



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUATITLÁN

**“DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN FUNDAMENTAL PARA  
GASES REALES EN LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE  
GIBBS”.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**Q U Í M I C O**

**PRESENTA:**

**MARTÍNEZ HERNÁNDEZ JOSÉ GUADALUPE.**

**ASESOR:**

**Dr. RICARDO BALTAZAR AYALA.**

**CUATITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX. 2008**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS  
U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Determinación de la Relación Fundamental para Gases Reales  
en la expresión de la Energía Libre de Gibbs."

que presenta el pasante: José Guadalupe Martínez Hernández  
con número de cuenta: 09921846-7 para obtener el título de :  
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de Mayo de 2008

PRESIDENTE	<u>MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
VOCAL	<u>Dra. Gloria Cruz León</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Ricardo Baltazar Avala</u>	<u>Ricardo B.A.</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Marfa del Rosario Rodríguez Hida</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdez</u>	

## **AGRADECIMIENTOS.**

*Doy gracias a Dios por permitirme vivir en este tiempo y darme la voluntad para llegar tan lejos como el corazón me permita.*

### **A mis abuelos:**

*Miguel Martínez.  
Ofelia Santillán.*

*Miguel Ángel Hernández.  
Candelaria Barrientos.*

### **A mi madre:**

*María Luisa por ser una maravillosa madre, con la paciencia y calidez de tu corazón me has sostenido en tus brazos desde el día en que nací, gracias mamá.*

### **A mi padre:**

*José Guadalupe por ser un ejemplo de padre, por los grandes sacrificios, por tu sabiduría al aconsejarme pero sobre todo por ser el mejor y más grande amigo, gracias papá.*

### **A mis hermanos:**

*Luis Ángel, Rosa Isela y Fátima; por compartir los mejores momentos de mi vida, me siento orgulloso de tenerlos siempre a mi lado.*

### **A mi asesor:**

*Dr. Ricardo Baltazar, por participar durante toda mi vida universitaria, al apoyarme para realizar este sueño y por todos los conocimientos transmitidos, gracias Richard.*

### **A mis amigos de la infancia:**

*Juan Manuel, Valentín, José María y Marco Antonio por todas las aventuras que vivimos en nuestra niñez.*

### **A la generación 29 de Química:**

*Oscar, Abigail, Patricio, Elizabeth, Tania, José Alfredo, Norma, Luis, Elideth, Cesar, Ángeles, Carmen, Vladimir y Nancy.*

*A la generación 29 Ingeniería Química:*

*Leonel, Miguel, Mauricio, Eduardo, Wilfrido, Leonardo, Gustavo, Adolfo, Rubén, París, Ivonne, Marlène, Jaquelin, Sandra y Alejandra.*

*A la máxima casa de estudios:*

*No por menos importante sino por ser el broche de oro con el que cierro una etapa de mi vida.*

# INDICE.

GLOSARIO DE SIMBOLOS.....	I
OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPITULO 1: GENERALIDADES.	
1.1) Diagrama de Fases. ....	7
1.2) Procesos y Propiedades termodinámicas.....	8
1.2.1) Energía interna.....	9
1.2.2) Entalpía.....	10
1.2.3) Entropía. ....	11
1.2.4) Energía libre de Gibbs y Helmholtz.....	12
1.2.5) Calor.....	14
1.2.6) Trabajo.....	14
1.2.7) Relaciones fundamentales. ....	14
1.2.8) Ecuaciones Estado.....	22
1.2.9) Coeficientes de respuesta. ....	25
1.2.9.1) Capacidades caloríficas. ....	25
1.2.9.2) Coeficiente de expansión térmica. ....	28
1.2.9.3) Coeficiente de compresibilidad isotérmica. ....	28
1.2.10) Equivalencia entre relación fundamental con una ecuación PVT y la ecuación para el $\bar{C}_p$ .....	29
CAPITULO II: DESARROLLO MATEMATICO.	
2.1) Ecuaciones de estado PVT a utilizar. ....	32
2.1.1) Ecuación de Van der Waals. ....	32
2.1.2) Ecuación de Redlich-Kwong. ....	33
2.1.3) Ley de los estados correspondientes y factor acéntrico. ....	34
2.1.4) Ecuación de Soave-Redlich-Kwong. ....	37
2.1.5) Ecuación de Peng-Robinson. ....	38
2.1.6) Ecuaciones de Twu. ....	38
2.1.7) Ecuación de Nasrifair-Moshfeghian. ....	39
2.2) Calculo de la capacidad calorífica a presión constante....	40

2.3) Calculo de la capacidad calorífica a volumen constante...	43
2.4) Detalles computacionales. . . . .	44
2.5) Obtención de la relación fundamental en la energía libre de Gibbs. . . . .	49

CAPITULO III: RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

Valores de $\bar{C}_p(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Van der Waals.....	52
Gráfico $\bar{C}_p(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Van der Waals.....	55
Valores de $\bar{C}_p(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Peng-Robinson.....	56
Gráfico $\bar{C}_p(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Peng-Robinson.....	59
Valores de $\bar{C}_p(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	60
Gráfico $\bar{C}_p(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	63
Valores de $\bar{C}_v(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Van der Waals.....	66
Gráfico $\bar{C}_v(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Van der Waals.....	69
Valores de $\bar{C}_v(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Peng-Robinson.....	70
Gráfico $\bar{C}_v(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Peng-Robinson.....	73
Valores de $\bar{C}_v(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	74
Gráfico $\bar{C}_v(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	77
Valores de $\alpha(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	78
Gráfico $\alpha(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	81
Valores de $\beta(P, T)$ obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	82
Gráfico $\beta(P, T)$ para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	85
Gráfico de la relación fundamental para el metano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.....	86
Gráfico de la relación fundamental para el etano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	87
Gráfico de la relación fundamental para el propano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	88
Gráfico de la relación fundamental para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	89
Gráfico de la relación fundamental para el hexano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	90
Gráfico de la relación fundamental para el heptano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	91
Gráfico de la relación fundamental para el octano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson. . . . .	92

CONCLUSIONES.....	95
BIBLIOGRAFIA.....	96
APENDICE A.....	98
APENDICE B.....	99



## **GLOSARIO DE SIMBOLOS.**

$\bar{C}_p$	<i>Capacidad calorífica molar a presión constante.</i>
$\bar{C}_v$	<i>Capacidad calorífica molar a volumen constante</i>
$\bar{S}$	<i>Entropía molar.</i>
$\bar{H}$	<i>Entalpía molar</i>
$\bar{A}$	<i>Energía libre de Helmholtz molar.</i>
$\bar{G}$	<i>Energía libre de Gibbs molar.</i>
$T$	<i>Temperatura.</i>
$P$	<i>Presión.</i>
$\bar{V}$	<i>Volumen molar.</i>
$N$	<i>Número de moles.</i>
$Q$	<i>Calor.</i>
$W$	<i>Trabajo.</i>
$\alpha$	<i>Coefficiente de expansión térmica.</i>
$\beta$	<i>Coefficiente de compresibilidad isotérmica.</i>
$\omega$	<i>Factor acéntrico.</i>
$a$	<i>Constante de atracción.</i>
$b$	<i>Constante de repulsión.</i>
$T_c$	<i>Temperatura crítica.</i>
$P_c$	<i>Presión crítica.</i>
$T_r$	<i>Temperatura reducida.</i>
$P_r$	<i>Presión reducida.</i>
$\hat{\alpha}$	<i>Función alfa para ecuaciones de tres parámetros.</i>
$\theta$	<i>Correlación de temperatura para la ecuación NM.</i>
VW	<i>Abreviatura para la ecuación de Van der Waals.</i>
RK	<i>Abreviatura para la ecuación de Redlich-Kwong.</i>
SRK	<i>Abreviatura para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.</i>
PR	<i>Abreviatura para la ecuación de Peng-Robinson.</i>
TRK	<i>Abreviatura para la ecuación de Twu-Redlich-Kwong.</i>
TPR	<i>Abreviatura para la ecuación de Twu-Peng-Robinson.</i>
NM	<i>Abreviatura para la ecuación de Nasrifair-Moshfeghian.</i>

## OBJETIVOS.

### GENERAL:

- Determinar la relación fundamental de gases reales en la representación de la energía libre de Gibbs.

### PARTICULARES:

- Calcular  $C_p$  de gases reales, empleando distintas ecuaciones de estado  $PVT$ .
- Calcular  $C_v$  de gases reales
- Calcular el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica.

## INTRODUCCION

La Termodinámica es el campo de la fisicoquímica que describe y relaciona las propiedades fisicoquímicas de la materia de los sistemas macroscópicos, así como sus transformaciones energéticas. Sus leyes son restricciones generales que la naturaleza impone en todas esas transformaciones. Los principios de la termodinámica tienen una importancia fundamental para todas las ramas de la ciencia y la ingeniería.

La termodinámica es una teoría de una gran generalidad, aplicable a sistemas de estructura muy elaborada con todas las formas de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas complejas. Puesto que la termodinámica se enfoca en las propiedades térmicas, es conveniente idealizar y simplificar las propiedades mecánicas y eléctricas de los sistemas que se estudian.

Un concepto esencial de la termodinámica es el de sistema macroscópico, que se define como un conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable. El estado de un sistema macroscópico se puede describir mediante propiedades medibles como la temperatura, la presión o el volumen, que se conocen como variables de estado. Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables termodinámicas (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de expansión), con lo que se obtiene una descripción más completa de un sistema y de su relación con el entorno. Todas estas variables se pueden clasificar en dos grandes grupos: las variables extensivas, que dependen de la cantidad de materia del sistema, y las variables intensivas, independientes de la cantidad de materia. Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico. Las leyes o principios de la termodinámica, descubiertos en el

siglo XIX a través de meticulosos experimentos, determinan la naturaleza y los límites de todos los procesos termodinámicos.

En cualquier examen de procesos físicos se intenta encontrar o definir cantidades que permanezcan constantes, sin importar los cambios que ocurran. Una de estas cantidades que es de gran interés es la energía, la cual se define como la capacidad que tiene un cuerpo para realizar trabajo. El reconocimiento del calor y la energía interna como formas de energía hace posible generalizar la ley de la conservación de la energía mecánica que incluye el calor y la energía interna además del trabajo y las energías externa, potencial y cinética. De hecho, la generalización se puede extender a otras formas, tales como las energías superficial, eléctrica y magnética. La abrumadora evidencia de la validez de esta generalización ha permitido elevar su categoría al nivel de una ley de la naturaleza, conocida como *la primera ley de la termodinámica*. La cual enuncia: “*Aunque la energía adopta muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece de una forma, aparecerá simultáneamente en otras formas*” <sup>[1]</sup>. Y cuya representación es la siguiente  $d\bar{U} = \delta q + \delta w$  donde  $\delta w = -Pd\bar{V}$ . Al aplicar la primera ley a un proceso dado, la esfera de influencia del proceso se divide en dos partes: el *sistema y sus alrededores*. Con frecuencia un sistema se compone de una sola sustancia; en otros casos pueden ser complejos. En cualquier situación, las ecuaciones termodinámicas se escriben con referencia a un sistema bien definido.

La termodinámica esta interesada en las transformaciones de la energía. La primera ley revela que la energía se conserva, pero esta imposición no restringe la dirección en la que sucede el proceso. Incluso, toda la experiencia indica la existencia de tal restricción. En un balance de energía, tanto el calor como el trabajo se incluyen como simples términos

aditivos, lo cual implica que una unidad de calor equivale a la misma unidad de trabajo. Aún cuando esto es cierto para un balance de energía, la experiencia enseña que existe diferencia de clase entre el calor y el trabajo.

*La segunda ley de la termodinámica* <sup>[2]</sup> indica la dirección, en que sentido deben llevarse a cabo los procesos espontáneos y también la imposibilidad de que ocurran al contrario (por ejemplo, que una mancha de tinta dispersa en el agua pueda volver a concentrarse en un pequeño volumen). También establece, en algunos casos, la imposibilidad de convertir completamente toda la energía de un tipo en otro, sin pérdidas, de forma que impone restricciones para las transferencias de energía que hipotéticamente pudieran llevarse a cabo teniendo en cuenta sólo la primera ley. Esta segunda ley apoya todo su contenido aceptando la existencia de una magnitud física llamada entropía (*representada en forma molar como  $\bar{S}$* ) tal que, para un sistema aislado (que no intercambia materia ni energía con su entorno), la variación de la entropía siempre debe ser mayor que cero, así se tiene lo siguiente  $\delta q = Td\bar{S}$ . Debido a esta ley también se tiene que el flujo espontáneo de calor siempre es unidireccional, desde los cuerpos con temperatura más alta a aquellos de temperatura más baja.

Ambas leyes conducen, mediante la deducción matemática, a un sistema de ecuaciones que encuentran aplicación en todas las ramas de la ciencia y de la ingeniería. Con esto se puede hacer frente de manera particular a una amplia variedad de problemas; por ejemplo, el cálculo de los requerimientos de calor y de trabajo para los procesos físicos y químicos, así como la determinación de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas y para la transferencia de especies químicas entre las fases.

La deducción de estas ecuaciones ha llevado a establecer cierto número de expresiones que hoy en día conocemos como relaciones fundamentales. Ejemplo de ello es la relación para la energía interna ( $\bar{U}$ ), ya que la primera ley nos dice que  $d\bar{U} = \delta q + \delta w$  y  $\delta w = -Pd\bar{V}$ , y aplicando la segunda ley  $\delta q = Td\bar{S}$ , sustituyendo se obtiene la expresión para la energía interna  $d\bar{U} = Td\bar{S} - Pd\bar{V}$ .

Algunas otras relaciones fundamentales son; la entalpía ( $\bar{H}$ ), energía libre de Helmholtz ( $\bar{A}$ ) y Gibbs ( $\bar{G}$ ), estas funciones suelen expresarse en forma diferencial como:

$$\begin{aligned}d\bar{H} &= Td\bar{S} + \bar{V}dP \\d\bar{A} &= -\bar{S}dT - Pd\bar{V} \\d\bar{G} &= -\bar{S}dT + \bar{V}dP\end{aligned}$$

De acuerdo a lo anterior, la función energía interna, depende de las variables  $\bar{S}$  y  $\bar{V}$ , así para el resto de las demás funciones. Estas relaciones se caracterizan por contener todos los componentes termodinámicos de un sistema dado, por lo cual el conocimiento de esta relación, implica que se conoce toda la termodinámica del sistema.

Estas cuatro funciones son equivalentes, ya que todas contienen la misma información termodinámica, más aún el conocimiento de una de ellas permite la determinación del resto de las demás funciones.

Si quisiéramos conocer  $\bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{V})$  implicaría tener que evaluar  $\bar{S}$ , sin embargo esta es difícil de conocer, por lo tanto es más simple medir  $\bar{G} = \bar{G}(T, P)$  ya que esta función depende de variables fácilmente medibles.

De la información que se puede extraer de una relación fundamental están por ejemplo los llamados coeficientes de respuesta que son; el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ), la compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ), capacidad calorífica a presión constante  $\bar{C}_p$  y la capacidad calorífica a volumen constante  $\bar{C}_v$ .

Estos coeficientes de respuesta son de suma importancia en gran cantidad de procesos a nivel industrial, en especial en fase gaseosa. Estos procesos usualmente ocurren en condiciones distintas a las reportadas en la literatura. Por lo tanto es de suma importancia conocer las propiedades en otras condiciones. Cabe mencionar que el  $\bar{C}_p$  de gases reales a presiones diferentes de 1 bar, así como el  $\bar{C}_v$  no se encuentra reportado en la literatura.

También es importante evaluar el  $\bar{C}_v$  que es de suma utilidad en procesos donde el volumen permanece constante. Y que para nuestro conocimiento este no se encuentra reportado en la literatura.

Las ecuaciones de estado utilizadas en este trabajo fueron las de Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y otras mas recientes propuestas por diferentes autores para evaluar este parámetro.

El conocimiento de  $\bar{C}_p(T, P)$  y la ecuación de estado  $PVT$  es equivalente a conocer la relación fundamental de un sistema.

En este trabajo se expondrán deducciones detalladas para llegar a la obtención de las ecuaciones para  $\bar{C}_p(T, P)$ ,  $\bar{C}_v(T, P)$  y  $\bar{G}(T, P)$ . Explicando cada uno de los métodos empleados en el calculo de valores.

# *CAPÍTULO I*

## **GENERALIDADES.**

### **1.1) Diagrama de fases.**

En termodinámica se denomina diagrama de fase a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de variables elegidas para facilitar el estudio del mismo. Cuando en una de estas representaciones todas las fases corresponden a estados de agregación diferentes se suele denominar diagrama de cambio de estado.

Los diagramas de fase más sencillos son los de presión - temperatura de una sustancia pura, como puede ser el del agua. En el eje de ordenadas se coloca la presión y en el de abscisas la temperatura. Generalmente para una presión y temperatura dadas, el sistema presenta una única fase excepto en las siguientes zonas:

- Punto triple: En este punto del diagrama coexisten los estados sólido, líquido y gaseoso.
- Los pares (presión, temperatura) que corresponden a una transición de fase entre:
  - Dos fases sólidas: Cambio alotrópico.
  - Entre una fase sólida y una fase líquida: fusión – solidificación.
  - Entre una fase sólida y una fase vapor (gas): sublimación – deposición.
  - Entre una fase líquida y una fase vapor: vaporización – condensación.



A continuación en la fig. 1.1 se presenta el diagrama de fase para una sustancia pura, en este caso el agua, en la cual el área sombreada es el intervalo de interés para este trabajo:

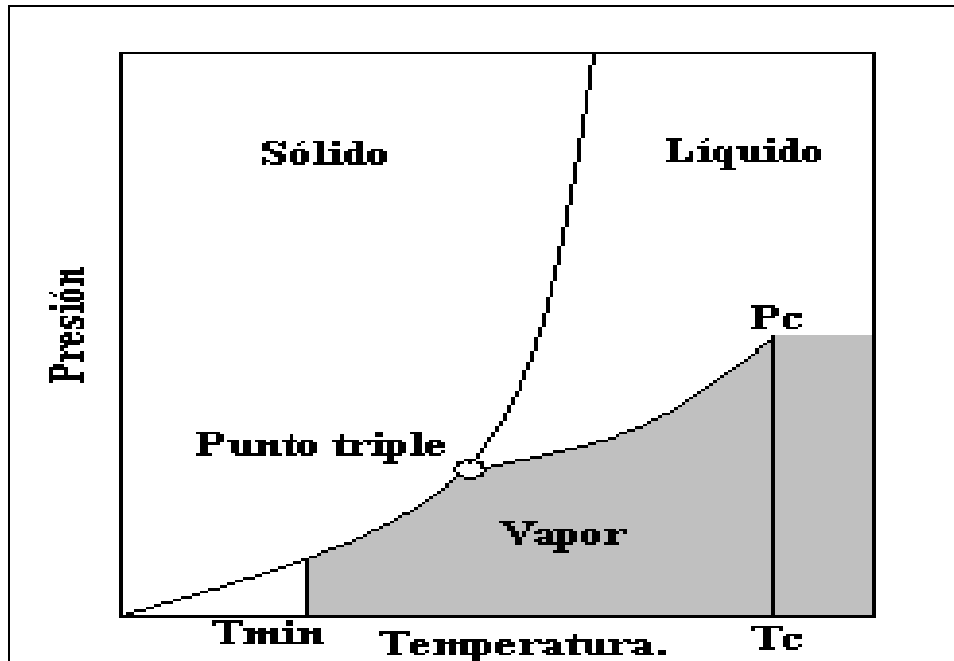


Fig. 1.1 Diagrama de fases para el agua.

Es importante señalar que la curva que separa las fases vapor-líquido se detiene en un punto llamado punto crítico. Más allá de este punto, la materia se presenta como un fluido supercrítico que tiene propiedades tanto de los líquidos como de los gases.

## 1.2) Procesos y Propiedades termodinámicas.

Los procesos más importantes en termodinámica son aquellos en los cuáles al menos una de las coordenadas termodinámicas se mantiene constante:

- Procesos isotérmicos: son procesos en los que la temperatura no cambia.
- Procesos isobáricos: son procesos en los cuales la presión no varía.
- Procesos isocóricos: son procesos en los que el volumen permanece constante.

- Procesos adiabáticos: son procesos en los que no hay transferencia de energía en forma de calor alguna.

Por ejemplo, dentro de un termo donde se agregan agua caliente y cubos de hielo, ocurre un proceso adiabático ya que el agua caliente se empezará a enfriar debido al hielo, y al mismo tiempo el hielo comenzará a fundir hasta que ambos estén en equilibrio térmico; sin embargo no hubo transferencia de calor del exterior del recipiente al interior por lo que se trata de un proceso adiabático.

### *1.2.1).-Energía interna.*

La energía interna ( $U$ ) de una sustancia no incluye la energía que esta puede poseer como resultado de su posición macroscópica o su movimiento. Más bien, se refiere a la energía de las moléculas internas de la sustancia. Debido a su movimiento incesante, todas las moléculas poseen energía cinética de traslación, también poseen energía cinética de rotación y vibración interna. La adición de calor a una sustancia aumenta su actividad molecular provocando un aumento en su energía interna. El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto.

La energía interna de una sustancia también incluye la energía potencial que resulta de las fuerzas intermoleculares. En una escala submolecular la energía se asocia con los electrones y los núcleos de los átomos, así como con la energía de enlace que resulta de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos como moléculas. Esta forma de energía se llama *interna* para distinguirla de la energía cinética y la potencial, las cuales se asocian a la sustancia debido a su movimiento o posición macroscópica y se consideran formas externas de energía.

La energía interna no tiene una definición termodinámica concisa. Es un concepto básico en termodinámica. No se puede medir de manera directa ni existen medidores de energía interna. Como resultado, los valores absolutos son desconocidos; sin embargo, esto no es una desventaja en el análisis termodinámico, ya que solo se requieren *cambios* en la energía interna.

### 1.2.2).-Entalpía

La entalpía es una variable de estado, (lo que quiere decir que sólo depende de los estados inicial y final) que se define como la suma de la energía interna de un sistema termodinámico y el producto de su volumen y su presión.

La entalpía total de un sistema no puede ser medida directamente, al igual que la energía interna, en cambio, la variación de entalpía de un sistema sí puede ser medida experimentalmente. El cambio de la entalpía del sistema causado por un proceso llevado a cabo a presión constante, es igual al calor absorbido por el sistema durante dicho proceso.

Para una reacción exotérmica a presión constante, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía liberada en la reacción, incluyendo la energía conservada por el sistema y la que se pierde a través de la expansión contra el entorno. (Es decir que cuando un proceso es exotérmico la diferencia de entalpía del sistema es negativa). Análogamente, para una reacción endotérmica, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía absorbida durante la reacción, incluyendo la energía perdida por el sistema y la ganada a través de la expansión contra el entorno. (En las reacciones endotérmicas el cambio de entalpía es positivo para el sistema, porque gana calor)

La mayor utilidad de la entalpía se obtiene para analizar reacciones que incrementan el volumen del sistema cuando la presión se mantiene constante por contacto con el entorno, provocando que se realice un trabajo mecánico sobre el entorno y una pérdida de energía e inversamente en reacciones que causan una reducción en el volumen debido a que el entorno realiza un trabajo sobre el sistema y se produce un incremento en la energía interna del sistema.

### *1.2.3).-Entropía.*

La entropía describe lo irreversible de los sistemas termodinámicos. Es una función de estado de carácter extensivo y su valor, en un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se dé de forma natural.

La función termodinámica entropía, es central para la segunda ley de la termodinámica, esta puede interpretarse como una medida de la distribución de estados energéticos en el espacio. Se dice que un sistema altamente distribuido al azar tiene alta entropía. Puesto que un sistema en una condición improbable tendrá una tendencia natural a reorganizarse a una condición más probable (similar a una distribución al azar), esta reorganización resultará en un aumento de la entropía. La entropía alcanzará un máximo cuando el sistema se acerque al equilibrio, alcanzándose la configuración de mayor probabilidad.

La entropía, coloquialmente, puede considerarse como el desorden de un sistema, es decir, cuán homogéneo está el sistema. Por ejemplo, si tenemos dos gases diferentes en un recipiente separados por una pared (a igual presión y temperatura) tendremos un sistema de menor entropía que al retirar la pared, donde los dos gases se mezclarán de forma uniforme,

consiguiendo dentro del recipiente una mayor homogeneidad que antes de retirar la pared y un aumento de la entropía.

La variación de entropía nos muestra la variación del orden molecular ocurrido en una reacción química. Si el incremento de entropía es positivo, los productos presentan un mayor desorden molecular (mayor entropía) que los reactivos. En cambio, cuando el incremento es negativo, los productos son más ordenados. Hay una relación entre la entropía y la espontaneidad de una reacción química en un sistema aislado, que viene dada por la energía libre de Gibbs.

Sólo se pueden calcular variaciones de entropía. Para calcularla en un sistema es necesario fijar la entropía del mismo en un estado determinado. Esta magnitud permite definir la segunda ley de la termodinámica, de la cual se deduce que un proceso tiende a darse de forma espontánea en un cierto sentido solamente. Por ejemplo: un vaso de agua no empieza a hervir por un extremo y a congelarse por el otro de forma espontánea, aun cuando siga cumpliéndose la condición de conservación de la energía del sistema (Primera Ley de la Termodinámica).

#### *1.2.4).-Energía libre de Gibbs y Helmholtz*

En termodinámica, la energía libre de Gibbs (simbolizada por la letra  $G$ ) es un potencial termodinámico, es decir, es propiedad extensiva con unidades de energía.

La segunda ley de la termodinámica postula que una reacción química espontánea hace que la entropía del universo aumente. Por lo general solo importa lo que ocurre en el sistema en estudio y; por otro lado el cálculo de la entropía de los alrededores puede ser complicado.

Por esta razón fue necesaria otra función termodinámica, la energía libre de Gibbs, que sirve para calcular si una reacción ocurre de forma espontánea tomando en cuenta solo las variables del sistema. La energía de Gibbs molar parcial, es lo que se conoce con el nombre de potencial químico ( $\mu$ ), que es lo que se maneja en cálculos termodinámicos en equilibrio, ya que el equilibrio químico entre los componentes de un sistema implica la igualdad de sus potenciales químicos y su uso facilita los cálculos.

