



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE
ECUACIONES DE ESTADO

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N
ITZEDER Y. I. OLAIZOLA ARIZMENDI
VICTOR ANTONIO CASTRO VIRGOS

México, D. F.

1978



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.

CLAS TESIS 1978
ABR M-t. 23 88
FECHA _____
PROC _____
1 _____



PRESIDENTE PROF.: FCO. JAVIER GARFIAS AYALA

VOCAL PROF.: ALBERTO SOLANO SALAZAR

SECRETARIO PROF.: ANDONI GARRITZ RUIZ

1er. SUPLENTE PROF.: CARITINO MORENO PADILLA

2o. SUPLENTE PROF.: JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

SUSTENTANTES: ITZEDER OLAIZOLA ARIZMENDI

VICTOR A. CASTRO VIRGOS

ASESOR DEL TEMA: PROF. ANDONI GARRITZ RUIZ

A NUESTROS PADRES Y HERMANOS

A NUESTRAS ESPOSAS

A NUESTROS AMIGOS

INDICE

	Página
INTRODUCCION.	1
CAPITULO I	
a) Existencia de la ecuación de Estado	3
b) Diagramas P.V.T.	6
c) Gas Ideal	10
d) Definición	11
e) Ecuaciones	14
CAPITULO II	
a) Gas Real	17
b) Ecuaciones	19
c) Van der Waals	23
d) Redlich J.N.S. Kwong	33
e) Benedict Webb Rubin	36
f) Starling	42
CAPITULO III	
a) Propiedades Termodinamicas a partir de la Ecuación de Estado	43
b) Entalpia	44
c) Entropia	53
d) Presión de Vapor	60

CAPITULO IV

- a) Programa 64
- b) Diagrama de bloques y listado 67

CAPITULO V

- a) Comparación de resultados 71
- b) Ejemplo Práctico 84

CAPITULO VI

- a) Conclusiones 88
- b) Apéndice 1 90
- c) Bibliografía 92

INTRODUCCION

Dada la importancia que tiene una ecuación de estado para la predicción de propiedades termodinámicas y el gran número de ellas que existen actualmente en la literatura, es importante para el ingeniero químico el conocer el rango de aplicación y la exactitud de estas ecuaciones.

Por otro lado, siendo aún la Ingeniería Química una ciencia de aplicación, nunca debe de olvidarse el aspecto teórico que la respalda y que muchas veces da la pauta a seguir para efectuar experimentaciones a través de las cuales se desarrollarán técnicas aplicables a la realidad.

Este trabajo es una comparación entre cuatro ecuaciones de estado. Dos de ellas basadas en consideraciones teóricas que son las ecuaciones de Van der Waals y la ecuación de Otto Redlich y J. N.S. Kwong y las otras dos que sin buscar un fundamento teórico, *cuales?* utilizan un gran número de constantes, para poder lograr una alta precisión en un rango amplio de temperatura y presión.

Para poder llevar a cabo esta comparación, se elaboró un programa para computadora con el fin de poder manejar un gran volumen de datos y de usar métodos iterativos para la resolución de las ecuaciones usadas.

Esta comparación de Ecuaciones se llevará a cabo calculando propiedades para el Metano por tener disponibles valores experimentales de éste, así como disponer de las constantes para el Metano para las ecuaciones de K.E. Starling y de Benedict Webb y - Rubin.

CAPITULO I

EXISTENCIA DE LA ECUACION DE ESTADO

Sí tenemos tres flúidos, A, B, C, descritos respectivamente por las variables termodinámicas :

$$(P_A, V_A) , (P_B, V_B) , (P_C, V_C) \quad \text{ec-1-1}$$

y con base en la ley cero de la termodinámica que dice : Sí de tres sistemas A, B, C, A y B se encuentran separadamente en equilibrio con C, entonces A y B se encuentran en equilibrio uno con el otro.

$$\begin{matrix} A = C & \cdot & \\ & \cdot \cdot & A = B \\ B = C & \cdot & \end{matrix} \quad \text{ec-1-2}$$

Para que A y C estén en equilibrio debe existir una función F_1 tal que :

*¿Por que = 0?
Es el equilibrio.*

$$F_1 (P_A, P_C, V_A, V_C) = 0 \quad \text{ec-1-3}$$

de la misma manera para que B y C estén en equilibrio debe existir una función F_2 tal que :

$$F_2 (P_B, P_C, V_B, V_C) = 0 \quad \text{ec-1-4}$$

Entonces para que A y C, así como B y C, por separado, estén en equilibrio mutuo debe cumplirse que :

$$F_1 (P_A, V_A, V_C) = F_2 (P_B, V_B, V_C) \quad \text{ec-1-5}$$

P_C? P_C?

Según la ley cero de la termodinámica esto implica que A y B se encuentran también en equilibrio.

Por lo tanto deben existir unas funciones ϕ_1 y ϕ_2 - que permitan la eliminación de V_C de la ecuación 1-5 y podremos escribir la ecuación 1-5 como :

$$\phi_1 (P_A, V_A) = \phi_2 (P_B, V_B) \quad \text{ec-1-6}$$

y siguiendo el procedimiento anterior podemos escribir para C:

$$\phi_1 (P_A, V_A) = \phi_2 (P_B, V_B) = \phi_3 (P_C, V_C) \quad \text{ec-1-7}$$

entonces: para todo fluido es posible encontrar una función ϕ (P, V) de sus coordenadas independientes (una diferente función para cada fluido) que tiene la propiedad de que el valor numérico de ϕ es el mismo para todos aquellos fluidos en equilibrio-uno con el otro, o sea que :

$$\phi (P, V) = \text{Constante} \quad \text{ec-1-8}$$

y esta ecuación es la "Ecuación de Estado" del fluido y define una curva en el espacio de estados P, V, llamada isoterma para el sistema en cuestión.

Es claro que si el estado del sistema requiere de n, variables independientes para su descripción, esta ecuación --

toma la forma :

$$\emptyset (X_1 \dots \dots \dots X_n) = \text{constante}$$

ec-1-9

En ambos casos la forma analítica de la función depende de la substancia en cuestión y su deducción depende además del modelo molecular de la materia.

Hemos pues demostrado que la existencia de la ecuación de estado es consecuencia directa de la ley cero de la termodinámica.

DIAGRAMAS DE PRESION CONTRA VOLUMEN A TEMPERATURA CONSTANTE

Muchas de las propiedades termodinámicas de un gas, pueden ser representadas por una ecuación de estado.

Una ecuación de estado, simplemente establece la relación existente entre la presión, el volumen y la temperatura de un gas y su importancia se deriva del hecho de que son precisamente estas variables las que podemos determinar-fácilmente de una manera experimental.

Es interesante por lo tanto, estudiar los diagramas de presión contra volumen a temperatura constante, que se -- obtienen en la realidad ya que una ecuación de estado tiene -- como objetivo fundamental representar de la manera más apróxi-- mada posible estas curvas.

Si graficamos valores experimentales de presión y -- volumen de un fluido a temperatura constante, vamos a obtener diagramas de este tipo (fig. I)

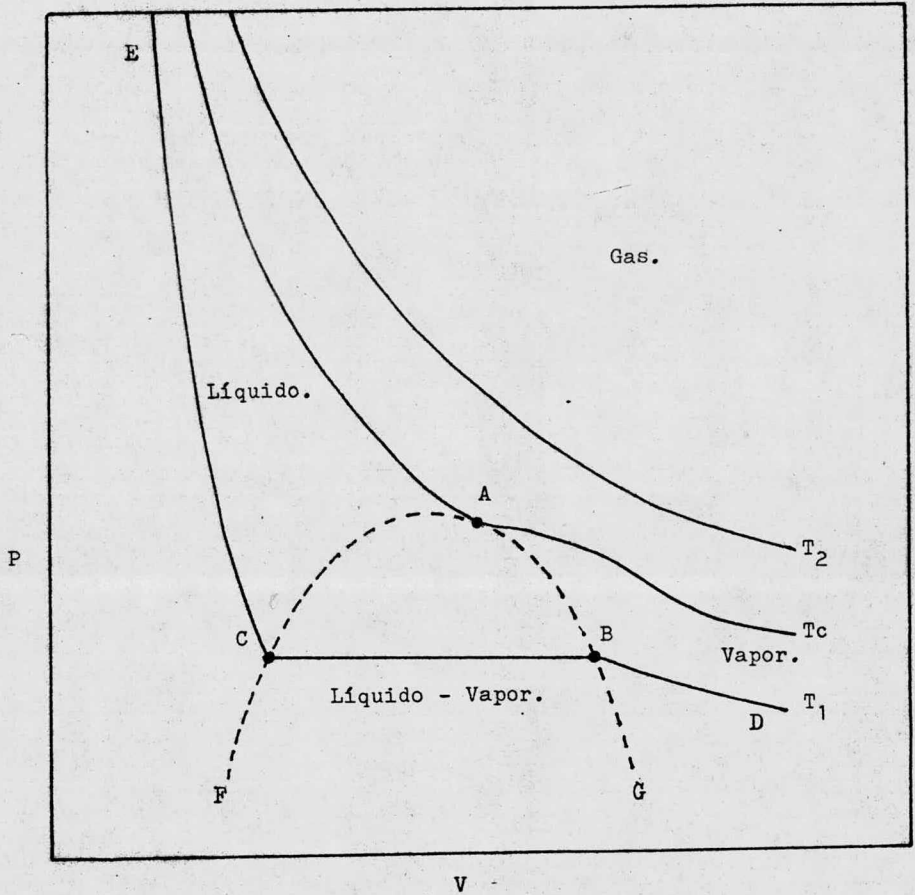


Diagrama Presión vs. Volumen.

Fig. 1

Para un gas real se obtienen curvas que representamos en este diagrama como T_1 , T_c y T_2 , las cuales se denominan isotermas.

Al formular una ecuación de estado lo que estamos tratando de obtener es un medio de calcular estas curvas, una sola ecuación de estado no va a poder representar todo el rango de volumen de esta curva experimental, pues tendría que ser una ecuación con derivada discontinua, por ejemplo: En la isoterma T_1 , una ecuación suave no nos podrá representar los segmentos DB, BC y CE.

La isoterma representada por T_c es la isoterma crítica en esta se define un punto A, el cual está caracterizado por el hecho de que en ese punto se encuentra la máxima temperatura y presión a la que pueden coexistir dos fases, además la isoterma crítica en ese punto va a representar un mínimo y una inflexión, o sea que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \text{ec-1-10}$$

A la presión y volumen que fijan este punto, se les conoce como presión y volumen crítico.

La envolvente A F G define la región en la que las - -
fases líquidas y vapor, coexisten en estado de equilibrio; a -
esta envolvente A F G se le conoce como curva de la presión de
vapor; a la izquierda del envolvente y por debajo de la isoterma
crítica vamos a tener fase líquida, a la derecha de la en--
volvente bajo la isoterma crítica vamos a tener vapor y debajo
de la envolvente tenemos líquido y vapor, arriba de la isoterma
crítica tendremos gas.

GAS IDEAL

El modelo fundamental de un gas ideal asume que:

- 1.- En un volumen finito de gas existen un gran número de moléculas.
- 2.- Todas las moléculas que forman el gas son idénticas , con forma de esfera en continuo movimiento en todas direcciones y están separadas unas de otras por una gran distancia comparada con el diámetro molecular.
- 3.- No existen fuerzas de interacción entre las moléculas, excepto durante las colisiones y se cumple la primera ley de Newton entre colisiones.
- 4.- Todos los choques entre las moléculas son perfectamente elásticos.
- 5.- Las moléculas se encuentran distribuidas uniformemente en el sistema.
- 6.- Todas las direcciones en las que puede viajar una molécula son igualmente probables.
- 7.- La fracción de moléculas viajando con una velocidad "i" permanece constante en el estado de equilibrio.

El modelo de gas ideal que se presentó anteriormente es un criterio necesario, pero no suficiente para definir gas ideal.

DEFINICION DE GAS IDEAL

Cuando un sistema cambia de un estado "A" a otro estado "B" puede ganar o perder energía bajo forma de calor y/o trabajo para un cambio infinitesimal de estado, tendremos que:

$$dE = q - w$$

q = calor

w = trabajo

E = energía

ec-1-11

La energía de una masa dada, depende de la presión, el volumen y la temperatura, debido a que éstas tres cantidades están relacionadas entre sí, únicamente dos de ellas serán independientes; como dE es una diferencial exacta es posible escribir :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

ec-1-12

A partir de la definición de capacidad calorífica, tendremos que a volumen constante :

$$C_V = \frac{q_V}{dT}$$

ec-1-13

Podemos escribir que :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \text{ec-1-14 .}$$

substituyendo la ecuación:2-4 en 2-2 tendremos:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + C_v dT \quad \text{ec 1-15}$$

y substituyendo la ecuación: 2-5 en 2-1 tendremos :

$$q = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + C_v dT + W \quad \text{ec 1-16}$$

Donde w representaría el trabajo efectuado contra la presión exterior.

En 1852- 1862 J. P. JOULE en unión de W. THOMSON demostraron que cuando un gas se expande en un espacio vacío, no verificando por tanto trabajo externo, existe un pequeño cambio de temperatura. Este cambio calorífico se describe como efecto-JOULE - THOMSON.

Este cambio está relacionado con el tamaño de las moléculas y con las fuerzas atractivas que existen entre ellas, - por lo tanto, para un gas ideal este efecto será igual a cero, - debido a que la atracción entre las moléculas es despreciable y el volumen real de las moléculas es pequeño comparandolo con el

espacio que ocupa. Por lo tanto, si no existe trabajo externo $W = 0$ y a temperatura constante $dT = 0$, la ecuación 2-6 para un gas ideal será :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad \text{ec 1-17}$$

Debido a que el gas se está expandiendo $dV \neq 0$ entonces :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ec 1-18}$$

o sea, que a temperatura constante la energía de un gas ideal es independiente de su volumen, esta condición (ec. 2-8) es la que define a un gas ideal.

ECUACION DE ESTADO PARA GASES IDEALES

A un gas ideal se le pueden aplicar, a cualquier temperatura, las leyes de R. BOYLE, Gay LUSSAC y AVOGADRO.

Las conclusiones a las que llegó en 1662 R. BOYLE a partir de sus experimentos acerca de la compresibilidad del aire, se han generalizado en la expresión conocida como Ley de -- R. BOYLE : " a temperatura constante el volumen de una masa definida de gas es inversamente proporcional a la presión "

$$PV = \text{constante}$$

ec. 1-19

Ley de AVOGADRO:

A volúmenes iguales todos los gases bajo las mismas condiciones de presión y temperatura contienen igual número de moléculas.

Ley de Gay LUSSAC:

A presión constante el volumen de un gas se dilata a la misma fracción de su volumen a 0° por cada grado de aumento de la temperatura :

$$V_T = V_0 (1 + \alpha_V T)$$

ec 1-20

V_T = Volumen de una masa de gas a $T^\circ\text{C}$.

V_0 = Volumen de una masa de gas a 0°C .

α_V = Coeficiente de dilatación cúbico.

Si tomamos valores de temperatura en la escala absoluta la ecuación 2-10 nos quedará :

$$\frac{V_T}{T_T} = \frac{V_0}{T_0}$$

ec. 1-21 .

Combinando las ecuaciones 2-9 y 2-11 se determina que para una masa dada de un gas ideal :

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

ec. 1-22.

La suposición de la Ley de AVOGADRO de que volúmenes iguales de todos los gases bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de moléculas, conduce a la conclusión de que la constante de la ecuación 2-12 deberá ser independiente de la naturaleza del gas siempre que se considere una mol. Así para una mol. de gas PV/T debe ser una constante univer-

sal que se representa por el símbolo R, o sea que para una mol. de gas que se comporte idealmente :

$$PV = RT$$

ec 1-23

Esta ecuación incorpora las tres leyes válidas para un gas ideal y se denomina : "Ecuación de Estado de los Gases Ideales" .

CAPITULO II.GASES REALES.INTRODUCCION

Los métodos para correlacionar el comportamiento P.V.T. de los gases reales pueden dividirse en tres grupos generales :

- a) Los métodos que se clasifican con el término general de "Estados correspondientes" y que se basan en correlaciones de semejanza dimensional. Estos proporcionan buenos resultados y son los más convenientes para obtener valores puntuales de V para alguna P y T y, generalmente, emplean el uso de una tabla o de una gráfica.
- b) El método que con un enfoque más teórico emplea un desarrollo virial de las ecuaciones P.V.T. Esta ecuación de desarrollo virial no es generalmente tan exacta ni conveniente pero tiene la base teórica más rigurosa.
- c) Los métodos que con carácter analítico permiten una predicción de todos los parámetros a partir de constantes conocidas. Estos proporcionan las correlaciones más exactas pero más complejas entre P.V.T.

Nuestro estudio se enfocará a la comparación de las principales ecuaciones de este grupo. (c)

GASES REALES

Es importante considerar los motivos principales por los que los gases reales difieren de la suposición de los gases ideales.

1.- "Factores de forma y fuerzas intermoleculares" :

Las moléculas no son masas puntuales y pueden tener formas - muy variadas, además de que entre las moléculas existen fuer- zas de atracción y repulsión y a presiones altas la fracción de volumen ocupada por los átomos, puede ser importante. El- hecho de que las moléculas reales tengan fuerzas de interac- ción y volúmenes moleculares finitos, es generalmente el mo- tivo más importante por el que los gases reales se desvían - del comportamiento ideal .

2.- "Fuerzas eléctricas"

Este tipo de fuerzas afecta principalmente a moléculas pola- res ya que en estas se presentan interacciones eléctricas - de caracter permanente como es el caso de los momentos dí- polo y enlaces de hidrogeno.

COMPORTAMIENTO TIPICO DE LOS GASES REALES

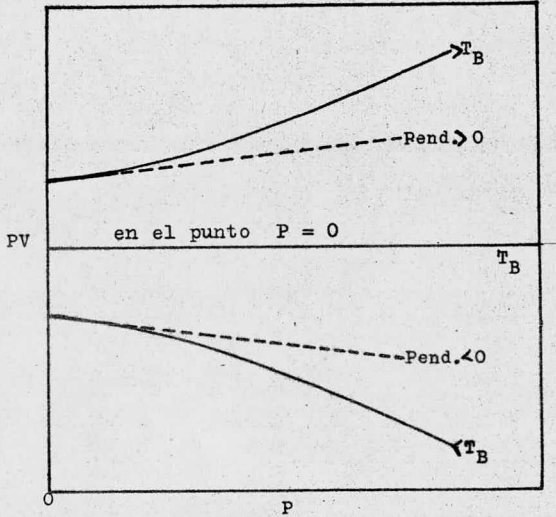
La experimentación ha demostrado el siguiente comportamiento de los flúidos reales puros :

- 1.- Cuando la presión de un gas se reduce a temperatura constante, su comportamiento se apróxima al del gas ideal a medida que la presión se acerca al valor cero y el producto P.V. - (Presión por volumen) se apróxima a un valor límite igual a R.T. (constante de los gases por temperatura), las pendientes de estas curvas P.V. a presión cero dependen de la temperatura .Aquella temperatura para la cual la pendiente de la curva P V a presión nula vale cero se denomina : " temperatura de Boyle ", es decir :

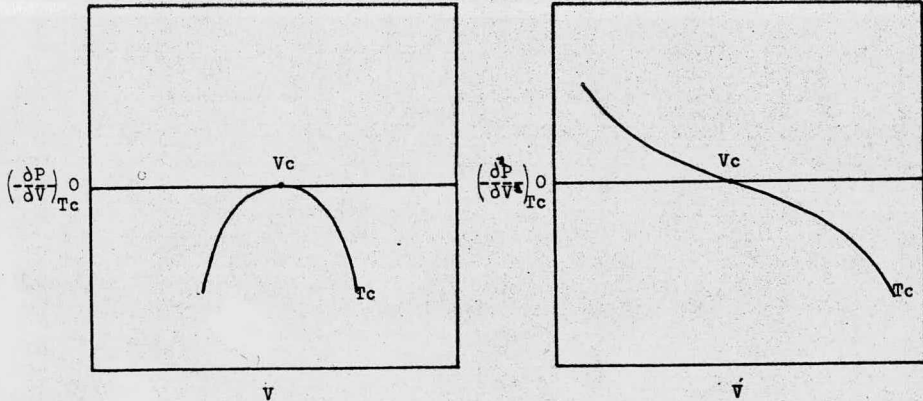
$$\left(\frac{\partial (PV)}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \text{para } P=0 \quad \text{ec 2-1}$$

Para temperaturas por encima del punto de Boyle esta pendiente es mayor que cero; a temperaturas por debajo del punto de Boyle la pendiente es inferior a cero (fig. 2).

