



INSTITUTO DE FISICA

273

*Ajuste de una Curva de Presión de Vapor,
a partir de Datos Experimentales.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADO EN FISICA
Y MATEMATICAS

P R E S E N T A
JOSE LUIS MEZA LEON

MEXICO, D. F.

1973.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A MIS PADRES.

A MIS HERMANOS

A MIS COMPAÑEROS Y MAESTROS.

A la memoria del amigo y camarada

JOEL ARRIAGA N.

A JUDITH.

Agradezco sinceramente al
DR. EDUARDO PIÑA GARZA,
su ayuda desinteresada
en la dirección de esta Tesis.

Mis agradecimientos al
DR. HAROLD V. MC INTOSH
e ING. SALVADOR CASAS

por los estímulos y consejos
que me han brindado
durante mi carrera.

A los
DRES. FRED KURATA y
FERNANDO DEL RIO
por sus valiosas sugerencias
y a la

Srita. GUADALUPE RAMIREZ

por la transcripción
de este trabajo.

Prefacio.

El problema de ajustar la curva de presión de vapor de las distintas sustancias puras que existen en la naturaleza es de gran importancia, ya que está íntimamente relacionado con el conocimiento del equilibrio físico líquido-vapor de una mezcla, el cual es empleado para resolver problemas de destilación, síntesis, etc.; por lo que los propósitos de este trabajo son: Presentar un estudio para sustancias puras del equilibrio de un líquido con su vapor a partir de la Termodinámica Clásica; efectuar una revisión de algunas ecuaciones tanto empíricas como semiempíricas que ajustan a la curva de presión de vapor a partir de datos experimentales, y otras formas de correlacionar a ésta curva; empleando para tal finalidad polinomios de grado $m \leq 5$. Para lo cual se hizo una división en 5 capítulos con el siguiente contenido.

Capítulo I.

Generalidades.- En esta parte se dan los argumentos para llegar a la forma de la ecuación de Clapeyron-Clausius, que establece las relaciones que guardan dos fases de una sustancia en el equilibrio.

Capítulo II.

Equilibrio líquido-vapor.- Aquí se establecen las hipótesis para integrar la ecuación que gobierna el equilibrio entre las fases líquida y vapor, dando lugar a las ecuaciones que intentan correlacionar a la curva de presión de vapor.

Capítulo III.

Empleo de algunas ecuaciones que ajustan a la curva de presión de vapor a partir de datos experimentales.- Se realiza una selección de las ecuaciones en las que sólo intervienen las variables P y T para ajustar a la curva de presión de vapor. Se emplean programas de computadora para saber cual de las ecuaciones da un mínimo error al compararse datos experimentales y calculados.

Capítulo IV.

Uso de polinomios en el ajuste de una curva de presión de vapor.- Basándonos en argumentos de tipo experimental como matemáticos, se llega a la forma de un polinomio con el que se efectúan los ajustes de curvas de presión de vapor para diversas sustancias, proponiéndose como un método general de correlacionar a dicha curva.

Capítulo V.

Conclusiones.- Se presentan los resultados obtenidos.

Los cálculos de este trabajo se efectuaron mediante programas, cuyas pruebas y corridas se realizaron en distintos centros de cálculo empleándose los sistemas IBM 1130 y 360 de la División de Computación del Instituto Mexicano del Petróleo, el sistema IBM 1130 del Centro Nacional de Cálculo del I.P.N., y el sistema IBM 1130 del Centro de Cálculo Arq. Joél Arriaga de la U.A.P.

Í N D I C E

INTRODUCCION -----	1
CAPITULO I. Generalidades -----	3
Equilibrio entre Fases -----	3
Fase -----	3
Equilibrio Termodinámico en una Fase -----	4
Estabilidad de Fase -----	7
Estados Estables y Metaestables -----	9
Transición de Fase de una Sustancia Pura -----	10
Equilibrio entre dos Fases -----	15
La Regla de las Fases -----	19
La Ecuación de Clapeyron-Clausius -----	20
CAPITULO II. Equilibrio Líquido-Vapor -----	27
Hipótesis Empleadas para Integrar la Ecuación de Clapeyron- Clausius en el Equilibrio Líquido-Vapor -----	29
Otras Ecuaciones de Correlación de la Curva de Presión de Vapor -----	32
CAPITULO III. Empleo de Algunas Ecuaciones que Ajustan a la Curva de Presión de Vapor a partir de Datos Experimen- tales -----	39
Ecuaciones y Cálculo de sus Parámetros -----	40
Programas de Computadora -----	45
Diagrama de Bloques -----	46