La disminución de energía libre durante el proceso es igual al trabajo neto o útil que en principio se puede obtener del sistema. Esta propiedad de la variación de energía libre es muy significativa, pues es una medida de la espontaneidad o afinidad del proceso. Así se llega al siguiente resultado: *“El descenso de energía libre a presión constante es la tendencia de un fenómeno a producirse en forma espontánea”* <sup>[3]</sup>. Si un sistema experimenta una transformación que va acompañada de un valor negativo de  $\Delta G$ , el proceso se desarrollará en forma espontánea. Si no existe un nuevo estado que pueda ser alcanzado con una disminución de energía libre, no habrá proceso espontáneo, y el sistema estará en estado de equilibrio. Si para un proceso determinado, los cálculos conducen a que ha de ir acompañado de un aumento de energía libre de Gibbs, el proceso no se desarrollará espontáneamente en la dirección considerada. La función  $G$  es sólo aplicable a procesos que ocurren a temperatura y presión constante. Existe otra función más adecuada para los procesos a temperatura y volumen constante. Esta función, se conoce como energía libre de Helmholtz, se designa por  $A$ , en los procesos a volumen constante, la disminución de  $A$  corresponde a la fuerza directora de la reacción. Esta al igual que la energía libre de Gibbs es una función de estado termodinámica, por tanto, no depende del proceso experimentado, sino del estado final e inicial del sistema.

### 1.2.5).-Calor.

El calor representa la cantidad de energía que un cuerpo transfiere a otro como consecuencia de una diferencia de temperatura. Aún cuando no sea posible determinar el contenido total de energía calorífica de un cuerpo, puede medirse la cantidad que se toma o se cede al ponerlo en contacto con otro a diferente temperatura. Esta cantidad de energía en tránsito de los cuerpos de mayor temperatura a los de menor temperatura es lo que se entiende por calor.

### 1.2.6).-Trabajo.

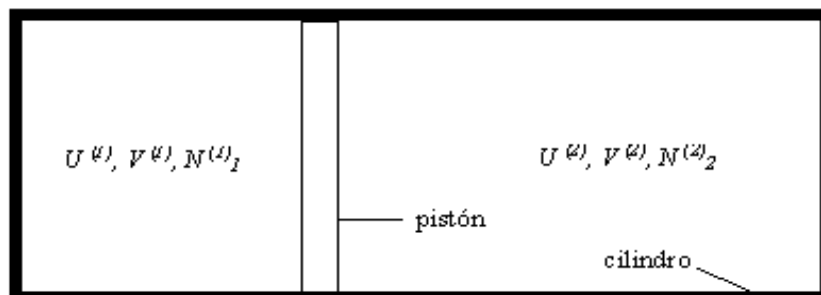
El trabajo en termodinámica se define de la misma forma que en mecánica clásica: Cuando una parte del medio ejerce una fuerza sobre el sistema y este se mueve una distancia  $dx$  desde el punto de aplicación de la fuerza, entonces el medio ha realizado un trabajo sobre el sistema  $dw = F dx$ ,  $F$  puede ser una fuerza mecánica, eléctrica o magnética. En termodinámica el trabajo que se realiza cuando un gas se expande o se comprime ejerciendo una presión desde un volumen A hasta un volumen B viene dado por  $W_{AB} = -\int_A^B PdV$ . El trabajo es en general dependiente de la trayectoria y por tanto no constituye una variable de estado.

### 1.2.7).- Relaciones Fundamentales.

Para poder hablar de relaciones fundamentales tenemos que retomar el problema básico de la termodinámica, se sabe que la mera exposición del problema sugiere los postulados que permiten su solución. Supongamos que dos sistemas simples están contenidos en el interior de un cilindro cerrado, separados uno del otro por un pistón interno. Supóngase que el

pistón y las paredes del cilindro son rígidos, impermeables a la materia y adiabáticos, y que la posición del pistón esta fijada firmemente, ambos sistemas están aislados. Si dejamos ahora el pistón en libertad, este se moverá en busca de una nueva posición. Análogamente, si se elimina el revestimiento adiabático del pistón de tal forma que pueda fluir el calor entre los dos sistemas, se producirá una redistribución de energía entre ambos; asimismo, si se practican orificios en el pistón, se producirá una redistribución de la materia (y también de la energía) entre los dos sistemas.

Así la eliminación de una ligadura da como resultado en cada caso el comienzo de algún proceso espontáneo, y cuando los sistemas se estabilizan finalmente en nuevos estados de equilibrio, lo hacen con nuevos valores de los parámetros  $U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, \dots$  y  $U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}, \dots$ . El problema básico de la termodinámica es el cálculo de los valores de equilibrio de estos parámetros.



**Fig. 1.2** Dos sistemas simples contenidos en el interior de un cilindro cerrado.

Tomemos como ejemplo la entropía ( $S$ ) de un sistema, “esta en función de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son aquellos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados” <sup>[1]</sup>. La relación que da la entropía como función de los



parámetros extensivos se denomina *relación fundamental*. Por tanto, si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica imaginable concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella.

$$S = S(U, V, N, \dots, Nr) \quad (1.1)$$

Puede obtenerse de unívoca forma la energía interna ( $U$ )

$$U = U(S, V, N, \dots, Nr) \quad (1.2)$$

Las ecuaciones (1.1) y (1.2) son formas alternativas de la relación fundamental, y cada una de ellas contiene toda la información termodinámica acerca del sistema. Nótese que el carácter extensivo de la entropía permite deducir las propiedades de un sistema de cierto número de moles ( $N_r$ ), a partir de las propiedades de un sistema de un mol ( $N$ ). La ecuación fundamental esta sujeta a la identidad.

$$U = U(S, V, N, \dots, Nr) = NU(S/N, V/N, N/N, \dots, Nr/N) \quad (1.3)$$

En particular para un sistema simple de un solo componente,

$$U(S, V, N) = NU(S/N, V/N, 1) \quad (1.4)$$

Donde  $S/N$  es la entropía por mol y  $V/N$  el volumen por mol,

$$\bar{S} = S/N \quad \text{y} \quad \bar{V} = V/N \quad (1.5)$$

De esta manera podemos escribir la relación fundamental en cantidades molares,

$$\bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{V}) \quad (1.6)$$

En virtud de los cambios asociados de los parámetros extensivos podemos obtener la forma diferencial de la relación fundamental, ya que es la que más nos interesa; esto se logra a partir de las ecuaciones de primera y segunda ley de la termodinámica para un sistema cerrado, es posible escribirse para el caso especial de un proceso reversible:

$$d\bar{U} = dQ_{rev} + dW_{rev} \quad (1.7)$$

Las ecuaciones aplicadas a este proceso son:

$$dW_{rev} = -Pd\bar{V} \quad (1.8)$$

$$dQ_{rev} = Td\bar{S} \quad (1.9)$$

Al combinar las ecuaciones (1.7),(1.8) y (1.9) se obtiene,

$$d\bar{U} = Td\bar{S} - Pd\bar{V} \quad (1.10)$$

Donde  $\bar{U}$ ,  $\bar{S}$  y  $\bar{V}$  son los valores molares de la energía interna, la entropía y el volumen.

Esta ecuación que combina la primera y segunda ley, contiene propiedades únicamente del sistema. Estas dependen sólo del estado y no de la clase de proceso que conduce a ese estado, por lo tanto la aplicación de la ecuación (1.10) no se restringe a procesos reversibles. No obstante, no es posible liberar las restricciones impuestas en la naturaleza del sistema. Por eso, la ec.(1.10) se aplica a cualquier proceso en un sistema de masa constante que resulta de un cambio diferencial desde un estado de equilibrio a otro.

Todas las propiedades termodinámicas básicas  $-P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $U$  y  $S$ - están incluidas en la ec.(1.10). De igual manera se conocen más ejemplos de relaciones fundamentales en forma diferencial, como lo son la entalpía, energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs, que se pueden obtener a partir de la ecuación para la energía interna aplicando transformaciones de *Legendre*. Se dará una explicación breve del método empleado, primero será matemáticamente y posteriormente su aplicación a las relaciones fundamentales.

Consideremos el caso en el que la relación fundamental es función de una sola variable independiente  $X$ :

$$Y = Y(X) \quad (1.11)$$

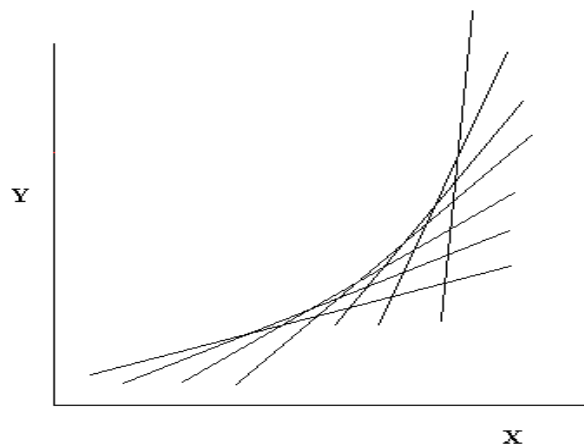
Geoméricamente, la relación fundamental se representa por una curva en un espacio de coordenadas cartesianas  $X$  e  $Y$ , y la derivada:

$$P \equiv \frac{dy}{dx} \quad (1.12)$$

Es la pendiente de esta curva, Ahora, si queremos considerar  $P$  como variable independiente en lugar de  $X$ , nuestro primer impulso seria eliminar  $X$  entre las ecs.(1.11) y (1.12), obteniendo  $Y$  en función de  $P$

$$Y = Y(P) \quad (1.13)$$

Sin embargo esto indica que con ello sacrificaríamos algo del contenido matemático de la relación fundamental (1.11) dada, puesto que es evidente que el conocimiento de  $Y$  en función de la pendiente  $dY/dX$  no nos permitiría reconstruir la curva  $Y=Y(X)$ . La solución aceptable al problema viene aportada por la dualidad entre la *geometría convencional del punto* y la *geometría de líneas*. El concepto esencial de la geometría de líneas es que una curva dada puede representarse igualmente bien como envolvente de una familia de líneas tangentes (Fig. 1.3).



**Fig. 1.3 Geometría de líneas para  $dY/dX$ .**

Del mismo modo que cualquier punto del plano está descrito por los dos números  $X$  e  $Y$ , así cualquier recta del plano puede describirse por los dos números  $P$  y  $\psi$ , donde  $P$  es la pendiente de la recta y  $\psi$  es su intersección con el eje  $Y$ . Por tanto del mismo modo que una relación  $Y=Y(X)$  selecciona un subconjunto de todos los puntos posibles  $(X, Y)$ , una relación  $\psi = \psi(P)$  selecciona un subconjunto de todos los puntos posibles  $(P, \psi)$ . El conocimiento de las intersecciones  $\psi$  de líneas tangentes en función de las pendientes  $P$  nos permite construir la familia de líneas tangentes, y por consiguiente la curva que constituye su envolvente. Así la relación

$$\psi = \psi(P) \quad (1.14)$$

Es completamente equivalente a la relación fundamental  $Y=Y(X)$ . La cuestión que se plantea ahora es como determinar  $\psi = \psi(P)$  a partir de  $Y=Y(X)$ . El procedimiento matemático adecuado es la transformación de *Legendre*. Consideremos la línea tangente que pasa por el punto  $(X, Y)$  y tiene una pendiente  $P$ . Si la ordenada en el origen es  $\psi$  (Fig. 1.4), tenemos.

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \quad (1.15)$$

O bien

$$\psi = Y - PX \quad (1.16)$$

Así la ecuación anterior es la igualdad básica de la transformada de *Legendre* y puede tomarse como la definición analítica de la función  $\psi$ . La función  $\psi$  se denomina *transformada de Legendre* de  $Y$ .

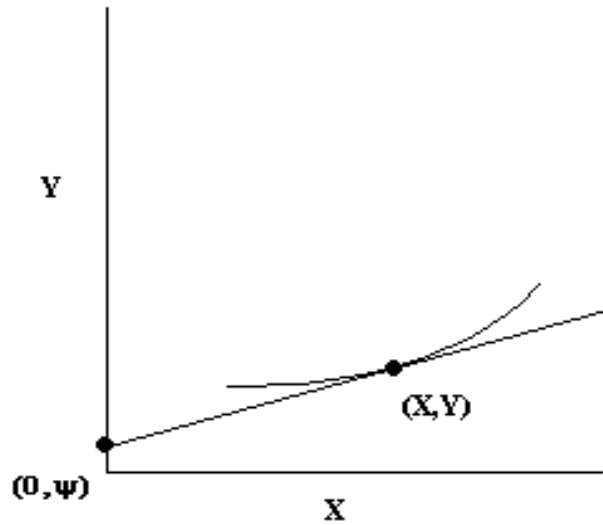


Fig. 1.4 Línea tangente para la función  $\psi$ .

Veamos ahora que la relación entre  $(X, Y)$  y  $(P, \psi)$  es simétrica a su inversa salvo un signo en la ecuación de la transformación de *Legendre*. Tomando la diferencial de la ecuación (1.16) y recordando que  $dY = PdX$ , tenemos

$$\begin{aligned} d\psi &= -PdX - XdP - dY \\ &= -XdP \end{aligned} \tag{1.17}$$

O también

$$-X = \frac{d\psi}{dP} \tag{1.18}$$

Si se eliminan las variables  $P$  y  $\psi$  entre la ecuación  $\psi = \psi(P)$ , y las ecuaciones (1.16) y (1.18), se vuelve a obtener la relación  $Y=Y(X)$ .

La generalización de las transformaciones de *Legendre* a funciones de más de una variables es simple y directa. Veamos como se aplica a las relaciones fundamentales obteniendo una de ellas a partir de la energía interna. Como ejemplo tomaremos la *energía libre de Helmholtz*, esta es la transformada de *Legendre* parcial de  $\bar{U}$  que reemplaza como

variable independiente la entropía por la temperatura. Para esto primero derivamos la ecuación (1.10) respecto a la entropía,

$$\left( \frac{d\bar{U}}{d\bar{S}} \right)_{\bar{V}} = T$$

Posteriormente tomamos la función  $\bar{\psi}$  que estará dada en términos de la energía interna (función original), la temperatura (derivada de  $\bar{U}$ ) y la variable independiente utilizada (la entropía):

$$\bar{\psi} = \bar{U} - T\bar{S}$$

Ahora la escribimos en su forma diferencial y conociendo  $d\bar{U}$  obtenemos:

$$d\psi = d\bar{U} - Td\bar{S} - \bar{S}dT$$

$$d\bar{\psi} = Td\bar{S} - Pd\bar{V} - Td\bar{S} - \bar{S}dT$$

$$d\bar{\psi} = -\bar{S}dT - Pd\bar{V}$$

Esta ecuación resultante es la expresión para la energía libre de Helmholtz, en función de  $T$  y  $\bar{V}$ :

$$d\bar{A} = -\bar{S}dT - Pd\bar{V} \quad (1.19)$$

De la misma manera en que se obtuvo la ecuación para la energía libre de Helmholtz se pueden deducir las expresiones para la entalpía y la energía libre de Gibbs,

$$d\bar{H} = Td\bar{S} + \bar{V}dP \quad (1.20)$$

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad (1.21)$$

Ya sea a partir de la relación fundamental para la energía interna o conociendo cualquier relación fundamental se pueden obtener las tres restantes.

La información contenida en la relación fundamental es completa: es equivalente a todos los datos numéricos concebibles, a todos los gráficos y a todos los tipos imaginables de descripciones de propiedades termodinámicas. Si se conoce la relación fundamental de un sistema, no queda un solo atributo termodinámico que no este determinado completa y precisamente.

Una ecuación que será de sumo interés en este trabajo es la relación fundamental para la energía libre de Gibbs en forma integral manteniendo  $T$  constante

$$\int_{P^{\circ}}^P d\bar{G} = \int_{P^{\circ}}^P \bar{V}dP \quad (1.22)$$

Que también se puede expresar como

$$\bar{G}(T, P) - \bar{G}(T, P^{\circ}) = \int_{P^{\circ}}^P \bar{V}dP \quad (1.23)$$

$$\bar{G}(P, T) = \bar{G}(P^{\circ}, T) + \int_{P^{\circ}}^P \bar{V}dP \quad (1.24)$$

La expresión anterior es valida para  $\bar{G}(P, T)$  <sup>[4]</sup> en la cual  $\bar{G}^{\circ}(T)$  es la energía libre de Gibbs un estado de referencia.

#### 1.2.8).- Ecuaciones de Estado.

La temperatura, la presión y los potenciales electroquímicos son derivadas parciales de una función  $U = U(S, V, N_i)$  y por consiguiente son también funciones de  $S, V$  y  $N_i$ . Tenemos una serie de relaciones funcionales:

$$T = T(S, V, N) \quad (1.25)$$

$$P = P(S, V, N) \quad (1.26)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) \quad (1.27)$$

Estas relaciones expresan los parámetros intensivos en términos de los parámetros extensivos independientes y se denominan *ecuaciones de estado*. Conocer una única ecuación de estado no implica el conocimiento completo de las propiedades termodinámicas de un sistema. El conocimiento de la totalidad de las ecuaciones de estado de un sistema es equivalente a conocer su ecuación fundamental, y por consiguiente es termodinámicamente completo.

El hecho de que la ecuación fundamental de un sistema sea homogénea de primer orden tiene implicaciones directas sobre la forma funcional de las ecuaciones de estado. Se sigue inmediatamente que las ecuaciones de estado son *homogéneas de orden cero*. Es decir, que la multiplicación de cada uno de los parámetros extensivos independientes por una magnitud escalar  $\lambda$  deja la función inalterada:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N) \quad (1.28)$$

Por consiguiente se llega a que la temperatura de un sistema compuesto constituido por dos subsistemas idénticos es igual a la temperatura de cualquiera de los subsistemas. La presión y los potenciales químicos tienen la misma propiedad.

Para sistemas simples de un solo componente (como es nuestro caso), la diferencial de la energía se escribe frecuentemente en términos de cantidades molares ec. (1.10), pero por el momento haremos omisión a eso y presentaremos la ecuación de la energía en términos de  $T$ ,  $P$  y  $\mu$ :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1.29)$$

Con la ecuación anterior veamos como se designan los parámetros intensivos y como se obtiene su ecuación de estado, tomando una variación infinitesimal de la ecuación (1.29),

$$dU = \left( \frac{dU}{dS} \right) dS + \left( \frac{dU}{dV} \right) dV + \left( \frac{d\mu}{dN} \right) dN \quad (1.30)$$



Ahora bien,

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_{V,N} = \left(\frac{d\bar{U}}{d\bar{S}}\right)_{\bar{V}} = T \quad (1.31)$$

Y análogamente

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{S,N} = -P \quad (1.32)$$

$$\left(\frac{dU}{dN}\right)_{S,V} = \mu_i \quad (1.33)$$

Con las tres definiciones anteriores la relación fundamental implica tres ecuaciones de estado ecs. (1.25), (1.26) y (1.27), pueden sustituirse en la relación de *Euler*<sup>[1]</sup> ec.(1.34) volviendo a obtener la relación fundamental:

$$U = TS - PV + \mu_i N_i \quad (1.34)$$

Por otra parte si se conocen solo dos ecuaciones de estado un procedimiento alternativo para obtener la relación fundamental es por integración directa de la ecuación (1.10), evidentemente el conocimiento de  $T = T(\bar{S}, \bar{V})$  y  $P = P(\bar{S}, \bar{V})$  permite obtener la ecuación diferencial de las variables  $\bar{U}, \bar{S}$  y  $\bar{V}$ , su integración da

$$\bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{V})$$

Que es la ecuación fundamental, así obtenida contendrá una constante de integración indeterminada.

Las ecuaciones (1.31) y (1.32) en su forma molar serán las de mayor utilidad en este trabajo, así que seguiremos haciendo referencia en adelante a cualquier relación fundamental y sus ecuaciones de estado en dicha forma.

1.2.9).- *Coefficientes de respuesta.*

1.2.9.1).- *Capacidades caloríficas.*

La capacidad calorífica ( $C$ ) de una sustancia es el calor que se ha de suministrar a una cantidad específica de materia para aumentar su temperatura una unidad<sup>[2]</sup>. La capacidad calorífica depende de la presión y temperatura de trabajo. Como el calor no es una función de estado, habrá que definir que tipo de proceso se realiza cuando queramos saber que transferencia de energía en forma de calor es necesaria para variar la temperatura del sistema:

- Si el proceso se realiza a **presión constante** se define la capacidad calorífica a presión constante como:

$$\bar{C}_p = \frac{\delta q_p}{dt} \quad (1.35)$$

- Si el proceso se realiza a **volumen constante** se define la capacidad calorífica a volumen constante como:

$$\bar{C}_v = \frac{\delta q_v}{dt} \quad (1.36)$$

Si integramos las ecuaciones (1.35) y (1.36) obtenemos las siguientes relaciones,

$$\int \bar{C}_p dT = \int \delta q_p \quad (1.37)$$

$$\int \bar{C}_v dT = \int \delta q_v \quad (1.38)$$

Obtenemos

$$\Delta \bar{H} = Q_p \quad (1.39)$$

$$\Delta \bar{U} = Q_v \quad (1.40)$$

Para demostrar que estas identidades son ciertas tomemos la ecuación para  $dU$  haciendo uso de la primera ley de la termodinámica y manteniendo  $P$  constante,

$$d\bar{U} = dq_p - Pd\bar{V} \quad (1.41)$$

Integramos para obtener,

$$\Delta \bar{U} = Q_p - P \int_{\bar{V}_i}^{\bar{V}_f} d\bar{V} \quad (1.42)$$

Despejamos  $Q_p$  y agrupando términos,

$$Q_p = (\bar{U}_f + P\bar{V}_f) - (\bar{U}_i + P\bar{V}_i) \quad (1.43)$$

Donde  $\bar{H} = \bar{U} + P\bar{V}$

$$Q_p = \bar{H}_f - \bar{H}_i = \Delta \bar{H} \quad (1.44)$$

De manera similar podemos demostrar la ecuación para la capacidad calorífica a volumen constante, utilizando la ecuación (1.20) para la entalpía

$$d\bar{H} = \delta q_v + \bar{V}dP \quad (1.45)$$

Integrando y manteniendo el volumen constante obtenemos,

$$\Delta \bar{H} = Q_v + \bar{V} \int_{P_i}^{P_f} dP \quad (1.46)$$

Despejando  $Q_v$  y agrupando términos,

$$Q_v = (\bar{H}_f - \bar{V}P_f) + (\bar{H}_i - \bar{V}P_i) \quad (1.47)$$

Donde  $\bar{U} = \bar{H} - P\bar{V}$

$$Q_v = \bar{U}_f - \bar{U}_i = \Delta \bar{U} \quad (1.48)$$

Sustituyendo (1.48) en (1.36)

$$C_{\bar{V}} = \left( \frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{\bar{V}} \quad (1.49)$$

A su vez también se demuestra que  $\bar{C}_p$  y  $\bar{C}_{\bar{V}}$  son derivadas de la entalpía y la entropía,

$$\bar{C}_p = \left( \frac{d\bar{H}}{dT} \right)_p \quad (1.50)$$

$$\bar{C}_v = \left( \frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{\bar{V}} \quad (1.51)$$

Escribimos la ecuación de estado para  $\bar{C}_p$  y  $\bar{C}_{\bar{V}}$  en términos de  $T$ ,  $P$  y  $\bar{S}$ , empleando las ecuaciones (1.20) y (1.10)

$$\left( \frac{d\bar{H}}{dT} \right)_p = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_p - \bar{V} \left( \frac{dP}{dT} \right)_p \quad (1.52)$$

$$\left( \frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{\bar{V}} = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_{\bar{V}} - P \left( \frac{d\bar{V}}{dT} \right)_{\bar{V}} \quad (1.53)$$

Obtenemos

$$\left( \frac{d\bar{H}}{dT} \right)_p = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_p \quad (1.54)$$

$$\left( \frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{\bar{V}} = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_{\bar{V}} \quad (1.55)$$

Finalmente escribimos

$$\bar{C}_p = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_p \quad (1.56)$$

$$\bar{C}_v = T \left( \frac{d\bar{S}}{dT} \right)_{\bar{V}} \quad (1.57)$$

De este modo, después de un análisis completo de las ecuaciones de estado para las capacidades caloríficas, se muestra que en los procesos a presión constante la entalpía desempeña un papel semejante a la energía interna en los procesos a volumen constante.

#### 1.2.9.2).- *Coefficiente de expansión térmica.*

Al igual que las capacidades caloríficas el *coeficiente de expansión térmica* <sup>[6]</sup> es una derivada de una ecuación de estado y se define por:

$$\alpha = \frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \quad (1.58)$$

El coeficiente de expansión térmica es el incremento relativo del volumen por unidad de incremento de la temperatura de un sistema manteniendo la presión constante.

#### 1.2.9.3).- *Coefficiente de compresibilidad isotérmica.*

Otra derivada importante dentro del estudio de un sistema con respecto a su ecuación de estado es el *coeficiente de compresibilidad isotérmica* <sup>[6]</sup> que se define por:

$$\beta(T, P) = -\frac{1}{\bar{V}} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T \quad (1.59)$$

La compresibilidad isotérmica es la disminución relativa de volumen por unidad de incremento de la presión a temperatura constante.

Finalmente a estos cuatro parámetros ( $\bar{C}_p$ ,  $\bar{C}_v$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ ) se le conoce como *coeficientes de respuesta* de un sistema dado.

1.2.10).- *Equivalencia entre Relación fundamental con una ecuación de estado  $P\bar{V}T$  y la ecuación para el  $\bar{C}_p$ .*

Como ya se hizo mención anteriormente, una relación fundamental involucra cierto número de ecuaciones de estado, también se hizo referencia a que si se conocen dos de estas ecuaciones se puede llegar a conocer la relación fundamental con excepción de una constante indeterminada. Utilicemos la relación fundamental para la entalpía en su forma molar ec. (1.20), para demostrar lo mencionado anteriormente.

$$d\bar{H} = Td\bar{S} + \bar{V}dP$$

Las ecuaciones de estado que la componen son:

$$T = T(\bar{S}, P) \tag{1.60}$$

$$\bar{V} = \bar{V}(\bar{S}, P) \tag{1.61}$$

Como podemos ver ambas ecuaciones están en función de la presión y la entropía. El problema que se nos presenta en este caso, es que esta última propiedad es difícil de medir.