- 2.- Cuando la temperatura del gas se incrementa a presión constante, la conducta del gas se apróxima a la del Gas Ideal - a altas temperaturas, siempre que se consideren las variaciones de peso molecular debido a la disociación.



Temperatura de Boyle. Fig. 2



Comportamiento a lo largo de la Isotherma Crítica. Fig. 3

- 3.- En el punto crítico sobre la isoterma crítica, la primera y la segunda derivadas de la presión con respecto al volumen son nulas como se ve en la figura no.3 .
- 4.- Las líneas isométricas (que relacionan presión contra -- temperatura a volumen molar constante) son aproximadamente lineales, excepto a bajas temperaturas y altas densidades. Las pendientes límites cuando la temperatura se incrementa valen R/V . Para bajas densidades la relación lineal es válida, para temperaturas y presiones inferiores a las que se exigen a volúmenes molares pequeños:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \quad , \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \quad \text{ec. 2-2}$$

- 5.- Las isobaras (relacionan volumen con temperatura a presión constante) se convierte en rectilíneas a temperaturas elevadas con pendientes iguales a R/P .

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad , \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

ec.2-3

6.- Las isobaras y las isothermas no son suaves al pasar del estado gaseoso al líquido para valores de presión y temperatura inferiores a los valores críticos, las isobaras por encima de la presión crítica y las isothermas por encima de la temperatura crítica tienen derivada continua a través de una región de fluido homogéneo.

ECUACION DE VAN DER WAALS

Con el objeto de desarrollar una ecuación de estado que se ajustara mejor al comportamiento de los gases reales, Van Der Waals en 1873^y modificó la ecuación de estado de los gases ideales tomando en cuenta que las moléculas de un gas real ejercen fuerzas de atracción y de repulsión entre ellas.

Van de Waals consideró una molécula en el interior de un gas, la cual está rodeada por otras moléculas distribuidas uniformemente en todas direcciones y por consiguiente no ejercerán ninguna fuerza atractiva resultante sobre la molécula que consideramos. Fig. 4.

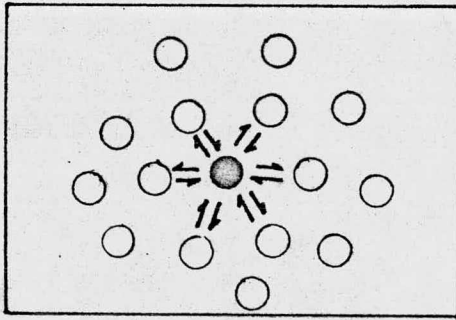


Fig. 4.

Debido a que estas moléculas están en movimiento constante, a medida que la molécula que hemos considerado se apró--

xime a las paredes del recipiente, la distribución de las moléculas variará pasando a otra distribución en la que las moléculas del gas estén presentes solamente en un lado de la molécula que hemos considerado (Fig. 5).

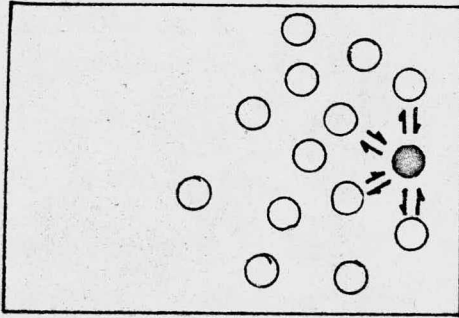


Fig. 5

Ejerciendo de esta forma una fuerza que tenderá a impulsar a la molécula hacia el interior. Por tanto en el momento en que la molécula se acerca a la pared del recipiente y va a chocar contra ésta, contribuyendo así a la presión gaseosa total, las moléculas de la masa gaseosa ejercen una fuerza que tiene el efecto de alejar a la molécula de la pared. Por lo tanto la presión real medida, será menor que la presión ideal postulada por la teoría cinética simple que no considera este efecto, por lo que la presión ideal será :

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{real}} + P_a$$

P_a = Factor de corrección

El término P_a es una medida de las fuerzas de atracción de las moléculas.

La fuerza ejercida sobre una molécula a punto de chocar contra una pared de recipiente es proporcional a la densidad del gas ($\frac{1}{V}$) y el número de moléculas que chocan contra la pared en un instante es también proporcional a la densidad del gas, por lo tanto P_a será proporcional a $(\frac{1}{V})^2$ entonces:

$$P_{\text{real}} + P_a = P_{\text{real}} + \frac{a}{V^2} \quad a = \text{constante de proporcionalidad.}$$

El término $\frac{a}{V^2}$ es una medida de la fuerza atractiva de las moléculas y se le conoce como "Presión de cohesión o presión interna".

En la teoría de los gases ideales se consideró que el volumen ocupado por las moléculas era despreciable, pero en gases reales, esta consideración nos lleva a errores muy grandes por lo cual Van Der Waals lo considera en su ecuación. Al volumen V del gas Van Der Waals le restó un factor "b" conocido como covolumen el cual es igual a cuatro veces el volumen real de la molécula (apendice 1). Por lo tanto el volumen corregido será :

$$V_{\text{corregido}} = V_{\text{medido}} - b$$

Si estas correcciones las aplicamos a la ecuación de estado para gases ideales tendremos que para una molécula de gas:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{ec. 2-6}$$

Esta es la llamada ecuación de Van Der Waals para gases reales. Esta es una ecuación que nos puede representar mejor el comportamiento de un gas real que el que obtendríamos a partir de la ecuación general para gases ideales.

CALCULO DE LOS FACTORES "A" Y "B" DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS

Si hacemos una gráfica de presión contra volumen a temperatura constante para gases reales a partir de datos experimentales observamos (ver fig. 1)

El punto A de la gráfica, es el punto crítico que está caracterizado por el hecho de que el gas pasa súbitamente a su estado líquido cuando su presión y su temperatura son las -- del punto crítico. Este punto se caracteriza también porque ahí la pendiente es cero, y presenta una inflexión, por lo tanto, - la primera y la segunda derivadas son iguales a cero o sea :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

ec. 2-7

entonces en ese punto la ecuación de Van Der Waals será:

$$y \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad \text{ec. 2-8}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad \text{ec. 2-9}$$

Como la ecuación 2-6 describe todos los puntos de la curva, también describe el punto crítico, por lo tanto tenemos

tres ecuaciones disponibles para calcular las dos constantes "a y b". Como P_c , V_c y T_c son conocidas cualquier par de ecuaciones nos sirve para hallar las constantes.

Si las ecuaciones 2-6 y 2-8 son seleccionadas vamos a tener una ecuación para la isoterma crítica que pasa por el punto crítico con pendiente igual a cero, pero con un valor positivo de :

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \quad \text{para valores ordinarios de } P_c, V_c \text{ y } T_c.$$

Si tomamos las ecuaciones 2-6 y 2-9 la isoterma crítica pasa por el punto crítico con una pendiente positiva y un mínimo a un volumen pequeño y un máximo a un volumen ligeramente más alto del volumen crítico.

Si las ecuaciones 2-8 y 2-9 son seleccionadas, la isoterma crítica tiene valores de cero para $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ y para $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$, pero pasa muy abajo del punto crítico para valores ordinarios de P_c , V_c y T_c , pero como en la ecuación aparece P_c , la solución de "a" y "b" en términos de V_c y T_c será:

$$a = \frac{9RT_c V_c}{8} \quad \text{ec. 2-10}$$

$$b = \frac{V_c}{3}$$

Substituyendo 2-10 y 2-11 en 2-6 obtenemos:

$$P_c = \frac{3RT_c}{8V_c} \quad \text{Y} \quad Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = 0.375 \quad \text{ec. 2-12}$$

Si a partir de la ecuación 2-12 tomamos cualquier par de cantidades independientes de P_c , V_c , T_c podemos calcular diferentes valores de "a" y "b":

$$a (V_c T_c) = \frac{9RT_c V_c}{8} \quad \text{ec. 2-13}$$

$$a (P_c T_c) = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad \text{ec. 2-14}$$

$$a (P_c V_c) = 3P_c V_c^2 \quad \text{ec. 2-15}$$

$$b (V_c) = \frac{V_c}{3} \quad \text{ec. 2-16}$$

$$b (P_c T_c) = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{ec. 2-17}$$

Usando estos valores podemos obtener tres ecuaciones de estado diferentes:

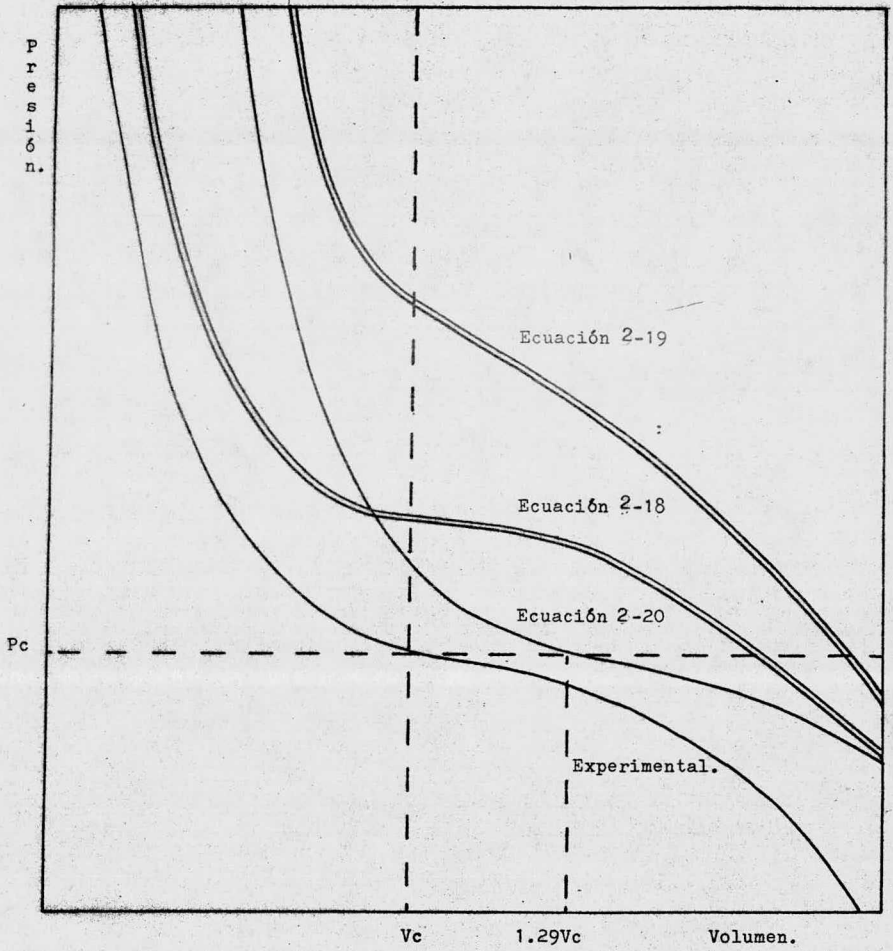
$$P (V_c T_c) = \frac{RT}{V_c(V-b)} - \frac{a(V_c T_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{V_c}{3}} - \frac{9T_c V_c}{8V^2} \quad \text{ec. 2-18}$$

$$P (P_c V_c) = \frac{RT}{V_c(V-b)} - \frac{a(V_c P_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{V_c}{3}} - \frac{3P_c V_c^2}{V^2} \quad \text{ec. 2-19}$$

$$P (P_c T_c) = \frac{RT}{V-b(P_c T_c)} - \frac{a(P_c T_c)}{V^2} = \frac{RT}{V - \frac{RT_c}{8P_c}} - \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c V^2} \quad \text{ec. 2-20}$$

Estas tres ecuaciones son completamente válidas basadas en el desarrollo de Van Der Waals.

Sí graficamos la isoterma crítica de cada una de estas ecuaciones contra datos experimentales obtendremos :



Isotermas Críticas para las tres Ecuaciones de Van der Waals.

Fig. 6

De la gráfica podemos ver que la ecuación que más se aproxima a los datos experimentales es la ecuación 2-20

ECUACION DE OTTO REDLICH y J.N. S. KWONG *

En 1948 REDLICH y KWONG propusieron una ecuación con 2 constantes, esta ecuación fué basada en consideraciones principalmente prácticas y carece de un razonamiento teórico riguroso.

La ecuación propuesta es la siguiente :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad \text{ec. 2-21}$$

otra forma de esta ecuación es :

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{(A^2/B)h}{1+h} \quad \text{ec. 2-21}$$

donde $A^2 = \frac{a}{R^2 T^{2.5}}$

$$B = \frac{b}{RT}$$

$$h = \frac{b}{V}$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

a y b = constante de REDLICH y KWONG.

Debido al hecho de que la primera y segunda derivadas de la presión con respecto al volumen son iguales a cero en el punto crítico.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \quad \text{ec. 2-22}$$

Es posible relacionar las propiedades críticas con -- las constantes.

Para calcular las constantes de la ecuación de REDLICH y KWONG no necesitamos la segunda derivada de la presión con -- respecto al volumen a temperatura constante, ya que ellos establecen para su ecuación que : "a altas presiones el volumen de todos los gases se acerca a un valor límite que es practicamente independiente de la temperatura y con un valor de $0.26 V_c$ ".

REDLICH y KWONG construyeron su ecuación para que satisficiera esta condición que $b = 0.26 V_c$ esto se hizo con el fin de obtener buenos resultados a altas presiones.

Para calcular las constantes tenemos que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{a(2V + b)}{T^{0.5} V^2 (V+b)^2} \quad \text{ec. 2-23}$$

$$b = 0.26V_c \quad \text{ec. 2-24}$$

De 2-23 y 2-24 obtenemos que :

$$a = 1.282 RT_c^{3/2} V_c \quad \text{ec. 2-25}$$

De 2-25 y 2-21 obtenemos

$$V_c = \frac{9.331 RT_c}{P_c} \quad \text{ec. 2-26}$$

Substituyendo este valor en 2-24 tenemos :

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{ec. 2-27}$$

substituyendo 2-26 en 2-25 tenemos :

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad \text{ec. 2-28}$$

De 2-27 y 2-28 tenemos :

$$P_c' = \left[\left(\frac{0.0867}{b} \right)^5 \left(\frac{a}{0.4278} \right)^2 R \right]^{1/3} \quad \text{ec. 2-29}$$

$$T_c = \left(\frac{a}{b} \frac{0.0867}{0.4278} \frac{1}{R} \right)^{2/3} \quad \text{ec. 2-30}$$

REDLICH y KWONG establecen que su ecuación da resultados satisfactorios arriba de la temperatura crítica para cualquier presión.

BENEDICT, WEBB y RUBIN

La ecuación de estado propuesta por BENEDICT, WEBB y RUBIN es una modificación de la ecuación de BEATTIE y BRIDGEMAN, con el fin de representar con más precisión las propiedades de los fluidos a altas densidades.

La ecuación de estado presentada por BENEDICT, WEBB y RUBIN es :

$$\begin{aligned}
 P = RTd + (B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2) d^2 + \\
 + (bRT - a) d^3 + a\alpha d^6 + \\
 + \frac{cd^3 (1 + \delta d^2) \exp. - \delta d^2}{T^2}
 \end{aligned}
 \tag{ec.2-31}$$

Rearreglando la ecuación 2-31 tendremos:

$$\begin{aligned}
 P = RTd + d^2 (RT)(B_0 + bd) - (A_0 + ad - a\alpha d^4) - \\
 - \frac{1}{T^2} (C_0 - Cd (1 + \delta d^2) \exp. - \delta d^2)
 \end{aligned}
 \tag{ec.2-32}$$

La ecuación 2-32 puede ser representada por una ecuación de la forma:

$$\frac{(P - RTd)}{d^2} = RT B(d) - A(d) - \frac{C(d)}{T^3}
 \tag{ec.2-33}$$

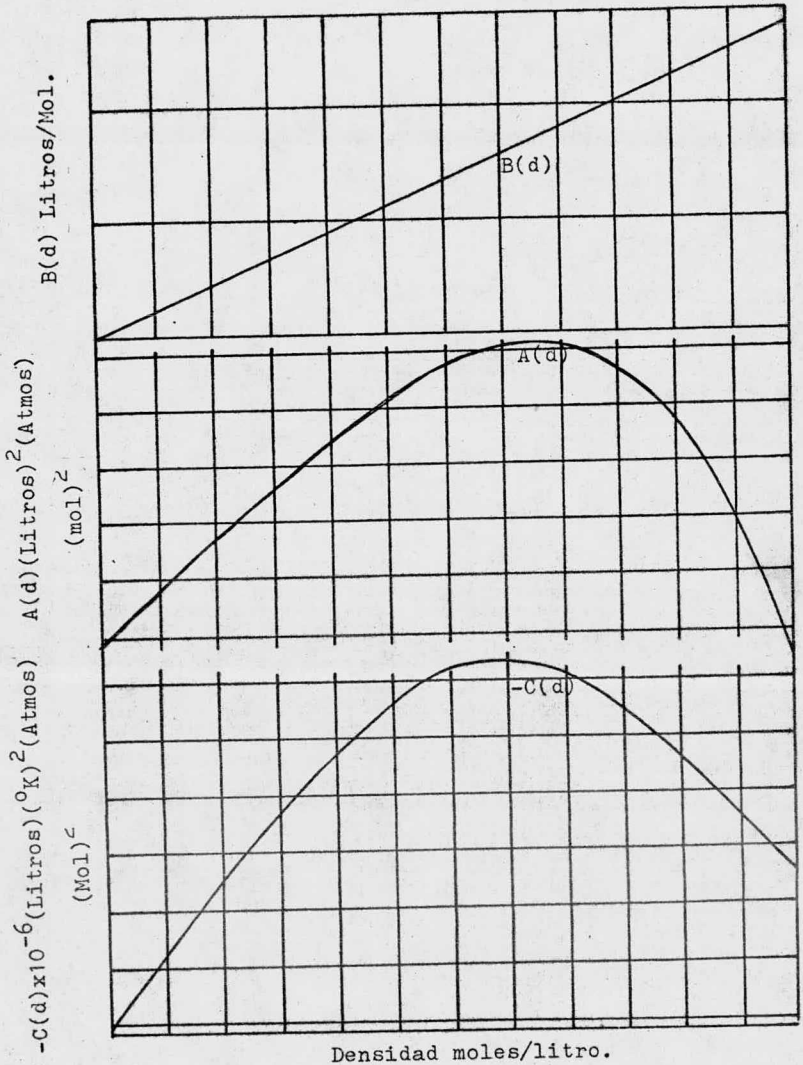
donde

$$B(d) = B_0 + db$$

$$A(d) = A_0 + ad (1 + \alpha d^3)$$

$$C(d) = C_0 - Cd (1 + \delta d^2) \exp. (- \delta d^2)$$

Las funciones $B(d)$, $A(d)$ y $C(d)$ son representadas en la figura 7.



Funciones de Densidad para la Ecuación de Benedict Webb y Rubin. Fig. 7

Esta ecuación 2-33 es integrable y diferenciable con respecto al volumen, densidad y temperatura, según B.W. R su ecuación con 8 parámetros es el menor número de ellos con los cuales las propiedades P, V, T de la fase gas pueden ser representadas cubriendo hasta aproximadamente 2 veces la densidad crítica.