Ejemplos -----	56
CAPITULO IV. Uso de Polinomios en el Ajuste de una	
Curva de Presión de Vapor -----	65
Ejemplo -----	71
CAPITULO V. Conclusiones -----	
Resultados con Ecuaciones -----	73
Resultados con Polinomios -----	80
Apéndices -----	97
Bibliografía y Referencias -----	124

INTRODUCCION.

El conocimiento de las presiones o tensiones de vapor* de las distintas sustancias que intervienen en una mezcla o solución, es uno de los elementos indispensables en el estudio del equilibrio físico de un líquido con su vapor, mediante el cual es posible llevar a cabo métodos de separación por destilación para obtener sustancias puras o mezclas en las que intervengan menos componentes, así también toma importancia en métodos de purificación de sustancias y en síntesis de componentes tanto orgánicas como inorgánicas.

El efectuar un estudio sobre la curva de presión de vapor y las ecuaciones que la correlacionan, surgió de un problema destinado a conocer el equilibrio físico de la mezcla ternaria acrilonitrilo, acetonitrilo y agua, presentado en el Instituto Mexicano del Petróleo y en general para realizar un estudio más detallado del equilibrio líquido-vapor para mezclas multi-componentes de diversos derivados del petróleo tales como alcoholes, parafinas, olefinas, sustancias nitrogenadas, etc., para poder llevar a cabo métodos de destilación adecuada. En el caso especial de la mezcla ternaria ya

* Debido a que las propiedades que caracterizan a un vapor y un gas, son las mismas; no existen distinciones físicas esenciales entre éstas, sin embargo, es usual hablar de un vapor cuando se describe a un gas por abajo de su temperatura crítica.

mencionada, se requieren de cuidados sumamente delicados para poder medir los datos de presiones de vapor en el laboratorio principalmente del - acrilonitrilo o cianuro de vinilo, sustancia muy empleada en la elaboración de fibras sintéticas pero sumamente tóxica; cuyo manejo implica demasiados riesgos de seguridad; ante la imposibilidad de contar con el equipo adecuado en el laboratorio, se hizo necesario efectuar un estudio de la mejor ecuación que ajustara los datos disponibles, proporcionados por la literatura.

Surgiendo a la par el proyecto de hacer una revisión de algunas ecuaciones que ajustan a la curva de presión de vapor a partir de datos experimentales de presiones y temperaturas, mediante los cuales se minimizaran los errores entre los valores calculados y aquellos obtenidos experimentalmente.

Viéndose que hasta la fecha han sido propuestas un gran número de ecuaciones con las mismas finalidades y contando a la mano con herramientas tan poderosas como son las máquinas computadoras para probar varias de estas ecuaciones y determinar los parámetros de éstas con gran exactitud. Se procedió al estudio de algunas de estas ecuaciones reduciéndose a un pequeño grupo con el cual se salvan los obstáculos que se presenten. Este estudio no fué tan amplio y ambicioso como se planteó en un principio, pero se considera cumple con un mínimo de tales propósitos dentro de las posibilidades que brindan la Termodinámica Clásica y el Análisis Numérico.

CAPITULO I

Generalidades

Equilibrio entre fases.

Debido a que el equilibrio de un líquido con su vapor es un caso particular de un equilibrio entre dos fases, es conveniente aclarar algunos aspectos y conceptos generales que se emplearán en el presente trabajo, tales como el de fase, equilibrio en una fase, estabilidad de fase, distinción entre tipos de equilibrio, transición de fase; así como establecer las condiciones que definen al equilibrio entre dos fases, hasta llegar a la ecuación de Clapeyron-Clausius, que básicamente describe el comportamiento de las variables termodinámicas cuando se efectúa una transición de fase, ec. de gran interés para establecer las relaciones entre estados de equilibrio de dos fases. Dándose de esta manera las bases generales para abordar el tema de interés particular para nosotros.