La respuesta a este problema es poner la entropía en función de la temperatura y la presión, despejándola de la ecuación (1.60),

$$\bar{S} = \bar{S}(T, P) \tag{1.62}$$

Y sustituyéndola en la ecuación (1.61)

$$\begin{aligned}\bar{V} &= \bar{V}(\bar{S}(T, P), P) \\ \bar{V} &= \bar{V}(T, P)\end{aligned}\tag{1.63}$$

Esta es la ecuación de estado para el volumen en función de  $T$  y  $P$ , ambas variables son fáciles de medir.

Lo que aún sigue representando un problema es el conocimiento de la entropía, para lo cual empleamos la ecuación (1.56) que nos permitirá conocer  $d\bar{S}$  a partir de la capacidad calorífica a presión constante. Ya que para  $\bar{C}_p$  en función de  $T$  y  $P$  tenemos que

$$d\bar{C}_p = \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP\tag{1.64}$$

Manteniendo  $T$  constante e integrando desde  $P_1$  hasta  $P_2$ ,

$$\int_{P_1}^{P_2} d\bar{C}_p = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP\tag{1.65}$$

Expresando el termino del lado izquierdo como diferencia de  $\bar{C}_p$ ,

$$\bar{C}_p(T, P_2) - \bar{C}_p(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP\tag{1.66}$$

Despejando  $\bar{C}_p(T, P_2)$  obtenemos

$$\bar{C}_p(T, P_2) = \bar{C}_p(T, P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP\tag{1.67}$$

Si tomamos a  $P_1$  como estado de referencia,

$$\bar{C}_p(T, P) = \bar{C}_p^\circ(T) + \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP\tag{1.68}$$

Para conocer el valor de la integral en la ecuación (1.68) podemos hacer uso de la ecuación de estado para el volumen (1.63)

$$\int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP = -T \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P dP = -T \int_{P_1}^{P_2} \left[ \bar{V} \alpha^2 + \bar{V} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_P \right] dP \quad (1.69)$$

En la que habrá que resolver la ecuación para el volumen, esto se puede hacer mediante el uso de algún método iterativo como el de Newton-Raphson. Una deducción mas detallada de este resultado se dará en el capítulo siguiente.

Una vez que se conoce el  $\bar{C}_p$  es equivalente a conocer  $d\bar{S}$  según la ecuación (1.56), con la cual podremos obtener la relación fundamental para la entalpía por medio de la integración directa de la ecuación (1.20)

$$\int d\bar{H} = T \int d\bar{S} + \bar{V} \int dP \quad (1.70)$$

Evidentemente, el conocimiento de  $T = T(\bar{S}, P)$  y  $\bar{V} = \bar{V}(\bar{S}, P)$  permite obtener la ecuación diferencial en las variables  $\bar{H}$ ,  $\bar{S}$  y  $P$ , y su integración da

$$\bar{H} = \bar{H}(\bar{S}, P) \quad (1.71)$$

Que es la ecuación fundamental. Por supuesto tendremos una constante de integración indeterminada.



# CAPÍTULO II

## DESARROLLO MATEMATICO.

### 2.1).- Ecuaciones de estado $P$ - $V$ - $T$ a utilizar.

#### 2.1.1).-Ecuación de Van der Waals.

La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. Van der Waals <sup>[4]</sup> en 1873:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (2.1)$$

En esta ecuación,  $a$  y  $b$  son constantes positivas; cuando son cero, lo que se obtiene es la ecuación del gas ideal. Dados los valores de  $a$  y  $b$  para un fluido en particular, puede calcularse  $P$  como una función de  $\bar{V}$  para varios valores de  $T$ .

Las constantes en esta ecuación de estado pueden evaluarse mediante un ajuste de los datos  $PVT$  disponibles. Sin embargo, al tratarse de una ecuación cúbica sencilla, las estimaciones adecuadas provienen de las constantes críticas  $T_c$  y  $P_c$ . Puesto que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, entonces pueden imponerse las siguientes condiciones matemáticas:

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

Donde el subíndice  $c$  denota el punto crítico. La diferenciación de estas ecuaciones proporciona expresiones para ambas derivadas, las cuales pueden igualarse a cero para  $P=P_c$ ,  $T=T_c$  y  $\bar{V} = \bar{V}_c$ . Por otra parte, la ecuación de estado también puede escribirse para las

condiciones críticas, obteniéndose tres ecuaciones de las cinco constantes  $P_c$ ,  $\bar{V}_c$ ,  $T_c$ ,  $a$  y  $b$ .

Las expresiones que se obtienen son:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Aunque esta ecuación tal vez no proporcione los mejores valores posibles, ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse, debido a que a menudo se conocen las temperaturas y presiones críticas (en contraste con los datos  $PVT$ ) o pueden estimarse de manera confiable.

#### 2.1.2).-Ecuación de Redlich-Kwong.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong <sup>[4]</sup>:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2}(\bar{V} + b)\bar{V}} \quad (2.2)$$

Esta ecuación, al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de  $\bar{V}$  que tienen un significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante  $b$ . Las constantes para esta ecuación de estado se obtienen de igual modo que para la ecuación de Van der Waals y sus valores son:

$$a = 0.4278 \frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}$$

Al tratarse de una ecuación cúbica de estado, como la de Van der Waals, no proporciona los mejores valores posibles, pero ellos son razonables y casi siempre pueden determinarse.

### 2.1.3).-Ley de los Estados Correspondientes; factor acéntrico.

Las observaciones experimentales muestran que los factores de compresibilidad  $Z$  para diferentes fluidos exhiben una conducta similar cuando se correlacionan con una función de *temperatura reducida* ( $T_r$ ) y una *presión reducida* ( $P_r$ ). Estas coordenadas termodinámicas adimensionales proporcionan las bases para la forma más simple del teorema de los estados correspondientes: “*Todos los fluidos, cuando se les compara con la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento del gas ideal casi al mismo grado*” <sup>[1]</sup>. Las correlaciones de estados correspondientes de  $Z$  están basadas en este teorema y se conocen como correlaciones con dos parámetros. Los resultados mejoran de manera apreciable a partir de la introducción de un tercer parámetro de estados correspondientes (además de la temperatura crítica y presión crítica), característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el *factor acéntrico* ( $\omega$ ) <sup>[1]</sup>, introducido por K. S. Pitzer.

El factor acéntrico para una especie química pura está definido con respecto a su presión de vapor. Puesto que el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal en relación con el recíproco de la temperatura absoluta,

$$\frac{d \log P_r^{\text{sat}}}{d \left( \frac{1}{T_r} \right)} = m$$

Donde  $P_r^{\text{sat}}$  es la presión de vapor reducida,  $T_r$  es la temperatura reducida, y  $m$  es la pendiente de una grafica de  $\log P_r^{\text{sat}}$  en función de  $1/T_r$ . Obsérvese que  $\log$  denota un logaritmo base 10.

Si el teorema de estados correspondientes con dos parámetros en general fuera válido, la pendiente  $m$  sería la misma para todos los fluidos puros. Sin embargo, no se ha observado que esto sea cierto; cada fluido tiene su propio valor característico de  $m$ , que en principio puede servir como tercer parámetro de estados correspondientes. No obstante, Pitzer observó que todos los datos de presión de vapor para los fluidos simples (Ar, Kr y Xe) se encuentran sobre la misma línea cuando se grafica  $\log P_r^{\text{sat}}$  en función de  $1/T_r$ , y que la línea pasa por  $\log P_r^{\text{sat}} = -1.0$  en  $T_r = 0.7$ . Esto se ilustra en la figura 2.1:

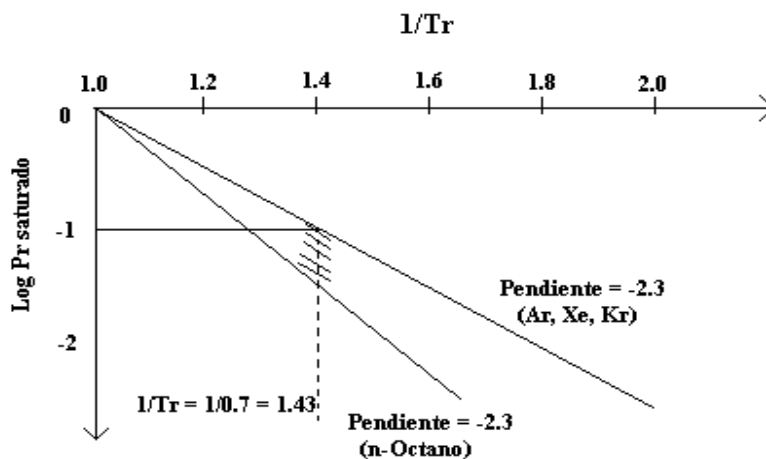


Fig. 2.1 Dependencia aproximada con respecto a Presión de vapor reducida.

Información para otros fluidos define otras líneas cuyas posiciones se fijan con respecto a la línea para fluidos simples (SF) mediante la diferencia:

$$\log P_r^{\text{sat}}(\text{SF}) - \log P_r^{\text{sat}}$$

El factor acéntrico se define como la diferencia evaluada en  $T_r = 0.7$ :

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$$

Por lo tanto  $\omega$  se puede determinar para cualquier fluido a partir de  $T_c$  y  $P_c$ , y de una sola medición de la presión de vapor hecha a  $T_r = 0.7$ .

La definición de  $\omega$  hace que su valor sea cero para el argón, criptón y xenón, y la información experimental produce factores de compresibilidad para los tres fluidos que están correlacionados por las mismas curvas cuando  $Z$  se representa como una función de  $T_r$  y  $P_r$ . Esta es la premisa básica del siguiente *teorema de estados correspondientes con tres parámetros*: “*Todos los fluidos que tienen el mismo valor  $\omega$ , cuando se les compara con la misma  $T_r$  y  $P_r$  tienen el mismo valor de  $Z$ , y todos se desvían del comportamiento de gas ideal el mismo grado*” <sup>[1]</sup>.

Gas	Tc. (K)	Pc. (bar)	$\omega$
Metano	190.56	45.39	0.011
Etano	305.42	48.80	0.099
Propano	369.83	42.49	0.153
Butano	425.17	37.39	0.199
Pentano	469.65	33.69	0.251
Hexano	500.00	31.09	0.299
Heptano	540.20	27.04	0.349
Octano	568.70	24.57	0.398

**Tabla1.** Constantes críticas y factores acéntricos.

#### 2.1.4).-Ecuación de Redlich-Kwong-Soave.

Esta ecuación es una modificación de la ecuación de Redlich-Kwong hecha por G. Soave <sup>[6]</sup> en 1972, a la que se le incluye el parámetro  $\omega$ , el cual es denominado factor acéntrico y es característico de la estructura molecular del fluido, este parámetro mide la esfericidad de la molécula, es decir, proporciona un número que representa todas las fuerzas presentes en ella, no solo las del centro sino las de toda la molécula. La expresión para esta ecuación es:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + \bar{V}b} \quad (2.3)$$

Los parámetros se determinan, al igual que las otras ecuaciones cúbicas, aplicando la condición de inflexión en el punto crítico, obteniéndose las siguientes expresiones para los parámetros:

$$a(T) = \hat{\alpha}(T) \cdot a(T_c)$$

$$a(T_c) = 0.42774 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R T_c}{8 P_c}$$

$$\hat{\alpha}(T) = \left[ 1 + m \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.476\omega^2$$

Donde  $\alpha(T)$  es llamada función alfa y es dependiente de la temperatura, esta fue concebida para cuadrar los datos de las presiones de vapor de los hidrocarburos, describiendo de manera acertada el comportamiento de estas sustancias. Dicha función tiene gran aplicación en ecuaciones posteriores a la de Soave.

Esta ecuación, permite mejorar más los resultados entregados por la ecuación de Redlich-Kwong, sin embargo aún no logra representar fielmente el comportamiento de un fluido para grandes intervalos de presión y temperatura.

### 2.1.5).-Ecuación de Peng-Robinson <sup>[6]</sup>.

Esta ecuación, al igual que la ecuación de Van der Waals, posee dos parámetros, pero su forma es más complicada. La expresión de esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2} \quad (2.4)$$

Utilizando las condiciones de inflexión en el punto crítico, se obtiene los parámetros:

$$a(T) = \hat{\alpha}(T) \cdot a(T_c)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$\hat{\alpha}(T) = \left[ 1 + m \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad m = 0.3746 + 1.574\omega - 0.2699\omega^2$$

En el que también se utiliza el parámetro alfa, esta función fue concebida para cuadrar los datos de las presiones de vapor.

### 2.1.6).-Ecuaciones de Twu.

En 1994 las ecuaciones cúbicas de estado de Redlich-Kwong y Peng-Robinson fueron modificadas por Chorng Twu <sup>[7, 8]</sup> introduciendo una modificación al parámetro alfa. Este ha sido generalizado en relación con la temperatura reducida y el factor acéntrico así que

puede ser usada para cualquier hidrocarburo y las fracciones de petróleo, sin caracterización adicional que requerían otras ecuaciones. La función alfa generalizada para dichas ecuaciones de estado reproduce la presión de vapor para hidrocarburos desde el punto triple hasta el punto crítico con gran exactitud.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2} \quad (2.5)$$

$$\hat{\alpha}(T) = T_r^{N(M-1)} \cdot e^{L(1-T_r^{NM})} \quad (2.6)$$

Donde L, M, N son parámetros establecidos para cada gas con valores distintos para cada una de las ecuaciones a las cuales son aplicados.

<i>Gas</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
Metano	0,081043	0,915696	2,616220
Etano	0,311041	0,866279	1,298690
Propano	0,283800	0,858285	1,594200
Butano	0,351718	0,843261	1,470390
Pentano	0,343038	0,810237	1,550340
Hexano	0,099790	0,901528	5,089630
Heptano	0,169318	0,844860	3,031510
Octano	0,428179	0,805321	1,718980

**Tabla 2.** Constantes para la ecuación de Twu.

### 2.1.7).-Ecuación de Nasrifair-Mosfeghian.

Recientemente en el 2001 K. Nasrifair y M. Mosfeghian <sup>[9]</sup> desarrollaron una ecuación cúbica de estado con dos parámetros nuevos. Ambos parámetros son dependientes de la temperatura. Esta nueva ecuación de estado permite calcular el parámetro de atracción. Para calcular las propiedades termodinámicas de un compuesto puro, esta ecuación de estado requiere la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico. Usando esta ecuación, la presión de vapor de compuestos puros, especialmente cerca del punto crítico, y la presión



de punto de burbuja de mezclas binarias son calculadas con exactitud, los parámetros y su respectiva ecuación son los siguientes:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2} \quad (2.7)$$

$$a = a_c \left[ 1 + m_a (1 - \sqrt{\theta}) \right]^2 \quad b = b_c \left[ 1 + m_b (1 - \theta) \right]$$

$$a_c = 0.497951 \frac{RT_c}{P_c} \quad b_c = 0.094451 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$m_a = \left( \sqrt{\frac{a_{pt}}{a_c}} \right) - 1 \quad m_b = \left( \frac{b_{pt}}{b_c} \right) - 1$$

$$\theta = \frac{T - T_{pt}}{T_c - T_{pt}}$$

$$T_{pt} = (0.2498 + 0.3359\omega - 0.1073\omega^2)T_c$$

$$a_{pt} = 29.7056b_{pt}RT_{pt}$$

$$b_{pt} = (1 - 0.1519\omega - 3.9462\omega^2 + 7.0538\omega^3)b_c$$

Donde el subíndice  $c$  denota el punto crítico y  $pt$  un pseudo punto triple. En esta ecuación se hace uso de un pseudo punto triple ya que esta toma valores de temperatura menores o mayores a la temperatura real del punto triple de la sustancia utilizada.

## 2.2).-Cálculo de la capacidad calorífica a presión constante $\bar{C}_p$ .

Una parte importante para este trabajo fue desarrollar una ecuación que nos permitiera calcular el  $\bar{C}_p$  a cualquier temperatura y presión ya que esto nos permitirá determinar el  $\bar{C}_v$  bajo las mismas condiciones de  $T$  y  $P$ :

$$\bar{C}_p = \bar{C}_p(T, P)$$

$$d\bar{C}_p = \left( \frac{d\bar{C}_p}{dT} \right)_P dT + \left( \frac{d\bar{C}_p}{dP} \right)_T dP$$

Si elegimos mantener la temperatura constante e integramos desde  $P^o$  hasta  $P$  se consigue:

$$\int_{P^o}^P d\bar{C}_p = \int_{P^o}^P \left( \frac{d\bar{C}_p}{dP} \right)_T dP \quad (2.8)$$

$$\bar{C}_p(P, T) = \bar{C}_p(P^o, T) + \int_{P^o}^P \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T dP$$

Para evaluar el término  $\left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T$  hacemos lo siguiente:

$$\bar{C}_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T \quad (2.9)$$

Como  $\bar{H} = \bar{U} + P\bar{V}$

$$\left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T + \bar{V} \left( \frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \quad (2.10)$$

y  $d\bar{U} = Td\bar{S} - Pd\bar{V}$

$$\left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T \quad (2.11)$$

Entonces al combinar las ecuaciones (2.10) y (2.11) obtenemos

$$\left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial P} \right)_T + \bar{V} \left( \frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \quad (2.12)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T + \bar{V}$$

Si usamos la siguiente relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P \quad (2.13)$$

Escribimos

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P + \bar{V} \quad (2.14)$$

Al usar la definición de *factor de expansión térmica* obtenemos

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = -T\bar{V}\alpha + \bar{V} = \bar{V} - T\bar{V}\alpha \quad (2.15)$$

Ahora derivamos con respecto a  $T$  a  $P$  constante obteniendo la ec. (2.9)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial(\bar{V}\alpha)}{\partial T}\right)_P - \bar{V}\alpha\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \quad (2.16)$$

Finalmente escribimos la ecuación (2.8) como:

$$\bar{C}_p(T, P) = \bar{C}_p(P^o, T) + \int_{P^o}^P (-T\bar{V}\alpha^2 - T\bar{V}\alpha')dP \quad (2.17)$$

Donde

$$\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P \quad (2.18)$$

La ecuación (2.17) permite evaluar el  $\bar{C}_p(P, T)$  si se conoce el  $\bar{C}_p(P^o, T)$  y la ecuación de estado  $PVT$ .

### 2.3).-Calculo de la capacidad calorífica a volumen constante $\bar{C}_v$ .

Para determinar el valor de la capacidad calorífica a volumen constante en función de los tres restantes coeficientes de respuesta hacemos lo siguiente:

$$\bar{S} = \bar{S}(T, P)$$

$$d\bar{S} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P}\right)_T dP$$

Utilizando relaciones de Maxwell para  $\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_P$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dP$$

Aplicando lo mismo para  $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$  obtenemos

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \alpha \bar{V} dP \quad (2.19)$$

Tenemos que

$$\bar{C}_v dT + \left(\frac{T\alpha}{\beta}\right) d\bar{V} = \bar{C}_p dT - T\bar{V}\alpha dP \quad (2.20)$$

Sustituyendo la ecuación (2.20) en la (2.19)

$$Td\bar{S} = \bar{C}_p dT - T\bar{V}\alpha dP \quad (2.21)$$

Derivando con respecto a  $T$  manteniendo  $\bar{V}$  constante.

$$T \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_{\bar{V}} = \bar{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{\bar{V}} - T\bar{V}\alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V}} \quad (2.22)$$

Nuevamente empleando relaciones de Maxwell para conocer  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{v}}$

$$\bar{C}_V = \bar{C}_P - \frac{T\bar{V}\alpha^2}{\beta} \quad (2.23)$$

La ecuación anterior relaciona los cuatro coeficientes de respuesta, en nuestro caso  $\bar{C}_V$  está en función del factor de expansión térmica  $\alpha$ , el de compresibilidad isotérmica  $\beta$  y el  $\bar{C}_P$ .

#### 2.4).-Detalles computacionales.

En primer lugar fue necesario calcular el volumen de cada gas utilizando las propiedades críticas y todos los parámetros necesarios para cada ecuación de estado empleada. El cálculo del volumen para cada ecuación de estado se realizó mediante el método iterativo de Newton-Raphson, para esto fue necesario escribir las ecuaciones de estado en forma de un polinomio dependiente del volumen. En nuestro caso las iteraciones se detuvieron cuando la diferencia entre volúmenes era menor a 0.00001 unidades.

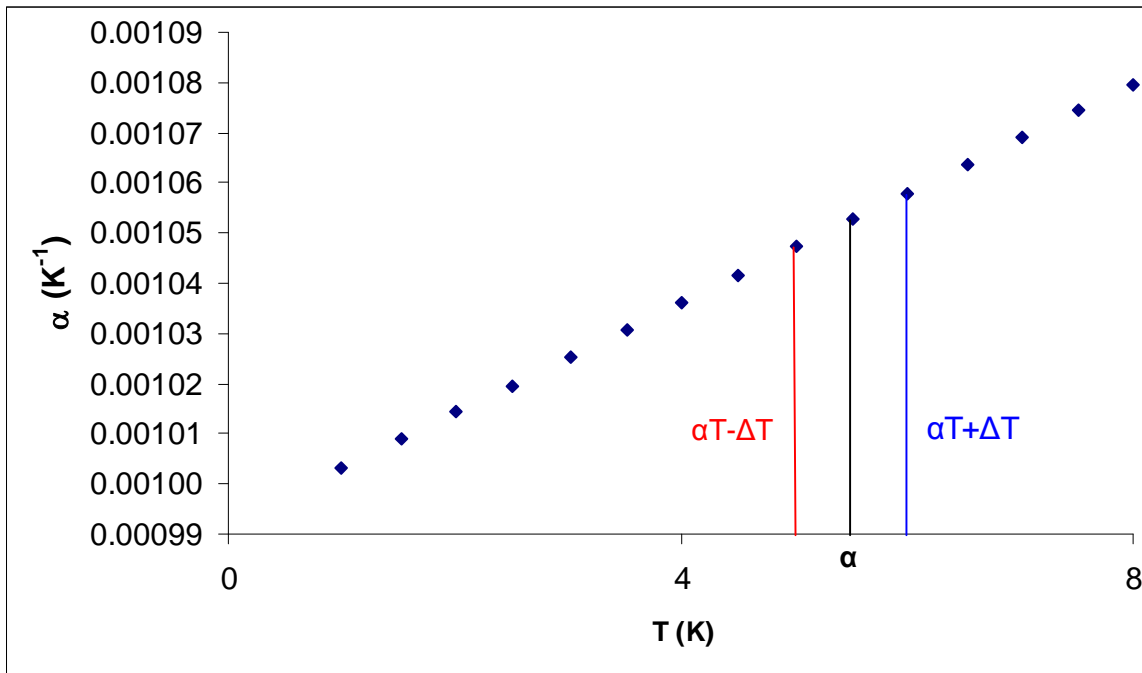
Para obtener el factor de expansión térmica ( $\alpha$ ) y el factor de compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ) se emplearon las ecuaciones (1.58) y (1.59) respectivamente.

Se hicieron estimaciones para el volumen a  $T + \Delta T$  y  $T - \Delta T$  con  $\Delta T = \pm 0.1$  K, esto con la finalidad de calcular la derivada  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P$ . Realizando un grafico como el siguiente y

haciendo uso de la expresión:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha_{T+\Delta T} - \alpha_{T-\Delta T}}{2\Delta T} :$$

Se pudo obtener la derivada de alfa con respecto a  $T$  manteniendo  $P$  constante.

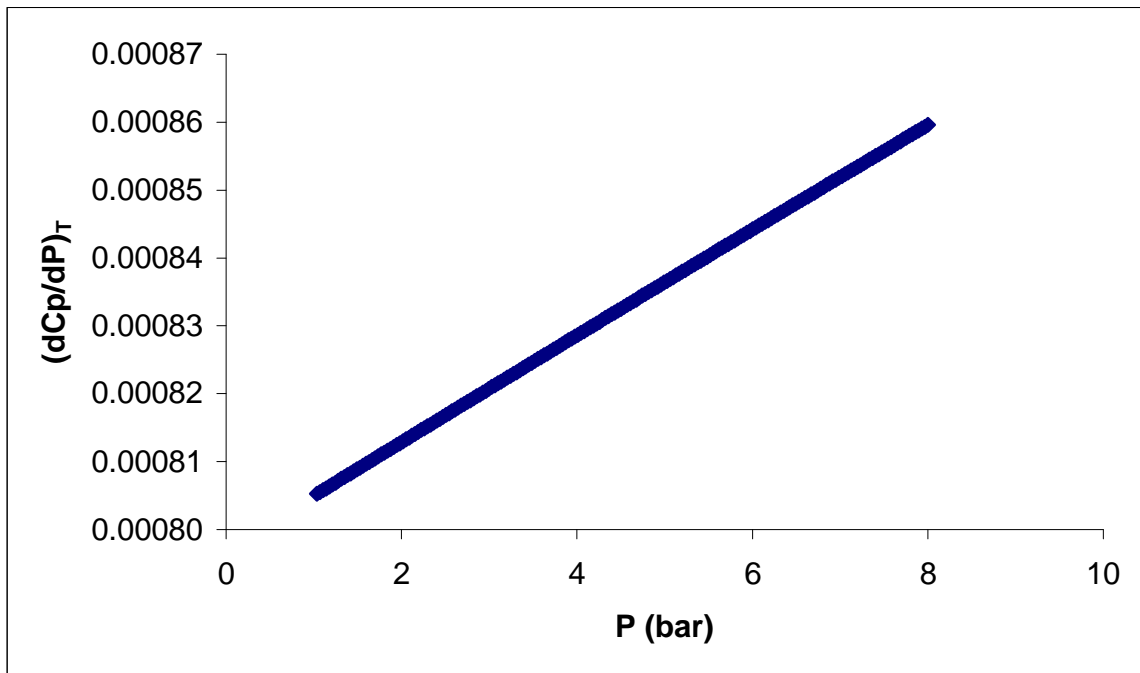


**Gráfico 1.** Cálculo de  $(d\alpha/dT)_P$  ec. Peng-Robinson.

Una vez obtenida la derivada de  $\alpha$ , el siguiente paso fue calcular la integral,

$$\int_{P^o}^P \left( \frac{\partial \bar{C}_P}{\partial P} \right)_T = -T \int_{P^o}^P \left[ \bar{V} \alpha^2 + \bar{V} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_P \right] dP$$

Puesto que es una integral numérica, se resuelve calculando el área bajo la curva desde  $P^o$  hasta  $P$  con ayuda de un gráfico como el siguiente:



**Grafico 2.**  $(dC_p/dP)_T$  vs.  $P$  ec. Peng-Robinson.

Hasta este momento habrá que destacar que el resultado de todos estos cálculos proporciona un solo valor para  $\bar{C}_p(T, P)$ , elaborando cada grafico con 200 puntos.