Dado que la ecuación de B.W. R tiene 8 constantes no es posible determinar sus valores a partir del punto crítico y sus valores se determinan a partir de datos experimentales como sigue:

- 1) Se toman datos experimentales de P, T y d;
- 2) A cada densidad se le ajusta una ecuación de la forma:

$$P = RTd + d^2 (RTB(d) - A(d)) - C d/T^2 \quad c-1$$

Por el método de mínimos cuadrados dando igual importancia a cada presión.

- 3) se grafica B (d) determinada en 2) contra densidad y se pasa una línea recta a través de los puntos dando mayor importancia a los puntos obtenidos a altas densidades. La ecuación de esta línea es :

$$B = B_0 + bd \quad c-2$$

- 4) Se determina la presión de cohesión T_{obs} definida por:

$$T_{obs} = RT (d + B_0 d^2 + bd^3) - P_{obs.} \quad c-3$$

A cada densidad ajuste una ecuación de la forma:

$$T = d^2 (A(d) + C(d)/T^2) \quad c-4$$

Por el método de mínimos cuadrados dando igual importancia a -

cada presión.

- 5) Se encuentra por tanteo un valor de δ de tal forma que cuando $c^1(d)$ es graficada contra $d(1 + \delta d^2) \exp. (-\delta d^2)$.

los puntos caigan aproximadamente en una línea recta. Se pone una línea recta por estos puntos, dando más importancia a los puntos a más alta densidad, la ecuación de esta línea es :

$$C^1(d) = C_0 - Cd (1 + \delta d^2) \exp. (-\delta d^2)$$

c- 5

- 6) Determine A_{obs} definida por la ecuación:

$$d^2 A_{obs} = \pi_{obs} - \frac{d^2}{T^2} (\theta_0 - Cd(1 + \delta d^2) \exp(-\delta d^2))$$

c- 6

Sí $B0d$ y $C^1(d)$ fueron bien determinadas A_{obs} será prácticamente independiente de la temperatura.

- 7) Encuentre por tanteos un valor de α de tal manera que cuando $A(d)$ es graficada contra $d(1 - \alpha d^3)$ los puntos caigan en una línea recta a través de estos puntos dando más importancia a los puntos cercanos a la densidad crítica, la ecuación de esta línea es:

$$A(d) = A_0 + ad (1 - \alpha d^3)$$

c- 7

ECUACION DE STARLING

Esta ecuación de estado desarrollada por K.E. STARLING consta de 11 parámetros y es básicamente una modificación de la ecuación de B. W.R. La ecuación propuesta por STARLING es :

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{RT}{V} + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \frac{1}{V^2} + \\
 & + (bRT - a \frac{-d}{T}) \frac{1}{V^3} + \alpha (a + \frac{d}{T}) \frac{1}{V^6} + \\
 & + \frac{c}{T^2 V^3} (1 + \frac{\delta}{V^2}) \exp. (- \frac{\delta}{V^2})
 \end{aligned}
 \qquad \text{ec. 2-34}$$

Según STARLING esta ecuación es capaz de predecir propiedades a temperaturas reducidas tan bajas como Temperatura = 0.3 y densidades reducidas tan grandes como $\rho_r = 3.0$ y puede ser usada para hidrocarburos ligeros y en la región líquida y aún a temperaturas elevadas.

CAPITULO IIICALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

La importancia de una ecuación de estado no sólo - estriba en que ésta relaciona los variables P, V, T, sino que a partir de esta ecuación de estado podemos encontrar todas - las propiedades termodinámicas que caracterizan un sistema como son: la Entalpia, la Entropia, la energía libre de GIBBS y la - energía libre de HEMHOLTZ.

A continuación se presenta la forma de cálculo para la entalpia y la entropia a partir de un ecuación de estado ya que las demás propiedades termodinámicas pueden ser calculadas a partir de éstas.

A partir de la ecuación de estado podemos calcular también otras propiedades como son : presión de vapor, conductividad térmica, viscosidad, etc. A continuación se ilustra el cálculo para la presión de vapor.

ENTALPIA DE GASES REALES

Se define a la entalpia de un sistema como la suma de su energía interna más el producto presión por volumen:

$$H = E + PV$$

Definiendo a la entalpia como una función de temperatura y presión.

La diferencial total de entalpia será :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

en dónde el primer término representa el efecto isobárico de la temperatura y el segundo el efecto isotérmico de la presión sobre la entalpia. Esta expresión representa la variación de la entalpia en un proceso termodinámico cualquiera.

Con base en el hecho de que la entalpia de gases ideales es independiente de la presión y que los gases reales se acercan al comportamiento ideal a bajas presiones, vamos a fijar el estado de referencia correspondiente a una temperatura de referencia y presión igual a cero (se asigna a la entalpia en este punto el valor de cero), el estado final corresponde a las condiciones de presión y temperatura a las cuales se desea evaluar la entalpia $H(T, P)$. Puesto que el cambio de entalpia

es independiente de la forma en que se realice el proceso - podemos dividir a éste en dos etapas :

- 1) Variación de la temperatura desde el valor de referencia hasta el valor final del sistema en un proceso isobárico a presión cero. La entalpia del sistema en estas condiciones $H(T, 0)$ puede ser calculada aprovechando la información sobre entalpías de gases puros a bajas presiones en función de la temperatura .(Tablas API).

- 2) Compresión isotérmica desde presión cero hasta la presión del sistema.

El cambio de entalpia en este proceso:

$H(t, P) - H(t, 0)$ se denomina desviación isotérmica de entalpia.

El cambio de entalpia total en el proceso es la suma de los cambios de entalpia en las dos etapas consideradas.

CALCULO DE LA DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTALPIA

A partir de la ecuación :

$$dH = TdS + VdP$$

ec. 3-1

41

y de la ecuación :

$$dS = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \frac{C_p}{T} dT$$

ec. 3-2

42

substituyendo 3-2 en 3-1 tenemos que :

$$dH = \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP + C_p dT \quad \text{ec. 3-3}$$

a temperatura constante :

$$dH = \left[V dP - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T dP \quad \text{ec. 3-4}$$

Integrando la ecuación 3-4 entre los límites de presión cero y P, obtenemos la siguiente expresión isotérmica de entalpía:

$$H(T, P) - H(T, 0) = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \text{ec. 3-5}$$

Para una ecuación de estado explícita en presión es necesario transformar la ecuación 3-4 en términos de dV :

$$V dP = d(PV) - PdV \quad \text{ec. 3-6}$$

y como :

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right]_T = - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]_T \quad \text{ec. 3-7}$$

substituyendo estas expresiones en la ecuación 3-4

$$dH = \left[d(PV) + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]_T dV$$

integrando esta ecuación entre los límites de volumen V (entalpía $H(T, V)$) y volumen infinito $H(T, \infty)$ y $PV = RT$ se llega a la expresión :

$$H(T, P) - H(T, 0) = RT - PV + \int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_{ec. 3-9} dV$$

en donde el término $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ puede ser evaluado aplicando una ecuación de estado explícita en presión.

VARIACION DE ENTALPIA PARA LA ECUACION DE VAN DER WAALS

La ecuación de Van Der Waals es :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad \text{ec. 3-10}$$

y a partir de la ecuación general:

$$H(T,P) - H(T,0) = -RT + PV + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad \text{ec. 3-11}$$

Tenemos para la ecuación de Van Der Waals:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{RT}{(V-b)} \quad \text{ec. 3-12}$$

$$\left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) = -\frac{a}{V^2} \quad \text{ec. 3-13}$$

integrando la ecuación 3-13 entre $V_1 = \infty$, $V_2 = V$ y $T = \text{cte.}$

$$\int_{\infty}^V \frac{adV}{V^2} = - \frac{a}{V} \quad \text{ec. 3-14}$$

A partir de 3-14 y 3-10 y substituyendo en 3-11:

$$\Delta H = - RT \left(1 - \frac{V}{(V-b)} \right) - \frac{2a}{V} \quad \text{ec. 3-15}$$

CALCULO DE LA VARIACION EN ENTALPIA PARA LA ECUACION DE ESTADO DE BENEDICT, WEBB AND RUBIN

$$P = \frac{RT}{V} + (B_0 RT - A_0 - C_0/T^2) \frac{1}{V^2} + (bRT - a) \frac{1}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{T^2 V^3} (1 + \delta/V^2) \exp. (-\delta/V^2) \quad \text{ec. 3-16}$$

de dónde:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} + \frac{B_0 R}{V^2} + \frac{2C_0}{T^3 V^2} + \frac{bR}{V^3} - \frac{2C}{T^3 V^3} (1 + \delta/V^2) \exp. (-\delta/V^2) \quad \text{ec. 3-17}$$

Multiplicando por T y restando la ecuación 3-16 :

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{3C_0}{T^2 V^2} + \frac{A_0}{V^2} + \frac{a}{V^3} - \frac{a\alpha}{V^6} - \frac{3C}{T^2 V^3} (1 + \delta/V^2) \exp. (-\delta/V^2) \quad \text{ec. 3-18}$$

Integrando la ecuación 3-18 a $T = cTE$

$$\int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV = - \left(\frac{3C_0}{T^2} + A_0 \right) \frac{1}{V} - \frac{a}{2V^2} + \frac{a\alpha}{5V^5} - \frac{3C}{\delta T^2} \left[\left(1 + \frac{\delta}{2V^2} \right) \exp. (-\delta/V^2) - 1 \right]$$

Como :

$$\Delta H = -RT + PV + \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad \text{ec. 3-20}$$

Vamos a sumar PV y restar RT a la integral:

$$\begin{aligned} \Delta H = & (BoRT - Ao - Co/T^2) \frac{1}{V} + (bRT - a) \frac{1}{V^2} + \frac{a\alpha}{V^5} \\ & + \frac{c}{T^2V^2} (1 + \delta/V^2) \exp(-\delta/V^2) + \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \end{aligned} \quad \text{ec. 3-21}$$

De 3-21 y 3-19 nos queda :

$$\begin{aligned} \Delta H = & \frac{BoRT}{V} - \frac{2Ao}{V} - \frac{4Co}{T^2V} + \frac{bRT}{V^2} - \frac{3a}{2V^2} + \frac{6a\alpha}{5V^5} \\ & + \frac{c}{T^2V^2} \left[3 \frac{1 - \exp(-\delta/V^2)}{(\delta/V^2)} + (\delta/V^2 - 1/2) \exp(-\delta/V^2) \right] \end{aligned}$$

ec. 3-22

Esta ecuación puede ser usada para calcular el cambio de entalpia del gas en una expansión isotérmica.

VARIACION DE ENTALPIA PARA LA ECUACION DE STARLING

Siguiendo el mismo procedimiento que el seguido en la derivación del "Cálculo de la variación de entalpia para la ecuación de Benedict, Webb and Rubin" encontramos que :

$$\Delta H = \left(B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4} \right) 1/V +$$

$$+ \frac{1}{2} \left(2bRT - 3a - \frac{4d}{T} \right) \frac{1}{V^2} + \frac{\alpha}{5V^5} \left(6a + \frac{7d}{T} \right) +$$

$$+ \frac{c}{\delta T^2} \left[3 - \left(3 + \frac{\delta}{2V^2} - \frac{\delta^2}{V^4} \right) \exp \left(-\delta/V^2 \right) \right]$$

ec. 3-23

VARIACION DE ENTALPIA PARA LA ECUACION DE REDLICH-KWONG

La ecuación de Redlich - Kwong es :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0.5} V (V+b)} \quad \text{ec. 3-24}$$

y a partir de la ecuación general:

$$(H - H^0)_T = -RT + PV + \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad \text{ec. 3-25}$$

tenemos que para la ecuación de Redlich - Kwong

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} + \frac{0.5 a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad \text{ec. 3-26}$$

$$\left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) = \frac{1.5 a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad \text{ec. 3-27}$$

integrando la ecuación 3-27 entre

$$\int_{V_1}^{V_2} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)_T dV = \frac{1.5 a}{T^{0.5}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V(V+b)} =$$

$$= \frac{1.5 a}{b T^{0.5}} \left(\ln \frac{V_2}{(V_2 + b)} + \ln \frac{(V_1 + b)}{V_1} \right) \quad \text{ec. 3-28}$$

Como $V_1 = \infty$

$$\lim_{V_1 \rightarrow \infty} \left(\ln \frac{V_1 + b}{V_1} \right) = 0$$

A partir de la 3-28 y 3-24 y substituyendo en 3-25:

$$\Delta H = - RT + \frac{RTV}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0.5}(V+b)} +$$

ec 3-29

$$+ \left[\frac{3a}{2bT^{0.5}} \right] \ln \left[\frac{V_2}{(V_2 + b)} \right]$$

ENTROPIA DE GAS REAL

La entropía de una sustancia en el estado de gas real a una temperatura y presión, $S(T, P)$, puede ser calculada como la entropía de esa sustancia en el estado de referencia más el cambio de entropía en el proceso de pasar del estado de referencia hasta las condiciones de temperatura y presión al estado de gas real.

La entropía en el estado de referencia puede tener un valor absoluto o arbitrario. La escala absoluta de entropía se tiene cuando se toma como estado de referencia el indicado por la tercera Ley de la termodinámica (entropía cero para un cristal perfecto a 0°R). Sin embargo, muchas veces se selecciona como estado de referencia el de gas ideal a 0°R y presión unitaria. Para los hidrocarburos se define que la entropía en el estado de gas ideal a 0°R y 1 Psi es igual a 1.

El cambio de entropía entre el estado de referencia y el estado de gas real a la temperatura y presión del sistema se calcula como la suma de los cambios de entropía de los siguientes procesos parciales :

- a) Variación de la temperatura desde 0°R hasta la temperatura del sistema en el estado de gas ideal. El cambio de entropía en este paso se calcula a partir de la información disponible de entropía de gas ideal en función de la temperatura.

- b) Compresión isotérmica desde la presión unitaria hasta la presión del sistema en el estado de gas ideal. El cambio de entropía correspondiente es :

P^+ estado de referencia

$$\Delta S = - R \ln \frac{P}{P^+} = - R \ln P \quad \text{ec. 3-30}$$

- c) La temperatura y presión del sistema pasa del estado de -- gas ideal al de gas real. El cambio de entropía en este paso es :
- $$S(T, P) - S^+(T, P)$$

se denomina desviación isotérmica de entropía.

CALCULO DE LA DESVIACION ISOTERMICA DE ENTROPIA

La variación total de la entropía en un proceso puede expresarse como :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

ec. 3-31

como :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad Y \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

ec' 3-32

La desviación isotérmica de la entropía puede ser evaluada analíticamente integrando la ecuación anterior a temperatura constante entre los límites de densidad = 0 y densidad = ρ efectuando la integración en los estados de gas real y de gas ideal:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad \text{ec. 3-33}$$

La integración analítica de la ecuación continua en el estado de gas real requiere de una expresión matemática que represente el comportamiento P,V,T. del fluido adecuadamente: dicha expresión matemática se denomina ecuación de estado.

CALCULO DE LA DESVIACION ISOTERMICA DE ENTROPIA PARA LA ECUACION DE VAN DER WAALS.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad \text{ec. 3-34}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{(V-b)} \quad \text{ec. 3-35}$$

$$S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{(V-b)} = R \left[\ln (V-b) \right]_{V_1}^{V_2}$$

ec. 3-36

$$S_2 - R \ln (V_2 - b) = \lim_{V_1 \rightarrow \infty} (S_1 - R \ln (V_1 - b))$$

ec. 3-37

$$\lim_{V_1 \rightarrow \infty} (S_1 - R \ln (V_1 - b)) = \lim_{V_1 \rightarrow \infty} (S_1 - R \ln V_1)$$

$$\lim_{V_1 \rightarrow \infty} (S_1 - R \ln V_1) = \lim_{V_1 \rightarrow \infty} (S_1 - R \ln V_1)$$

ec. 3-38

Aplicando la Ley de los gases ideales:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (S_1 - R \ln \frac{RT}{P}) = \lim_{P \rightarrow 0} (S_1 + R \ln P - R \ln RT)$$

$$P \rightarrow 0$$

$$P \rightarrow 0$$

ec. 3-39

como a presión cero la entropía tiende a infinito, tendremos que introducir una nueva función de entropía definida como :
 $S + R \ln P$.

La entropía así definida es independiente de la presión para un gas ideal, el límite a presión cero de esta función de entropía se denomina entropía en el estado de gas ideal a presión unitaria.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (S + R \ln P) = S^0$$

$$P \rightarrow 0$$

ec. 3-40

De 3-40 y 3-39 :

$$S^{\circ} - R \ln RT = \lim_{P \rightarrow 0} (S_1 + R \ln P - R \ln RT) \quad \text{ec. 3-41}$$

De 3-41 y 3-37

$$S - S^{\circ} = R \ln \frac{V-b}{RT} \quad \text{ec. 3-42}$$

La ecuación 3-42 es la ecuación para calcular la desviación isotérmica de entropía para Van Der Waals.

CALCULO DE LA DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTROPIA POR LA ECUACION DE REDLICH, Y J.N.S. KWONG

La ecuación de Redlich y Kwong es :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{0.5} V (V+b)} \quad \text{ec. 3-43}$$

de dónde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{0.5 a}{T^{1.5} V (V+b)} \quad \text{ec. 3-44}$$

substituyendo 3-44 en 3-43

$$S_2 - S_1 = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{(V-b)} + \frac{0.5 a}{T^{1.5}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V(V+b)} \quad \text{ec. 3-45}$$

integrando:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{0.5a}{bT^{1.5}} \ln \frac{V_2(V_1 + b)}{V_1(V_2 + b)} \quad \text{ec. 3-46}$$

Rearreglando la ecuación 3-46 :

$$S_2 - R \ln(V_2 - b) + \frac{0.5a}{bT^{1.5}} \ln \frac{V_2 + b}{V_2} = S_1 - R \ln(V_1 - b) + \frac{0.5a}{bT^{1.5}} \ln \frac{V_1 + b}{V_1} \quad \text{ec. 3-47}$$

Como $V_1 \rightarrow \infty$

$$\lim_{V_1 \rightarrow \infty} S_1 - R \ln(V_1 - b) + \frac{0.5a}{bT^{1.5}} \ln \frac{V_1 + b}{V_1} = (S_1 - R \ln V_1) =$$

$$= (S_1 - R \ln \frac{RT}{P_1}) = (S^0 - R \ln RT)$$

donde

$$(S^0 = \lim_{P \rightarrow 0} (S + R \ln P))$$

ec. 3-48

substituyendo 3-48 en 3-47.

$$S - R \ln(V - b) + \frac{0.5a}{bT^{1.5}} \ln \frac{V + b}{V} = S^0 - R \ln RT$$

ec. 3-49

Rearreglando :

$$\frac{S - S^0}{R} = \ln \frac{V - b}{RT} - \frac{0.5a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V + b}{V}$$

ec. 3-50

DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTROPIA PARA LA ECUACION DE -
BENEDICT, WEBB AND RUBIN

$$S - S^0 = -R \ln \frac{RT}{V} - \left(BoR + \frac{2Co}{T^3} \right) \frac{1}{V} - \frac{bR}{2V^2} +$$

ec. 3-51

$$+ \frac{2C}{T^3 V^2} \frac{1 - \exp(-\delta/V^2)}{\delta/V^2} - \frac{\exp(-\delta/V^2)}{2}$$

DESVIACION ISOTERMICA DE LA ENTROPIA PARA LA ECUACION DE -
STARLING

$$S - S^0 = -R \ln \frac{RT}{V} - \left(BoR + \frac{2Co}{T^3} - \frac{3Do}{T^4} + \frac{4Eo}{T^5} \right) \frac{1}{V}$$

ec. 3-52

$$- \frac{(bR + d/T^2)}{2V^2} + \frac{\alpha d}{5T^2 V^5} + \frac{2C}{T^3 \delta}$$

$$1 - \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\delta}{V^2} \right) \exp. (-\delta/V^2)$$

CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR A PARTIR DE LA ECUACION DE ESTADO

Se ha encontrado que cuando se lleva a cabo la condensación de un vapor o la evaporación de un líquido se presenta una discontinuidad entre las dos fases, o sea, no es posible -- pasar de líquido a vapor o de vapor a líquido por un proceso -- en el cual la substancia permanezca perfectamente homogénea.

