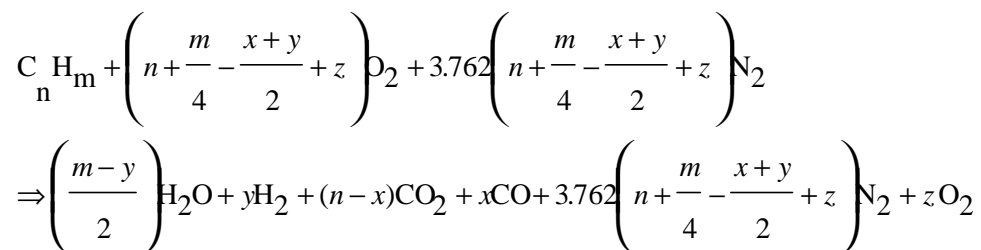
Ejercicio 2: Conociendo la concentración a la salida del reactor es de 4 moles por metro cúbico, intentar averiguar la concentración inicial. Utilizar el método de tiro.

PRÁCTICA 6

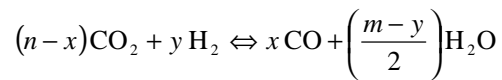
Cálculo del calor en una Combustión Tipo Kissel.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Quemamos un hidrocarburo (por ejemplo butano C_4H_{10}) en presencia de aire atmosférico. El hidrocarburo y el aire atmosférico se precalientan antes de entrar al reactor hasta una temperatura de 350 K y deseamos alcanzar una temperatura de los gases a la salida de 2500 K. Supongamos que es una combustión de tipo Kissel, incompleta (no todo el carbono sale como CO_2 ni todo el hidrógeno del hidrocarburo sale como H_2O), es decir, una reacción del tipo:



donde x es el coeficiente estequiométrico del CO y el del H_2 y z el del exceso de O_2 .
La reacción de equilibrio en los gases de salida es:



En el libro “Fundamentos de Termodinámica técnica” de Moran M. J. y Shapiro H. N., Reverte 1994 se encuentra la siguiente tabla de temperaturas frente al logaritmo decimal de la constante de equilibrio:

T (K)	Log K
298	-5,018
500	-2,139
1000	-0,159
1200	0,135
1400	0,333
1600	0,474
1700	0,53
1800	0,577
1900	0,619
2000	0,656
2100	0,688
2200	0,716

T (K)	Log K
2300	0,742
2400	0,764
2500	0,784
2600	0,802
2700	0,818
2800	0,833
2900	0,846
3000	0,858
3100	0,869
3200	0,878
3300	0,888
3400	0,895
3500	0,902

Ejercicio 1: Realizar un ajuste de mínimos cuadrados utilizando los datos de la tabla anterior. Una vez hecho el ajuste determinar la constante de equilibrio para la temperatura de salida (2500 K).

Una vez que tenemos el valor de la constante de equilibrio podemos hacer un balance de materia para calcular los coeficientes de la ecuación general. Por la definición de la constante de equilibrio sabemos:

$$K_T = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

Sustituyendo por los coeficientes de la reacción de equilibrio, tendremos:

$$K_T = \frac{x \left(\frac{m-y}{2} \right)}{(n-x)y} \quad (1)$$

Con esta ecuación, la fracción molar de CO_2 (α) y la fracción molar de O_2 (ω), en los humos secos, podemos hacer el correspondiente balance de materia, ya que:

$$\alpha = \frac{(n-x)}{h_s} \quad \omega = \frac{z}{h_s} \quad h_s = h_{s0} - 3.762 \frac{x+y}{2} + 4.762 z + y \quad (2)$$

donde h_s son los humos secos totales y h_{s0} son los humos secos si la combustión fuese completa, es decir, si solo se formasen como productos de reacción CO_2 y H_2O .

Ejercicio 2: Sabiendo que a la salida la fracción molar de CO_2 es 0.05 ($\alpha=0.05$) y la de oxígeno es 0.1 ($\varphi \in [0.2, 0.1]$), determinar la estequiometría de la reacción de combustión por Kmol de combustible, resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales (1) y (2) a través de un algoritmo numérico(despreciaremos la solución negativa, ya que no tiene sentido tener una cantidad de moles negativa.).