Para asegurar que los cálculos se hicieran dentro de la fase gaseosa, se empleó la ecuación de *Antoine* para calcular las presiones de saturación de cada gas.

En las tablas 3 y 4 se muestran los valores obtenidos a cada una de las presiones de trabajo, así como la ecuación y las constantes con las que fueron calculados, excepto para los últimos cuatro gases ya que la presión de 35 bar sobrepasa sus presiones críticas.

$\log P^{sat} (mmHg) = A - \frac{B}{T + C}$			
Gas	A	B (°C)	C (°C)
<b>Metano</b>	6.69561	405.42	267.42
<b>Etano</b>	6.83452	663.7	256.47
<b>Propano</b>	6.80398	803.81	246.99

**Tabla 3.** Constantes para la ecuación de Antoine <sup>[1]</sup>.

$\ln P^{sat} (KPa) = A - \frac{B}{T + C}$			
Gas	A	B (°C)	C (°C)
<b>Butano</b>	13.6608	2154.70	238.789
<b>Pentano</b>	13.7667	2451.88	232.014
<b>Hexano</b>	13.8193	2696.04	224.317
<b>Heptano</b>	13.8622	2910.26	216.432
<b>Octano</b>	13.9346	3123.13	209.635

**Tabla 4** Constantes para la ecuación de Antoine <sup>[5]</sup>.

\*Los valores de temperatura corresponden a los de presión crítica.

Gas	1 bar (K)	8 bar (K)	15 bar (K)	25 bar (K)	35 bar (K)
<b>Metano</b>	112	145	159	173	184
<b>Etano</b>	184	234	255	276	291
<b>Propano</b>	231	292	318	344	363
<b>Butano</b>	272	343	374	403	426
<b>Pentano</b>	309	387	421	454	476*
<b>Hexano</b>	341	427	463	499	513*
<b>Heptano</b>	371	462	501	539	546*
<b>Octano</b>	398	494	535	575	574*

**Tabla 5.** Valores de Temperatura de ebullición obtenidos con la ecuación de *Antoine*.

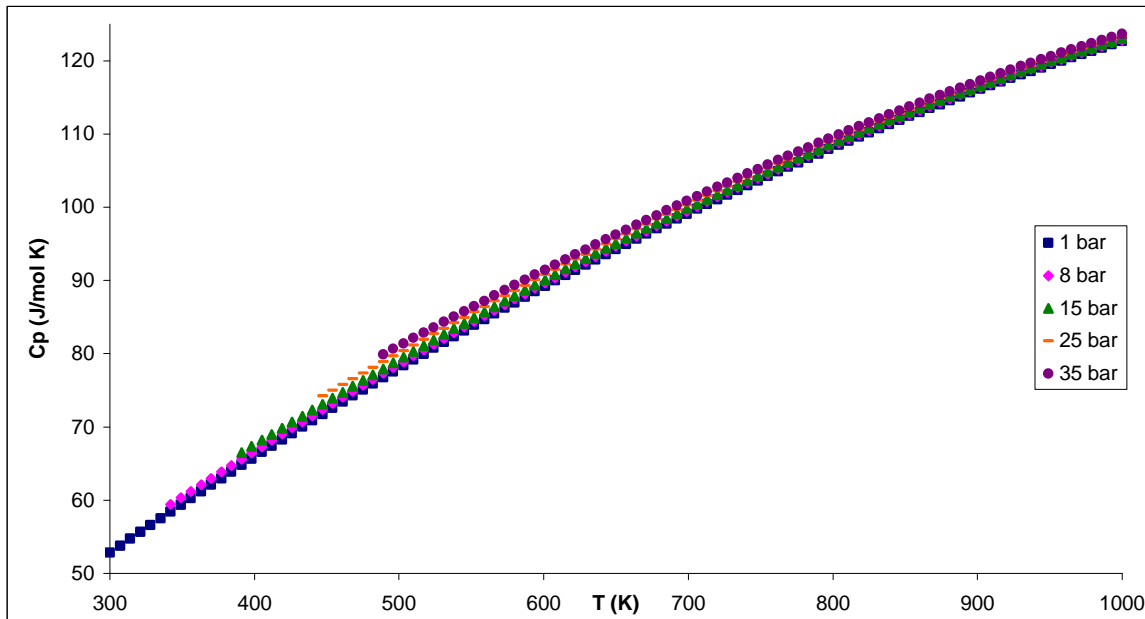
En la tabla 6 se presentan los valores de las constantes para el cálculo de  $\bar{C}_p^\circ(T)$ , así como la ecuación en la que se emplearon. Esta ecuación es válida para un intervalo de temperatura de 300-1000 K.

$\bar{C}_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$				
Gas	A (J/mol K)	B (J/mol K <sup>2</sup> )	C (J/mol K <sup>3</sup> )	D (J/mol K <sup>4</sup> )
Metano.	25.3596	0.01687	7.13E-05	-4.08E-08
Etano.	8.18140	0.16146	-4.01E-05	-6.94E-09
Propano.	-5.33790	0.31024	-1.65E-04	3.47E-08
Butano.	-1.77920	0.38696	-1.93E-04	3.48E-08
Pentano.	-5.61910	0.67693	-3.64E-04	7.41E-08
Hexano.	-47.3838	0.58241	-3.11E-04	6.29E-08
Heptano.	-7.47680	0.07774	-4.28E-04	9.18E-08
Octano.	-3.41070	0.48501	-2.52E-04	4.87E-08

**Tabla 6.**  $\bar{C}_p$  de distintos gases a 1 bar de presión <sup>[5]</sup>.



A continuación se elaboraron gráficos de  $\bar{C}_p$  en función de la temperatura estableciendo distintas presiones. Como ejemplo se muestra el gráfico obtenido con la ecuación de Peng-Robinson para el etano.



**Gráfico 3.** Cp (P,T) vs. T ec. Peng-Robinson.

Cabe mencionar que para obtener un solo valor de  $\bar{C}_p$  a una temperatura dada y a una presión diferente de 1 bar se evaluó 600 veces el volumen, aplicado a 5 presiones distintas se tiene un total de 3000 cálculos para el volumen por cada gas.

## 2.5).-Obtención de la relación fundamental en la energía libre de Gibbs.

Para obtener la relación fundamental para gases en la representación de la energía libre de Gibbs <sup>[3]</sup> emplearemos la siguiente ecuación,

$$\bar{G}(P,T) = \bar{G}^{\circ}(T) + \int_{1\text{bar}}^P \bar{V}dP$$

Donde  $\bar{G}^{\circ}(T)$  es la energía libre de Gibbs a temperatura  $T$  y 1 bar de presión. La ecuación para  $\bar{G}^{\circ}(T)$  que utilizemos será la siguiente:

$$\bar{G}^{\circ}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT \ln T \quad (2.24)$$

Derivando la ecuación anterior con respecto a la temperatura manteniendo la presión constante:

$$\left( \frac{d\bar{G}}{dT} \right)_P = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + F + F \ln T = -S \quad (2.25)$$

Empleando la siguiente expresión:

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$$

Entonces:

$$-\bar{S} = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + F + F \ln T \quad (2.26)$$

Con la información obtenida hasta el momento podemos hacer uso de la expresión para la entalpía en términos de  $\bar{G}$ ,  $T$  y  $\bar{S}$ :

$$\bar{H} = \bar{G} + T\bar{S} \quad (2.27)$$

Para la entropía tenemos:

$$T\bar{S} = -BT - 2CT^2 - 3DT^3 - 4ET^4 + FT - FT \ln T \quad (2.28)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.24) y (2.28) en la ecuación (2.27):

$$\bar{H} = A - FT - CT^2 - 2DT^3 - 3ET^4$$

Ahora bien con esta expresión para la entalpía podemos obtener una ecuación para determinar la capacidad calorífica a presión constante  $\bar{C}_p$ :

$$\left( \frac{d\bar{H}}{dT} \right)_p = \bar{C}_p = -F - 2CT - 6DT^2 - 12ET^3$$

La forma funcional de la ecuación anterior es consistente con una expresión para el  $\bar{C}_p$  <sup>[10]</sup> de la siguiente forma:

$$\bar{C}_p = \gamma + \delta T + \varepsilon T^2 + \sigma T^3 \quad (2.29)$$

Donde  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  y  $\sigma$  son constantes reportadas a 1 bar de presión:

$$\gamma = -F$$

$$\delta = -2C$$

$$\varepsilon = -6D$$

$$\sigma = -12E$$

Una vez conocidas estas constantes podremos regresar a la expresión para la energía libre de Gibbs, ya que los valores obtenidos mediante la ec. (2.29), son consistentes de igual manera con la ecuación para  $\bar{G}^\circ(T)$  <sup>[10]</sup> que nos permitirá conocer  $\bar{G}(T, P)$  salvo dos constantes indeterminadas A y B.

Podemos calcular la constante B si empleamos la ec.(2.26) , en la cual despejamos esta última y utilizamos el valor de la entropía a condiciones estándar:

$$B = -\bar{S}(1bar, 25^\circ C) - 2CT - 3DT^2 - 4ET^3 - F - FT \ln T$$

Finalmente podremos llegar a la relación fundamental para la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\bar{G}(P, T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT \ln T + \int_{1bar}^P \bar{V} dP$$

Donde las constantes B, C, D, E, F y  $\int_{1bar}^P \bar{V}dP$  son ya conocidas y para relación fundamental hacemos lo siguiente:

$$\bar{G}(P, T) - A = BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT \ln T + \int_{1bar}^P \bar{V}dP$$

Con esta ecuación podemos construir un grafico de  $\bar{G}(P, T) - A$  vs.  $T$  y así obtener la relación fundamental para la energía libre de Gibbs, excepto una constante indeterminada  $A^{[1]}$ .

## CAPÍTULO III.

### RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

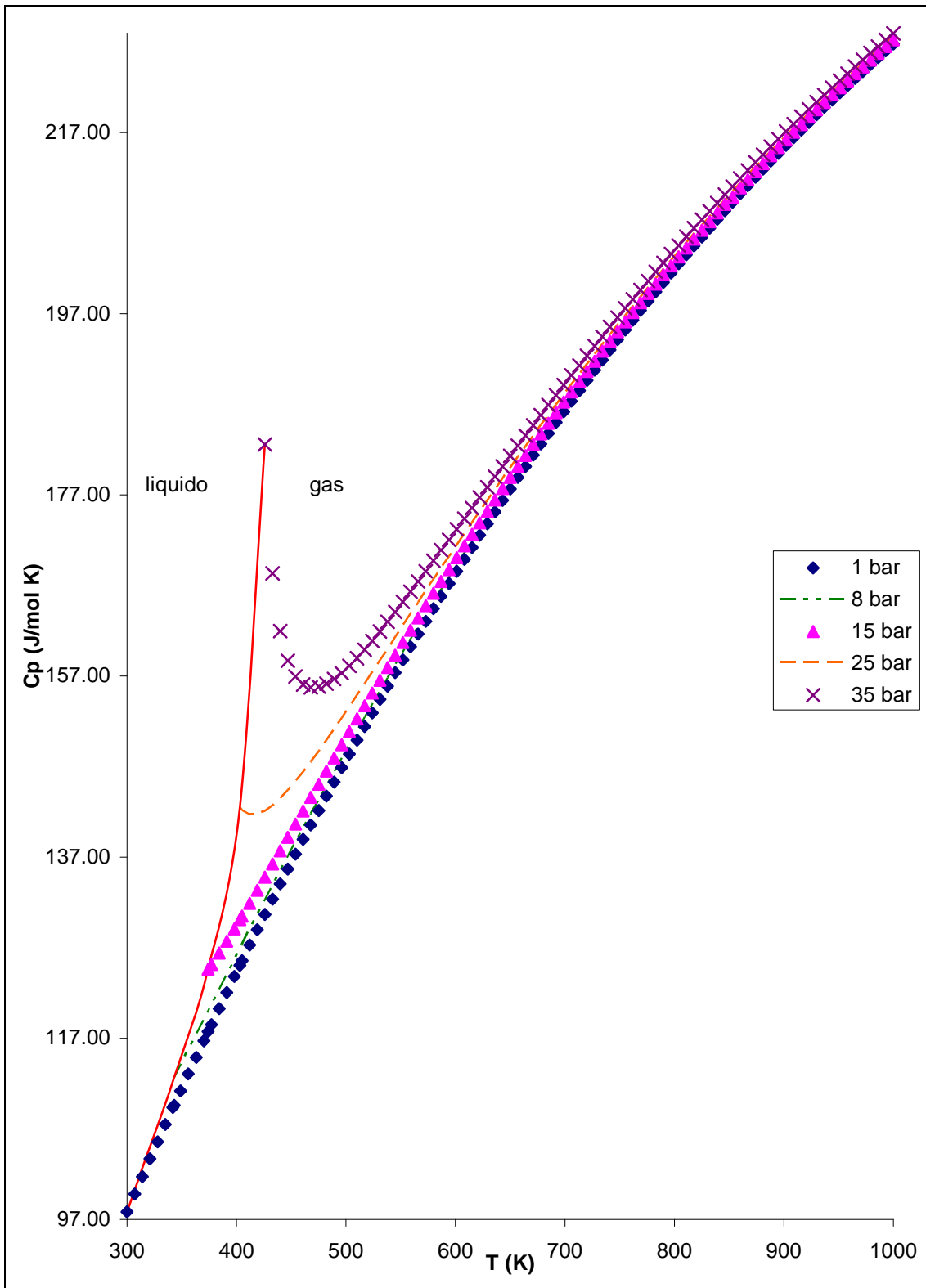
A continuación se presentan las tablas de resultados obtenidos para el butano con tres distintas ecuaciones de estado *PVT*, además de sus gráficos correspondientes en los cuales la línea continua entre las distintas presiones representa la frontera de la fase líquida y gaseosa.

**Tabla7.** Valores de  $\bar{C}_P(P, T)$  obtenidos para el butano con la ecuación de Van der Waals.

<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>T,35 bar</b>
(K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)
300	97.86				
307	99.81				
314	101.75				
321	103.67				
328	105.58				
335	107.47				
342	109.35				
343	109.62	112.67			
349	111.21	114.10			
356	113.06	115.77			
363	114.89	117.44			
370	116.70	119.12			
374	117.73	120.07	124.64		
377	118.50	120.79	125.16		
384	120.29	122.45	126.42		
391	122.06	124.11	127.74		
398	123.82	125.77	129.10		
403	125.06	126.95	130.09	142.49	
405	125.56	127.42	130.49	142.21	
412	127.28	129.06	131.91	141.73	
419	128.99	130.69	133.34	141.75	
426	130.69	132.31	134.79	142.12	182.57
433	132.37	133.93	136.25	142.72	168.32
440	134.04	135.53	137.71	143.49	161.98
447	135.69	137.12	139.18	144.39	158.69
454	137.33	138.71	140.65	145.37	156.94
461	138.95	140.28	142.12	146.44	156.06
468	140.56	141.84	143.58	147.55	155.75

475	142.16	143.39	145.04	148.71	155.82
482	143.74	144.93	146.50	149.90	156.15
489	145.31	146.45	147.96	151.12	156.67
496	146.86	147.97	149.40	152.36	157.34
503	148.40	149.47	150.84	153.62	158.12
510	149.93	150.96	152.28	154.89	158.98
517	151.44	152.44	153.70	156.16	159.91
524	152.94	153.91	155.12	157.44	160.90
531	154.42	155.36	156.52	158.73	161.92
538	155.89	156.81	157.92	160.01	162.98
545	157.35	158.24	159.31	161.30	164.07
552	158.80	159.66	160.69	162.59	165.17
559	160.23	161.06	162.06	163.87	166.30
566	161.65	162.46	163.42	165.15	167.43
573	163.05	163.84	164.77	166.42	168.58
580	164.44	165.21	166.11	167.69	169.73
587	165.82	166.57	167.44	168.96	170.89
594	167.19	167.92	168.76	170.22	172.05
601	168.54	169.25	170.07	171.47	173.21
608	169.88	170.57	171.36	172.71	174.37
615	171.21	171.88	172.65	173.95	175.54
622	172.53	173.18	173.93	175.18	176.69
629	173.83	174.47	175.19	176.40	177.85
636	175.12	175.74	176.45	177.61	179.00
643	176.40	177.01	177.69	178.82	180.15
650	177.66	178.26	178.92	180.01	181.29
657	178.91	179.49	180.14	181.20	182.43
664	180.16	180.72	181.35	182.38	183.56
671	181.38	181.94	182.55	183.54	184.69
678	182.60	183.14	183.74	184.70	185.81
685	183.81	184.33	184.92	185.85	186.92
692	185.00	185.52	186.08	186.99	188.02
699	186.18	186.69	187.24	188.12	189.12
706	187.35	187.84	188.38	189.24	190.20
713	188.51	188.99	189.52	190.35	191.28
720	189.65	190.13	190.64	191.45	192.36
727	190.79	191.25	191.75	192.54	193.42
734	191.91	192.36	192.86	193.62	194.48
741	193.02	193.47	193.95	194.70	195.52
748	194.12	194.56	195.03	195.76	196.56
755	195.21	195.64	196.10	196.81	197.59
762	196.28	196.71	197.16	197.85	198.61

769	197.35	197.76	198.20	198.88	199.62
776	198.41	198.81	199.24	199.90	200.62
783	199.45	199.85	200.27	200.92	201.62
790	200.48	200.87	201.29	201.92	202.60
797	201.51	201.89	202.29	202.91	203.58
804	202.52	202.89	203.29	203.89	204.54
811	203.52	203.89	204.28	204.87	205.50
818	204.51	204.87	205.25	205.83	206.45
825	205.49	205.84	206.22	206.78	207.39
832	206.46	206.81	207.17	207.73	208.32
839	207.42	207.76	208.12	208.66	209.24
846	208.37	208.70	209.06	209.59	210.15
853	209.30	209.63	209.88	210.50	211.05
860	210.23	210.56	210.90	211.41	211.95
867	211.15	211.47	211.80	212.30	212.83
874	212.06	212.37	212.70	213.19	213.71
881	212.96	213.26	213.59	214.07	214.57
888	213.84	214.15	214.46	214.94	215.43
895	214.72	215.02	215.33	215.79	216.28
902	215.59	215.88	216.19	216.64	217.12
909	216.45	216.74	217.04	217.48	217.95
916	217.30	217.58	217.88	218.32	218.77
923	218.14	218.42	218.71	219.14	219.58
930	218.97	219.24	219.53	219.95	220.39
937	219.79	220.06	220.34	220.75	221.18
944	220.60	220.87	221.14	221.55	221.97
951	221.40	221.66	221.94	222.34	222.75
958	222.19	222.45	222.72	223.11	223.52
965	222.98	223.23	223.50	223.88	224.28
972	223.75	224.00	224.26	224.64	225.03
979	224.52	224.76	225.02	225.39	225.78
986	225.27	225.52	225.77	226.14	226.51
993	226.02	226.26	226.51	226.87	227.24
1000	226.76	227.00	227.24	227.60	227.96



**Grafico 4.**  $\bar{C}_P(P, T)$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Van der Waals.

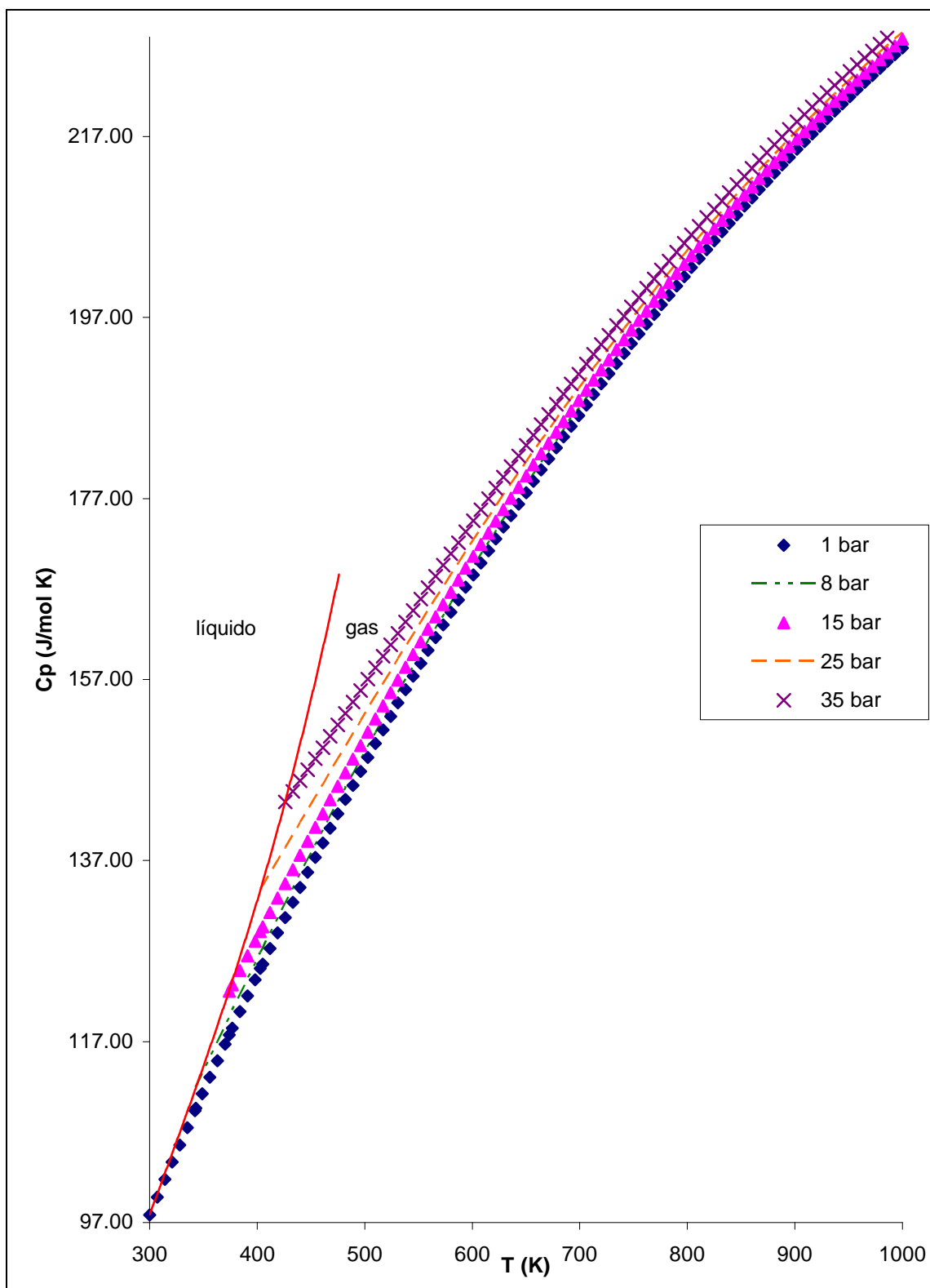


**Tabla 8.** Valores de  $\bar{C}_P(P, T)$  para el butano obtenidos con la ecuación de Peng-Robinson.

<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
(K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)
300	97.86				
307	99.81				
314	101.75				
321	103.67				
328	105.58				
335	107.47				
342	109.35				
343	109.62	111.98			
349	111.21	113.50			
356	113.06	115.27			
363	114.89	117.03			
370	116.70	118.77			
374	117.73	119.76	122.56		
377	118.50	120.51	123.26		
384	120.29	122.23	124.87		
391	122.06	123.94	126.47		
398	123.82	125.64	128.08		
403	125.06	126.85	129.17	133.88	
405	125.56	127.33	129.67	134.27	
412	127.28	129.01	131.26	135.64	
419	128.99	130.67	132.85	137.03	
426	130.69	132.32	134.42	138.42	143.47
433	132.37	133.96	135.99	139.82	144.63
440	134.04	135.59	137.55	141.23	145.82
447	135.69	137.20	139.11	142.63	147.02
454	137.33	138.80	140.65	144.04	148.24
461	138.95	140.39	142.18	145.45	149.48
468	140.56	141.97	143.71	146.86	150.72
475	142.16	143.53	145.22	148.26	151.97
482	143.74	145.08	146.73	149.66	153.23
489	145.31	146.62	148.22	151.06	154.50
496	146.86	148.15	149.70	152.45	155.77
503	148.40	149.66	151.18	153.84	157.04
510	149.93	151.16	152.64	155.22	158.31
517	151.44	152.65	154.10	156.59	159.58
524	152.94	154.12	155.53	157.96	160.85
531	154.42	155.58	156.96	159.32	162.12
538	155.89	157.03	158.37	160.67	163.38
545	157.35	158.47	159.78	162.02	164.65

552	158.80	159.89	161.17	163.35	165.91
559	160.23	161.30	162.56	164.68	167.16
566	161.65	162.70	163.93	166.00	168.41
573	163.05	164.09	165.29	167.31	169.65
580	164.44	165.46	166.64	168.61	170.89
587	165.82	166.82	167.98	169.90	172.12
594	167.19	168.17	169.30	171.18	173.35
601	168.54	169.51	170.62	172.45	174.56
608	169.88	170.84	171.92	173.72	175.77
615	171.21	172.15	173.21	174.97	176.98
622	172.53	173.45	174.49	176.21	178.17
629	173.83	174.74	175.76	177.44	179.36
636	175.12	176.01	177.02	178.67	180.54
643	176.40	177.28	178.27	179.88	181.71
650	177.66	178.53	179.50	181.08	182.87
657	178.91	179.77	180.72	182.28	184.02
664	180.16	181.00	181.94	183.46	185.17
671	181.38	182.21	183.14	184.63	186.31
678	182.60	183.42	184.33	185.79	187.43
685	183.81	184.61	185.50	186.94	188.55
692	185.00	185.99	186.67	188.08	189.66
699	186.18	186.96	187.83	189.21	190.76
706	187.35	188.12	188.97	190.34	191.85
713	188.51	189.27	190.11	191.45	192.94
720	189.65	190.40	191.23	192.55	194.01
727	190.79	191.53	192.34	193.64	195.07
734	191.91	192.64	193.44	194.72	196.13
741	193.02	193.74	194.53	195.79	197.17
748	194.12	194.83	195.61	196.84	198.20
755	195.21	195.91	196.68	197.89	199.23
762	196.28	196.98	197.74	198.93	200.25
769	197.35	198.04	198.78	199.96	201.25
776	198.41	199.08	199.82	200.98	202.25
783	199.45	200.12	200.85	201.99	203.24
790	200.48	201.14	201.86	202.99	204.22
797	201.51	202.16	202.87	203.98	205.19
804	202.52	203.16	203.86	204.96	206.15
811	203.52	204.16	204.85	205.92	207.10
818	204.51	205.14	205.82	206.88	208.04
825	205.49	206.11	206.79	207.83	208.97
832	206.46	207.07	207.74	208.77	209.90
839	207.42	208.03	208.68	209.70	210.81