Es evidente sin embargo que según se va alcanzando la temperatura crítica los volúmenes del líquido y del vapor saturado se aproximan cada vez más hasta resultar idénticos en el punto crítico. Por lo tanto en este punto no existe diferencia -- entre líquido y gas a esta temperatura. Surge por tanto la posibilidad de una transición gradual de una fase a otra ya que es -- evidente que justamente por debajo de la temperatura crítica sólo lo puede existir una pequeña diferencia entre líquido y vapor.

Esta idea puede observarse por la inspección del diagrama P, V de la Fig. 8

En la Fig. 8 vemos que a la temperatura más alta el -- gas sigue un comportamiento casi ideal, a medida que la temperatura disminuye la desviación del comportamiento ideal es más -- pronunciada hasta llegar a la isoterma crítica la cual en el punto C presenta que $(\partial P / \partial V)_T = 0$, este es el punto crítico. --

Debajo de este punto se encuentran dos fases capaces de coexistir y dos curvas a la misma temperatura, son experimentalmente determinadas, una para el cambio de volumen del líquido con la presión y la otra para el cambio en volumen del vapor con la presión.

Estas dos partes de la curva son unidas por una -- curva como la representada por las líneas punteadas QONML en la figura

La línea horizontal QNL representa la "presión de vapor", por lo tanto la energía molar es la misma en Q y L, de tal manera que el cambio total de energía libre para pasar de L a Q por cualquier camino debe ser cero:

$$dF = -SdT + VdP \quad \text{si } T = \text{cte}$$

$$dF = VdP$$

Por lo tanto

$$dF = \int_L^Q VdP = 0$$

partiendo de esto e integrando en pasos, tendremos :

$$\int_L^M VdP + \int_M^N VdP + \int_N^O VdP + \int_O^Q VdP = 0$$

Por lo tanto : $\int_L^M VdP - \int_N^M VdP = \int_0^N VdP - \int_0^Q VdP$

Ahora la integral $\int_L^M VdP$ es el área debajo del arco LM y la integral $\int_N^M VdP$ es el área debajo del arco NM.

La diferencia de estas integrales es el área en la región cerrada MNLM, simultáneamente el término de la derecha representa el área cerrada NOQN y los puntos L y Q son entonces determinados por la condición de que $MNLM = NOQN$: Area I = Area II o sea, que la presión a la cual se cumpla que el área I sea igual al área II será la "presión de vapor" y de esta manera vamos a calcularla.

CAPITULO IV

PROGRAMA Y SU EXPLICACION

Desde el trabajo clásico de Van Der Waals en 1873, los investigadores han desarrollado un gran número de ecuaciones que con el tiempo han ido ganando en complejidad.

La complejidad se manifiesta principalmente en el hecho de que cada vez se requiere un mayor número de constantes si se quiere abarcar valores más extremos dentro del comportamiento PVT con bajo margen de error. La evaluación misma de las constantes cada vez se hace más compleja y generalmente implica ajustes de curvas a datos experimentales.

Todo esto lleva a que la única forma de manejar estas ecuaciones en la practica es mediante las computadoras electrónicas.

La multitud de ecuaciones y la información que se dá en los artículos acerca del rango de su aplicabilidad hacen difícil evaluar qué tipo de ecuación es la más apropiada como herramienta para resolver un problema específico.

Por lo tanto el objetivo principal de esta tesis será el desarrollo de un programa para computadora que nos permita comparar distintas ecuaciones, trabajando con un problema específico.

Para desarrollar este programa escogimos el metano por tener disponibles datos experimentales del mismo (Tablas de Canjar Manning) y se seleccionaron cuatro ecuaciones que son: Van Der Waals, Redlich Kwong, Benedict, Webb y Rubin, y Starling.

Con esta selección se trata de comparar dos tipos de ecuaciones. El tipo de ecuaciones más sencillas que evalúan sus constantes a partir de las propiedades críticas y el tipo de ecuaciones más complejas que incluyen muchas constantes las cuales requieren un cálculo complejo.

Los datos que vamos a obtener con este programa son: volumen molar, presión de vapor, volumen molar del líquido saturado y volumen molar del vapor saturado.

Volumen molar .

La primera dificultad que encontramos al tratar de calcular el volumen molar usando estas ecuaciones, es que se encuentra elevado a la tercera potencia o más, y esto implica que por lo menos existen tres raíces que satisfacen la ecuación.

No existe una forma analítica de encontrar estas raíces por lo cual tenemos que usar métodos iterativos para su cálculo.

Como mencionamos en el Capítulo I, no podemos obtener una ecuación de estado que nos represente todo el rango de volumen de una curva experimental pues tendría que ser una ecuación discontinua, esto es, para cualquier temperatura debajo de la crítica en la gráfica experimental para cada valor de presión tendremos un sólo valor de volumen molar, excepto en el valor de presión que corresponde a la presión de vapor.

Sin embargo en las gráficas obtenidas con nuestras ecuaciones de estado observamos que para cualquier temperatura debajo de la temperatura crítica existe una región caracterizada por el hecho de que a cada valor de presión le corresponden 3 valores de volumen molar.

Por lo tanto para resolver el problema de encontrar las raíces que satisfagan la ecuación debemos descartar todas aquellas raíces que no tengan un significado físico. - Esto lo resolvemos de la siguiente forma :

1.- Calculando la presión de vapor con el fin de poder localizar el punto sobre el que estamos trabajando en la zona de líquido o en la zona de vapor.

2.- Definiendo que sí el punto que estamos trabajando se encuentra en la zona de vapor la única raíz que tiene un significado es la de mayor magnitud.

3.- Definiendo que si nos encontramos trabajando en la zona de líquido la raíz con significado físico será la de menor magnitud.

CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR

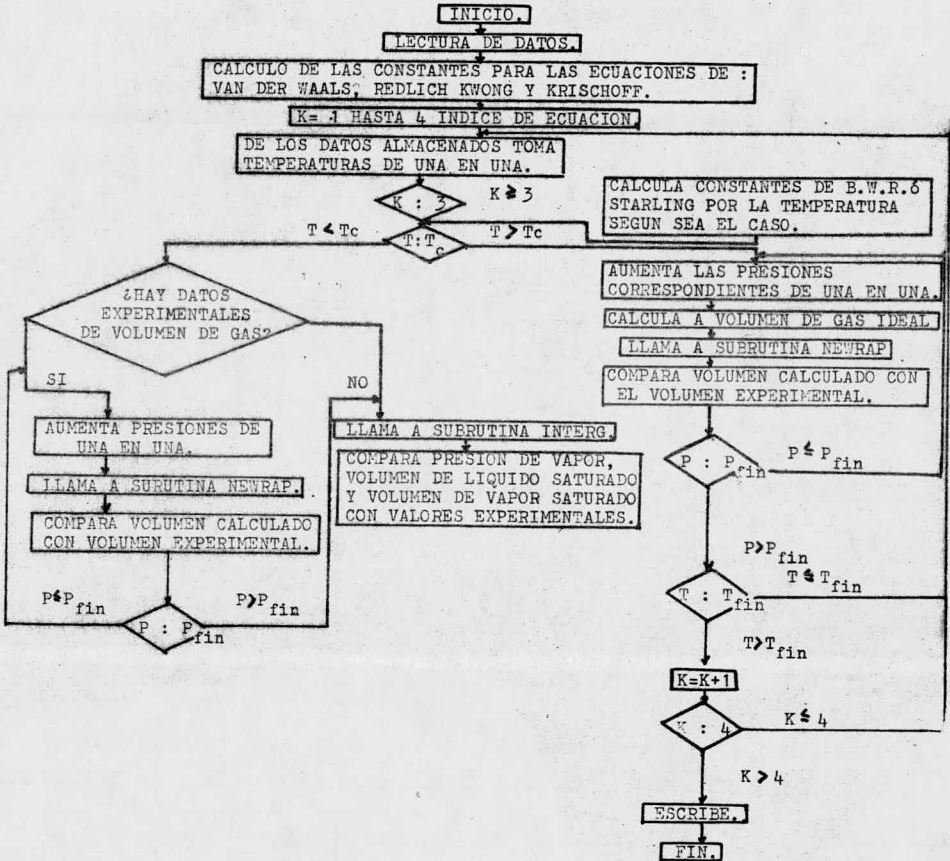
Para el cálculo de la presión de vapor se utilizó - el método mencionado en el Capítulo III, y por lo tanto para su cálculo se requiere del uso de un método de prueba y error y -- utilizamos la ecuación de KRISCHOFF como una primera aproxima-- ción para el cálculo de la presión de vapor.

La presión a la cual se cumpla la igualdad de áreas depende de dos puntos de volumen que corresponderán : el mayor- al volumen de vapor saturado, y el menor al de líquido saturado.

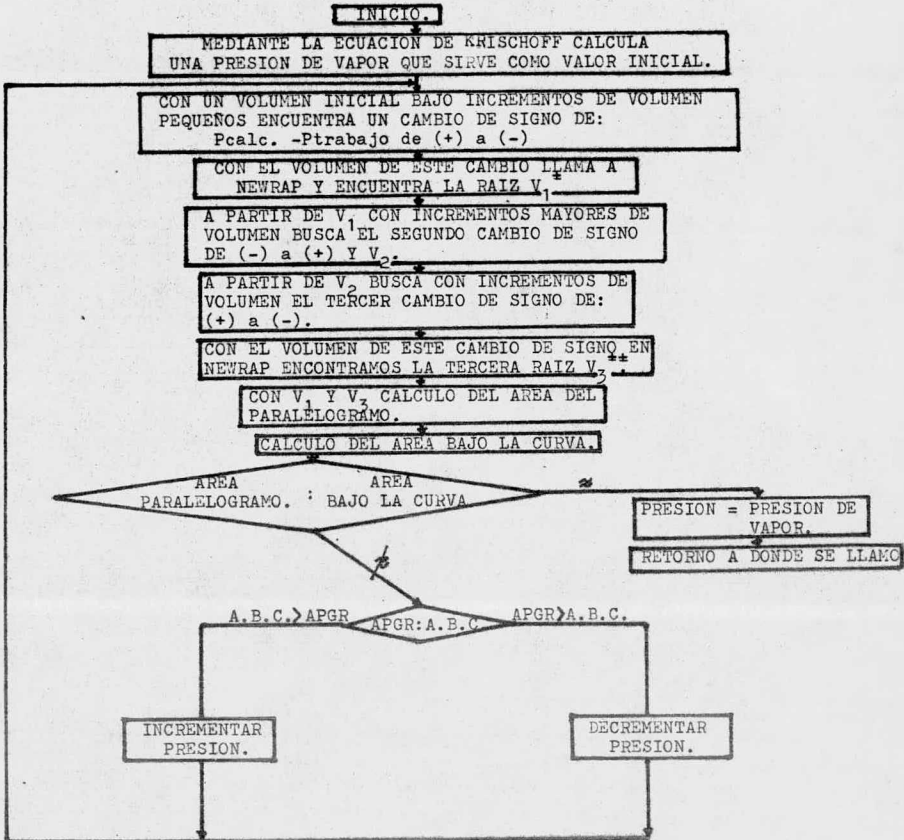
DIAGRAMA DE BLOQUES Y LISTADO

A continuación se presentan los diagramas de blo-- ques del programa principal y las subrutinas, así como el -- listado con los resultados obtenidos con la ecuación de Starling.

PROGRAMA PRINCIPAL.



SUBROUTINA INTEGR .



* V_1 = VOLUMEN DE LIQUIDO SATURADO.

** V_3 = VOLUMEN DE VAPOR SATURADO.

SUBROUTINA NEWRAP.

INICIO.

ESCOGE INCREMENTOS DE VOLUMEN
SEGUN LA PARTE DEL PROGRAMA DE
DONDE SE LLAMO LA SUBROUTINA.

CON EL VOLUMEN INICIAL SE CALCULA
LA $P_{calculada}$ - $P_{trabajo}$, Y SE DAN
INCREMENTOS.

COMPARA EL VALOR DE $P_{calculada}$ - $P_{trabajo}$
CON UN CRITERIO DE CONVERGENCIA DE :
 $0.0001 \times P_{trabajo}$. EN CASO DE SER MENOR ó
IGUAL ENCONTRAMOS LA RAIZ Y REGRESAMOS.

EN CASO DE QUE DESPUES DE UN CAMBIO
DE SIGNO DE: $P_{calculada}$ - $P_{trabajo}$;
TENGAMOS UNA DESVIACION MAYOR AL
CRITERIO DE CONVERGENCIA HACEMOS
MENOR EL INCREMENTO Y CAMBIAMOS SU
SIGNO HASTA LOGRAR LA CONVERGENCIA.

C
C

PROGRAMA PRINCIPAL

00010000 C 0001000015
 00020000 C 0002000015
 00030000 C 0003000015
 START OF SEGMENT 002
 FORMAT SEGMENT IS 000H LONG

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
EXP(Y)=DEXP(Y)
ALOG(Y)=DLOG(Y)
ABS(Y)=DABS(Y)
ALOG10(Y)=DLOG10(Y)
COMMON GAMS,GAMB,AR,RR,A1,BV,TC,PC,CPV,CT2S,PRSC,SESC,TESS,TOI,
1CT2B,PRRC,SLBC,CUB,V1,VJ,IFA
COMMON/GI/VID/VID2
DIMENSION P(23),TT(39),FOMB(12),PVA(30),VLS(30),VVS(30),DIP(30),
10VL(33),BVI(33),VITC(7,11),VSTC(9,9),BVR(63),DVI(63),DVI2(42),
2DVR2(62),PVL(29),VIL(20),VJE(23)
    
```

C LECTURA DE DATOS VARIABLES Y FORMATOS

```

3 READ(3,4)I1,I2,I3
  READ(5,1)RUMB
  READ(5,5)(P(I),I=1,IP)
  READ(5,5)(J(J),J=1,IT)
  READ(5,5)AUB,HOB,COB,AB
  READ(5,5)HB,CH,ALFB,GAV
  READ(5,8)AUS,BUS,COS,DUS,FOS,AS
  READ(5,9)BS,CS,OIS,GAMS,VFS
  READ(5,10)(PVA(I),I=1,30)
  READ(5,12)(VLS(I),I=1,30)
  READ(5,12)(VVS(I),I=1,30)
  DO 700 JV=1,7
    READ(5,15)(VITC(JV,JP),JP=1,13)
700 CONTINUE
  DO 702 IV=1,9
    READ(5,12)(VSTC(IV,IP),IP=1,9)
702 CONTINUE
  1 FORMAT(10A4)
  4 FORMAT(2F10.4,E15.3)
  5 FORMAT(3I4)
  6 FORMAT(8F10.3)
  7 FORMAT(11E20.8)
  8 FORMAT(2F10.5,3E15.6,F10.5)
  9 FORMAT(F10.5,2E15.6,2F10.6)
 16 FORMAT(10X,'IFA',I2,'/1',I4,'P='F10.4,4X,'T='F10.4,4X,'VOL.GAS
    1='F10.5,4X,'K='I2)
150 FORMAT(10F8.3)
152 FORMAT(10F8.6)
845 FORMAT(2X,'//',39X,'TEMPERATURA='F5.0,'//',8X,'PRESION',5X,'V. CALCULA
10X,'//',5X,'EXPERIMENTAL',5X,'ERROR CORR G.R.//')
848 FORMAT(10X,'//',9,3X,'E17.10',3X,'E17.10',3X,'E17.10')
848 FORMAT(2X,'//',10X,'SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE G.R.',E17.10,'//',
110X,'MAXIMO ERROR DE G.R.',E17.10,3X,'MINIMO ERROR DE G.R.',E17.10)
848 FORMAT(1H1)
850 FORMAT(14X,'16.0',6X,'E17.10',5X,'E17.10',5X,'E17.10')
859 FORMAT(10X,'TEMPERATURA',5X,'P.V. CALCULADA',5X,'P.V. EXPERIM
1TAL',5X,'POR UNO DE ERRORES')
847 FORMAT(10X,'TEMPERATURA',5X,'V.L.S. CALCULADA',5X,'V.L.S. EXPERI
MENTAL',5X,'POR UNO DE ERRORES')
846 FORMAT(10X,'TEMPERATURA',5X,'V.S. CALCULADA',5X,'V.S. EXPERI
    
```

00040000 C 0004000015
 00050000 C 0005000015
 00060000 C 0006000015
 00070000 C 0007000015
 00080000 C 0008000015
 00090000 C 0009000015
 00100000 C 0010000015
 00110000 C 0011000015
 00120000 C 0012000015
 00130000 C 0013000015
 00140000 C 0014000015
 00150000 C 0015000015
 00160000 C 0016000015
 FIB IS 1006 LONG

00170000 C 0017000015
 00180000 C 0018000015
 00190000 C 0019000015
 00200000 C 0020000015
 00210000 C 0021000015
 00220000 C 0022000015
 00230000 C 0023000015
 00240000 C 0024000015
 00250000 C 0025000015
 00260000 C 0026000015
 00270000 C 0027000015
 00280000 C 0028000015
 00290000 C 0029000015
 00300000 C 0030000015
 00310000 C 0031000015
 00320000 C 0032000015
 00330000 C 0033000015
 00340000 C 0034000015
 00350000 C 0035000015
 00360000 C 0036000015
 00370000 C 0037000015
 00380000 C 0038000015
 00390000 C 0039000015
 00400000 C 0040000015
 00410000 C 0041000015
 00420000 C 0042000015
 00430000 C 0043000015
 00440000 C 0044000015
 00450000 C 0045000015
 00460000 C 0046000015
 00470000 C 0047000015
 00480000 C 0048000015
 00490000 C 0049000015
 00500000 C 0050000015
 00510000 C 0051000015
 00520000 C 0052000015
 00530000 C 0053000015
 00540000 C 0054000015
 00550000 C 0055000015
 00560000 C 0056000015
 00570000 C 0057000015
 00580000 C 0058000015
 00590000 C 0059000015
 00600000 C 0060000015

```

842 PRINT 'SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE', 'X', 'P.V.', '11X,
      'V.V.', 'U.V.', 'S.V.', '33X', '3E16.9', '30X', 'MAXIMO ERROR', '3E16.9', '3
      20X', 'TIPO ERROR', '3E16.9')
      WRITE(6,1) NCMR
C CALCULO DE CONSTANTES DE V. DER V. R.K. Y KRISCHHOFF
FCI=1.0716.031
R=10.7335
AV=27.0*(R*10)**2/(64.0*PC)
BV=K*TC/(8.0*PC)
AR=0.427*(R+2)*(TC**1.5)/P
BR=0.01674*TC/PC
26 TRR=1-6/(1624.8)
CORP=TRR*(ALGO 13PC*1.06805)/(1.0-TRR)
C LIAHADO DE LAS 4 ECUACIONES E INDICES DE CONTROL
K=1
JT=0
SUV=0
SUL=0
SUF=0
MAF=1
MAV=1
MAI=1
MTF=1
MTV=1
MI=1
SVH=0
SGR=0
NMF=1
NI=1
NP=1
NPF=1
NCON=1
NCC=1
NCC2=1
JCA=5
C LIAHADO DE LAS TEMPERATURAS LEIDAS
DO 11 J=1,11
IF (J.EQ.3) GO TO 11
542 TTT(J)=459.67
TGT=H*T
IF (J=3) GO TO 22
22 FESC=BS*(TGT-AOS-COS/(T*Y))+DS/T**3-EOS/T**4
323 CT2S=CS/(T*1)
FESC=BS*TGT-AS-DS/T
FESC=ALFS*A+ALFS*DS/T
GO TO 12
23 CTP=ALP*AD
CTP=CR/(T*1)
PRHC=BR*TGT-AQH-CQU/(T*Y)
SEFC=BR*TGT-AD
C SE LIAHADO DE TEMPERATURAS INFERIORES A LA CRITICA
42 IF (J.EQ.1) GO TO 10
IF (J.EQ.2) WRITE(6,848)
IF (J.EQ.3) WRITE(6,848)
IF (J.EQ.7) WRITE(6,848)
WRITE(6,845) TTT(J)
C CALCULO DE VOLUMEN DE VAPOR PARA TEMPERATURAS INFERIORES A LA CRITICA
DO 101 J=1,13
IF (VITCNG(1,JP).EQ.0.0) GO TO 103
IF (JCA.EQ.2) GO TO 102
IF (JCA.EQ.13) JP=14
102 F=FC(JP)
VIT=GT/P
V=VIT
C LIAHADO DE LA SUBROUTINA PARA CALCULO DE VOLUMENES

```