Nota: Para tener una idea de la cantidad de aire consumido se suele utilizar la relación aire-combustible viene dada por :

$$\lambda = 4.762 \left(n + \frac{m}{4} - \frac{x+y}{2} + z \right)$$

Suponemos que es un proceso adiabático, con lo cual no habrá intercambio de energía con los alrededores. El balance de energía lo haremos mediante un balance entálpico. La energía que entra se halla para cada compuesto con la ecuación:

$$\Delta H = n \left(\left(\int_{T_0}^T C_p dT \right) - h_f^0 \right)$$

donde n es el número de moles del compuesto, C_p es la capacidad calorífica del compuesto a presión constante, T_0 es la temperatura de referencia (298 K) , T es la temperatura a la que se halla el compuesto y h_f^0 es la entalpía de formación del compuesto que sólo se tendrá en cuenta para los compuestos formados en la reacción.

Ejercicio 3: Calcular ΔH para cada uno de los siguiente compuestos: hidrocarburo, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, hidrógeno. Para ello utilizar la regla de Simpson compuesta.

Las funciones $C_p(T)$ para el hidrocarburo se encuentran en el libro “Manual del Ingeniero Químico”, A. Perry, Mac Graw Hill, 1992, tabla 2-198 Pág.2-178 . Para los demás compuestos $C_p(T)$ se encuentra el libro “ Fundamentos de Termodinámica técnica” de Moran M. J. y Shapiro H. N. , Reverte 1994, tabla A-15 Pág. 988 tomo 2. La entalpías de formación h_f^0 de cada compuesto se encuentran en el libro de Moran J., Tabla A-24 Pág. 914 tomo 2.

Obsevación: El calor total producido por la reacción de combustión viene dado por:

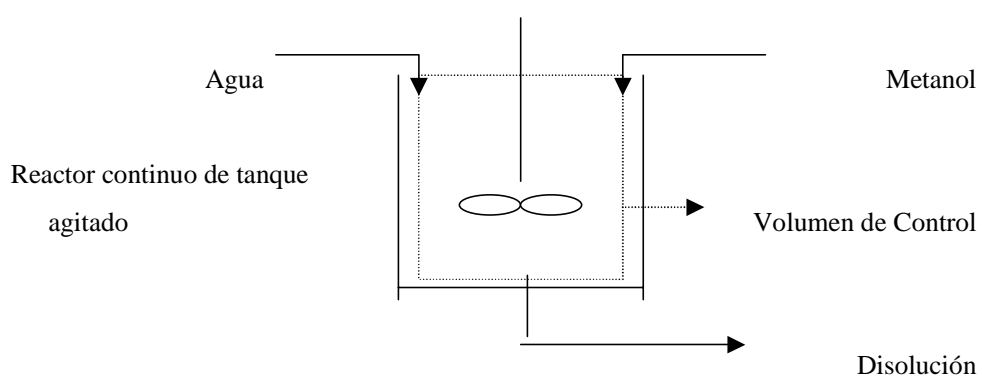
$$Q = \sum_{\text{productos}} n_{P_i} \left(\left(\int_{T_0}^{T_p} C_{P_{P_i}} dT \right) - h_{f_{P_i}}^0 \right) - \sum_{\text{reactivos}} n_{r_i} \left(\int_{T_0}^{T_r} C_{P_{r_i}} dT \right)$$

PRÁCTICA 7

Cálculo de la Concentración Final en un Reactor de Mezcla Completa.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Supongamos que tenemos un reactor de mezcla completa, donde introducimos agua y metanol para obtener una determinada disolución. La siguiente figura nos muestra dicho reactor:



Para conocer la concentración en el reactor aplicamos un balance de materia al volumen de control:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de acumulación de materia} &= \text{Velocidad de entrada de materia} - \\ &\quad - \text{Velocidad de Salida de materia} + \text{Velocidad de generación química} \end{aligned}$$

Como en este tanque no tenemos reacción química, únicamente mezcla, el término “velocidad de generación, reacción química” del balance se anula. Resultando:

$$d(V \cdot C)/dt = Q_{in} \cdot C_{in} - Q_{out} \cdot C_{out}$$

Donde:

V = Volumen del tanque

C = Concentración

Q = Caudal

t = Tiempo

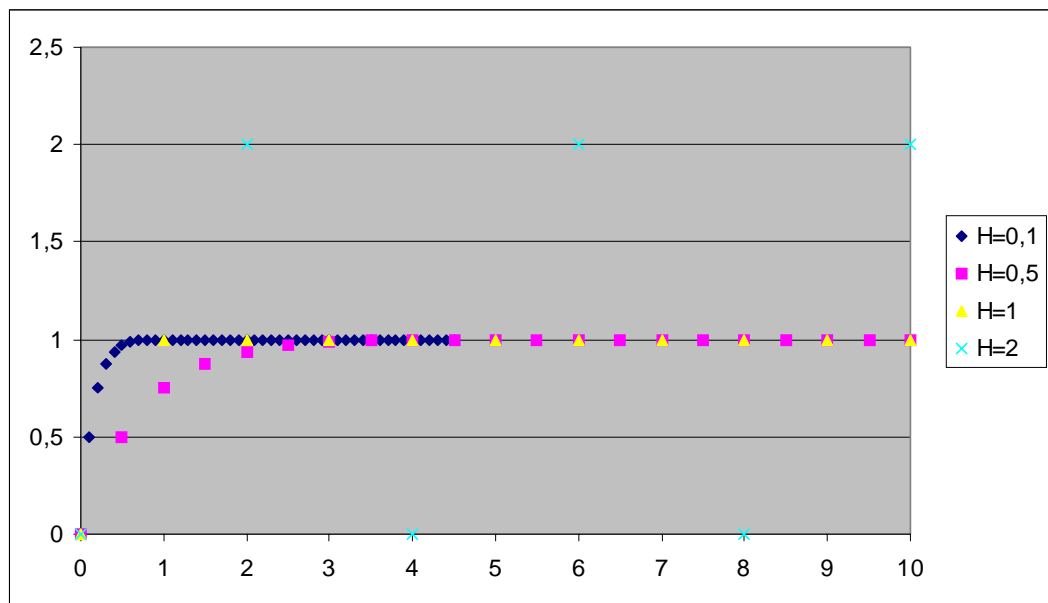
Como V es constante en todo momento:

$$V \cdot dc/dt = Q \cdot (C_{in} - C)$$

$$dc/dt = (Q/V) \cdot (C_{in} - C) \quad (1)$$

Ejercicio 1: Resolver numéricamente la ecuación (1) utilizando el método de Euler y obtener la concentración cuando han transcurrido 10 minutos. Utilizar los siguientes pasos: $h = 0.1, 0.5, 1, 2$.

Si se ha realizado correctamente el ejercicio se obtendrá un grafico similar al siguiente:



Comentar los resultados.

Ejercicio 2: Repetir el proceso utilizando un método de Adams-Bashforth y un Runge-Kutta. ¿Se obtiene alguna mejora para $h=1$ y 2 ? . Explicar el motivo.

PRÁCTICA 8

Cálculo del volumen de un reactor de flujo en Pistón.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

Un reactor de flujo en pistón es un reactor donde el reactivo entra con velocidad uniforme. Supongamos que tenemos uno de estos reactores discontinuo con un volumen constante que permanece a una temperatura constante de 100 °C. Tomamos datos de presiones ($p(A)$, A es el reactivo que entra) frente a tiempos obteniendo la siguiente tabla:

t, segundos	p(A), atm
0	1.00
40	0.68
80	0.45
100	0.37
140	0.25

Ejercicio 1: Hacer un código que efectue una regresión para calcular el valor de la constante de velocidad de la reacción, para ello tener en cuenta que los datos del problema se ajustan a una reacción de orden 1. Es decir:

$$\ln P(A) = \ln P_0(A) - K t$$

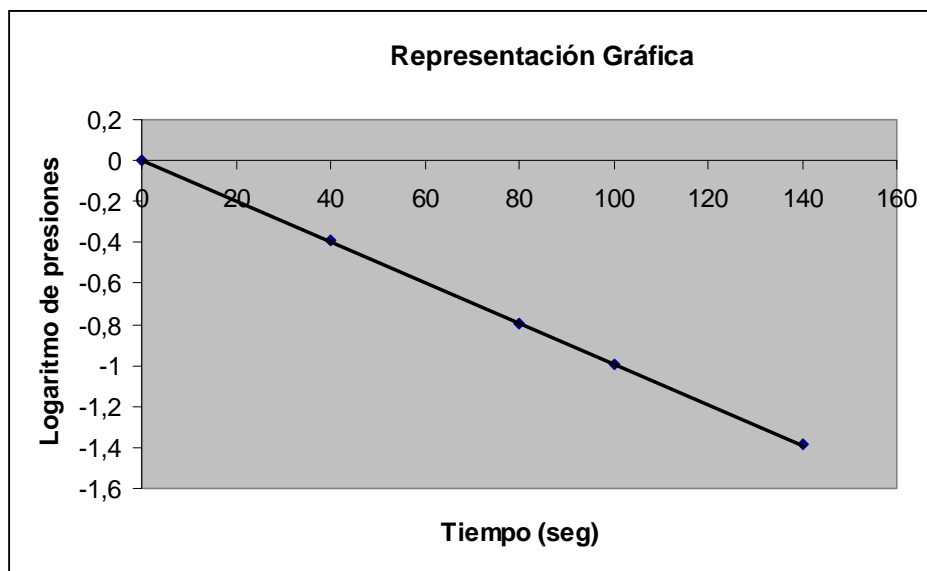
siendo K el valor de la constante cinética de la reacción. Representar la recta de regresión.