846	208.37	208.97	209.62	210.62	211.71
853	209.30	209.90	210.54	211.53	212.61
860	210.23	210.82	211.45	212.43	213.49
867	211.15	211.73	212.36	213.33	214.37
874	212.06	212.63	213.25	214.21	215.24
881	212.96	213.53	214.14	215.08	216.10
888	213.84	214.41	215.01	215.94	216.95
895	214.72	215.28	215.88	216.80	217.79
902	215.59	216.14	216.73	217.64	218.62
909	216.45	217.00	217.58	218.48	219.44
916	217.30	217.84	218.42	219.30	220.26
923	218.14	218.67	219.25	220.12	221.06
930	218.97	219.50	220.06	220.93	221.86
937	219.79	220.31	220.87	221.73	222.65
944	220.60	221.12	221.67	222.52	223.43
951	221.40	221.92	222.46	223.30	224.20
958	222.19	222.70	223.25	224.07	224.96
965	222.98	223.48	224.02	224.84	225.71
972	223.75	224.27	224.78	225.59	226.46
979	224.52	225.01	225.54	226.34	227.19
986	225.27	225.76	226.29	227.08	227.92
993	226.02	226.51	227.02	227.81	228.64
1000	226.76	227.24	227.75	228.53	229.35



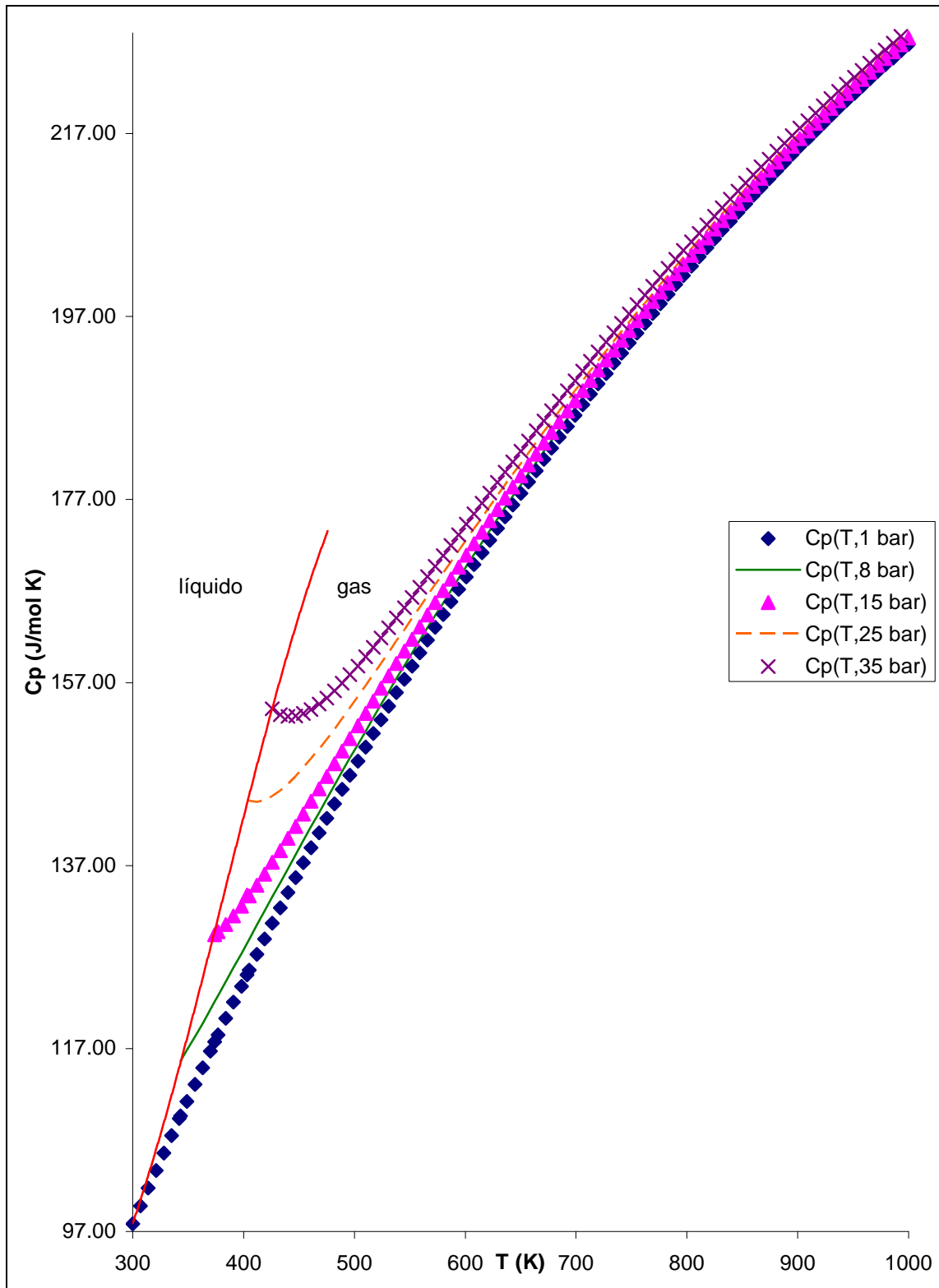
**Grafico 5.**  $\bar{C}_P(P, T)$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Peng-Robinson.

**Tabla 9.** Valores de  $\bar{C}_P(P, T)$  obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
(K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)	(J/mol K)
300	97.86				
307	99.81				
314	101.75				
321	103.67				
328	105.58				
335	107.47				
342	109.35				
343	109.62	115.66			
349	111.21	116.86			
356	113.06	118.29			
363	114.89	119.76			
370	116.70	121.26			
374	117.73	122.12	129.44		
377	118.50	122.77	129.74		
384	120.29	124.30	130.55		
391	122.06	125.84	131.50		
398	123.82	127.39	132.54		
403	125.06	128.50	133.78	144.09	
405	125.56	128.94	133.66	144.05	
412	127.28	130.49	134.84	143.94	
419	128.99	132.04	136.07	144.14	
426	130.69	133.59	137.34	144.58	154.12
433	132.37	135.13	138.64	145.18	153.50
440	134.04	136.68	139.95	145.92	153.28
447	135.69	138.21	141.29	146.76	153.33
454	137.33	139.74	142.64	147.68	153.60
461	138.95	141.26	144.00	148.67	154.05
468	140.56	142.78	145.37	149.72	154.63
475	142.16	144.29	146.75	150.80	155.32
482	143.74	145.79	148.12	151.92	156.10
489	145.31	147.28	149.50	153.07	156.95
496	146.86	148.76	150.88	154.24	157.86
503	148.40	150.23	152.25	155.43	158.81
510	149.93	151.69	153.62	156.63	159.81
517	151.44	153.14	154.99	157.84	160.84
524	152.94	154.58	156.35	159.07	161.89
531	154.42	156.01	157.71	160.30	162.97
538	155.89	157.43	159.07	161.53	164.06
545	157.35	158.84	160.41	162.77	165.17
552	158.80	160.23	161.75	164.01	166.30
559	160.23	161.62	163.08	165.24	167.43
566	161.65	163.00	164.40	166.48	168.56

573	163.05	164.36	165.72	167.71	169.71
580	164.44	165.71	167.03	168.94	170.85
587	165.82	167.05	168.32	170.17	172.00
594	167.19	168.39	169.61	171.39	173.15
601	168.54	169.70	170.89	172.61	174.30
608	169.88	171.01	172.16	173.82	175.45
615	171.21	172.31	173.43	175.02	176.59
622	172.53	173.59	174.68	176.22	177.74
629	173.83	174.87	175.92	177.41	178.88
636	175.12	176.13	177.15	178.60	180.01
643	176.40	177.38	178.37	179.78	181.14
650	177.66	178.62	179.58	180.94	182.27
657	178.91	179.85	180.79	182.11	183.39
664	180.16	181.07	181.98	183.26	184.50
671	181.38	182.27	183.16	184.40	185.61
678	182.60	183.47	184.33	185.54	186.71
685	183.81	184.65	185.49	186.67	187.80
692	185.00	185.82	186.64	187.79	188.89
699	186.18	186.99	187.78	188.90	189.97
706	187.35	188.14	188.91	190.00	191.04
713	188.51	189.27	190.03	191.09	192.10
720	189.65	190.40	191.14	192.17	193.16
727	190.79	191.52	192.24	193.24	194.20
734	191.91	192.63	193.33	194.31	195.24
741	193.02	193.72	194.41	195.36	196.27
748	194.12	194.80	195.48	196.41	197.30
755	195.21	195.88	196.54	197.44	198.31
762	196.28	196.94	197.58	198.47	199.32
769	197.35	197.99	198.62	199.49	200.31
776	198.41	199.04	199.65	200.50	201.30
783	199.45	200.07	200.67	201.49	202.28
790	200.48	201.09	201.67	202.48	203.25
797	201.51	202.10	202.67	203.46	204.22
804	202.52	203.10	203.66	204.43	205.17
811	203.52	204.09	204.64	205.39	206.11
818	204.51	205.06	205.60	206.35	207.05
825	205.49	206.03	206.56	207.29	207.98
832	206.46	206.99	207.51	208.22	208.90
839	207.42	207.94	208.45	209.14	209.80
846	208.37	208.88	209.37	210.06	210.70
853	209.30	209.81	210.29	210.96	211.60
860	210.23	210.72	211.20	211.86	212.48
867	211.15	211.63	212.10	212.74	213.35
874	212.06	212.53	212.99	213.62	214.22
881	212.96	213.42	213.87	214.49	215.07

888	213.84	214.30	214.74	215.35	215.92
895	214.72	215.17	215.60	216.20	216.76
902	215.59	216.03	216.46	217.04	217.59
909	216.45	216.88	217.30	217.87	218.41
916	217.30	217.72	218.13	218.69	219.22
923	218.14	218.55	218.96	219.51	220.03
930	218.97	219.38	219.77	220.31	220.82
937	219.79	220.19	220.58	221.11	221.61
944	220.60	220.99	221.37	221.90	222.39
951	221.40	221.79	222.16	222.67	223.16
958	222.19	222.57	222.94	223.44	223.92
965	222.98	223.35	223.71	224.21	224.68
972	223.75	224.12	224.47	224.96	225.42
979	224.52	224.88	225.23	225.70	226.16
986	225.27	225.63	225.97	226.44	226.89
993	226.02	226.37	226.71	227.17	227.61
1000	226.76	227.10	227.43	227.89	228.32



**Grafico 6.**  $\bar{C}_p(P, T)$  para el butano, calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.



En el apéndice B se presenta el comportamiento experimental  $\bar{C}_p(P^\circ, T)$  para la molécula de agua, hay que aclarar que este se tomara únicamente como modelo de comportamiento.

Como se puede observar en el gráfico 4 para la ecuación de Van der Waals a presiones elevadas se comienza a tener complicaciones, tomando más concretamente la presión a 35 bar en la cual dentro del intervalo de temperatura 426-482 °K se presenta un mínimo en los valores obtenidos para  $\bar{C}_p$ , esta tendencia comienza a partir de presiones superiores a 15 bar, esto se debe a que las interacciones moleculares aumentan conforme se incrementa la presión, y la energía aplicada no es suficiente para disminuirlas. La ecuación de Van der Waals al contener sólo dos parámetros (a y b) es aplicable a intervalos reducidos de temperatura y presión.

Por otra parte para el grafico 5 obtenido con la ecuación de Peng-Robinson no se presenta tal comportamiento, pues los datos nos muestran que no existe influencia tan significativa del aumento de la presión sobre  $\bar{C}_p$  como con la ecuación anterior. La ecuación de Peng-Robinson al incluir el factor acéntrico ( $\omega$ ) como tercer parámetro describe mejor el comportamiento de las interacciones moleculares en hidrocarburos siendo esta aplicable a intervalos de presión y temperatura mayores a los de la ecuación de Van der Waals.

La ventaja que presenta la ecuación de Twu sobre su original (Peng-Robinson) es que se aplica hasta el valor de presión crítica <sup>[10]</sup>, además como se observa en el grafico 6, dicha ecuación representa de manera más acertada el comportamiento del  $\bar{C}_p$  de un gas cerca de su temperatura de saturación a las presiones establecidas, ya que también se puede notar un pequeño mínimo a 153 °K y que implica un incremento mínimo de energía para disminuir las interacciones moleculares, esta ecuación incluye un nuevo parámetro denominado

*función alfa* ( $\alpha$ )<sup>[10]</sup>, la cual incluye el factor acéntrico y tres constantes definidas, distintas para cada hidrocarburo.

Finalmente comparando el comportamiento de las graficas obtenidas con las tres distintas ecuaciones, la ecuación de Twu-Peng-Robinson es la que mejores resultados ofrece.

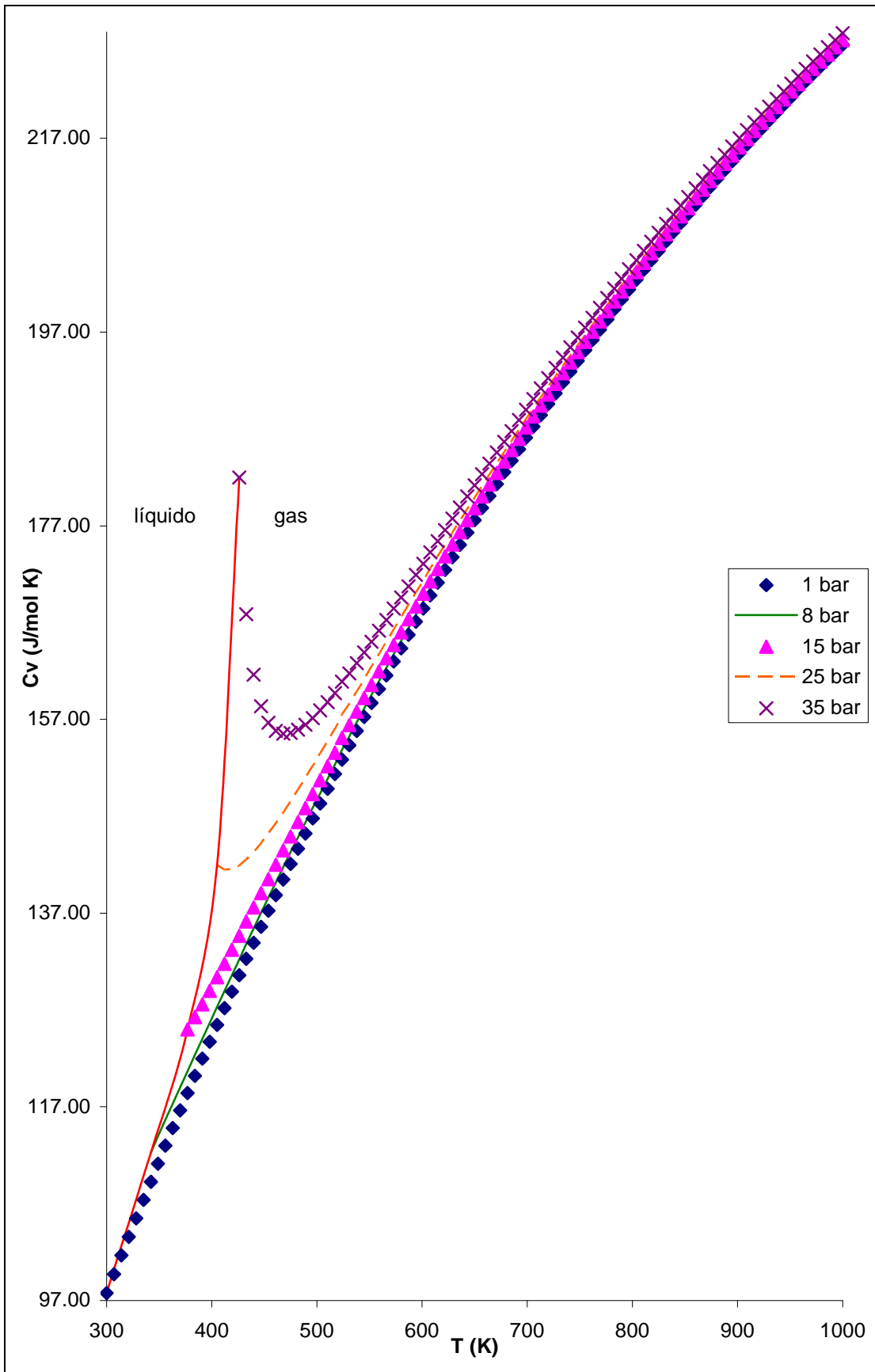
Por las razones anteriores se seleccionó la ecuación de Twu, con la cual se prosiguió con la metodología y de la que sólo se presentarán resultados posteriores a los obtenidos para la capacidad calorífica a volumen constante  $\bar{C}_V(P,T)$  para el mismo gas.

**Tabla 10.** Valores de  $\bar{C}_V(P, T)$  obtenidos para el butano con la ecuación de Van der Waals.

<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
<i>(K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>
300	97.77				
307	99.72				
314	101.66				
321	103.59				
328	105.50				
335	107.39				
343	109.26	112.31			
349	111.13	113.98			
356	112.97	115.66			
363	114.80	117.33			
370	116.62	119.01			
374	118.42	120.68	125.01		
384	120.20	122.35	126.27		
391	121.97	124.01	127.60		
398	123.73	125.67	128.96		
403	125.47	127.31	130.36	141.96	
412	127.20	128.96	131.78	141.50	
419	128.91	130.59	133.21	141.54	
426	130.60	132.21	134.66	141.92	181.98
433	132.28	133.83	136.12	142.53	167.88
440	133.95	135.43	137.59	143.31	161.62
447	135.60	137.03	139.06	144.21	158.38
454	137.24	138.61	140.53	145.21	156.66
461	138.87	140.18	142.00	146.28	155.81
468	140.48	141.74	143.47	147.40	155.52
475	142.07	143.29	144.93	148.56	155.60
482	143.65	144.83	146.39	149.76	155.94
489	145.22	146.36	147.84	150.98	156.47
496	146.78	147.87	149.29	152.22	157.15
503	148.32	149.38	150.73	153.48	157.94
510	149.84	150.87	152.17	154.75	158.81
517	151.35	152.35	153.59	156.03	159.74
524	152.86	153.86	155.10	157.51	161.25
531	154.34	155.27	156.42	158.60	161.76
538	155.81	156.71	157.82	159.89	162.83
545	157.27	158.14	159.21	161.18	163.92
552	158.71	159.56	160.59	162.46	165.03
559	160.14	160.97	161.96	163.75	166.15
566	161.56	162.37	163.32	165.03	167.29

573	162.97	163.75	164.67	166.30	168.44
580	164.36	165.12	166.01	167.58	169.59
587	165.74	166.48	167.34	168.84	170.75
594	167.10	167.82	168.66	170.10	171.92
601	168.46	169.16	169.97	171.35	173.08
608	169.80	170.48	171.27	172.60	174.25
615	171.13	171.79	172.55	173.84	175.41
622	172.44	173.09	173.83	175.07	176.57
629	173.74	174.38	175.09	176.29	177.73
636	175.03	175.65	176.35	177.50	178.88
643	176.31	176.91	177.59	178.71	180.03
650	177.58	178.17	178.82	179.90	181.17
657	178.83	179.41	180.05	181.09	182.31
664	180.07	180.63	181.26	182.27	183.44
671	181.30	181.85	182.46	183.44	184.57
678	182.52	183.05	183.64	184.60	185.69
685	183.72	184.25	184.82	185.75	186.80
692	184.91	185.43	185.99	186.89	187.91
699	186.09	186.60	187.15	188.02	189.00
706	187.26	187.76	188.29	189.14	190.09
713	188.42	188.90	189.42	190.25	191.17
720	189.57	190.04	190.55	191.35	192.25
727	190.70	191.16	191.66	192.44	193.31
734	191.82	192.28	192.76	193.52	194.37
741	192.94	193.38	193.85	194.60	195.41
748	194.04	194.47	194.93	195.66	196.45
755	195.12	195.55	196.00	196.71	197.48
762	196.20	196.62	197.06	197.75	198.50
769	197.27	197.68	198.11	198.78	199.51
776	198.32	198.72	199.15	199.81	200.52
783	199.37	199.76	200.18	200.82	201.51
790	200.40	200.79	201.19	201.82	202.50
797	201.42	201.80	202.20	202.81	203.47
804	202.43	202.81	203.20	203.80	204.44
811	203.44	203.80	204.18	204.77	205.40
818	204.43	204.78	205.16	205.73	206.34
825	205.41	205.76	206.13	206.69	207.28
832	206.37	206.72	207.08	207.63	208.21
839	207.33	207.67	208.03	208.57	209.14
846	208.28	208.62	208.96	209.49	210.05
853	209.22	209.55	209.79	210.41	210.95
860	210.15	210.47	210.81	211.31	211.84

867	211.07	211.38	211.71	212.21	212.73
874	211.97	212.29	212.61	213.10	213.61
881	212.87	213.18	213.50	213.97	214.47
888	213.76	214.06	214.37	214.84	215.33
895	214.64	214.93	215.24	215.70	216.18
902	215.51	215.80	216.10	216.55	217.02
909	216.36	216.65	216.95	217.39	217.85
916	217.21	217.50	217.79	218.22	218.67
923	218.05	218.33	218.62	219.04	219.49
930	218.88	219.16	219.44	219.86	220.29
937	219.70	219.97	220.25	220.66	221.09
944	220.51	220.78	221.05	221.46	221.87
951	221.32	221.58	221.85	222.24	222.65
958	222.11	222.37	222.63	223.02	223.42
965	222.89	223.15	223.41	223.79	224.18
972	223.67	223.92	224.17	224.55	224.94
979	224.43	224.68	224.93	225.30	225.68
986	225.19	225.43	225.68	226.04	226.42
993	225.94	226.18	226.42	226.78	227.15
1000	226.68	226.91	227.15	227.51	227.87



afico 7.  $\bar{C}_V(P, T)$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Van der Waals.

Tabla 11. Valores de  $\bar{C}_V(P, T)$  obtenidos para el butano con la ecuación de Peng-Robinson.