```

000200004
000210000
000220000
000230000
000240000
000250000
000260000
000270000
000280000
000290000
000300000
000310000
000320000
000330000
000340000
000350000
000360000
000370000
000380000
000390000
000400000
000410000
000420000
000430000
000440000
000450000
000460000
000470000
000480000
000490000
000500000
000510000
000520000
000530000
000540000
000550000
000560000
000570000
000580000
000590000
000600000
000610000
000620000
000630000
000640000
000650000
000660000
000670000
000680000
000690000
000700000
000710000
000720000
000730000
000740000
000750000
000760000
000770000
000780000
000790000
000800000
000810000
000820000
000830000
000840000
000850000
000860000
000870000
000880000
000890000
000900000
000910000
000920000
000930000
000940000
000950000
000960000
000970000
000980000
000990000
001000000
001010000
001020000
001030000
001040000
001050000
001060000
001070000
001080000
001090000
001100000
001110000
001120000
001130000
001140000
001150000
001160000
001170000
001180000
001190000
001200000
001210000
001220000
001230000
001240000
001250000
001260000
001270000
001280000
001290000
001300000
001310000
001320000
001330000
001340000
001350000
001360000
001370000
001380000
001390000
001400000
001410000
001420000
001430000
001440000
001450000
001460000
001470000
001480000
001490000
001500000
001510000
001520000
001530000
001540000
001550000
001560000
001570000
001580000
001590000
001600000
001610000
001620000
001630000
001640000
001650000
001660000
001670000
001680000
001690000
001700000
001710000
001720000
001730000
001740000
001750000
001760000
001770000
001780000
001790000
001800000
001810000
001820000
001830000
001840000
001850000
001860000
001870000
001880000
001890000
001900000
001910000
001920000
001930000
001940000
001950000
001960000
001970000
001980000
001990000
002000000

```

FIB IS 0094 LONG

```

CALL NEHRA(FCU,2,2,2)
IF(JP,EG,14)JP=13
DVR(NCON)=(VITC(NCO1,JP)-V*FCU)/VITC(NCO1,JP)
SVF=SVR+DVR(NCON)*2
C BUSQUEDA DE UN ERROR MAXIMO Y UN MINIMO EN LA ZONA
IF(ABS(DVR(NCON)).GT.ABS(DVR(NMR)))NMR=NCON
IF(ABS(DVR(NCON)).LT.ABS(DVR(NIR)))NIR=NCON
WRITE(6,844)JP,V,VITC(NCO1,JP),DVR(NCON)
NCO2=NCON+1
101 CONTINUE
IF(JCA,EG,29)WRITE(6,843)SVR,DVR(NMR),DVR(NIR)
IF(JCA,EG,29)WRITE(6,843)SVR,DVR(NMR),DVR(NIR)

```

WARNING: REDUNDANT COMMAS WILL BE IGNORED (143)

```

103 NCO2=NCO1+1
C LIAHADO A LA SUBROUTINA DE CALCULO DE PRESION DE VAPOUR Y VOLUMENES
C DE EQUILIBRIO VAPOUR SATURADOS
420 CALL INTEGRAT(R,V,3,PV)
DIP(J)=(PVA(J)-PV)/PVA(J)
DVL(J)=(VLS(J)-(V3+FCU))/VLS(J)
DVV(J)=(VVS(J)-(V3+FCU))/VVS(J)
SUP=SUP+(DIP(J)**2)
SHV=SHV+(DVV(J)**2)
SUL=SUL+(DVL(J)**2)
PVE(J)=PV
VVF(J)=V3+FCU
C BUSQUEDA DE PUNTORES MAXIMO Y MINIMO EN EL EQUILIBRIO
801 IF(ABS(DIP(J)).GT.ABS(DIP(NAP)))NAP=J
IF(ABS(DVL(J)).GT.ABS(DVL(NAL)))NAL=J
IF(ABS(DVV(J)).GT.ABS(DVV(NAV)))NAV=J
IF(ABS(DIP(J)).LT.ABS(DIP(NIP)))NIP=J
IF(ABS(DVL(J)).LT.ABS(DVL(NIL)))NIL=J
IF(ABS(DVV(J)).LT.ABS(DVV(NIV)))NIV=J
GO TO 11
809 JT=JT+1
IF(JT,EG,1)WRITE(6,848)
IF(JT,EG,4)WRITE(6,849)
IF(JT,EG,7)WRITE(6,849)
WRITE(6,849)JT(JT*30)

```

```

C CALCULO DE VOLUMENES DE VAPOUR EN TEMPERATURAS SUPERIORES A LA CRITICA
GO 811 JR=1.9
F=PF(JR+1)
VIR2=IGIF
V=VIC2

```

```

C LIAHADO DE LA SUBROUTINA PARA CALCULO DE VOLUMENES
CALL NEHRA(FCU,2,2,2)
DVR2(NCO2)=(VITC2(JT,JR)-V*FCU)/VITC2(JT,JR)
SGR=SGR+DVR2(NCO2)*2
C BUSQUEDA DE UN ERROR MAXIMO Y UN MINIMO EN LA ZONA
IF(ABS(DVR2(NCO2)).GT.ABS(DVR2(NMR2)))NMR2=NCO2
IF(ABS(DVR2(NCO2)).LT.ABS(DVR2(NIR2)))NIR2=NCO2
WRITE(6,844)JP,V,VITC2(JT,JR),DVR2(NCO2)
NCO2=NCO2+1
IF(NCO2.GT.81)WRITE(6,843)SGR,DVR2(NMR2),DVR2(NIR2)

```

```

811 CONTINUE
11 CONTINUE
WRITE(6,846)
WRITE(6,847)
GO 999 JJ=1.29
WRITE(6,850)JT(JJ),PVE(JJ),PVA(JJ),DIP(JJ)
900 CONTINUE
WRITE(6,846)
WRITE(6,847)
GO 999 JJ=1.29
WRITE(6,850)JT(JJ),VVF(JJ),VLS(JJ),VVL(JJ)

```


901 CONTINUE	001910000	0	0221027712
WRITE(6,848J)	001920000	0	0221027813
WRITE(6,846J)	001930000	0	0221027912
DD 902 JJ=1,29	001940000	0	0221028012
WRITE(6,850J)TT(CJJ),VRE(CJJ),VVS(CJJ),DVV(CJJ)	001950000	0	0221028113
902 CONTINUE	001960000	0	0221028212
WRITE(6,84Z)SHP,SUL,SUV,DIP(MAP),DVLC(MALS),DVV(MAV),DIP(MIP),	001970000	0	0221028313
IDL(CYL),DVV(VIV)	001980000	0	0221028410
12 CONTINUE	001990000	0	0221028512
100 CALL EXIT	002000000	0	0221028612
END	002010000	0	0221028711

SEGMENT 002 IS 0328 LONG

C SUBROUTINA PARA CALCULO DE PRESION DE VAPOR, VOLUMEN DE LIQUIDO SATURAD Y VAPOR SATURADO

```

SUBROUTINE INTCGR(T,K,V,P,PV)
IMPLICIT REAL*8(A-H,C-Z)
EXP(XY)=DEXP(XY)
A=LOG(10(CY))=LLOG10(CY)
ABS(XY)=DABS(XY)
ALOG(XY)=DLOG(XY)
COMMON GAMS,GAMH,AR,BR,AV,BV,TG*FC,COPV,CT2S,PRGC,SESC,TESE,TGT,
1CT2P,PRHC,SEHC,CUB,V1,V3,IFA
COMMON/DE/P1,PAU
COMMON/FR/L,LMAX,LMAX2,LMAX3,IN,JO,N
DIMENSION A(6R(20)),AIHT(200)
IHT=0

```

START OF SEGMENT 009

C PRESION DE VAPOR INICIAL, CALCULADA CON LA ECUACION DE KRISCHHOFF

C DEFINICION DE INDICES, VALORES INICIALES E INCREMENTOS

```

JO=0
51 N=2
IN=3
42 LMAX=200
LMAX2=300
LMAX3=230
PAU=1.0
IF(CT.GT.(TC-5.0))PAU=1.0
SUM1=0.0
SUM=0.06
SUM2=0.05
IF(CT.GT.(TC-5.0))SUM2=.005
VIN=.85
IF(K.NE.1)VIN=.48
GO TO 2
2 CONTINUE
IF(CT.LT.0.5)GO TO 64
IF(CT.GT.60)GO TO 3

```

C BUSQUEDA DEL PRIMER CAMBIO DE SIGNO

```

325 DO 4 L=L1,LMAX
V=V1+SUM*L
5 GO TO (10,20,30,40),K
10 PHT=(+TGI/(V-BV))-AV/(V*V)-P
IF(CT.EQ.3)GO TO 6
IF(CT.EQ.1)GO TO 7
GO TO 8
20 PHT=(+TGI/(V-BR))-AR/(T+.5*V*(V+BR))-P
IF(CT.EQ.3)GO TO 6
IF(CT.EQ.1)GO TO 7
GO TO 8
30 IFX=GAMS/(V*V)
IF(CT.EQ.0)IFX=90
IFSC=(CT2S/V**3)*(1.0+IFX)/EXP(CTEX)
PHT=(+TGI/V+FRSC/V**2+SESC/V**3+TESE/V**6+TES-P
IF(CT.EQ.3)GO TO 6
IF(CT.EQ.1)GO TO 7
GO TO 8
40 IFX=GAMR/(V*V)
IF(CT.EQ.0)IFX=90
IFSC=(CT2P/V**3)*(1.0+IFX)/EXP(CTEX)
PHT=(+TGI/V+PRHC/V**2+SEHC/V**3+CUB/V**6+TEB-P
IF(CT.EQ.3)GO TO 6
IF(CT.EQ.1)GO TO 7

```

```

C CONTINUE
6 IF(FHI)9,1100,4
4 CONTINUE
F=P+PAU
JOC=0
GO TO 2
C LIAHADO DE LA SUBRRUTINA PARA CALCULO DE VOLUMENES
9 CALL NEHRAP(F,T,K,V)
1100 V1=V
IN=1
IF(CT,GT,(16-5,0))V1=V1+0,5
C BUSQUEDA DEL SEGUNDO CAMBIO DE SIGNO
GO 11 L=1,LMAX2
V=V1+SUM2*LL)
GO TO 5
7 IF(FHI)11,12,12
11 CONTINUE
F=P-PAU
JOC=0
IN=3
GO 3 G 2
12 V2=V
IN=2
C BUSQUEDA DEL TERCER CAMBIO DE SIGNO
GO 31 L=1,LMAX3
V=V2+SUM1*LL)
GO TO 5
8 IF(FHI)13,14,31
31 CONTINUE
IN=2
F=P+PAU
JOC=0
GO TO 2
C LIAHADO DE LA SUBRRUTINA PARA CALCULO DE VOLUMENES
13 CALL NEHRAP(F,T,K,V)
14 V3=V
IN=3
C CALCULO DE AREAS ENTRE LOS VOLUMENES DE LIQUIDO Y VAPOR SATURADOS
APGR(N)=(P*0,0003)*(V3-V1)
GO TO(100,200,300)A00,K
100 A1(N)=6000*V3+AV/V3+TG1*ALOG(V3-BV)-6000*V1+AV/V1+TG1*ALOG(V1-BV)
11
GO TO 14
200 CK=AR/(BR+1**,5)
IFCN,EO,15UJCO TO 3
IF(V1,LT,BR)V1=BR+.000001
IF(V3,LT,BR)V3=BR+.1
A1(N)=(6000*V3+TG1*ALOG(V3-BR)-CK*ALOG(V3/(V3+BR)))-6000*V1
1*(TG1*ALOG(V1-BR)+CK*ALOG(V1/(V1+BR)))
GO TO 14
300 1EX1=GAMS/V1**2
1EX3=GAMS/V3**2
IF(TEX3,GT,60)TEX3=60
IF(TEX1,GT,60)TEX1=60
A1(N)=(TG1*ALOG(V3))-PRBC/V3*(0,5*SESC/V3**2)-(TEFC*0,2/V3**
1)+10*TS*(1,02GAMS+0,5/V3**2)/EXP(TEX3))+6000*V3)-(6000*V1)
1*(TG1*ALOG(V1))+PRBC/V1*(0,5*SESC/V1**2)+0,2*TEFC/V1**5)
5-(TG2*(1,02GAMS+0,5/V1**2)/EXP(TEX1))
GO TO 14
400 1EX1=GAMB/V1**2
1EX3=GAMB/V3**2
IF(TEX3,GT,60)TEX3=60
IF(TEX1,GT,60)TEX1=60
A1(N)=(TG1*ALOG(V3))+PRBC/V3*0,5*SESC/V3**2-0,2*CUR/V3**5
1+6000*V3+G12B*(1,02GAMB+0,5/V3**2)/EXP(TEX3)
2*(6000*V1+TG1*ALOG(V1))+PRBC/V1*0,5*SESC/V1**2+0,2*CUR/V1**5-
3G12B*(1,02GAMB+0,5/V1**2)/EXP(TEX1)

```

```

0022450000
0022460000
0022470000
0022480000
0022490000
0022500000
0022510000
0022520000
0022530000
0022540000
0022550000
0022560000
0022570000
0022580000
0022590000
0022600000
0022610000
0022620000
0022630000
0022640000
0022650000
0022660000
0022670000
0022680000
0022690000
0022700000
0022710000
0022720000
0022730000
0022740000
0022750000
0022760000
0022770000
0022780000
0022790000
0022800000
0022810000
0022820000
0022830000
0022840000
0022850000
0022860000
0022870000
0022880000
0022890000
0022900000
0022910000
0022920000
0022930000
0022940000
0022950000
0022960000
0022970000
0022980000
0022990000
0030000000
0030010000
0030020000
0030030000
0030040000
0030050000
0030060000
0030070000
0030080000
0030090000
0030100000
0030110000
0030120000
0030130000
0030140000
0030150000
0030160000
0030170000
0030180000
0030190000
0030200000
0030210000
0030220000
0030230000
0030240000
0030250000
0030260000
0030270000
0030280000
0030290000
0030300000
0030310000
0030320000
0030330000
0030340000
0030350000
0030360000
0030370000
0030380000
0030390000
0030400000
0030410000
0030420000
0030430000
0030440000
0030450000
0030460000
0030470000
0030480000
0030490000
0030500000
0030510000
0030520000
0030530000
0030540000
0030550000
0030560000
0030570000
0030580000
0030590000
0030600000
0030610000
0030620000
0030630000
0030640000
0030650000
0030660000
0030670000
0030680000
0030690000
0030700000
0030710000
0030720000
0030730000
0030740000
0030750000
0030760000
0030770000
0030780000
0030790000
0030800000
0030810000
0030820000
0030830000
0030840000
0030850000
0030860000
0030870000
0030880000
0030890000
0030900000
0030910000
0030920000
0030930000
0030940000
0030950000
0030960000
0030970000
0030980000
0030990000
0031000000
0031010000
0031020000
0031030000
0031040000
0031050000
0031060000
0031070000
0031080000
0031090000
0031100000
0031110000
0031120000
0031130000
0031140000
0031150000
0031160000
0031170000
0031180000
0031190000
0031200000
0031210000
0031220000
0031230000
0031240000
0031250000
0031260000
0031270000
0031280000
0031290000
0031300000
0031310000
0031320000
0031330000
0031340000
0031350000
0031360000
0031370000
0031380000
0031390000
0031400000
0031410000
0031420000
0031430000
0031440000
0031450000
0031460000
0031470000
0031480000
0031490000
0031500000
0031510000
0031520000
0031530000
0031540000
0031550000
0031560000
0031570000
0031580000
0031590000
0031600000
0031610000
0031620000
0031630000
0031640000
0031650000
0031660000
0031670000
0031680000
0031690000
0031700000
0031710000
0031720000
0031730000
0031740000
0031750000
0031760000
0031770000
0031780000
0031790000
0031800000
0031810000
0031820000
0031830000
0031840000
0031850000
0031860000
0031870000
0031880000
0031890000
0031900000
0031910000
0031920000
0031930000
0031940000
0031950000
0031960000
0031970000
0031980000
0031990000
0032000000

```

C COMPACTACION DE AREAS

```

10 IF (ABS(C*APGR(N)-A1*(N-1)*C*(APGR(N)-A1*APGR(N)))>.001) GO TO 64
   IF (ABS(C*APGR(N)-APGR(N-1))*LE*(2.000001*APGR(N))) GO TO 64
C CAMBIO DE PRESION EN CASO DE NO CONVERGENCIA DELAS AREAS
62 F1=F
316 IF (APGR(N)*WT*AIHT(N)) GO TO 52
17 IF (N.EQ.2) GO TO 63
   IF (JG.NE.1) FAU=FAU/2
63 JG=1
   F=N+1
   F=F1+PAU
   GO TO 2
52 IF (N.EQ.2) GO TO 65
   IF (JG.NE.2) FAU=FAU/2
65 JG=2
   F=N+1
   F=F1-PAU
   GO TO 2
64 FV=F
3 RETURN
END

```

```

003330000 0001016625
003340000 0001016621
003350000 0001016611
003360000 0001016602
003370000 0001016594
003380000 0001016582
003390000 0001016573
003400000 0001016564
003410000 0001016553
003420000 0001016541
003430000 0001016528
003440000 0001016512
003450000 0001016494
003460000 0001016470
003470000 0001016445
003480000 0001016414
003490000 0001016370
003500000 0001016310
003510000 0001016243

```

SEGMENT 009 IS 01A7 LONG

C
C

SUBRRUTINA DE CALCULO DE VOLUMENES

00352000
00353000
00354000

START OF SEGMENT 00B

```

SUBROUTINE WEHRAU (P,T,K,V)
  YP(Y)=DEXI(Y)
  ALG10(Y)=LLOG10(Y)
  ALG(Y)=PLUS(Y)
  ABS(Y)=DABS(Y)
  COMMON GAUS,GAMB,IN,RR,AV,BV,TC,PC,CPV,CT2S,PRSC,SESC,TESC,TGI,
  ICTZ,PRSC,SLEC,CPH,UT,V,IFA
  COMMON RE/P1,PAU
  COMMON GT/VID,VID2
  COMMON EN/L,LMAX1,LMAX3,IN,JO,N
  N=SIGN(P,1)

```

C DEFINICION DE INCREMENTOS

```

CP=0.004
IF(CN.LE.2)CR=0.2
IF(V.EQ.VIU)CR=V/40
IF(V.EQ.VIU2)CR=V/50
IF(CP.LT.PC)GO TO 1
IF(K.EQ.1)V=.77
IF(K.EQ.2)V=.55
CR=.33
10 P7=3.110
11 DOT(C,1020,30,40),K
10 PHI(J)=(TGI/(V+BV))*AV/(V+V)=P
IF(V.GT.BV)GO TO 33
V=ABS((V+BV)/2.)+V
GO TO 10
20 PHI(J)=TGI/(V+BR)=AR/(T**5*(V*(V+BR)))=P
IF(V.GT.BR)GO TO 33
V=ABS((V+BR)/2.)+V
GO TO 20
30 TFX=GAMB/(V**3)
IF(CT.GT.00)TFX=40
TES=CT2S/V**3*(1.0+TFX)/EXP(CTEX)
PHI(J)=+TGI/V+PRSC/V**2+SESC/V**3+TESC/V**6+TES=P
GO TO 33
40 TFX=GAMB/(V**V)
IF(TEX.GT.00)TFX=40
TFI=(CT2B/V**3)*(1.0+TFX)/EXP(CTEX)
TF3=SEBC/V**3
TE4=GD/V**6
TE2=PRSC/V**2
PHI(J)=TFI+TF2+TF3+TE4+TEB=P

```

C VERIFICACION DE CONVERGENCIAS