Nota: Los logaritmos neperianos de la presión vienen dados por la siguiente tabla.:

t, segundos	$\ln P(A)$
0	0
40	-0.3856
80	-0.7985
100	-0.9942
140	-1.3862

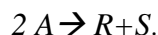
Solución:

La representación grafica de la recta de regresión es:



Resultado: $K=0.009 \text{ segundos}^{-1}$

Ejercicio 2: La estequiometría de la reacción que se produce en el interior del reactor viene dada por:



donde R y S son dos compuestos cualquiera. Calcular analíticamente el volumen del reactor de flujo en pistón (en litros) para que, operando a 100°C y 1 atm, admita una alimentación de $F_0=100$ moles por hora del compuesto A, y se obtenga una conversión del 95% de A.

Nota 1 : La ecuación diferencial que describe el volumen del reactor en función del flujo molar de A es:

$$-dF(A)/dV = K F(A)/v_0$$

donde tenemos que v_0 es el volumen de reactor lleno el instante inicial. Aplicando la ecuación de los gases ideales, tenemos que este volumen v_0 es igual al flujo másico inicial multiplicado por la constante de los gases ideales y por la temperatura y dividido por la presión ($F_0 R T/P$). Es decir, podemos tomar como datos:

$$F_0(A) = 100 \text{ mol/h} = 0.0277 \text{ mol/s}$$

$$F(A) = F_0(A)(1 - \text{conversion}) = 5 \text{ mol/h} = 0.00138 \text{ mol/s}$$

$$v = 3823.25 \text{ dm}^3/\text{h} = 1.062 \text{ dm}^3/\text{s}$$

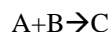
Nota 2: La ecuación anterior es de variables separadas.

PRÁCTICA 9

Determinación de la temperatura de trabajo de un reactor continuo de mezcla completa

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

El propilenglicol se obtiene por hidrólisis del óxido de propileno. Su estequiometría viene dada por la expresión:



donde A es el óxido de propileno, B representa el agua y C el propilenglicol. Supón que eres un químico encargado de controlar un reactor continuo de tanque agitado(CSTR) adiabático que se utiliza para producir propilenglicol.

Desgraciadamente el reactor se ha corroído y tiene escapes por lo que se impone la necesidad de cambiarlo. Ante esto sabemos que existe en la fábrica otro CSTR que no tiene ninguna utilidad en ese momento cuya capacidad es de **1135,6 l**. Inmediatamente piensas que tu problema está resuelto pero no lo sabrás totalmente hasta que no hagas los cálculos pertinentes. En estos cálculos se debe obtener la temperatura de operación y la conversión. Si la T^a de operación resulta ser mayor que 51.6°C el nuevo tanque no

servirá, ya que 51.6°C es la máxima Tª rentable de operación porque si excede ésta la vaporización del óxido de propileno sería excesiva. Recordar que el óxido de propileno tiene una Tª de ebullición de 34.3°C.

Para hacer los cálculos se dispone de la siguiente información:

- La alimentación (Fao) es de 1134 kg/h de óxido de propileno (O.P.). La corriente de alimentación es una mezcla de 1320 l/h de O.P, 1320 l/h de metanol y 6600 l/h de agua.
- Los caudales molares de metanol y agua son: Fmo=32600 mol/h y Fbo=364150 mol/h respectivamente
- Cuando se mezclan agua, O.P y metanol líquido existe una ligera contracción de volumen del 3% pero se puede considerar despreciable en los cálculos.
- La Tª de las dos corrientes de alimentación es de 14.5°C pero la mezcla se considera que entra al reactor a 24°C.

Realizando balances de masas y de energía se ha encontrado que las siguientes ecuaciones que relacionan la temperatura T con la conversión X_a

$$X_a = \frac{\eta \cdot A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}}{1 + \eta \cdot A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}} = \frac{0,1229(16,96 \cdot 10^{12}) \cdot e^{\frac{-9091}{T}}}{1 + 0,1229(16,96 \cdot 10^{12}) \cdot e^{\frac{-9091}{T}}}$$

$$\text{siendo: } \eta = \frac{V}{v_0}$$

$$X_a = \frac{\sum \theta_i \cdot c_{pi} (T - T_{io})}{\Delta H_R^o(T_r) + A \cdot c_p (T - T_r)} = \frac{403,3(T - 297)}{-[-20238,4 - 7(T - 293)]}$$

$$\text{siendo } \theta_i = \frac{F_{io}}{F_{ao}}$$

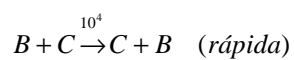
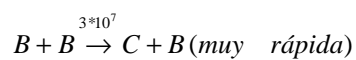
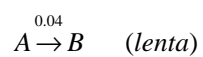
Ejercicio 1: Resolver numéricamente por Newton las ecuaciones anteriores, obteniendo los valores de temperatura y conversión de la reacción en el nuevo reactor. Tomar como primera aproximación a la solución 300 Kelvin (27°C) ya que según la bibliografía esta dentro de un rango de temperaturas aceptable.