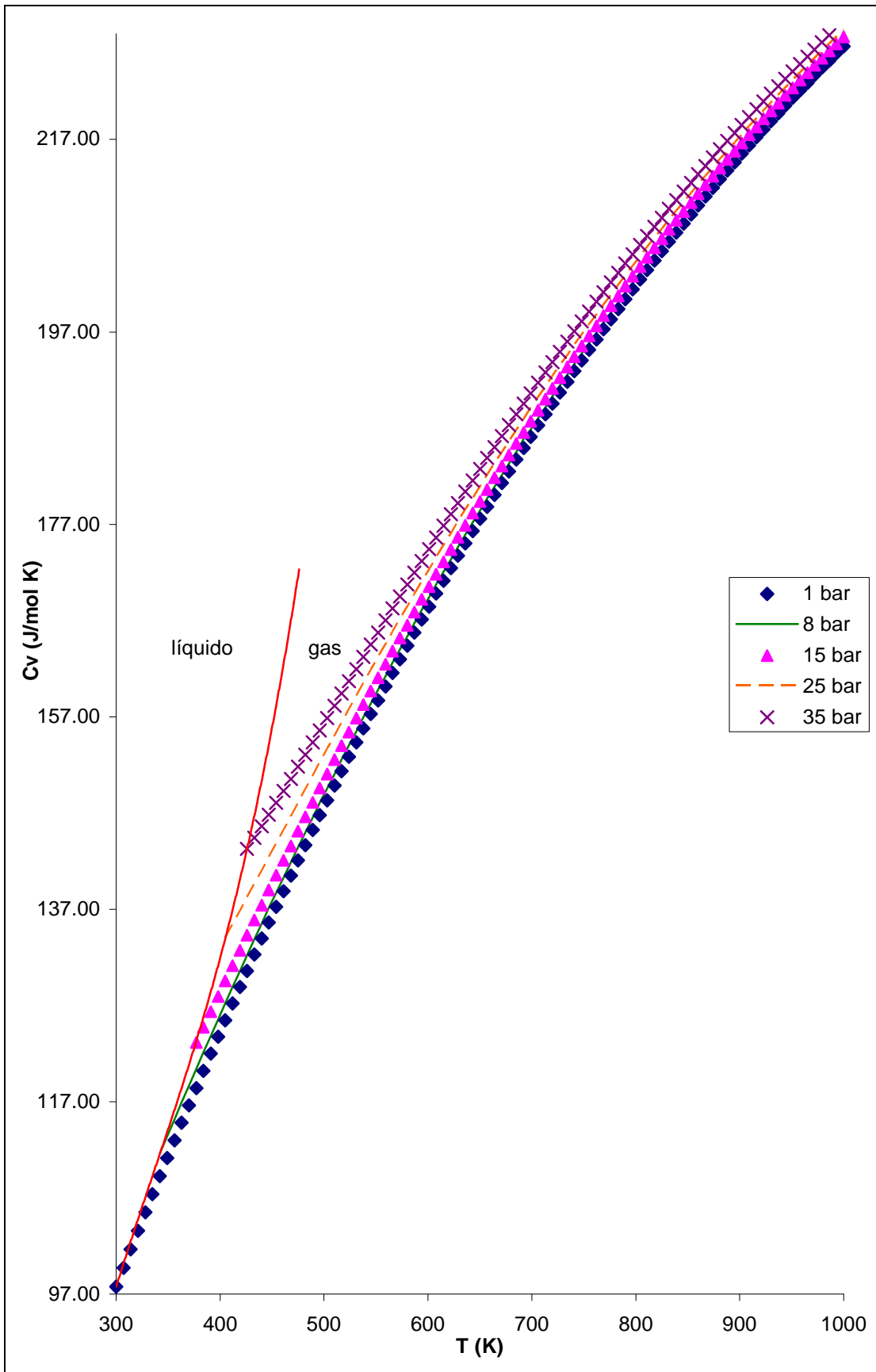
<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
<i>K</i>	( <i>J/mol K</i> )	( <i>J/mol K</i> )	( <i>J/mol K</i> )	( <i>J/mol K</i> )	( <i>J/mol K</i> )
300	97.77				
307	99.73				
314	101.66				
321	103.59				
328	105.50				
335	107.39				
343	109.27	111.62			
349	111.13	113.39			
356	112.97	115.16			
363	114.80	116.92			
370	116.62	118.67			
374	118.42	120.40	123.13		
384	120.20	122.13	124.74		
391	121.97	123.84	126.35		
398	123.73	125.54	127.95		
403	125.47	127.23	129.55	134.10	
412	127.20	128.90	131.14	135.48	
419	128.91	130.57	132.73	136.87	
426	130.60	132.22	134.30	138.26	143.26
433	132.28	133.86	135.87	139.66	144.43
440	133.95	135.49	137.43	141.07	145.62
447	135.60	137.10	138.99	142.48	146.83
454	137.24	138.70	140.53	143.89	148.06
461	138.87	140.29	142.07	145.30	149.29
468	140.48	141.87	143.59	146.71	150.54
475	142.07	143.43	145.11	148.12	151.80
482	143.65	144.99	146.61	149.52	153.06
489	145.22	146.52	148.11	150.92	154.33
496	146.78	148.05	149.59	152.31	155.60
503	148.32	149.56	151.06	153.70	156.87
510	149.84	151.06	152.53	155.08	158.14
517	151.35	152.55	153.99	156.46	159.42
524	152.85	154.03	155.42	157.83	160.69
531	154.34	155.49	156.85	159.19	161.96
538	155.81	156.94	158.27	160.54	163.23
545	157.27	158.37	159.67	161.89	164.49
552	158.71	159.80	161.07	163.22	165.75

559	160.14	161.21	162.45	164.55	167.01
566	161.56	162.61	163.82	165.87	168.26
573	162.97	163.99	165.18	167.18	169.50
580	164.36	165.37	166.53	168.48	170.74
587	165.74	166.73	167.87	169.78	171.98
594	167.10	168.08	169.20	171.06	173.20
601	168.46	169.42	170.51	172.33	174.42
608	169.80	170.74	171.82	173.59	175.63
615	171.13	172.05	173.11	174.85	176.84
622	172.44	173.35	174.39	176.09	178.03
629	173.74	174.64	175.66	177.32	179.22
636	175.03	175.92	176.92	178.55	180.40
643	176.31	177.18	178.16	179.76	181.57
650	177.58	178.43	179.40	180.96	182.74
657	178.83	179.67	180.62	182.16	183.89
664	180.07	180.90	181.83	183.34	185.04
671	181.30	182.12	183.03	184.51	186.17
678	182.52	183.32	184.22	185.68	187.30
685	183.72	184.52	185.40	186.83	188.42
692	184.91	185.90	186.57	187.97	189.53
699	186.09	186.87	187.73	189.10	190.63
706	187.26	188.03	188.87	190.22	191.73
713	188.42	189.17	190.01	191.33	192.81
720	189.57	190.31	191.13	192.43	193.88
727	190.70	191.43	192.24	193.52	194.95
734	191.82	192.55	193.34	194.60	196.00
741	192.93	193.65	194.43	195.67	197.05
748	194.03	194.74	195.51	196.73	198.08
755	195.12	195.82	196.58	197.78	199.11
762	196.20	196.89	197.64	198.82	200.12
769	197.27	197.95	198.69	199.85	201.13
776	198.32	198.99	199.72	200.87	202.13
783	199.37	200.03	200.75	201.88	203.12
790	200.40	201.05	201.77	202.88	204.10
797	201.42	202.07	202.77	203.87	205.07
804	202.43	203.07	203.77	204.85	206.03
811	203.43	204.07	204.75	205.82	206.98
818	204.43	205.05	205.72	206.78	207.92
825	205.40	206.02	206.69	207.73	208.85
832	206.37	206.98	207.64	208.67	209.78
839	207.33	207.94	208.59	209.60	210.69
846	208.28	208.88	209.52	210.52	211.60



853	209.22	209.81	210.44	211.43	212.49
860	210.15	210.73	211.36	212.33	213.38
867	211.07	211.64	212.26	213.22	214.26
874	211.97	212.54	213.16	214.10	215.12
881	212.87	213.44	214.04	214.98	215.98
888	213.76	214.32	214.92	215.84	216.83
895	214.64	215.19	215.78	216.69	217.67
902	215.51	216.05	216.64	217.54	218.51
909	216.36	216.91	217.49	218.37	219.33
916	217.21	217.75	218.32	219.20	220.14
923	218.05	218.58	219.15	220.02	220.95
930	218.88	219.41	219.97	220.83	221.75
937	219.70	220.22	220.78	221.63	222.54
944	220.51	221.03	221.58	222.42	223.31
951	221.32	221.83	222.37	223.20	224.09
958	222.11	222.61	223.15	223.97	224.85
965	222.89	223.39	223.92	224.74	225.60
972	223.67	224.16	224.69	225.49	226.35
979	224.43	224.92	225.44	226.24	227.08
986	225.19	225.68	226.19	226.98	227.81
993	225.94	226.42	226.93	227.71	228.53
1000	226.68	227.15	227.66	228.43	229.25





Gr

afico 8.  $\bar{C}_V(P, T)$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Peng-Robinson.

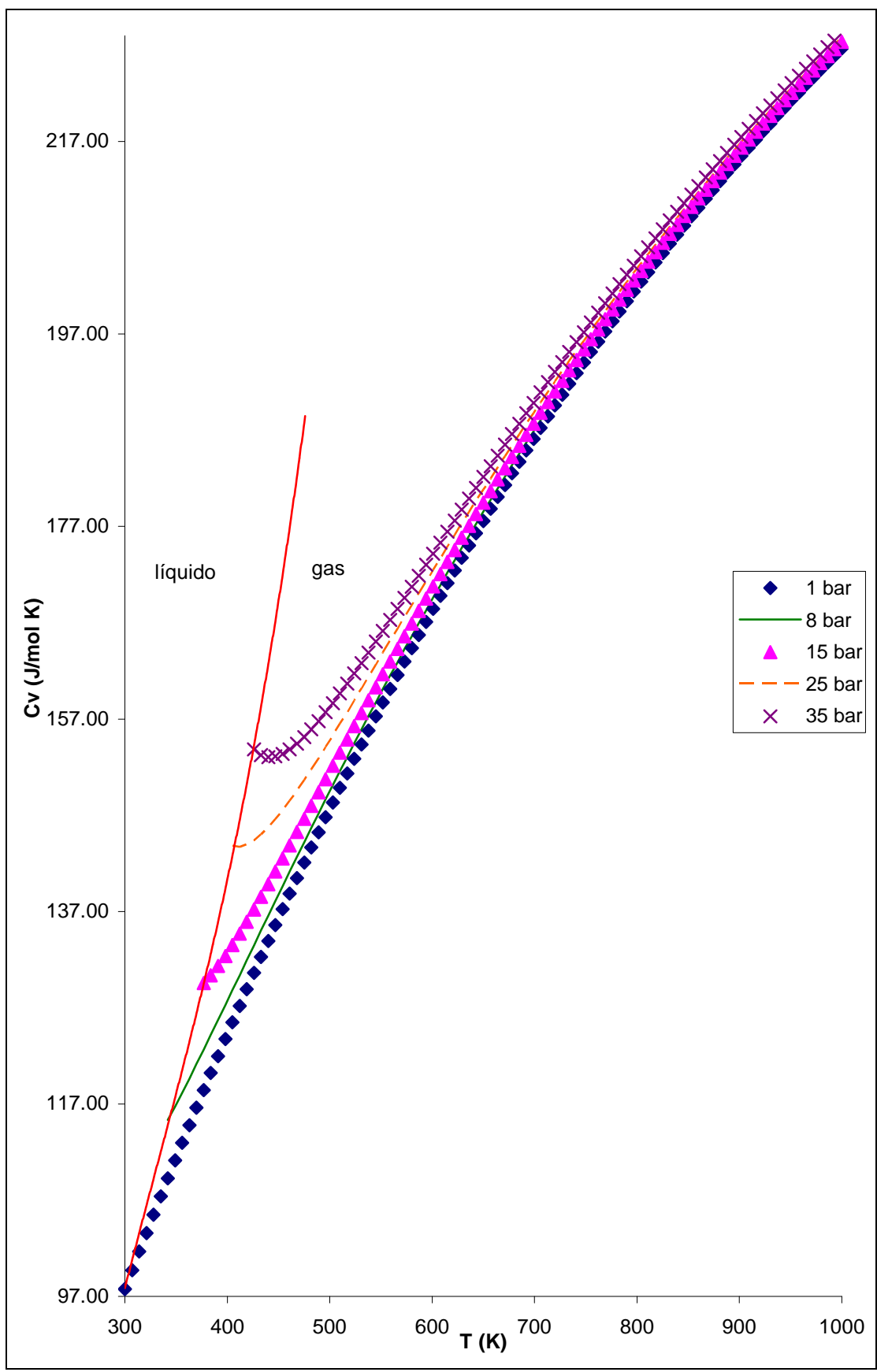
**Tabla 12.** Valores de  $\bar{C}_V(P, T)$  obtenidos para el butano con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

<b>T</b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
<i>K</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>	<i>(J/mol K)</i>
300	97.77				
307	99.72				
314	101.66				
321	103.59				
328	105.49				
335	107.39				
343	109.26	115.32			
349	111.12	116.72			
356	112.97	118.16			
363	114.80	119.63			
370	116.62	121.13			
374	118.42	122.65	129.56		
384	120.20	124.18	130.38		
391	121.97	125.72	131.33		
398	123.73	127.27	132.38		
403	125.47	128.82	133.51	143.81	
412	127.19	130.38	134.69	143.72	
419	128.91	131.93	135.93	143.93	
426	130.60	133.48	137.20	144.38	153.84
433	132.28	135.03	138.50	144.99	153.24
440	133.95	136.57	139.82	145.74	153.03
447	135.60	138.11	141.16	146.58	153.10
454	137.24	139.64	142.51	147.51	153.39
461	138.87	141.16	143.88	148.51	153.84
468	140.48	142.68	145.25	149.56	154.43
475	142.07	144.18	146.62	150.65	155.13
482	143.65	145.68	148.00	151.77	155.92
489	145.22	147.17	149.38	152.92	156.77
496	146.78	148.66	150.76	154.10	157.68
503	148.31	150.13	152.13	155.29	158.65
510	149.84	151.59	153.51	156.50	159.65
517	151.35	153.04	154.88	157.70	160.68
524	152.85	154.48	156.24	158.94	161.74
531	154.34	155.91	157.60	160.17	162.82
538	155.81	157.33	158.96	161.40	163.92
545	157.27	158.74	160.30	162.64	165.03
552	158.71	160.14	161.64	163.88	166.15
559	160.14	161.52	162.97	165.12	167.29
566	161.56	162.90	164.30	166.36	168.43

573	162.97	164.26	165.61	167.59	169.57
580	164.36	165.62	166.92	168.82	170.72
587	165.74	166.96	168.22	170.05	171.87
594	167.10	168.29	169.51	171.27	173.02
601	168.46	169.61	170.79	172.49	174.17
608	169.80	170.92	172.06	173.70	175.32
615	171.13	172.21	173.32	174.91	176.47
622	172.44	173.50	174.58	176.11	177.61
629	173.74	174.78	175.82	177.30	178.75
636	175.03	176.04	177.05	178.49	179.89
643	176.31	177.29	178.27	179.67	181.02
650	177.58	178.53	179.49	180.84	182.15
657	178.83	179.76	180.69	182.00	183.27
664	180.07	180.98	181.88	183.15	184.38
671	181.30	182.18	183.06	184.30	185.49
678	182.52	183.38	184.23	185.43	186.59
685	183.72	184.56	185.39	186.56	187.69
692	184.91	185.73	186.55	187.68	188.77
699	186.09	186.89	187.69	188.79	189.85
706	187.26	188.05	188.82	189.89	190.93
713	188.42	189.18	189.94	190.98	191.99
720	189.57	190.31	191.05	192.07	193.05
727	190.70	191.43	192.15	193.14	194.09
734	191.82	192.54	193.24	194.21	195.14
741	192.94	193.63	194.31	195.26	196.17
748	194.03	194.72	195.38	196.31	197.19
755	195.12	195.79	196.44	197.34	198.21
762	196.20	196.85	197.49	198.37	199.21
769	197.27	197.90	198.53	199.39	200.21
776	198.32	198.95	199.56	200.40	201.20
783	199.37	199.98	200.57	201.40	202.18
790	200.40	201.00	201.58	202.39	203.15
797	201.42	202.01	202.58	203.37	204.11
804	202.43	203.01	203.57	204.34	205.07
811	203.44	204.00	204.54	205.30	206.01
818	204.43	204.98	205.51	206.25	206.95
825	205.41	205.95	206.47	207.19	207.88
832	206.37	206.90	207.42	208.12	208.79
839	207.33	207.85	208.36	209.05	209.70
846	208.28	208.79	209.28	209.96	210.60
853	209.22	209.72	210.20	210.87	211.50
860	210.15	210.64	211.11	211.76	212.38
867	211.07	211.55	212.01	212.65	213.25
874	211.97	212.44	212.90	213.53	214.12
881	212.87	213.33	213.78	214.39	214.98

888	213.76	214.21	214.65	215.25	215.82
895	214.64	215.08	215.51	216.10	216.66
902	215.51	215.94	216.37	216.94	217.49
909	216.36	216.79	217.21	217.78	218.31
916	217.21	217.63	218.04	218.60	219.13
923	218.05	218.47	218.87	219.41	219.93
930	218.88	219.29	219.68	220.22	220.73
937	219.70	220.10	220.49	221.01	221.52
944	220.51	220.91	221.28	221.80	222.29
951	221.32	221.70	222.07	222.58	223.06
958	222.11	222.49	222.85	223.35	223.83
965	222.89	223.26	223.62	224.11	224.58
972	223.67	224.03	224.39	224.87	225.33
979	224.43	224.79	225.14	225.61	226.06
986	225.19	225.54	225.88	226.35	226.79
993	225.94	226.28	226.62	227.08	227.51
1000	226.68	227.02	227.35	227.80	228.22





Gr



**afico 9.**  $\bar{C}_V(P, T)$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

**Tabla 13.** Factor de expansión térmica  $\alpha$  calculado con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

$T$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
$K$	(1 bar)	(8 bar)	(15 bar)	(25 bar)	(35 bar)
300	0.00356321199				
307	0.00346875814				
314	0.00337956767				
321	0.00329518677				
328	0.00321521444				
335	0.00313929489				
343	0.00306711110	0.00451991704			
349	0.00299837959	0.00430422492			
356	0.00293284595	0.00411260134			
363	0.00287028110	0.00394091624			
370	0.00281047816	0.00378596621			
374	0.00275324973	0.00364522342	0.00505271925		
384	0.00269842558	0.00351666285	0.00474641979		
391	0.00264585070	0.00339864132	0.00448294206		
398	0.00259538358	0.00328980887	0.00425328481		
403	0.00254689474	0.00318904545	0.00405088308	0.00582448725	
412	0.00250026544	0.00309541279	0.00387082125	0.00538654828	
419	0.00245538656	0.00300811822	0.00370933448	0.00502188545	
426	0.00241215761	0.00292648688	0.00356349149	0.00471246766	0.00606273410
433	0.00237048593	0.00284994014	0.00343096086	0.00444590200	0.00559864495
440	0.00233028582	0.00277797873	0.00330986988	0.00421335009	0.00521040870
447	0.00229147800	0.00271016921	0.00319869278	0.00400830716	0.00488012419
454	0.00225398891	0.00264613332	0.00309617249	0.00382590255	0.00459520950
461	0.00221775024	0.00258553920	0.00300126283	0.00366235261	0.00434651691
468	0.00218269846	0.00252809438	0.00291308532	0.00351470791	0.00412733027
475	0.00214877438	0.00247353995	0.00283089616	0.00338062030	0.00393243717
482	0.00211592278	0.00242164579	0.00275406095	0.00325819480	0.00375784358
489	0.00208409210	0.00237220656	0.00268203486	0.00314588350	0.00360040067
496	0.00205323410	0.00232503840	0.00261434710	0.00304240836	0.00345759060
503	0.00202330361	0.00227997613	0.00255058848	0.00294670387	0.00332737455
510	0.00199425830	0.00223687084	0.00249040149	0.00285787397	0.00320808287
517	0.00196605842	0.00219558796	0.00243347222	0.00277515907	0.00309833427
524	0.00193866663	0.00215600546	0.00237952377	0.00269791060	0.00299697548
531	0.00191204781	0.00211801244	0.00232831086	0.00262557117	0.00290303554
538	0.00188616887	0.00208150782	0.00227961535	0.00255765877	0.00281569076
545	0.00186099866	0.00204639930	0.00223324253	0.00249375427	0.00273423753
552	0.00183650776	0.00201260235	0.00218901781	0.00243349038	0.00265806866
559	0.00181266840	0.00198003944	0.00214678478	0.00237654776	0.00258666687
566	0.00178945436	0.00194863925	0.00210640185	0.00232264080	0.00251957288
573	0.00176684079	0.00191833612	0.00206774127	0.00227151816	0.00245638957
580	0.00174480420	0.00188906943	0.00203068717	0.00222295627	0.00239676812
587	0.00172332233	0.00186078312	0.00199513425	0.00217675554	0.00234040079

594	0.00170237407	0.00183342529	0.00196098652	0.00213273717	0.00228701429
601	0.00168193937	0.00180694779	0.00192815634	0.00209074044	0.00223636862
608	0.00166199920	0.00178130588	0.00189656343	0.00205062070	0.00218824530
615	0.00164253550	0.00175645790	0.00186613417	0.00201224687	0.00214245160
622	0.00162353107	0.00173236507	0.00183680088	0.00197550035	0.00209881373
629	0.00160496954	0.00170899118	0.00180850122	0.00194027333	0.00205717516
636	0.00158683533	0.00168630239	0.00178117764	0.00190646756	0.00201739452
643	0.00156911359	0.00166426703	0.00175477698	0.00187399338	0.00197934374
650	0.00155179017	0.00164285546	0.00172924999	0.00184276871	0.00194290656
657	0.00153485157	0.00162203986	0.00170455099	0.00181271829	0.00190797828
664	0.00151828489	0.00160179410	0.00168063758	0.00178377297	0.00187446037
671	0.00150207782	0.00158209363	0.00165747027	0.00175586937	0.00184226538
678	0.00148621859	0.00156291535	0.00163501231	0.00172894829	0.001811131239
685	0.00147069595	0.00154423748	0.00161322938	0.00170295569	0.00178152711
692	0.00145549914	0.00152603951	0.00159208948	0.00167784136	0.00175284120
699	0.00144061784	0.00150830205	0.00157156258	0.00165355876	0.00172519168
706	0.00142604220	0.00149100681	0.00155162064	0.00163006468	0.00169852040
713	0.00141176276	0.00147413647	0.00153223735	0.00160731894	0.00167277360
720	0.00139777045	0.00145767466	0.00151338799	0.00158528414	0.00164790147
727	0.00138405658	0.00144160585	0.00149504935	0.00156392539	0.00162385781
734	0.00137061282	0.00142591534	0.00147719961	0.00154321014	0.00160059969
741	0.00135743114	0.00141058917	0.00145981820	0.00152310793	0.00157808717
748	0.00134450387	0.00139561408	0.00144288572	0.00150359028	0.00155628305
755	0.00133182361	0.00138097748	0.00142638391	0.00148463050	0.00153515262
762	0.00131938327	0.00136666739	0.00141029547	0.00146620353	0.00151466346
769	0.00130717602	0.00135267243	0.00139460410	0.00144828585	0.00149478523
776	0.00129519529	0.00133898173	0.00137929434	0.00143085536	0.00147548956
783	0.00128343475	0.00132558496	0.00136435156	0.00141389123	0.00145674981
790	0.00127188832	0.00131247226	0.00134976191	0.00139737386	0.00143854103
797	0.00126055015	0.00129963421	0.00133551225	0.00138128477	0.00142083973
804	0.00124941457	0.00128706184	0.00132159008	0.00136560650	0.00140362386
811	0.00123847617	0.00127474656	0.00130798358	0.00135032257	0.00138687264
818	0.00122772967	0.00126268018	0.00129468146	0.00133541739	0.00137056649
825	0.00121717003	0.00125085484	0.00128167301	0.00132087621	0.00135468696
832	0.00120679237	0.00123926305	0.00126894804	0.00130668507	0.00133921661
839	0.00119659197	0.00122789762	0.00125649682	0.00129283071	0.00132413898
846	0.00118656427	0.00121675166	0.00124431009	0.00127930058	0.00130943849
853	0.00117670490	0.00120581857	0.00123237903	0.00126608276	0.00129510042
860	0.00116700961	0.00119509203	0.00122069519	0.00125316592	0.001281111079
867	0.00115747429	0.00118456597	0.00120925054	0.00124053928	0.00126745637
874	0.00114809497	0.00117423455	0.00119803737	0.00122819260	0.00125412462
881	0.00113886784	0.00116409219	0.00118704834	0.00121611614	0.00124110360
888	0.00112978917	0.00115413350	0.00117627641	0.00120430058	0.00122838201
895	0.00112085539	0.00114435333	0.00116571485	0.00119273709	0.00121594906
902	0.00111206302	0.00113474669	0.00115535721	0.00118141721	0.00120379452

909	0.00110340870	0.00112530882	0.00114519730	0.00117033287	0.00119190864
916	0.00109488918	0.00111603510	0.00113522923	0.00115947638	0.00118028214
923	0.00108650130	0.00110692112	0.00112544729	0.00114884039	0.00116890615
930	0.00107824202	0.00109796260	0.00111584604	0.00113841785	0.00115777223
937	0.00107010837	0.00108915544	0.00110642026	0.00112820204	0.00114687233
944	0.00106209748	0.00108049567	0.00109716491	0.00111818652	0.00113619875
951	0.00105420658	0.00107197947	0.00108807517	0.00110836512	0.00112574414
958	0.00104643297	0.00106360315	0.00107914640	0.00109873194	0.00111550145
965	0.00103877403	0.00105536316	0.00107037414	0.00108928131	0.00110546399
972	0.00103122723	0.00104725606	0.00106175409	0.00108000780	0.00109562529
979	0.00102379010	0.00103927854	0.00105328211	0.00107090620	0.00108597922
986	0.00101646025	0.00103142739	0.00104495423	0.00106197151	0.00107651986
993	0.00100923535	0.00102369952	0.00103676662	0.00105319892	0.00106724155
1000	0.00100211317	0.00101609194	0.00102871558	0.00104458382	0.00105813888

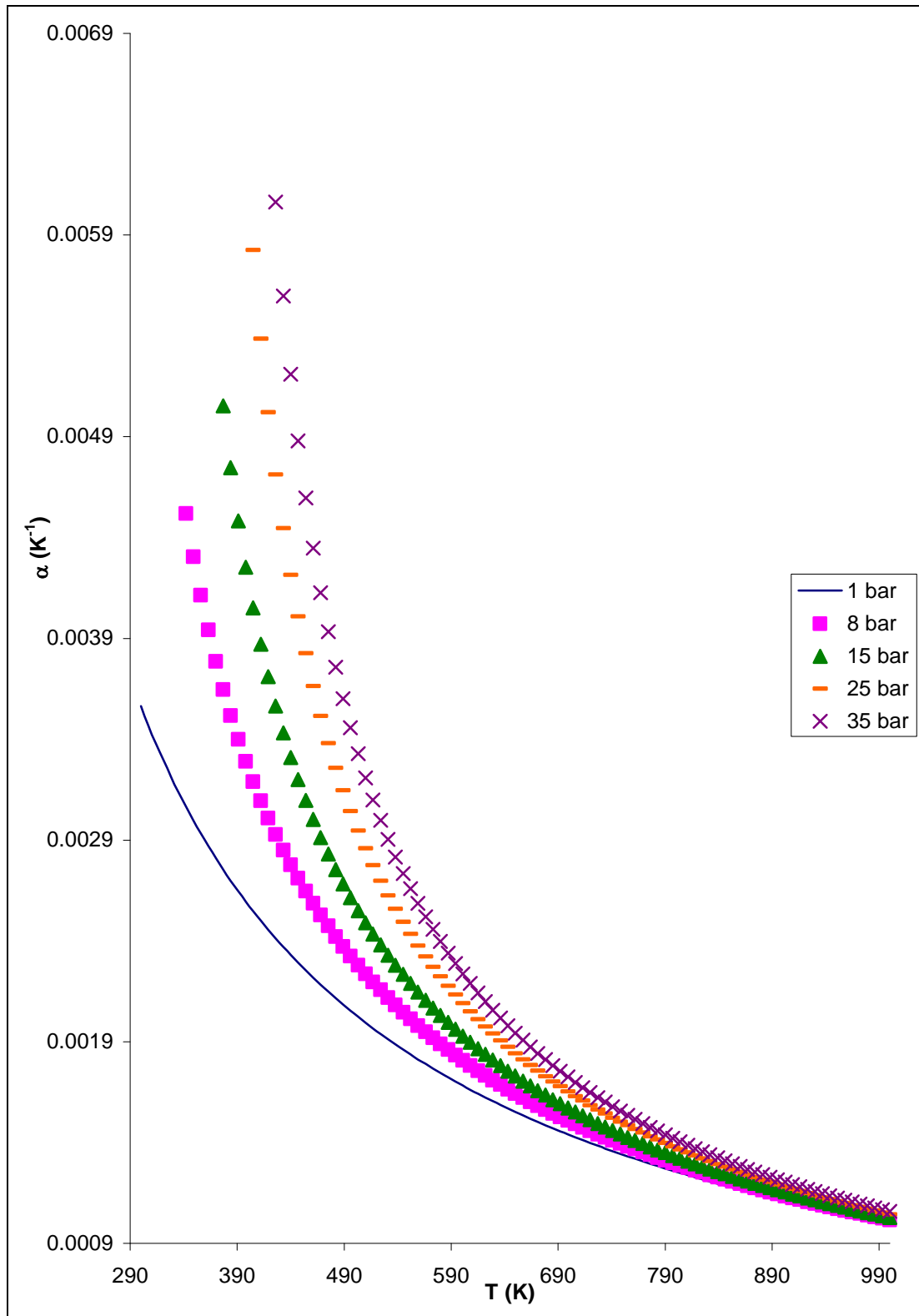


Gráfico 10.  $\alpha$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

**Tabla 14.** Factor de compresibilidad isotérmica  $\beta$  calculado con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