```

33 IF(ABS(PHI(J)).LE.(0.001*P))GO TO 66
C NO CONVERGENCIA INCREMENTO Y RETORNO
5 IF(CP.LT.0.0)PHI(J)=P
IF(CP.LT.0.0)CR=CR*.5
V=V+CR
CR=(ABS(CR))
7 CONTINUE
IF(CP.LT.100)WRITE(6,95)(PHI(IT),IT=3,110)
66 CONTINUE
85 FORMAT(7(1X,C17.19))
RETURN
END

```

00355000
00356000
00357000
00358000
00359000
00360000
00361000
00362000
00363000
00364000
00365000
00366000
00367000
00368000
00369000
00370000
00371000
00372000
00373000
00374000
00375000
00376000
00377000
00378000
00379000
00380000
00381000
00382000
00383000
00384000
00385000
00386000
00387000
00388000
00389000
00390000
00391000
00392000
00393000
00394000
00395000
00396000
00397000
00398000
00399000
00400000
00401000
00402000
00403000
00404000
00405000
00406000
00407000
00408000
00409000
00410000
00411000
00412000

008101A711
008102A711
008103A711
008104A711
008105A711
008106A711
008107A711
008108A711
008109A711
008110A711
008111A711
008112A711
008113A711
008114A711
008115A711
008116A711
008117A711
008118A711
008119A711
008120A711
008121A711
008122A711
008123A711
008124A711
008125A711
008126A711
008127A711
008128A711
008129A711
008130A711
008131A711
008132A711
008133A711
008134A711
008135A711
008136A711
008137A711
008138A711
008139A711
008140A711
008141A711
008142A711
008143A711
008144A711
008145A711
008146A711
008147A711
008148A711
008149A711
008150A711
008151A711
008152A711
008153A711
008154A711
008155A711
008156A711
008157A711
008158A711
008159A711
008160A711
008161A711
008162A711
008163A711
008164A711
008165A711
008166A711
008167A711
008168A711
008169A711
008170A711
008171A711
008172A711
008173A711
008174A711
008175A711
008176A711
008177A711
008178A711
008179A711
008180A711
008181A711
008182A711
008183A711
008184A711
008185A711
008186A711
008187A711
008188A711
008189A711
008190A711
008191A711
008192A711
008193A711
008194A711
008195A711
008196A711
008197A711
008198A711
008199A711
008200A711
008201A711
008202A711
008203A711
008204A711
008205A711
008206A711
008207A711
008208A711
008209A711
008210A711
008211A711
008212A711
008213A711
008214A711
008215A711
008216A711
008217A711
008218A711
008219A711
008220A711
008221A711
008222A711
008223A711
008224A711
008225A711
008226A711
008227A711
008228A711
008229A711
008230A711
008231A711
008232A711
008233A711
008234A711
008235A711
008236A711
008237A711
008238A711
008239A711
008240A711
008241A711
008242A711
008243A711
008244A711
008245A711
008246A711
008247A711
008248A711
008249A711
008250A711
008251A711
008252A711
008253A711
008254A711
008255A711
008256A711
008257A711
008258A711
008259A711
008260A711
008261A711
008262A711
008263A711
008264A711
008265A711
008266A711
008267A711
008268A711
008269A711
008270A711
008271A711
008272A711
008273A711
008274A711
008275A711
008276A711
008277A711
008278A711
008279A711
008280A711
008281A711
008282A711
008283A711
008284A711
008285A711
008286A711
008287A711
008288A711
008289A711
008290A711
008291A711
008292A711
008293A711
008294A711
008295A711
008296A711
008297A711
008298A711
008299A711
008300A711

SALIDA TIPICA DE RESULTADOS

METANO

PRESION	TEMPERATURA==240.		
	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	
1.	.2354908551E+04	.1466000000E+13	ERROR COMO G.R. = -2065344177E-02
15.	.1574552259E+03	.4712000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1132264806E-01
25.	.9129506803E+02	.6741000000E+01	ERROR COMO G.R. = -1551832452E+00
50.	.4403479470E+02	.2622000000E+01	ERROR COMO G.R. = -4761733097E-01

PRESION	TEMPERATURA==220.		
	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	
1.	.2566925167E+04	.1231000000E+13	ERROR COMO G.R. = -1310058209E-02
15.	.1723867713E+03	.1038000000E+12	ERROR COMO G.R. = -6866905424E-02
25.	.1092639460E+03	.6174000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1241264019E-01
50.	.8869224110E+02	.2952000000E+01	ERROR COMO G.R. = -2892281332E-01
75.	.3145993487E+02	.1833000000E+01	ERROR COMO G.R. = -5055872304E-01
100.	.2278718660E+02	.1323000000E+01	ERROR COMO G.R. = -7441052523E-01

PRESION	TEMPERATURA==200.		
	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	
1.	.2744938211E+04	.1735000000E+13	ERROR COMO G.R. = -1279836832E-02
15.	.1872652177E+03	.1153000000E+12	ERROR COMO G.R. = -4423324643E-02
25.	.1099786047E+03	.6734000000E+11	ERROR COMO G.R. = -6840721905E-02
50.	.5327950244E+02	.3231000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1296237847E-01
75.	.3463520700E+02	.2121000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1863009927E-01
100.	.2523519720E+02	.1512000000E+11	ERROR COMO G.R. = -4316688362E-01
150.	.1584226260E+02	.9134000000E+10	ERROR COMO G.R. = -3192108954E-01

PRESION	TEMPERATURA==190.		
	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	
1.	.2999436478E+04	.1359000000E+13	ERROR COMO G.R. = -1082231243E-02
15.	.2020970647E+03	.1257000000E+12	ERROR COMO G.R. = -2914970269E-02
25.	.1117881799E+03	.7315000000E+11	ERROR COMO G.R. = -5299155104E-01
50.	.5781539882E+02	.3565000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1163390777E-01
75.	.3775911529E+02	.2313000000E+11	ERROR COMO G.R. = -1832312135E-01
100.	.2776674423E+02	.1344000000E+11	ERROR COMO G.R. = -2633815460E-01
150.	.1753577536E+02	.1049000000E+11	ERROR COMO G.R. = -765713348E-01
200.	.1245963482E+02	.7039000000E+10	ERROR COMO G.R. = -1452010165E-01
250.	.9303296159E+01	.5173000000E+10	ERROR COMO G.R. = -1218473177E+00

PRECISION	V. CALCULADO	TEMPERATURA=-140. V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.
1.	:3214578000E+03	:2003000000E+03	-.1111407631E-02
15.	:2169957981E+03	:1354000000E+02	-.7368752049E-03
25.	:1266780400E+03	:7890000000E+01	-.2807606788E-02
50.	:4231019101E+02	:3854000000E+01	-.7479577633E-02
75.	:408367847E+02	:2533000000E+01	-.9656574517E-02
100.	:3098721532E+02	:1845000000E+01	-.1669264843E-01
150.	:1927475899E+02	:1170000000E+01	-.2783132408E-01
200.	:1384706674E+02	:8980000000E+00	-.420553049E-01
250.	:1052956041E+02	:6190000000E+00	-.5573689457E-01
300.	:8257849064E+01	:4740000000E+00	-.8674570448E-01

PRECISION	V. CALCULADO	TEMPERATURA=-140. V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.
1.	:3429117774E+03	:2117000000E+03	-.9016774100E-03
15.	:2165587274E+03	:1443000000E+02	-.1420265505E-02
25.	:1343504531E+03	:8433000000E+01	-.1226276061E-02
50.	:6678466782E+02	:4146000000E+01	-.4813817636E-02
75.	:4389162827E+02	:2699000000E+01	-.1479690955E-01
100.	:3243140331E+02	:2020400000E+01	-.1051384322E-01
150.	:2093933527E+02	:1245000000E+01	-.1648072775E-01
200.	:1516237534E+02	:9235000000E+00	-.2416452265E-01
250.	:1166326897E+02	:7045000000E+00	-.3270991859E-01
300.	:9296204779E+01	:5558000000E+00	-.4334160353E-01
350.	:7566237537E+01	:4465000000E+00	-.5705575305E-01
400.	:6219810035E+01	:3645000000E+00	-.7610675305E-01
450.	:5101017498E+01	:2871000000E+00	-.1083145611E+00

PRESION	V. CALCULADO	TEMPERATURA=129. V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.
1.	.364436966E+04	.227100000E+03	-.10229902908E-02
15.	.2464470141E+03	.1536700000E+02	-.8563165438E-03
25.	.1441714111E+03	.8946000000E+01	-.8111172075E-03
50.	.1219866445E+03	.4416000000E+01	-.1774776400E-02
75.	.4690991023E+02	.2935000000E+01	-.4102143068E-03
100.	.3474493192E+02	.2153000000E+01	-.6669263506E-02
150.	.2253074482E+02	.1343000000E+01	-.9833864265E-02
200.	.1643548951E+02	.1011000000E+01	-.1407643216E-01
250.	.127405126E+02	.7835000000E+00	-.1821067766E-01
300.	.1025695555E+02	.6255000000E+00	-.2289678974E-01
350.	.8460459574E+01	.5134000000E+00	-.2796189003E-01
400.	.7260351329E+01	.4274000000E+00	-.3469265796E-01
640.	.275717256E+01	.1628000000E+00	-.5644994504E-01

SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE G.R. .1139263809E+00

MAXIMO ERROR DE G.R. .1551932459E+00 MINIMO ERROR DE G.R. -.4102143068E-03

SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE G.R. .1139263809E+00

MAXIMO ERROR DE G.R. .1551932459E+00 MINIMO ERROR DE G.R. -.4102143068E-03

		TEMPERATURA = +10.		
PRECISION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	:3751381417E+04	:2338000000E+03	-.889427608E-03	
15.	:2537944305E+03	:1592000000E+02	-.7255992737E-03	
50.	:7345429405E+02	:4571000000E+01	-.2409915307E-02	
100.	:4025366833E+01	:2430000000E+00	-.3287869770E-01	
1000.	:1331660000E+01	:6530000000E-01	-.2721141456E+00	
3000.	:1019916000E+01	:4960000000E-01	-.2826922032E+00	
6000.	:9169888000E+00	:4440000000E-01	-.2833102053E+00	
10000.	:8582784000E+00	:4100000000E-01	-.3058211910E+00	
14000.	:8255656000E+00	:3900000000E-01	-.3209432366E+00	

		TEMPERATURA = -00.		
PRECISION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	:3966583232E+04	:2472000000E+03	-.9387233110E-03	
15.	:2685266672E+03	:1876000000E+02	-.6749713489E-03	
50.	:7708110189E+02	:4851000000E+01	-.1514933387E-02	
100.	:4737067369E+01	:2910000000E+00	-.7141916048E-02	
1000.	:1618407600E+01	:1018000000E+00	-.8308474962E-02	
3000.	:1058962400E+01	:5270000000E-01	-.2534803003E+00	
6000.	:9370443000E+00	:4590000000E-01	-.2734238089E+00	
10000.	:8711800000E+00	:4210000000E-01	-.2908197019E+00	
14000.	:8355327000E+00	:3900000000E-01	-.3064161871E+00	

		TEMPERATURA = -70.		
PRECISION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	:4181184733E+04	:2675000000E+03	-.1223406441E-02	
15.	:2832367105E+03	:1766000000E+02	-.4565752063E-03	
50.	:8228528311E+02	:5130000000E+01	-.5624265131E-03	
100.	:5341360636E+01	:3346000000E+00	-.4215525703E-02	
1000.	:2209200000E+01	:1492000000E+00	-.7635390746E-01	
3000.	:1122438400E+01	:5630000000E-01	-.2214770827E+00	
6000.	:9581400000E+00	:4260000000E-01	-.2555086285E+00	
10000.	:8844400000E+00	:4370000000E-01	-.2771329382E+00	
14000.	:8456000000E+00	:4070000000E-01	-.2960147699E+00	

		TEMPERATURA = 0.		
PRECION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	.4933078526E+04	.3075000000E+03	-.7193432921E-03	
15.	.3346542993E+03	.2083000000E+02	-.2180333669E-03	
50.	.9763532599E+02	.6094000000E+01	-.5894799066E-03	
100.	.7144769841E+01	.4534000000E+00	-.1600924618E-01	
3000.	.3772160000E+01	.2452000000E+00	-.4035848976E-01	
10000.	.1295922000E+01	.7400000000E-01	-.9243745649E-01	
100000.	.9338560000E+00	.4730000000E-01	-.1925277129E+00	
140000.	.3819520000E+00	.4370000000E-01	-.2589383813E+00	

		TEMPERATURA = 60.		
PRECION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	.5575955495E+04	.3476000000E+03	-.8272745538E-03	
15.	.3787005647E+03	.2362000000E+02	-.1276755554E-03	
50.	.1137166461E+03	.6913000000E+01	-.9353436983E-03	
100.	.8436726321E+01	.5356000000E+00	-.1740000704E-01	
3000.	.4213600000E+01	.3051000000E+00	-.3469558049E-01	
10000.	.1517376000E+01	.9400000000E-01	-.6942665612E-02	
100000.	.1120896000E+01	.6153300000E-01	-.1350735223E+00	
1000000.	.9793830000E+00	.5110000000E-01	-.1961208720E+00	
1400000.	.9149504000E+00	.4610000000E-01	-.2300392128E+00	

		TEMPERATURA = 120.		
PRECION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL	ERROR COMO G.R.	