Fase.

Se define a una fase como la región de un sistema, que se caracteriza porque sus variables termodinámicas son homogéneas, en cada uno de los puntos de sustancia que la componen.

Las distintas regiones homogéneas que se distinguen en un siste-

ma heterogéneo son referidas como fases. La frontera entre fases es una parte donde cambian abruptamente algunas de las variables termodinámicas.

Equilibrio termodinámico en una fase.

El concepto de equilibrio está estrechamente relacionado con el concepto de tiempo y las variables termodinámicas del sistema, así se dice que un sistema está en equilibrio cuando sus variables termodinámicas no tienen ninguna tendencia a cambiar con el tiempo.

En un sistema heterogéneo en equilibrio no hay tendencia para una transferencia neta de materia o energía a través de las fronteras entre fases. En el caso de sistemas aislados, las condiciones de los alrededores no ejercen ninguna influencia sobre cambios de equilibrio en el sistema. Un sistema no aislado se dice que estará en equilibrio con sus alrededores, cuando sus variables no tiendan a cambiar con el tiempo. Bajo estas circunstancias no hay transferencia de materia o energía a través de las fronteras y tanto la presión como la temperatura será la misma que la de los alrededores.

Un concepto práctico para determinar un sistema en equilibrio, es que sea reproducible en el laboratorio cualquier número de veces. Es un hecho conocido, que para sistemas de una componente con una sola fase presente, las condiciones que rigen el equilibrio, están dadas mediante el conocimiento de dos variables independientes, así como las ecuaciones de estado que las relacionan con una tercera; i. e. hay dos grados de liber-

tad hablando en estos términos; ya que sólo variables termodinámicas son referidas excluyéndose cualquier otra que no sea de este tipo.

Ecuaciones fundamentales que relacionan a las variables intensivas como la energía interna u , la presión P , temperatura T , volumen v y entropía s , son; la entalpía h , la energía libre de Helmholtz f , y la energía libre de Gibbs g , (con u , v , s , h , f y g cantidades molares) definidas como:

$$h = u + Pv \quad (I-1)$$

$$f = u - Ts \quad (I-2)$$

$$g = u + Pv - Ts \quad (I-3)$$

Teniendo en cuenta que $u = u(s, v)$. Todas estas funciones que relacionan a las diversas variables, aportan criterios para condiciones de equilibrio en varias formas, cada una de ellas de validez general.

Este tipo de criterios están ligados con el concepto de proceso entre dos estados de equilibrio que son de dos clases.

Procesos irreversibles de los cuales sólo se tiene conocimiento de los estados inicial y final, desconociéndose la relación que guardan las variables termodinámicas en los estados intermedios y que por tal razón no se pueden estudiar desde el punto de vista de la termodinámica clásica.

Procesos reversibles; en los cuales, la forma en como un sistema cambie de un estado a otro es mediante restricciones en las variables termodinámicas, de tal forma que los estados intermedios sean estudiados -

como estados de equilibrio, estos procesos para casos prácticos son considerablemente lentos, de tal manera que las diferencias en las variables termodinámicas entre dos estados consecutivos sean cada vez menores; así se define a un proceso reversible como un cambio entre estados sucesivos de equilibrio de una manera cuasiestática.

Entonces si se considera un cambio infinitesimal a volumen constante, para un sistema térmicamente aislado las condiciones del equilibrio son:

$$ds = 0 \quad dv = 0 \quad du = 0 \quad (I-4)$$

Para un cambio infinitesimal manteniendo constante la presión del sistema, bajo paredes adiabáticas las condiciones para el equilibrio son:

$$ds = 0 \quad dp = 0 \quad dh = 0 \quad (I-5)$$

Si se considera un cambio infinitesimal a volumen constante y a una temperatura uniforme también constante, las condiciones de equilibrio son:

$$dT = 0 \quad dv = 0 \quad df = 0 \quad (I-6)$$

Por último si se considera un cambio infinitesimal manteniendo la presión constante y a una temperatura constante en todo el sistema, se tendrá para las condiciones del equilibrio

$$dT = 0 \quad dp = 0 \quad dg = 0 \quad (I-7)$$

Cualesquiera de los cuatro conjuntos para definir las condiciones de equilibrio es suficiente, ya que todos ellos son equivalentes. Es necesario enfatizar que este estudio se limita para sistemas de una sola componente; existiendo argumentos similares en el caso de varias componentes.