<b><i>T</i></b>	<b>1 bar</b>	<b>8 bar</b>	<b>15 bar</b>	<b>25 bar</b>	<b>35 bar</b>
<b><i>K</i></b>	<b>(<i>bar</i><sup>-1</sup>)</b>	<b>(<i>bar</i><sup>-1</sup>)</b>	<b>(<i>bar</i><sup>-1</sup>)</b>	<b>(<i>bar</i><sup>-1</sup>)</b>	<b>(<i>bar</i><sup>-1</sup>)</b>
300	1.034237603				
307	1.032270025				
314	1.030462469				
321	1.028797969				
328	1.027261782				
335	1.025841045				
343	1.024524488	0.156386690			
349	1.023302200	0.154037136			
356	1.022165433	0.151976497			
363	1.021106440	0.150154236			
370	1.020118340	0.148531184			
374	1.019195003	0.147076465	0.092577317		
384	1.018330948	0.145765393	0.090472641		
391	1.017521269	0.144577907	0.088667193		
398	1.016761556	0.143497618	0.087099185		
403	1.016047842	0.142510927	0.085723261	0.060840376	
412	1.015376544	0.141606466	0.084505262	0.059100872	
419	1.014744423	0.140774651	0.083418974	0.057626560	
426	1.014148543	0.140007343	0.082443628	0.056358088	0.043989647
433	1.013586240	0.139297582	0.081562934	0.055253219	0.042938333
440	1.013055087	0.138639376	0.080763639	0.054280932	0.042005201
447	1.012552875	0.138027541	0.080034913	0.053418020	0.041174314
454	1.012077585	0.137457563	0.079367806	0.052646034	0.040431097
461	1.011627371	0.136925498	0.078754852	0.051951151	0.039763403
468	1.011200543	0.136427877	0.078189768	0.051322080	0.039159759
475	1.010795547	0.135961642	0.077667222	0.050749703	0.038612081
482	1.010410960	0.135524085	0.077182659	0.050226558	0.038112991
489	1.010045470	0.135112796	0.076732163	0.049746474	0.037656334
496	1.009697866	0.134725627	0.076312343	0.049304298	0.037236945
503	1.009367036	0.134360654	0.075920250	0.048895688	0.036850464
510	1.009051947	0.134016152	0.075553305	0.048516955	0.036493184
517	1.008751647	0.133690565	0.075209241	0.048164943	0.036161935
524	1.008465253	0.133382491	0.074886059	0.047836937	0.035853994
531	1.008191946	0.133090658	0.074581986	0.047530582	0.035567005
538	1.007930968	0.132813914	0.074295447	0.047243828	0.035298922
545	1.007681612	0.132551212	0.074025035	0.046974881	0.035047960
552	1.007443221	0.132301600	0.073769512	0.046722227	0.034812644
559	1.007215184	0.132064193	0.073527687	0.046484306	0.034591356
566	1.006996931	0.131838202	0.073298581	0.046259998	0.034383053
573	1.006787930	0.131622894	0.073081270	0.046048193	0.034186637
580	1.006587684	0.131417596	0.072874916	0.045847902	0.034001137

587	1.006395730	0.131221688	0.072678761	0.045658240	0.033825685
594	1.006211633	0.131034602	0.072492112	0.045478411	0.033659554
601	1.006034986	0.130855809	0.072314341	0.045307703	0.033501909
608	1.005865408	0.130684824	0.072144869	0.045145452	0.033352263
615	1.005702542	0.130521196	0.071983170	0.044991087	0.033210003
622	1.005546052	0.130364507	0.071828758	0.044844068	0.033074616
629	1.005395624	0.130214369	0.071681187	0.044703909	0.032945637
636	1.005250961	0.130070422	0.071540047	0.044570164	0.032822640
643	1.005111784	0.129932330	0.071404959	0.044442426	0.032705239
650	1.004977831	0.129799780	0.071275573	0.044320323	0.032593076
657	1.004848855	0.129672481	0.071151565	0.044203512	0.032485717
664	1.004724623	0.129550161	0.071032633	0.044091675	0.032383043
671	1.004604916	0.129432565	0.070918499	0.043984476	0.032284701
678	1.004489526	0.129319454	0.070808903	0.043881723	0.032190436
685	1.004378256	0.129210606	0.070703603	0.043783133	0.032100014
692	1.004270922	0.129105810	0.070602360	0.043688475	0.032013217
699	1.004167349	0.129004871	0.070504989	0.043597534	0.031929845
706	1.004067371	0.128907604	0.070411283	0.043510112	0.031849711
713	1.003970832	0.128813832	0.070321058	0.043426022	0.031772641
720	1.003877582	0.128723398	0.070234142	0.043345093	0.031698473
727	1.003787481	0.128636144	0.070150374	0.043267162	0.031627059
734	1.003700395	0.128551927	0.070069602	0.043192079	0.031558256
741	1.003616198	0.128470610	0.069991686	0.043119703	0.031491935
748	1.003534769	0.128392062	0.069916490	0.043049902	0.031427972
755	1.003455995	0.128316163	0.069843891	0.042982552	0.031366254
762	1.003379766	0.128242797	0.069773769	0.042917538	0.031306672
769	1.003305980	0.128171856	0.069706013	0.042854751	0.031249127
776	1.003234538	0.128103234	0.069640519	0.042794087	0.031193522
783	1.003165347	0.128036836	0.069577186	0.042735451	0.031139770
790	1.003098318	0.127972569	0.069515922	0.042678752	0.031087787
797	1.003033367	0.127910343	0.069456637	0.042623904	0.031037493
804	1.002970412	0.127850077	0.069399248	0.042570826	0.030988814
811	1.002909377	0.127791690	0.069343675	0.042519442	0.030941681
818	1.002850189	0.127735108	0.069289844	0.042469680	0.030896027
825	1.002792777	0.127680259	0.069237682	0.042421471	0.030851789
832	1.002737075	0.127627074	0.069187123	0.042374752	0.030808909
839	1.002683019	0.127575490	0.069138102	0.042329460	0.030767329
846	1.002630548	0.127525444	0.069090558	0.042285539	0.030726999
853	1.002579604	0.127476879	0.069044433	0.042242933	0.030687866
860	1.002530131	0.127429737	0.068999672	0.042201590	0.030649883
867	1.002482076	0.127383965	0.068956223	0.042161460	0.030613006
874	1.002435389	0.127339513	0.068914035	0.042122497	0.030577190
881	1.002390020	0.127296332	0.068873061	0.042084655	0.030542396
888	1.002345923	0.127254375	0.068833256	0.042047892	0.030508583
895	1.002303054	0.127213599	0.068794577	0.042012167	0.030475717

902	1.002261369	0.127173960	0.068756982	0.041977442	0.030443760
909	1.002220827	0.127135419	0.068720431	0.041943680	0.030412680
916	1.002181390	0.127097936	0.068684888	0.041910846	0.030382444
923	1.002143020	0.127061475	0.068650317	0.041878906	0.030353023
930	1.002105680	0.127026000	0.068616683	0.041847828	0.030324387
937	1.002069336	0.126991477	0.068583953	0.041817583	0.030296507
944	1.002033955	0.126957874	0.068552095	0.041788139	0.030269359
951	1.001999505	0.126925159	0.068521081	0.041759471	0.030242916
958	1.001965955	0.126893303	0.068490881	0.041731550	0.030217154
965	1.001933275	0.126862277	0.068461467	0.041704352	0.030192050
972	1.001901438	0.126832052	0.068432814	0.041677852	0.030167581
979	1.001870416	0.126802604	0.068404895	0.041652026	0.030143727
986	1.001840184	0.126773907	0.068377687	0.041626852	0.030120467
993	1.001810715	0.126745935	0.068351166	0.041602310	0.030097782
1000	1.001781986	0.126718667	0.068325310	0.041578377	0.030075653



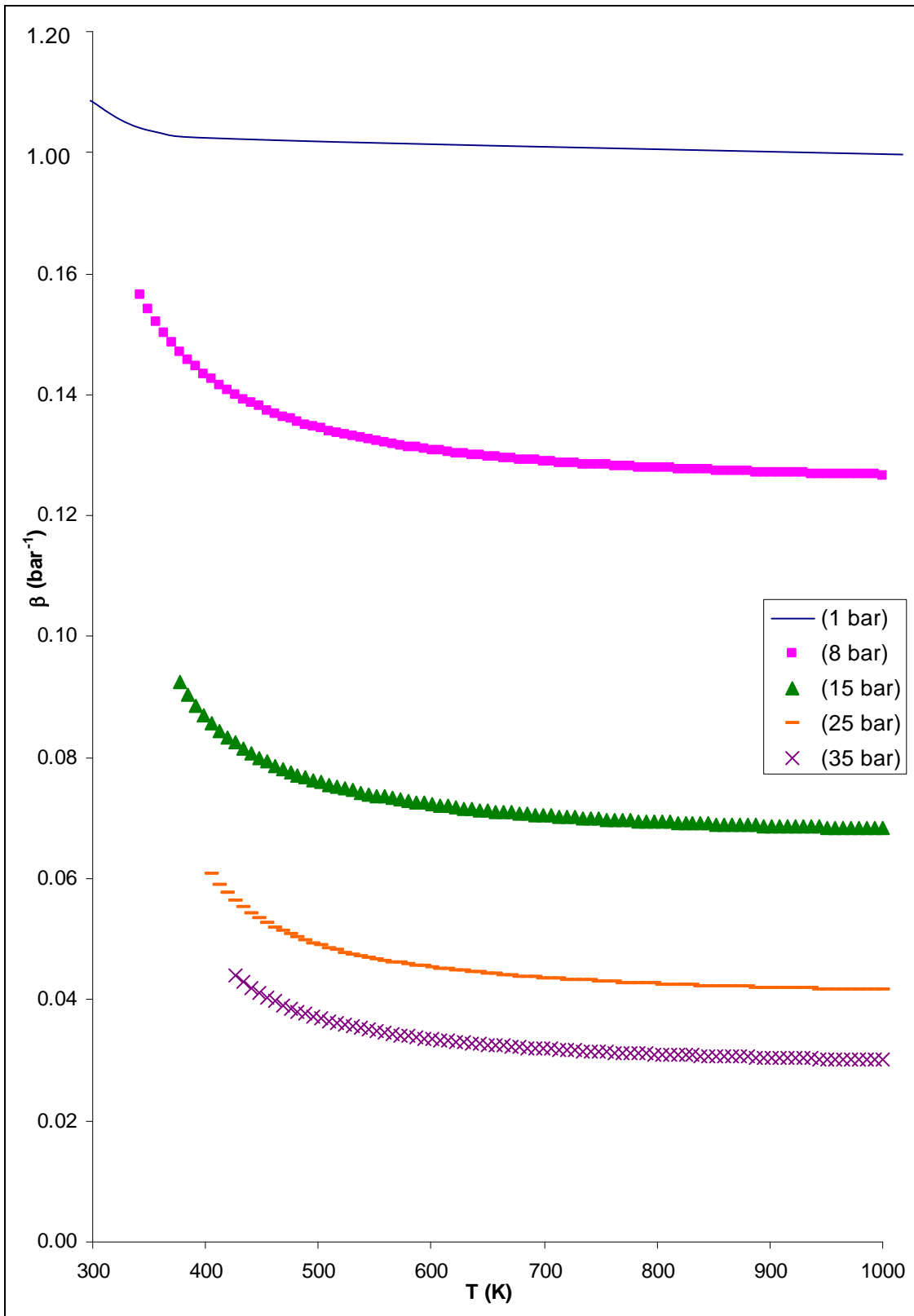


Gráfico 11.  $\beta$  para el butano calculado utilizando la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

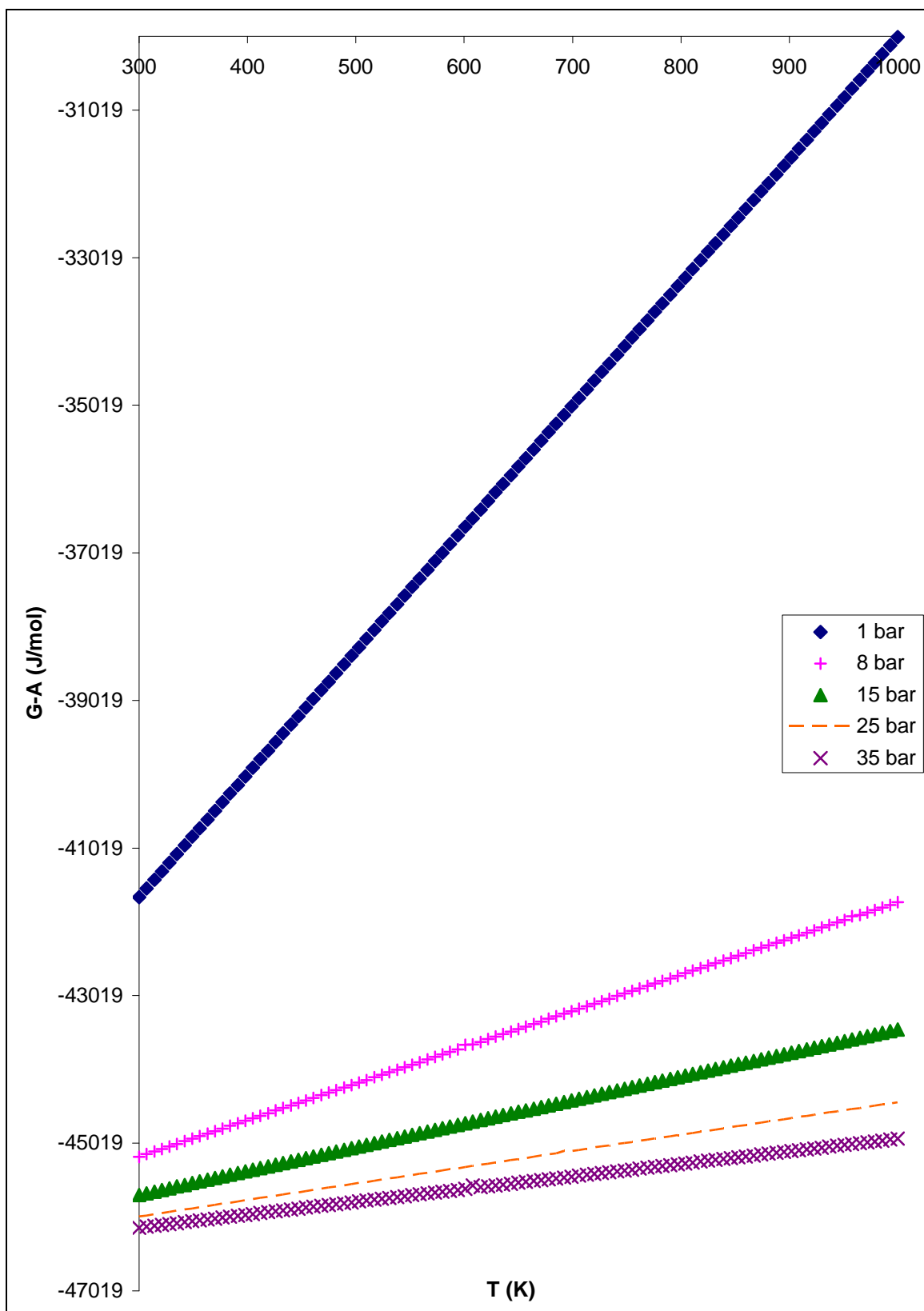


Gráfico 12. Relación fundamental para el metano.

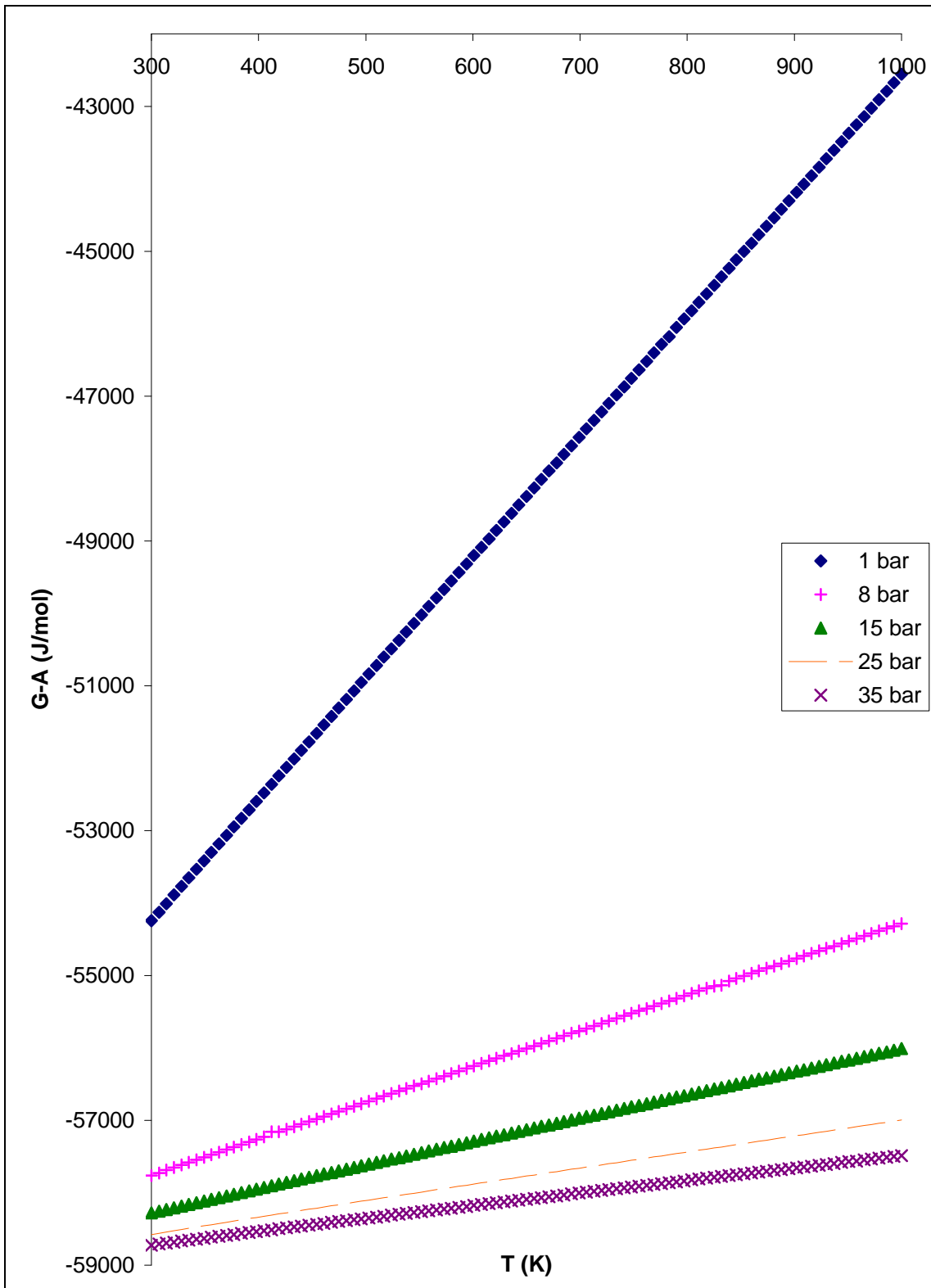
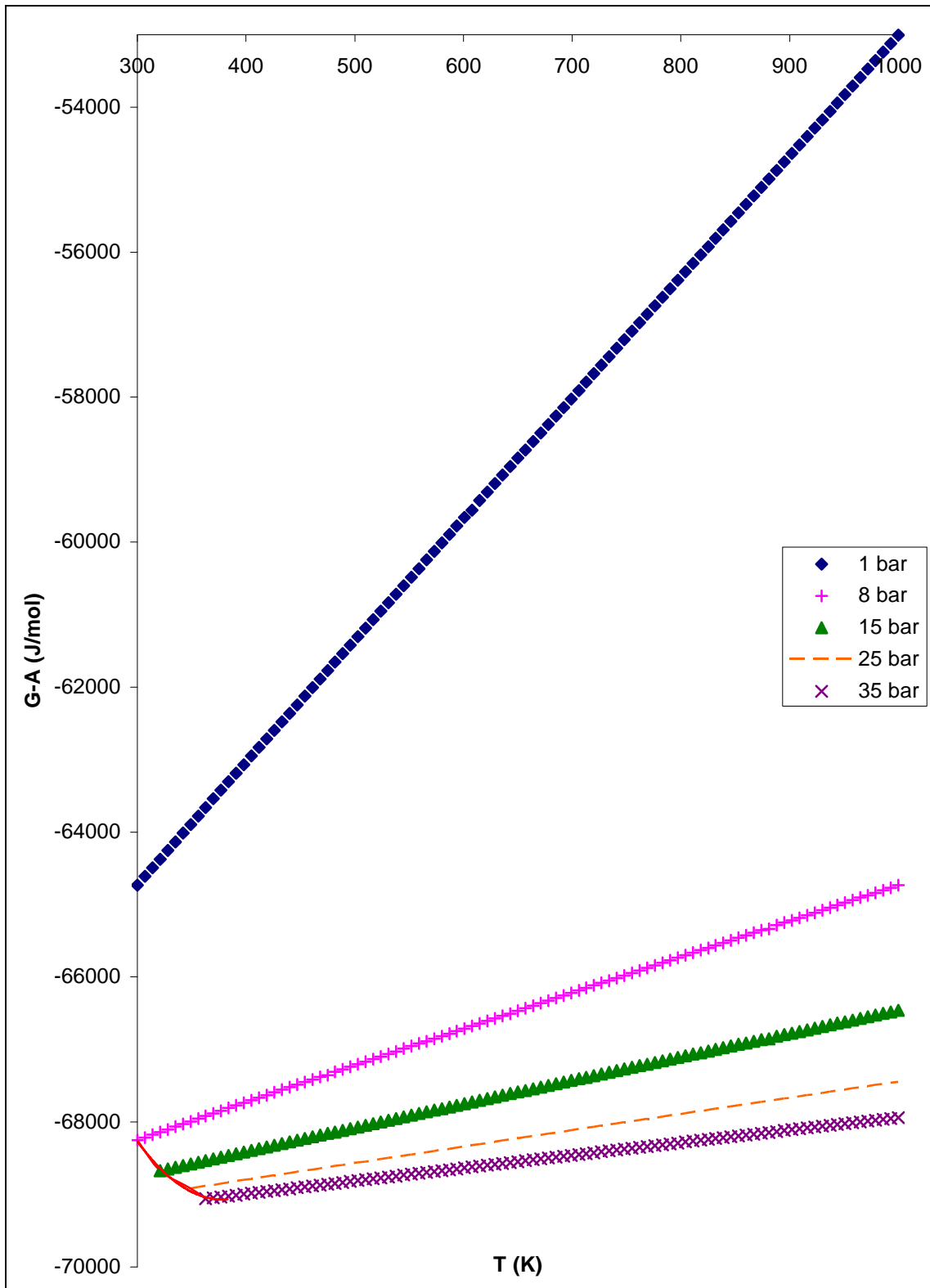


Gráfico 13. Relación fundamental para el etano.



**Grafico 14.** Relación fundamental para el propano.

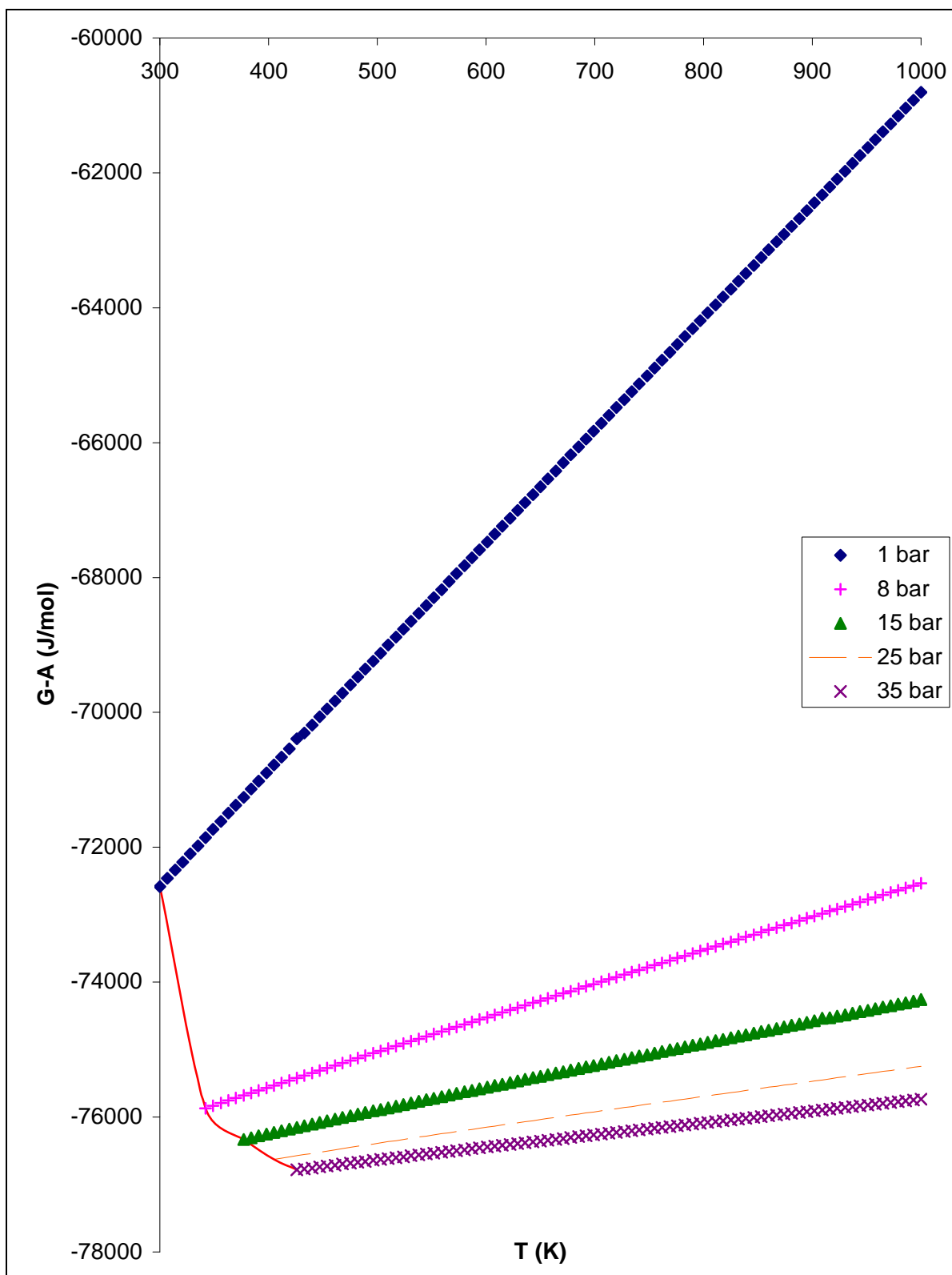


Gráfico 15. Relación fundamental para el butano.