1.	.6220992443E+04	.3879000000E+03	-.6347787712E-03	
15.	.4294954423E+03	.2635000000E+02	-.4930860800E-03	
50.	.1337699175E+03	.7755000000E+01	-.4629583949E-02	
100.	.9594831000E+01	.5520000000E+00	-.1700827256E-01	
3000.	.5564800000E+01	.3432000000E+00	-.3063303403E-01	
10000.	.1776860000E+01	.1140000000E+00	-.3111672184E-01	
100000.	.1211720000E+01	.6953000000E-01	-.3601166462E-01	
1000000.	.1029164000E+01	.5510000000E-01	-.1588197687E+00	
1400000.	.9496032000E+00	.4970000000E-01	-.1870827926E+00	

		TEMPERATURA=1200.		
PRESION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL		ERROR COMO G.R.
1.	.1781400724E+05	.1410000000E+04		.2107255928E-02
15.	.1212365147E+04	.7430000000E+02		-.1478220924E-03
50.	.3565093790E+03	.2220000000E+02		-.8437718368E-03
100.	.2990863274E+02	.1275000000E+01		.4973448105E-02
3000.	.1809460000E+02	.1135000000E+01		.8199147197E-02
6000.	.6216000000E+01	.3945000000E+00		.1711346813E-01
10000.	.3313520000E+01	.2117000000E+00		.2384411693E-01
14000.	.1744960000E+01	.1471000000E+00		.2084785674E-01
		.1098000000E+00		.9562285169E-02

		TEMPERATURA=1700.		
PRESION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL		ERROR COMO G.R.
1.	.2319081724E+05	.1445000000E+04		.6916937993E-03
15.	.1577607280E+03	.3835000000E+02		-.6033384489E-03
50.	.4639130734E+03	.2893000000E+02		-.2937892478E-03
100.	.3894231880E+02	.2437000000E+01		.2693493860E-02
3000.	.2351180000E+02	.1474000000E+01		.4997694844E-02
6000.	.8089760000E+01	.5130000000E+00		.1130040170E-01
10000.	.4264880000E+01	.2704000000E+00		.1702080124E-01
14000.	.2770880000E+01	.1756000000E+00		.2126210309E-01
	.2147040000E+01	.1355000000E+00		.1882410521E-01

		TEMPERATURA=2200.		
PRESION	V. CALCULADO	V. EXPERIMENTAL		ERROR COMO G.R.
1.	.2854752748E+05	.1779000000E+04		.9964864327E-03
15.	.1942058414E+04	.1212000000E+03		.5475491205E-04
50.	.5713167678E+03	.3502000000E+02		-.5123211249E-03
100.	.4796752683E+02	.2292000000E+01		.1277339231E-02
3000.	.2894360000E+02	.1817000000E+01		.8428951089E-02
6000.	.9934400000E+01	.4244000000E+00		.7528265489E-02
10000.	.5205200000E+01	.3294000000E+00		.1189110520E-01
14000.	.3335900000E+01	.2118000000E+00		.1750702212E-01
	.2548672000E+01	.1621000000E+00		.1922289598E-01

SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE G.R. .1390934400E+01

MAXIMO ERROR DE G.R. -.3209432366E+00 MINIMO ERROR DE G.R. .5475491205E-04

TEMPERATURA	P.V. CALCULADA	P.V. EXPERIMENTAL	POR UNO DE ERROR
-259.	.4976944372E+02	.1469600000E+02	-.2454643707E+01
-255.	.4843201177E+02	.1740000000E+02	-.2223271163E+01
-250.	.4646322745E+02	.2171000000E+02	-.1977707390E+01
-240.	.2457559307E+02	.2660000000E+02	-.1803600861E+01
-230.	.4434656371E+02	.3240000000E+02	-.1600324159E+01
-234.	.9502367106E+02	.3900000000E+02	-.1433550215E+01
-234.	.1066523145E+02	.4640000000E+02	-.1228550215E+01
-225.	.1194555913E+02	.4480000000E+02	-.1179853335E+01
-220.	.1333955229E+02	.4520000000E+02	-.1068996561E+01
-215.	.1435753729E+02	.5200000000E+02	-.9757422991E+01
-210.	.1631156836E+02	.9750000000E+02	-.8734667081E+01
-205.	.1310232213E+02	.1010000000E+02	-.7930022899E+01
-200.	.1935958182E+02	.1150000000E+02	-.7114726673E+01
-195.	.2177093953E+02	.1320000000E+02	-.6493313604E+01
-190.	.2375134937E+02	.1500000000E+02	-.5934546580E+01
-185.	.2591048438E+02	.1697000000E+02	-.5226833891E+01
-180.	.2813478633E+02	.1915000000E+02	-.4702233392E+01
-175.	.3039257671E+02	.2140000000E+02	-.4117266801E+01
-170.	.3293124744E+02	.2400000000E+02	-.3721353095E+01
-165.	.3547792250E+02	.2670000000E+02	-.3227272015E+01
-160.	.3823942216E+02	.2970000000E+02	-.2827522431E+01
-155.	.4102210941E+02	.3290000000E+02	-.2446887531E+01
-150.	.4433232327E+02	.3640000000E+02	-.2006686582E+01
-145.	.4707757143E+02	.4010000000E+02	-.1739595771E+01
-140.	.5035753367E+02	.4400000000E+02	-.1444495379E+01
-135.	.5353333377E+02	.4820000000E+02	-.1111755866E+01
-130.	.5715479751E+02	.5270000000E+02	-.8456733220E+01
-125.	.6038236626E+02	.5750000000E+02	-.5588321314E+01
-120.	.6476542304E+02	.6270000000E+02	-.3228413563E+01

TEMPERATURA	V.L.S. CALCULADO	V.L.S. EXPERIMENTAL	POR UNO DE FERR
-239.	.5435033549	.3775000000E-01	.45299850192E+00
-235.	.55225119553	.3811000000E-01	.45334367488E+00
-230.	.5590163424	.3876000000E-01	.45454922555E+00
-225.	.5633033111	.3915000000E-01	.456667660014E+00
-220.	.5692763443	.3956000000E-01	.46022222222E+00
-215.	.5752337470	.3999000000E-01	.46444444444E+00
-210.	.5822463773	.4045000000E-01	.46933333333E+00
-205.	.5893994991	.4092000000E-01	.47488888889E+00
-200.	.5972392491	.4141000000E-01	.48111111111E+00
-195.	.7047733331	.4193000000E-01	.48800000000E+00
-190.	.6131753716	.4248000000E-01	.49555555556E+00
-185.	.6212431783	.4306000000E-01	.46770101354E+00
-180.	.6310813463	.4366000000E-01	.47210168562E+00
-175.	.6403882790	.4431000000E-01	.47748822588E+00
-170.	.6514411388	.4501000000E-01	.48388888889E+00
-165.	.6626222169	.4575000000E-01	.49111111111E+00
-160.	.6747327050	.4663000000E-01	.49922222222E+00
-155.	.6874497441	.4755000000E-01	.50833333333E+00
-150.	.7022201934	.4851000000E-01	.51844444444E+00
-145.	.7179444416	.4951000000E-01	.52955555556E+00
-140.	.7351555644	.5064000000E-01	.54166666667E+00
-135.	.7535287864	.5192000000E-01	.55477777778E+00
-130.	.7722244122	.5334000000E-01	.56888888889E+00
-125.	.8013873121	.5524000000E-01	.58400000000E+00
-120.	.8311915433	.5775000000E-01	.60011111111E+00
-115.	.8654731433	.5999000000E-01	.61722222222E+00
-110.	.9094897143	.6332000000E-01	.63533333333E+00
-105.	.9666271599	.6696100000E-01	.65444444444E+00
-100.	1.0359865251		.67455555556E+00

TEMPERATURA	V.V.S. CALCULADO	V.V.S. EXPERIMENTAL	POR UNO DE ERROR
-25.5	.2429993496E+01	.8795000000E+01	.7208502601E+00
-25.5	.72117063723E+01	.7433700000E+01	.7043666322E+00
-25.0	.4958693259E+01	.6107000000E+01	.6792220325E+00
-24.5	.17182283360E+01	.5057000000E+01	.6608280385E+00
-24.0	.1539492335E+01	.4224000000E+01	.6357736145E+00
-23.5	.1381133739E+01	.3558000000E+01	.6117738222E+00
-23.0	.1212993123E+01	.3029000000E+01	.5896354146E+00
-22.5	.1120207837E+01	.2593000000E+01	.5679987721E+00
-22.0	.1010631511E+01	.2225000000E+01	.5457935769E+00
-21.5	.9127451513E+00	.1924000000E+01	.5255997119E+00
-21.0	.8312007492E+00	.1653000000E+01	.5006179826E+00
-20.5	.7562893991E+00	.1450000000E+01	.4784210422E+00
-20.0	.6922097899E+00	.1271000000E+01	.4553193628E+00
-19.5	.6325629113E+00	.1117000000E+01	.4336952459E+00
-19.0	.5834914473E+00	.9639300000E+00	.4130949488E+00
-18.5	.5314885362E+00	.8674000000E+00	.3937265568E+00
-18.0	.4879535803E+00	.7842000000E+00	.3648802641E+00
-17.5	.4514083938E+00	.6818000000E+00	.3379164039E+00
-17.0	.4138793038E+00	.6057000000E+00	.3178189415E+00
-16.5	.3817293174E+00	.5411000000E+00	.2994411616E+00
-16.0	.3576536696E+00	.4814000000E+00	.2715961599E+00
-15.5	.3234233576E+00	.4292000000E+00	.2446679221E+00
-15.0	.2936594474E+00	.3844999999E+00	.2226036416E+00
-14.5	.2729401744E+00	.3090000000E+00	.1995602218E+00
-14.0	.2649122355E+00	.2820000000E+00	.1720760409E+00
-13.5	.2274742896E+00	.2272000000E+00	.1448874144E+00
-13.0	.2061955442E+00	.2321000000E+00	.1116092344E+00
-12.5	.1828956397E+00	.1938000000E+00	.8000181233E-01
-12.0	.1537645411E+00	.1613000000E+00	.4671679402E-01

SUMA DE CUADRADOS DE ERRORES DE:

	P.V.	V.L.S.	V.V.S.
	.318729616E+02	.723684390E+01	.585653439E+01
MAXIMO ERROR	-.23246327E+01	-.223648716E+00	.720850260E+00
MINIMO ERROR	-.32941356E-01	-.452989019E+00	.467167940E-01

CAPITULO V.ANALISIS DE RESULTADOS.ANALISIS DE LA ZONA DE EQUILIBRIO PARA EL METANO

Para el análisis de esta zona se tomaron 29 temperaturas desde una temperatura reducida de 0.99 hasta una temperatura reducida de 0.59 a intervalos constantes de 5^oF.

En cada una de estas temperaturas calculamos la presión de vapor, volumen de líquido saturado y volumen de vapor saturado. Cada uno de estos datos calculados se comparó con el valor experimental correspondiente, determinando el porcentaje de error. Además, para cada propiedad se determinó: El porcentaje de error promedio, el error máximo y el error mínimo.

ANALISIS DE VOLUMEN DE LIQUIDO SATURADOT A B L A - I

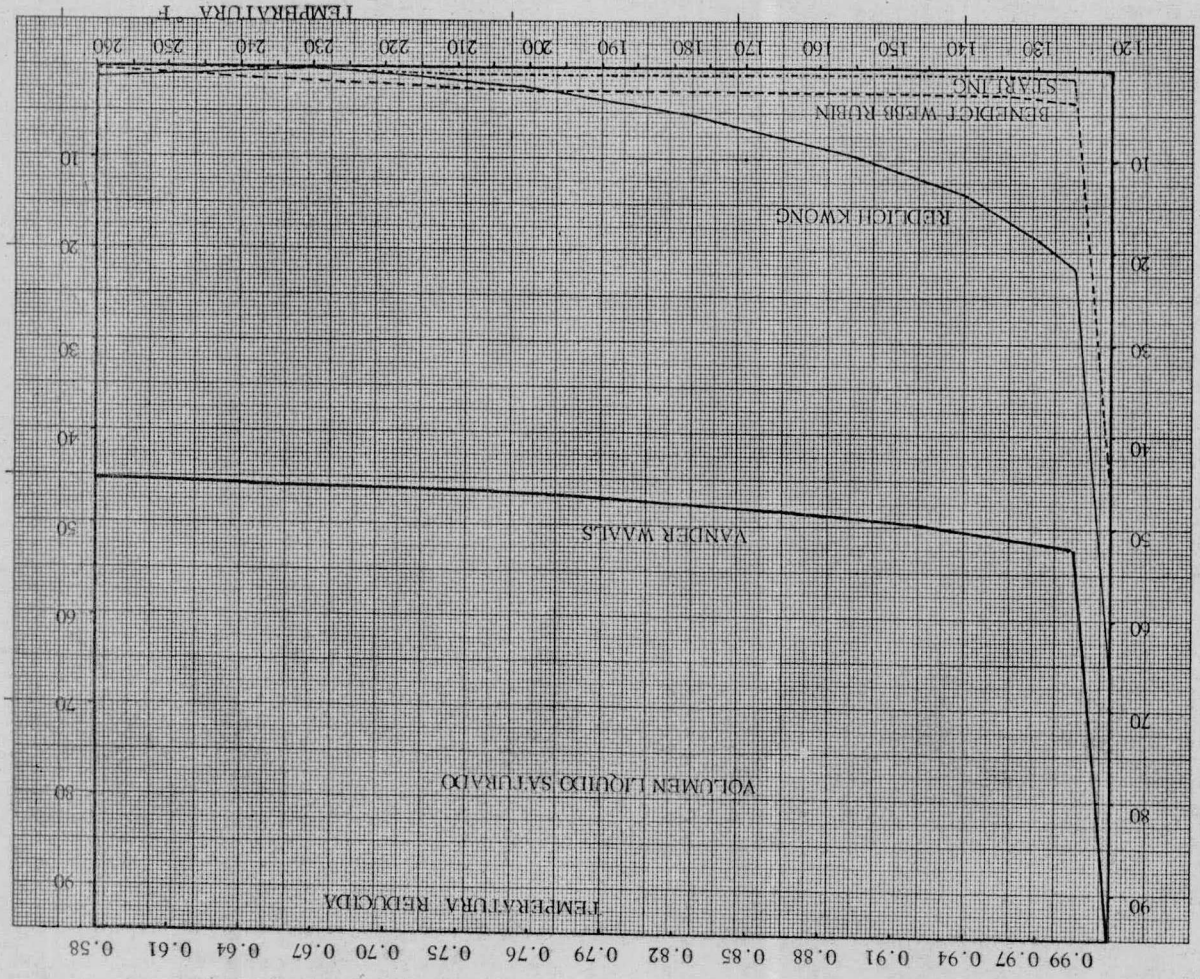
	% error pro- medio	% error má- ximo	temp.red. a error máximo	% error mí- nimo	temp.red. a error mínimo
VAN DER WAALS	49.90	95.35	0.99	45.29	0.59
REDLICHJ.N.S.KWONG	15.17	68.79	0.99	0.049	0.67
BENEDICT,WEBB,y RUBIN	9.06	47.25	0.99	0.21	0.59
STARLING	8.18	43.90	0.99	.034	0.59

De la Tabla I podemos ver que el máximo error para todas las ecuaciones se encuentra a una temperatura reducida de 0.99, si observamos las gráficas siguientes vemos que para temperatura reducida de 0.99 el error aumenta desproporcionadamente en comparación a - como venía variando en las demás temperaturas.

Si eliminamos este punto del Análisis los errores promedio, máximo y mínimo quedarán como sigue :

T A B L A - II

	% error pro- medio	% error má- ximo.	temp.red. a error máximo	% error mí- nimo.	temp.red. a error mínimo.
VAN DER WAALS	47.54	51.94	0.976	45.29	0.59
REDLICK J N S KWONG	8.34	21.85	0.976	0.049	0.67
BENEDICT,WEBB,RUBIN	2.30	35.64	0.976	0.21	0.59
STARLING	0.626	0.98	0.976	0.034	0.59



ANALISIS DE VOLUMEN DE VAPOR SATURADO

T A B L A - III

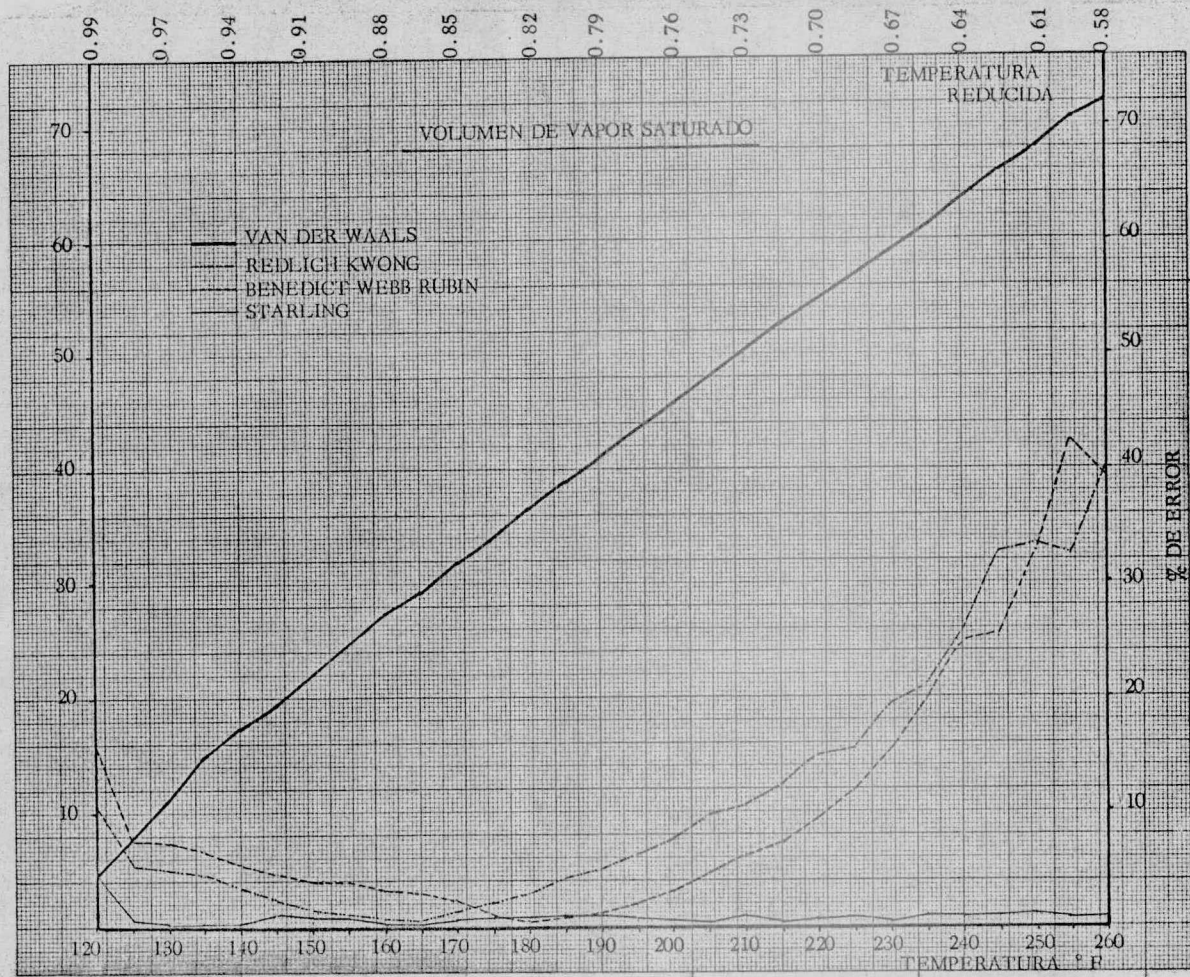
	% error pro medio	% error má ximo.	temp.red. a error máximo	% error mí nimo.	temp.red. a error mínimo.
VAN DER WAALS	44.93	72.08	0.59	4.67	0.99
REDLICH-KWONG	16.07	40.00	0.59	0.39	0.86
BENEDICT,WEBB y RUBIN	15.74	42.56	0.597	0.31	0.816
STARLING	1.05	4.43	0.99	0.069	0.785.

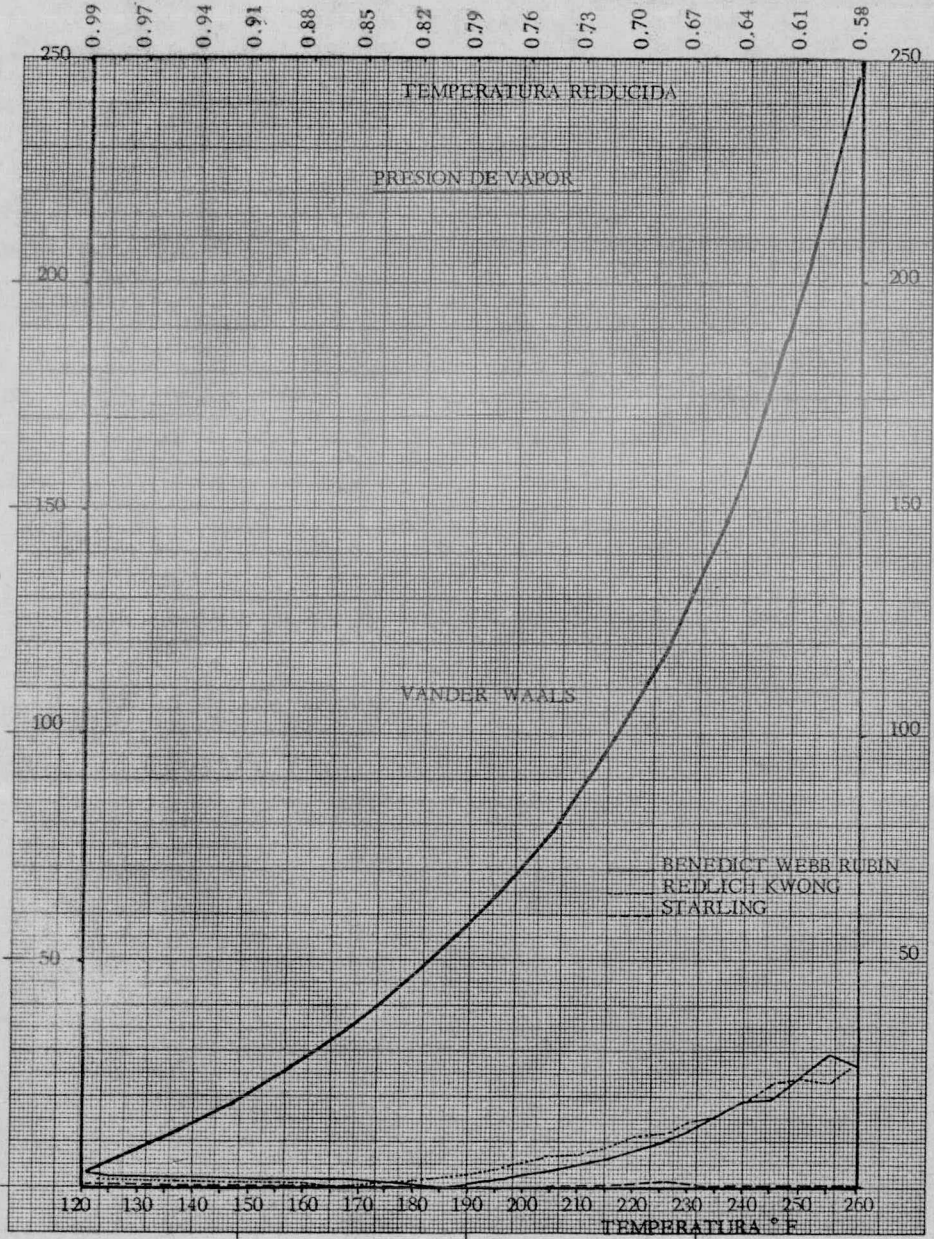
De las gráficas siguientes observamos que la tendencia de todos los puntos es uniforme por lo cual no se eliminará ningún punto del estudio.

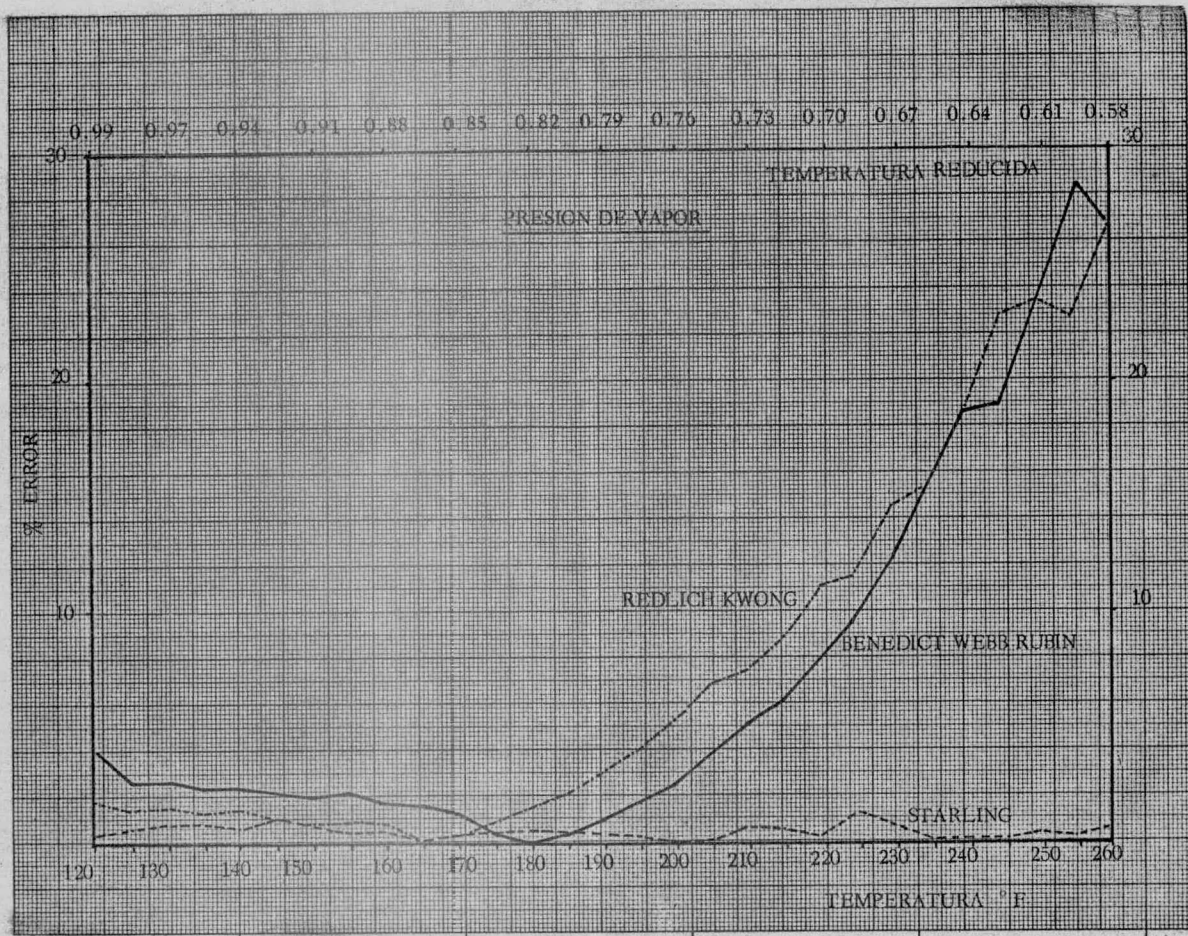
ANALISIS DE PRESION DE VAPOR

T A B L A - IV

	% error pro medio	% error má ximo.	temp.red. a error máximo	% error mí nimo.	temp.red. a error mínimo.
VAN DER WAALS	104.80	245.46	0.59	3.29	0.99
REDLICH,JNS KWONG	11.10	26.71	0.585	0.179	0.86
BENEDICT,WEBB,RUBIN	10.95	28.55	0.597	0.025	0.81
STARLING	0.55	1.19	0.68	0.060	0.65







ANALISIS DE VOLUMEN DE VAPOR PARA TEMPERATURAS INFERIORES
A LA CRITICA

Para el análisis de esta zona se tomaron siete temperaturas desde una temperatura reducida de 0.64 hasta una temperatura reducida de 0.99 a incrementos constantes de 20°F Localizando los puntos a estudiar dentro de estas isotermas - de acuerdo a las presiones reportadas en las Tablas de CANJAR MANNING.

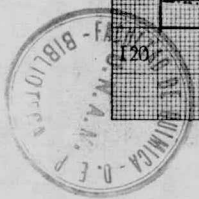
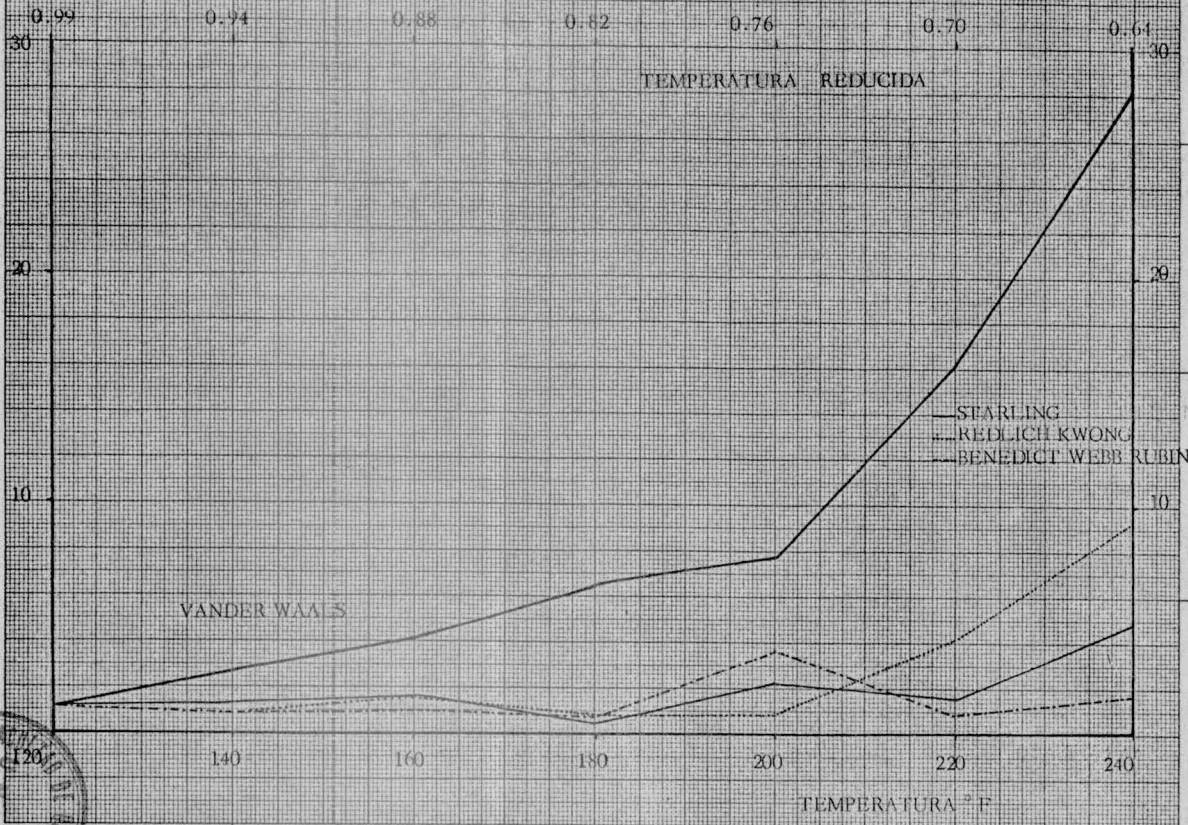
En cada punto se determinó el porcentaje de error y para toda la zona se determinó el porcentaje de error máximo y el porcentaje de error mínimo así como el error promedio de la zona.

ANALISIS DE VOLUMEN DE VAPOR

T A B L A - V

	%error promed.	%error máximo	temp.red. error má- ximo.	presión a error máximo	%error míni- mo.	temp.red. error mí- nimo.	Presión a error mínimo.