Estabilidad de fase.

Como un hecho natural se sabe que un sistema tiende hacia su estado de máximo equilibrio, el cual está íntimamente ligado con la fase en que se encuentra la sustancia. Siendo así se habla de la estabilidad de una fase, según los valores que adquieren las variables termodinámicas. La tendencia hacia el equilibrio se efectúa bajo ciertas condiciones que son de carácter cinético, dependiendo su estabilidad de qué valores adopten las funciones características h , f , g , etc., siendo las condiciones para el equilibrio:

Dadas u y v se debe tener que s sea un máximo

Dadas h y p se debe tener que s sea un máximo

Dadas T y v se debe tener que f sea un mínimo

Dadas T y P se debe tener que g sea un mínimo.

O bien, podemos reemplazar las dos primeras condiciones por otras similares y obtener un conjunto más simétrico de condiciones equivalentes que son:

Dadas s y v se debe tener que u sea un mínimo

Dadas s y P se debe tener que h sea un mínimo

Dadas T y v se debe tener que f sea un mínimo

Dadas T y P se debe tener que g sea un mínimo

Debido a que T es una variable independiente, más fácilmente medible que s , las dos últimas condiciones son de mayor utilidad, pero no más fundamentales que las dos primeras.

Así por ejemplo, como un caso particular para una sustancia, si existen tres fases por separado a la misma T y P ; sólida, líquida y gaseosa y h_1 , h_2 , h_3 son las entalpías por mol, donde los subíndices 1, 2, 3 denotarán a las tres fases respectivamente, entonces a ésta temperatura y presión si se tiene la desigualdad

$$h_1 < h_2 < h_3$$

la fase más estable es la sólida.

Debido a que dos de las variables termodinámicas de más fácil determinación experimental son la presión y la temperatura; una de las formas de determinar que fase es la más estable, es por medio del conocimiento de qué valor adopta la energía libre de Gibbs por mol o potencial químico en cada fase, cuando se tengan por separado a una misma P y T .

El potencial químico μ se define como:

$$g = \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial m} \right)_{T, P} \quad (1-8)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs y m el número de moles de la sustancia.

Tomemos por ejemplo las fases líquida y gaseosa por separado, para una misma P y T , si se tiene la desigualdad

$$\mu_2 < \mu_3$$

el líquido será la fase más estable de las dos. Esta condición puede también ser expresada por la relación (I-7) en la forma:

$$(h_2 - Ts_2) < (h_3 - Ts_3)$$

ó

$$T(s_3 - s_2) < (h_3 - h_2)$$

Aquí los subíndices 2 y 3 denotan a las fases líquida y vapor respectivamente.

Consecuentemente si

$$T(s_3 - s_2) > (h_3 - h_2)$$

el vapor es la forma más estable.

Estados estables y metaestables.

En Termodinámica, donde se estudian los estados de equilibrio y no los que están fuera de él, la naturaleza los presenta de dos tipos; uno en el que al efectuarse un cambio infinitesimal en las propiedades intensivas del sistema, la diferencia del equilibrio será siempre infinitesimal, a este tipo de equilibrio se le conoce como equilibrio estable. Otra clase de equilibrio es aquel en el que al realizarse un cambio infinitesimal la diferencia del estado de equilibrio puede ser finita.

Este tipo de equilibrio es referido como un equilibrio metaestable.

Se pueden definir los estados metaestables, como aquellos en los que al efectuarse un cambio infinitesimal las variables termodinámicas

pueden cambiar bruscamente. Equilibrios metaestables no se tratarán en el presente trabajo, excluyéndose cualquier referencia a ellos en todo caso en que se hable de equilibrio; y cuando se haga mención al equilibrio se estará refiriendo sólo a aquellos estados más estables.