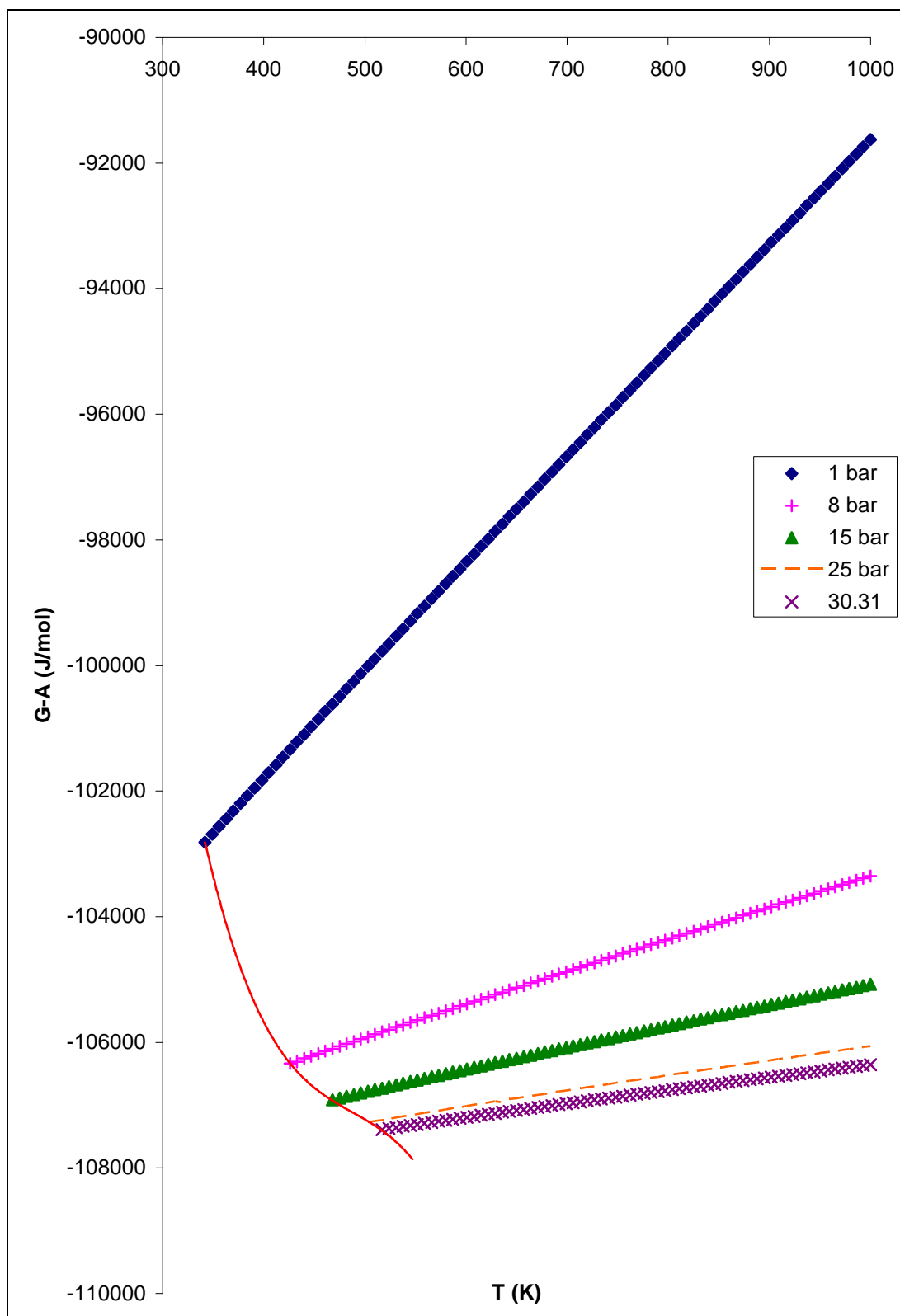


Gráfico16. Relación fundamental para el hexano.

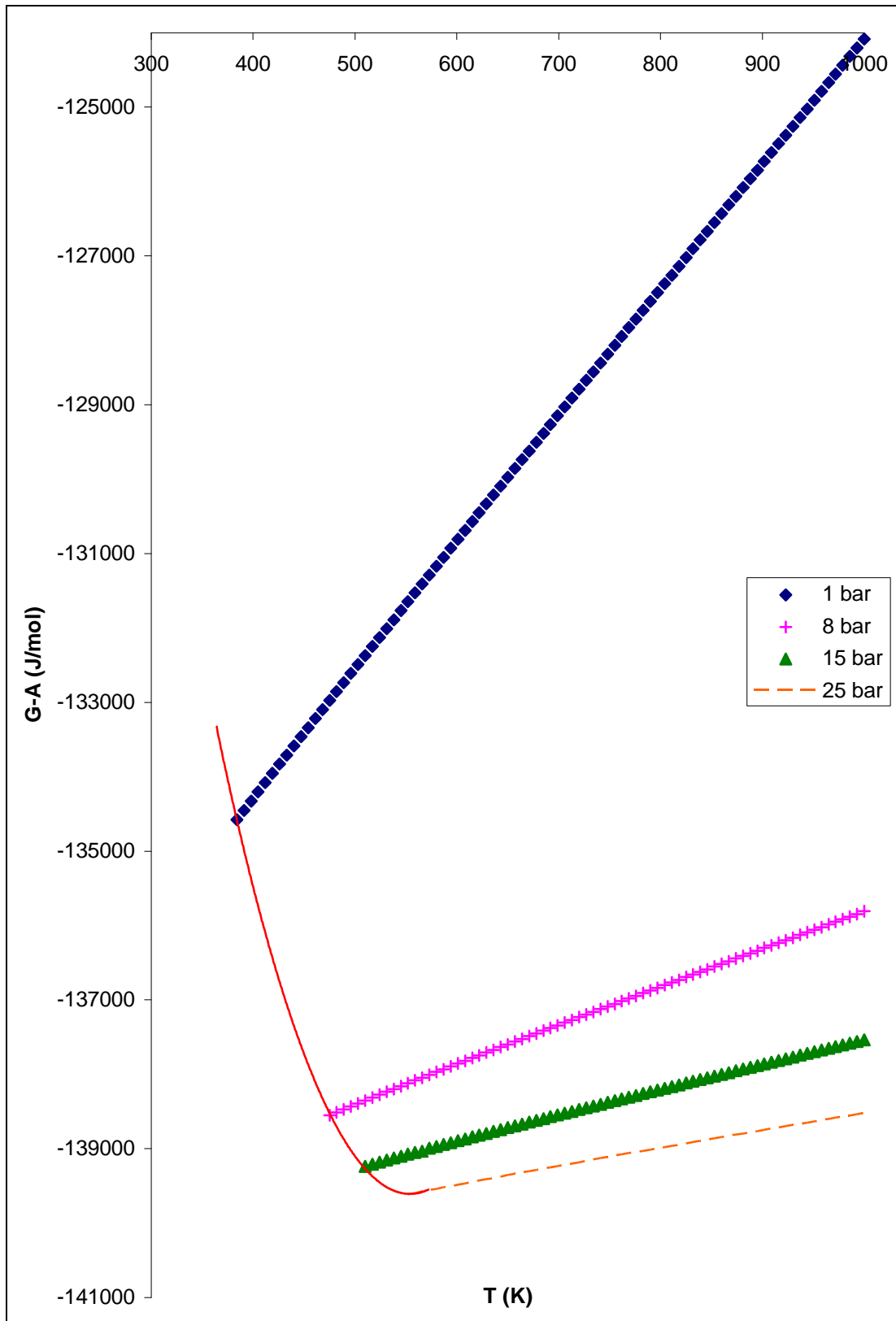
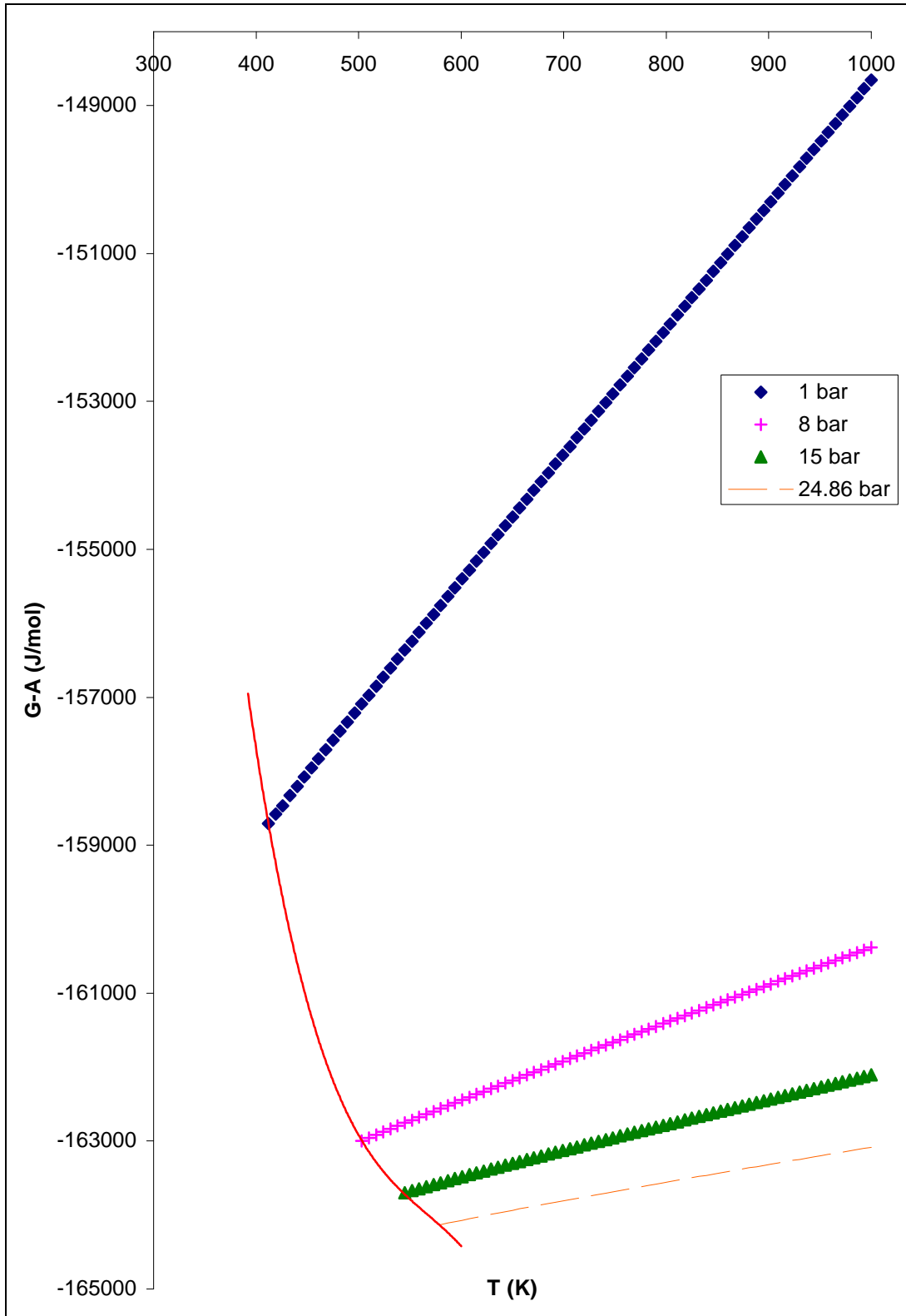


Gráfico 17. Relación Fundamental para el heptano.



**Gráfico 18.** Relación fundamental para el octano.



Finalmente se presentan los resultados obtenidos de la relación fundamental de cada uno de los gases utilizados, tanto la ecuación como los valores de cada una de las constantes que la integran,

$$\bar{G}(T, P) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT \ln T + \int_{p^0}^P \bar{V} dP$$

Para el pentano no se obtuvo la constante  $B$ , ya que para esto es necesario el valor de la entropía a 298 K y 1 bar de presión dato que no se encuentra disponible y por consecuencia tampoco se elaboró el gráfico correspondiente para su relación fundamental.

Gas	B (J/mol K)	C (J/mol K <sup>2</sup> )	D (J/mol K <sup>3</sup> )	E (J/mol K <sup>4</sup> )	F (J/mol K)
<b>Metano</b>	-8.573412E+00	-8.433900E-03	-1.188535E-05	3.403091E-09	-25.359640
<b>Etano</b>	-1.285059E+02	-8.073240E-02	6.678502E-06	5.785078E-10	-8.181394
<b>Propano</b>	-2.201748E+02	-1.551197E-01	2.744007E-05	-2.890900E-09	5.337947
<b>Butano</b>	-2.150559E+02	-1.934807E-01	3.220913E-05	-2.902720E-09	1.779246
<b>Pentano</b>		-2.425047E-01	4.198993E-05	-4.056388E-09	3.410671
<b>Hexano</b>	-2.414160E+02	-2.912064E-01	5.177282E-05	-5.243598E-09	4.738381
<b>Heptano</b>	-2.773904E+02	-3.384647E-01	6.065823E-05	-6.172794E-09	5.619112
<b>Octano</b>	-3.003070E+02	-3.887355E-01	7.140693E-05	-7.646957E-09	7.476808

**Tabla 15.** Valores de las constantes para la ecuación  $\bar{G}(T, P)$  obtenidos con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

Como se puede observar en los gráficos 12 a 18 la línea entre las distintas presiones es el cambio de fase, la relación fundamental describe de manera aceptable todo el intervalo de temperatura para cada una de las presiones establecidas, por debajo de los valores críticos de presión para cada gas y las temperaturas de ebullición para cada una de ellas, como ejemplo se muestran resultados para el butano y el octano.

Las constantes obtenidas nos permiten calcular la expresión  $\bar{G}(P, T) - A$ , la cual funciona como una relación fundamental, pues a partir de esta se puede obtener la información completa de un sistema termodinámico, en nuestro caso se tendrá una excepción, puesto

que el valor de la constante  $A$  es indeterminado<sup>[1]</sup> debido a que partiendo de dos ecuaciones;  $\bar{C}_p(P,T)$  y Twu-Peng-Robinson, se tiene una constante de integración desconocida ya que la metodología utilizada así lo plantea.

## CONCLUSIONES.

En este trabajo se manejaron distintas ecuaciones de estado PVT para poder compararlas entre sí, con lo que finalmente se presentaron resultados obtenidos con una ecuación de dos parámetros (Van der Waals), de tres parámetros (Peng-Robinson y Twu-Peng-Robinson) y así elegir la que mejor cumpliera con nuestros objetivos.

En primera instancia podemos concluir que en el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante a distintas condiciones de temperatura y presión, se obtuvieron resultados satisfactorios con la ecuación de Twu-Peng-Robinson.

El cálculo de  $\bar{C}_p(P,T)$  involucró la obtención de otra propiedad importante, como lo fue el factor de expansión térmica ( $\alpha$ ). Consecuentemente la capacidad calorífica a volumen constante  $\bar{C}_v(P,T)$  a su vez también requirió del coeficiente de compresibilidad isotérmica ( $\beta$ ). Cada uno de estos coeficientes de respuesta formó parte importante dentro de los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo.

De manera concreta cada uno de los objetivos particulares se cumplieron, lo cual nos condujo a lograr nuestro objetivo principal; la obtención de la relación fundamental para gases reales en la expresión de la energía libre de Gibbs, a partir de la ecuación para  $\bar{C}_p(P,T)$  y una ecuación de estado PVT, que en nuestro caso fue la de Twu-Peng-Robinson. Así de esta manera exitosamente se obtuvo una expresión para  $\bar{G}(P,T)$  y sus constantes correspondientes.

## BIBLIOGRAFIA.

1. Callen. B.H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* 2<sup>a</sup> edición. John Wiley & Sons. 1985.
2. Balzhiser R. Samuel. *Termodinámica Química para Ingenieros* Prentice-Hall, España 1974, Pág. 58-79.
3. Yingwei. Fei, Ho-Kwang Mao, and Russell J. Hemley. *Thermal Expansivity, bulk modulus and melting curve of H<sub>2</sub>O-ice VII to 20 GPa*. Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research, Carnegie Institution of Washington. 7 June 1993.
4. Castellan. Gilbert. *Fisicoquímica* 2<sup>a</sup> edición., Addison-Wesley Iberoamericana, México 1987, Pág. 8-50.
5. Himmelblau. M. David. *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*. 6<sup>a</sup> edición, Pearson Education. México 2002, P 760.
6. Smith. J., Van Ness. H. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 4<sup>a</sup> edición. McGraw-Hill, México 1990, Pág. 61-95 y 485-497.
7. Twu. Chorng. *A new Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 1. Peng-Robinson equation*. submitted to appear in Fluid Phase Equilibria. 1994 a.
8. Twu. Chorng. *A new Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 2. Redlich-Kwong equation*. submitted to appear in Fluid Phase Equilibria. 1994 b.
9. Nasrifair. K and Moshfeghian. M. *A new equation of state fro simple fluids: pure and mixture*. Fluid Phase Equilibria 190 (2001) 73-88.
10. Halbach. H: and Chaterjee. D., *Contrib. Mineral Petrol.* (1982) **79**, 337.

11. W. Wagner and A. Prub. *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*. Journal of Physical Chemistry Ref. Data, vol 31, No. 2, 2002, p 497,498.

## APENDICE A.

### CALCULO DEL FACTOR DE EXPANSION TERMICA PARA GASES

Los calculos se haran para el gas  
C4H10, Butano

Con la ecuacion de  
Van der Waals

$T_c =$	425.17	K
$P_c =$	37.97	Bar
$R =$	0.083145	Bar L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

$a =$	13.88523	bar L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup>
$b =$	0.11639	L mol <sup>-1</sup>

$T =$	503	K
$P =$	8	Bar

$$C_p(T, P) = C_p(T, P^0) + \int_{P^0}^P \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\int (\delta C_p / \delta P)_{T=}$$

1.82669	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
---------	-------------------------------------

$$C_p(T, P) = C_p(T, P^0) - T \int_{P^0}^P \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP$$

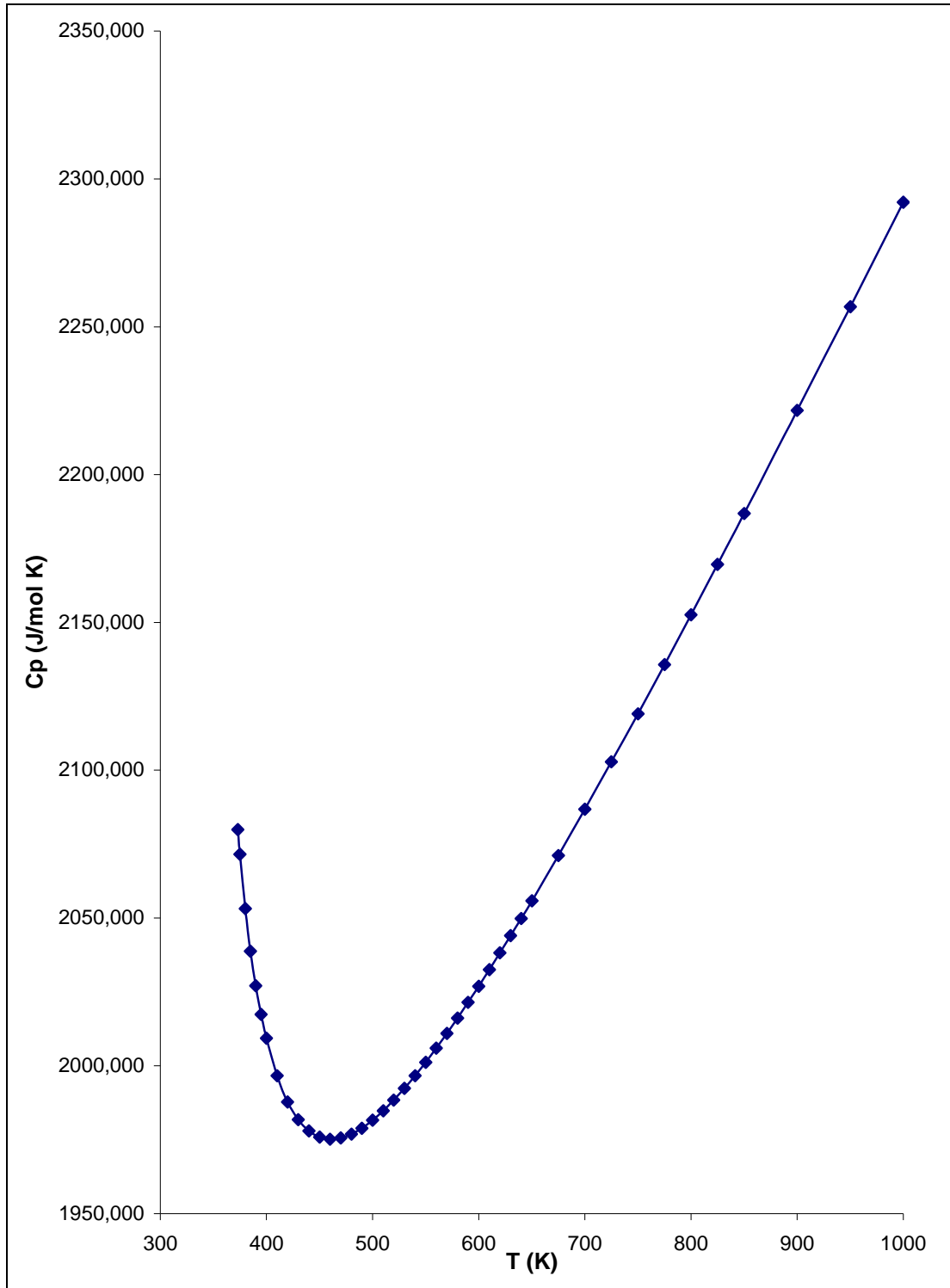
$$\int (\delta C_p / \delta P)_{T=}$$

0.01827	bar L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
---------	---

$$C_p(T, P) = C_p(T, P^0) - T \int_{P^0}^P \left[ V \alpha^2 + V \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

P	V(T,P)	$\alpha(T,P)$	V(T- $\Delta T,P$ )	V(T+ $\Delta T,P$ )	$\alpha(T-\Delta T,P)$	$\alpha(T+\Delta T,P)$	$(\delta \alpha / \delta T)_P$	$(\delta C_p / \delta P)_T$	AREA
bar	L mol <sup>-1</sup>	K <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup>	L mol <sup>-1</sup>	K <sup>-1</sup>	K <sup>-1</sup>	K <sup>-2</sup>	L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
1.0000	35.142359	0.00239267	35.133951	35.150768	0.00239325683	0.00239208608	-0.0000059	0.00192961	0.00033
1.1700	29.995589	0.00240057	29.988388	30.002789	0.00240116178	0.00239997878	-0.0000059	0.00194543	0.00033
1.3400	26.154635	0.00240853	26.148336	26.160935	0.00240912854	0.00240793312	-0.0000060	0.00196145	0.00033
1.5100	23.178461	0.00241655	23.172860	23.184062	0.00241715788	0.00241594988	-0.0000060	0.00197767	0.00034
1.6800	20.804544	0.00242464	20.799499	20.809588	0.00242525060	0.00242402982	-0.0000061	0.00199410	0.00034
1.8500	18.866855	0.00243279	18.862265	18.871444	0.00243340749	0.00243217376	-0.0000062	0.00201075	0.00034
2.0200	17.255257	0.00244101	17.251045	17.259469	0.00244162935	0.00244038248	-0.0000062	0.00202761	0.00034
2.1900	15.893811	0.00244929	15.889918	15.897704	0.00244991702	0.00244865682	-0.0000063	0.00204469	0.00035
2.3600	14.728459	0.00245763	14.724839	14.732078	0.00245827133	0.00245699760	-0.0000064	0.00206200	0.00035
2.5300	13.719671	0.00246605	13.716287	13.723054	0.00246669313	0.00246540569	-0.0000064	0.00207953	0.00035
2.7000	12.837873	0.00247453	12.834696	12.841050	0.00247518331	0.00247388195	-0.0000065	0.00209730	0.00036
2.8700	12.060500	0.00248308	12.057505	12.063495	0.00248374273	0.00248242724	-0.0000066	0.00211530	0.00036
3.0400	11.370032	0.00249171	11.367199	11.372865	0.00249237230	0.00249104249	-0.0000066	0.00213354	0.00036
3.2100	10.752662	0.00250040	10.749973	10.755350	0.00250107295	0.00249972858	-0.0000067	0.00215203	0.00037
3.3800	10.197360	0.00250917	10.194801	10.199918	0.00250984559	0.00250848646	-0.0000068	0.00217077	0.00037
3.5500	9.695208	0.00251800	9.692767	9.697649	0.00251869118	0.00251731707	-0.0000069	0.00218976	0.00037
3.7200	9.238921	0.00252692	9.236586	9.241255	0.00252761069	0.00252622138	-0.0000069	0.00220901	0.00038
3.8900	8.822484	0.00253590	8.820246	8.824721	0.00253660510	0.00253520035	-0.0000070	0.00222852	0.00038

*APENDICE B.*



Gráfica  $C_p$  ( $P^\circ, T$ ) para la molécula de agua <sup>[11]</sup>.