PRÁCTICA 10

Determinación de las componentes rápida y lenta en una reacción química.

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.

La siguiente reacción química es muy popular entre los analistas numéricos:



Dicha reacción es descrita por un sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned}y_1' &= -0.04y_1 + 10^4 y_2 y_3 \\y_2' &= 0.04y_1 - 10^4 y_2 y_3 - 3 \cdot 10^7 y_2^2 \\y_3' &= 3 \cdot 10^7 y_2^2\end{aligned}$$

Supongamos que las condiciones iniciales en el origen vienen dadas por el vector $(1,0,0)$. Sabemos que la solución de la componente más rápida y_2 en el instante 0.3 es 0.0000345.

Ejercicio 1: Integrar dicha ecuación usando un método de Euler explícito distintos pasos y hacer las correspondientes gráficas de la componente y_2 .

Ejercicio 2: Integrar dicha ecuación usando los métodos de Euler explícito e implícito en modo PECE para distintos pasos y hacer las correspondientes gráficas de la componente y_2 .

Ejercicio 3: Resolver numéricamente el sistema:

$$\begin{aligned}0 &= -0.04y_1 + 10^4 y_2 y_3 \\0 &= 0.04y_1 - 10^4 y_2 y_3 - 3 \cdot 10^7 y_2^2 \\0 &= 3 \cdot 10^7 y_2^2\end{aligned}$$

Solución: $(1, 0.0000365, 0)$.²

Ejercicio 4: Hallar el Jacobiano de la parte derecha de la ecuación diferencial en el punto de equilibrio antes calculado. Obtener sus autovalores

Solución: $(0, -0.405, -2189.6)$

² Este punto lo llamaremos punto de equilibrio pues en dicho punto las velocidades del sistema de ecuaciones diferenciales son cero.

Como habrás comprobado todos los autovalores son negativos y su rango de variación es muy grande, es decir si dividimos el mayor de ellos por el mas pequeño dicho cociente es grande. Los problemas con dichas características (autovalores negativos y radio entre ellos grande) se denominan problemas rígidos (o stiff). El radio entre los autovalores calculado se denomina radio stiff. Básicamente como te ha mostrado este ejemplo se tratan de ecuaciones diferenciales con dos escalas de tiempo muy distintas, mientras una decrece muy rápido la otra lo hace mucho mas despacio. Como has visto el método de Euler implícito va mejor que el explícito, este hecho se puede generalizar y se puede decir que para problemas Stiff los métodos implícitos son mas aconsejables que los explícitos. El motivo será que su región de estabilidad es superior.

Ejercicio 5: El sistema lineal $Y' = J Y$ donde J es el jacobiano calculado en el ejercicio anterior se llama sistema linealizado y es una aproximación a la ecuación diferencial que tratamos en el punto estacionario. Teniendo en cuenta las regiones de estabilidad de los métodos de Euler implícito y explícito determinar un paso máximo para cada uno de los métodos que sirva para integrar el sistema linealizado. Utilizar dicho paso en la integración del sistema de ecuaciones de la reacción química.

Ejercicio 6: Utilizar la siguiente formula implícita de 4 pasos conocida como BDF (Backward Difference Formula)

$$\frac{25}{12} y_{n+1} - 4y_n + 3y_{n-1} - \frac{4}{3} y_{n-2} + \frac{1}{4} y_{n-3} = hf_{n+1}$$

para resolver del sistema de ecuaciones de la reacción química en el rango $[0,40]$. ¿ Que método ha necesitado menor número de pasos?. ¿ Se ha alcanzado el estado estacionario en $t=40$?.

Nota: Existen formulas BDF explicitas e implícitas para cualquier número de pasos, cada una con una región de estabilidad distinta³. Sin embargo las formulas BDF con mas de 6 pasos implícitas son inestables al igual que las de tres o mas pasos implícitas.

³ Ver por ejemplo el libro Hairer E., Norset S. P. & Warnner G. "Solving Ordinary Differential Equations I" Springer-Verlag, 1993