VAN DER WAALS	4.28	15.52	0.64*	* 25Psia	4.1X 10 ⁻²	0.99	75 Psia
REDLICH,-KWONG	6.39	47.28	0.99*	*640 "	7.2X 10 ⁻⁴	0.93	14.7 "
BENEDICT,WEBB, RUBIN	2.24	17.28	0.64*	* 25 "	"	0.93	14.7 "
STARLING	7.71	58.25	0.99*	*640 "	"	0.93	14.7 "

VALORES DE VAPOR PARA TEMPERATURAS INTERIORES A LA CRÍTICA



* Los valores marcados con asterisco corresponden a valores marcados en las Tablas de Canjar Manning como extrapolados por lo cual no se consideran representativos.

Además dentro de esta zona se encuentran otros puntos marcados como extrapolados por lo cual serán eliminados del estudio quedando la Tabla V de la siguiente forma:

T A B L A - V I

	% error promed.	%error máximo	temp.red a error máximo	presión a error máximo	% error mínimo	temp.red a error mínimo.	presión a error mí nimo.
VAN DER WAALS	3.27	8.67	0.87	Psi 300	4.1×10^{-2}	0.99	75 Psia
REDLICH-KWONG	0.52	1.69	.75	150	7.2×10^{-4}	0.93	14.7Psia
BENEDICT,WEBB RUBIN	0.28	1.17	.75	75	7.2×10^{-4}	0.93	14.7 "
STARLING	0.37	0.99	0.93	400	7.2×10^{-4}	0.93	14.7 "

Debido a que para todo el rango de temperaturas tenemos únicamente 4 puntos con las mismas presiones se hizo un análisis para observar el cambio en el error promedio con el cambio de temperatura, mismo que se muestra en la gráfica siguiente, en la TABLA VII presentando los errores promedio de todas las temperaturas para las presiones comprendidas entre 1 y 50 Psi.

T A B L A- VII

	ERROR PROMEDIO
VAN DER WAALS	1.210
REDLICH-KWONG	0.36
BENEDICT, WEBB, RUBIN	0.162
STARLING	0.19

ANÁLISIS DE VOLUMEN MOLAR PARA TEMPERATURAS SUPERIORES A LA CRÍTICA.

Para el análisis de esta zona se tomaron 9 temperaturas desde una temperatura reducida de 1.02 hasta una temperatura reducida de 7.74 localizando puntos con 9 presiones para cada temperatura.

Para cada punto se determinó el porcentaje de error y para toda la zona se determinó el porcentaje de error promedio así como el error máximo y el error mínimo.

T A B L A - VIII

	% error promedio	% error máximo	temp. red. a error máximo	P. error máximo	% error mínimo.	Temp. red. a error mínimo	Presión a error mínimo
VAN DER WAALS	13.1	32.0	1.02	14000 Psia	5.4×10^{-3}	7.74	15 Psia
REDLICH-KWONG	2.09	8.76	1.02	1000 "	"	7.74	15 "
BENEDICT, WEBB RUBIN	0.81	2.85	1.02	14000 "	9.3×10^{-4}	7.74	600 "
STARLING	1.26	7.68	1.07	1000 "	5.4×10^{-3}	7.74	15 "

Con el fin de analizar la variación del error con respecto a la presión se dividió la zona en tres partes :

- 1.- Zona de baja presión de 1 a 50 Psia.
- 2.- Zona de presión media de 600- 3000 Psia.

3.- Zona de alta presión de 6000-14000 Psia.

Se determinó el por ciento de error promedio para las tres presiones de cada zona a lo largo de las nueve temperaturas obteniendo los valores de la Tabla IX.

T A B L A - I X

	error promedio ZONA baja pres.	error promedio ZONA pres.media	error promedio ZONA pres.altá
VAN DER WAALS	0.124	10.34	20.2
REDLICH-KWONG	0.100	2.10	2.95
BENEDICT, WEBB, RUBIN	0.096	0.62	1.26
STARLING	0.101	2.00	0.86

COMPARACION DE RESULTADOS EN UN PROBLEMA PRACTICO

Con el fin de evaluar los efectos practicos que origina una predicción erronea de las propiedades calculadas por -- una ecuación de estado; Se presenta a continuación el cálculo de un tanque de reflujo:

Planteamiento:

Se desea calcular el volumen de un tanque de reflujo de una torre desmetanizadora, para efectos de cálculo se supone que la corriente de entrada al tanque es exclusivamente de Metano: Condiciones.

Temperatura de entrada= -160°F

Gasto de metano Vapor : 11390 lb/hr

Gasto de metano liquido: 21970 lb/hr

A continuación se presentan los valores para Densidad de liquido y de Vapor calculados por cada una de las ecuaciones del estudio asi como los valores experimentales a la temperatura mencionada:

TABLA X

	<u>lb/Ft³</u> Densidad de vapor	Densidad de liquido
Van Der Waals	2.8518	13.6026
Redlich Kwong	2.0909	18.6312
Benedict Webb Rubin	2.1454	19.6937
Starling	2.0630	20.0940
Experimentales	2.0772	20.2260

Para los sistemas vapor líquido que se encuentran comúnmente en aplicaciones de proceso se emplea la ecuación de Souders-Brown para el cálculo de la velocidad de vapor permitida en la dirección horizontal.

$$V = K \left(d_l - d_v / d_v \right)^{0.5}$$

donde:

V= velocidad del vapor cm/seg

d_v = densidad del vapor g/c.c.

d_l = densidad del liquido

K = constante

A partir de esta velocidad se determina el diametro minimo del tanque

$$A = \frac{Q_v}{V}$$

A= area minima cm²

Q_v = gasto volumetrico del vapor c.c./seg

$$D = (4A/\pi)^{0.5}$$

D= diametro minimo cm.

El diametro minimo del tanque por razones de disponibilidad de materiales se fija en multiplos de 15.24 cm.

Posteriormente se calcula el diametro de la boquilla de entrada a partir de las velocidades máxima y mínima dada por las siguientes ecuaciones:

$$V_{max.} = 386 / d_m^{0.5}$$

d_m = densidad de la mezcla

$$V_{min.} = 231.6 / d_m^{0.5}$$

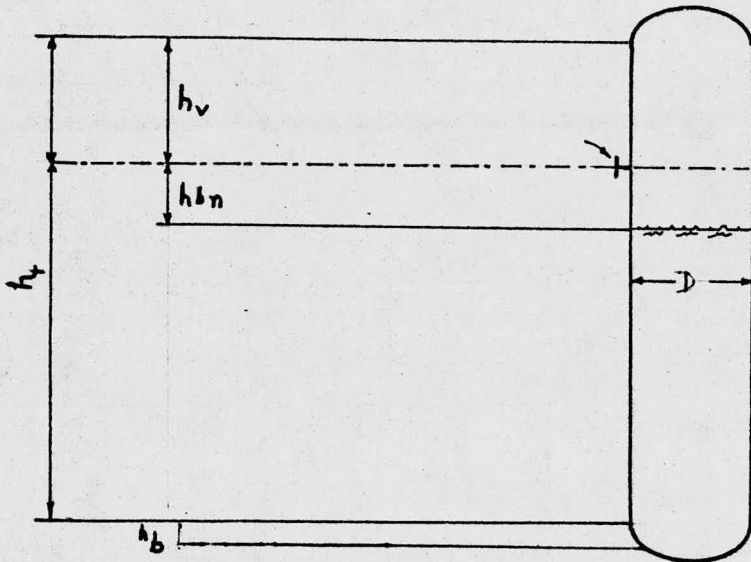
W_t = gasto en masa total

$$d_m = \frac{W_t}{Q_t}$$

Q_t = gasto en volumen total

ϕ = diametro de la boquilla

$$\phi = \left[4 \left(\frac{Q_t}{V} \right) / \pi \right]^{0.5}$$



Para el calculo de la altura del tanque se usan las siguientes ecuaciones:

$$H_v = 0.2 D + 91.5 + \phi / 2$$

$$H_{bn} = 0.2 D + 15.2 + \phi / 2$$

$$H_b = 15.2$$

$$H_r = \frac{Ql t}{A}$$

$$H_T = H_v + H_{bn} + H_b + H_r$$

donde: Ql = gasto volumetrico del liquido

t = Tiempo de residencia se definen 300 seg.

A continuación se presenta un cuadro comparativo con los resultados obtenidos en este problema para el calculo del volumen del tanque usando las cuatro ecuaciones.

TABLA XI

	Diametro Minimo cm.	Altura cm.	Volumen Lt.	% Error
Van Der Waals	58.11	1470.2	4290.98	40.28
Redlich Kwong	56.40	1122.8	3277.12	7.14
Benedict webb Rubin	55.23	1072.8	3131.25	2.37
Starling	55.38	1053.0	3073.41	0.48
Experimental	55.20	1048.0	3058.73	0.00

CAPITULO VI

CONCLUSIONES.

Con base en el analisis de los resultados obtenidos - encontramos que: La ecuación que presenta un mejor ajuste a los datos experimentales, dentro de un rango mas amplio de temperatura y presión es la ecuación de "Starling"

Esta ecuación para las zonas de Equilibrio y de Calculo de Volumen de vapor a temperaturas inferiores y superiores a la critica, presenta errores promedio no superiores al 1.3%.

La ecuación de Benedict Webb y Rubin presenta errores - promedio ligeramente inferiores a los obtenidos con la ecuación de Starling en la predicción de volumen de vapor a -- temperaturas inferiores y superiores a la critica, sin embargo en la zona de equilibrio presenta errores muy superiores a los obtenidos con la ecuación de Starling.

La Ecuación de Redlich y Kwong presenta desviaciones - promedio mayores a las obtenidas con las ecuaciones mencionada anteriormente, sin embargo se considera que los errores obtenidos con esta ecuación son aceptables para calculos de ingenieria y presenta ademas la ventaja de que sus constantes se evaluan unicamente a partir de las propiedades criticas mientras que las ecuaciones de Starling y Benedict Webb Rubin requieren datos experimentales y ajustes de graficas para -- evaluar sus constantes

La ecuación de Van der Waals, presenta desviaciones de-
demasiado grandes para ser usada en cálculos de ingeniería-
y su interés por lo tanto es únicamente pedagógico.

El problema práctico planteado en el capítulo N° 5 nos
ilustra que la variación de densidades calculadas por las -
distintas ecuaciones no afectan el cálculo del diámetro --
del tanque, sin embargo los errores en la predicción de la
densidad del líquido afectan considerablemente la altura
y por lo tanto el volumen del tanque como se observa en -
la tabla N° XI .

A P E N D I C E - I

SIGNIFICADO DE B

El volumen de una molécula V_m es igual a donde \emptyset es el diámetro de colisión molecular, no obstante como los centros de dos moléculas no se pueden aproximar más que a un diámetro molecular, se puede tomar como radio efectivo de una molécula su diámetro, y así su volumen --- efectivo será $\frac{4}{3}\pi \emptyset^3$ que es $8 V_m$. Supongamos que se llena un espacio V con n moléculas agregadas una a una- el volumen de que dispone la primera molécula será V , el de la segunda será $V - 8V_m$, el de la tercera $V - 2 \times 8V_m$, y así para la enésima molécula el espacio utilizable será :

$$V - (n - 1) 8V_m.$$

El espacio útil medio para cada molécula se puede obtener determinando la media geométrica de estos volúmenes:

Espacio utilizable por molécula \bar{v}

$$\begin{aligned} & (V (V - 8V_m) (V - 2 \times 8V_m) \dots (V - n \times 8V_m))^{1/n} = \\ & = (V^n - 8V^{n-1} V_m (1 + 2 + \dots + n-1))^{1/n} \\ & = V - 4nV_m \end{aligned}$$

Si las moléculas careciesen de volumen propio, - entonces el espacio de que dispondría a cada molécula sería V , así que $V - 4n V_m$ reemplaza en un gas real al V de un gas ideal

$$\underline{V - 4n V_m}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA CLASICA
Leopoldo García Colín
Editorial Trillas 1970
- 2.- STATISTICAL THERMODYNAMICS
J.F. Lee, F.W. Sears , D.L. Turcotte
Addison Wesley P. 1963
- 3.- PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY
S.H. Maron y C.F. Prutton
Collier- Mac Millan 1965
- 4.- TRATADO DE QUIMICA FISICA
S. Glasstone
Aguilar 1961
- 5.† THERMODYNAMICS
G.N. Lewis y M. Randall
Mc Graw -Hill 1965
- 6.- PROPIEDADES DE LOS GASES Y LIQUIDOS
Reid Sherwood
U.T.E.H.A. 1968.
- 7.- PRINCIPIOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS I y II
Hougen- Watson - Ragatz
Reverté 1964
- 8.- A COMPARISON OF EQUATIONS OF STATE
K.K. Shah G. Thodos
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 27 No 3 Marzo 1965

- 9.- EQUATIONS OF STATE
J.J. Martin
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 59 No 12 Dic. 1967
- 10.- THERMODYNAMICS OF SOLUTIONS V
Otto Redlich y J.N. S. Kwong
Chem. Rev. 1949
- 11.- THERMO DATA REFINED FOR L.P.G.
K.E. Starling
Hydrocarbon Processing Marzo 1971
- 12.- AN EMPIRICAL EQUATION FOR THERMODYNAMIC PROPERTIES
OF LIGHT HYDROCARBONS AND THEIR MIXTURES.
M. Benedict G. Webb and Rubin
L.C.J. Chem. Phy. 8,334 1940
- 13.- THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HYDROCARBONS
Chemical Engineering Progress Vol 47 No 8
M. Benedict G. Webb and L. Rubin
- 14.- APLICACION DE LA ECUACION DE BENEDICT/ WEBB/RUBIN
AL METANO Y PROPANO A BAJAS TEMPERATURAS
R. Hernandez R. Acosta
I.M.P. Vol 8 No4 1976
- 15.- THERMO DATA REFINED FOR L.P.G.
K.E. Starling
Hydrocarbon Processing Abril 1971
- 16.- MIXTURE PROPERTIES BY COMPUTER
D. Johnson C. Colver
Hydrocarbon Processing Enero 1969

17.- IMPRECISE DATA IMPACTS PLANT DESIGN AND OPERATIONS

D. Sudkevitch

Hydrocarbon Processing Vol 54 No3

Marzo 1975

18.- THERMODYNAMIC PROPERTIES AND REDUCED CORRELATIONS

L.N. Canjar F.S. Manning

GULF Publishing Co. 1967