De acuerdo a las condiciones establecidas a las funciones g , f , u , h y s para el equilibrio, un equilibrio podrá ser estable o metaestable, cuando el mínimo o máximo (según el caso) sea absoluto o relativo.

Recalcando el interés sólo en aquellos estados de equilibrio, donde el valor de las energías por mol g , f , u ; así como entalpía por mol h , sean mínimos, y el valor de la entropía por mol s un máximo.

Transición de fase de una sustancia pura.

Si se tiene una sustancia en un sistema cerrado, en el cual se lleva a cabo una transición de fase, se sabe de una manera empírica que al realizarse dicha transición en general se requerirá que el sistema intercambie calor con sus alrededores; cuando dicho cambio tiene lugar, la presión y la temperatura toman ciertos valores que durante la transición permanecen constantes. Una parte del calor absorbido por el sistema estará relacionado con el cambio del volumen y la otra con el cambio de la energía interna del sistema.

Supóngase un sistema, formado por un cilindro que contiene a una sustancia en una fase, que se denotará como α , con un pistón movable. Si dicho sistema se mantiene sobre una fuente térmica a temperatura constante, y la presión es incrementada ligera y continuamente, llegará un momento

en el que en el sistema se distingan dos fases. Esto ocurrirá a una cierta temperatura llamada de transición. Debido a que el sistema es cerrado la cantidad total de sustancia permanecerá constante, teniéndose que una parte permanecerá en la fase α y la restante en la nueva que llamaremos β .

Es un hecho experimental que al llevarse a cabo la transición de una sustancia entre las fases α y β ésta puede ser de toda la sustancia o solamente de una parte de ella. Durante una transición de fase se involucran cambios en los volúmenes molares de las fases; y la dependencia del volumen molar de las fases en la presión, es discontinua a lo largo de una isoterma; esta discontinuidad ocurre a la presión de transición de fase, ocurriendo también una discontinuidad en las entropías molares.

Un análisis similar ocurre si el experimento se repite, pero ahora haciendo que se mantenga la presión constante y variando la temperatura cuasiestáticamente, llegará un momento en el que se alcance una temperatura T , en que para una presión P particular se tendrá la transición de fase; dando lugar a una discontinuidad en las entropías molares y volúmenes molares del sistema.

A la presión y temperatura de transición ambas fases podrán coexistir, caracterizándose cada una de ellas por sus distintas densidades (distintos volúmenes molares).

La existencia de varias parejas de P 's y T 's a las cuales coexisten estas fases, al ser graficadas en un diagrama P vs T generarán una curva, llamada curva de coexistencia, que en el caso particular de coexistencia líquido-vapor es comúnmente llamada, curva de presión de vapor.

En general se habla de una transición de fase cuando existe una discontinuidad en alguna de las variables intensivas del sistema.

Experimentalmente se ha observado en los estudios de la transición líquido-vapor, la existencia de un punto en la curva de coexistencia, dado por una cierta P y T en el cual no hay una discontinuidad en el volumen ni en ninguna de las variables intensivas, al cual se le denomina punto crítico, denotado por la pareja coordenada P_c y T_c que son la presión y la temperatura crítica respectivamente; las cuales son características de cada sustancia.

En este punto (P_c , T_c), carece de sentido hablar de una transición de fase, tal como se le ha definido. Y es posible pasar de un estado de agregación a otro, rodeando a este punto sin cruzar la línea de coexistencia. En una transición sólido-líquido nunca se ha observado la existencia de un punto crítico y siempre hay una diferencia finita entre los volúmenes molares, o densidades de las fases; a una misma presión y temperatura.

Esto no excluye la posibilidad de que se encuentre en el futuro tal punto crítico, a presiones extremadamente grandes.

Con respecto a la transición sólido-vapor no hay ninguna posibilidad de encontrar tal punto crítico, en el que la diferencia entre los volúmenes molares, por lo general es considerablemente mayor al de una transición líquido-vapor o líquido-sólido.

Para una sustancia real siempre es posible hacer una gráfica P , v , T , según la fig. (1) teniéndose una superficie generada por las isoter-

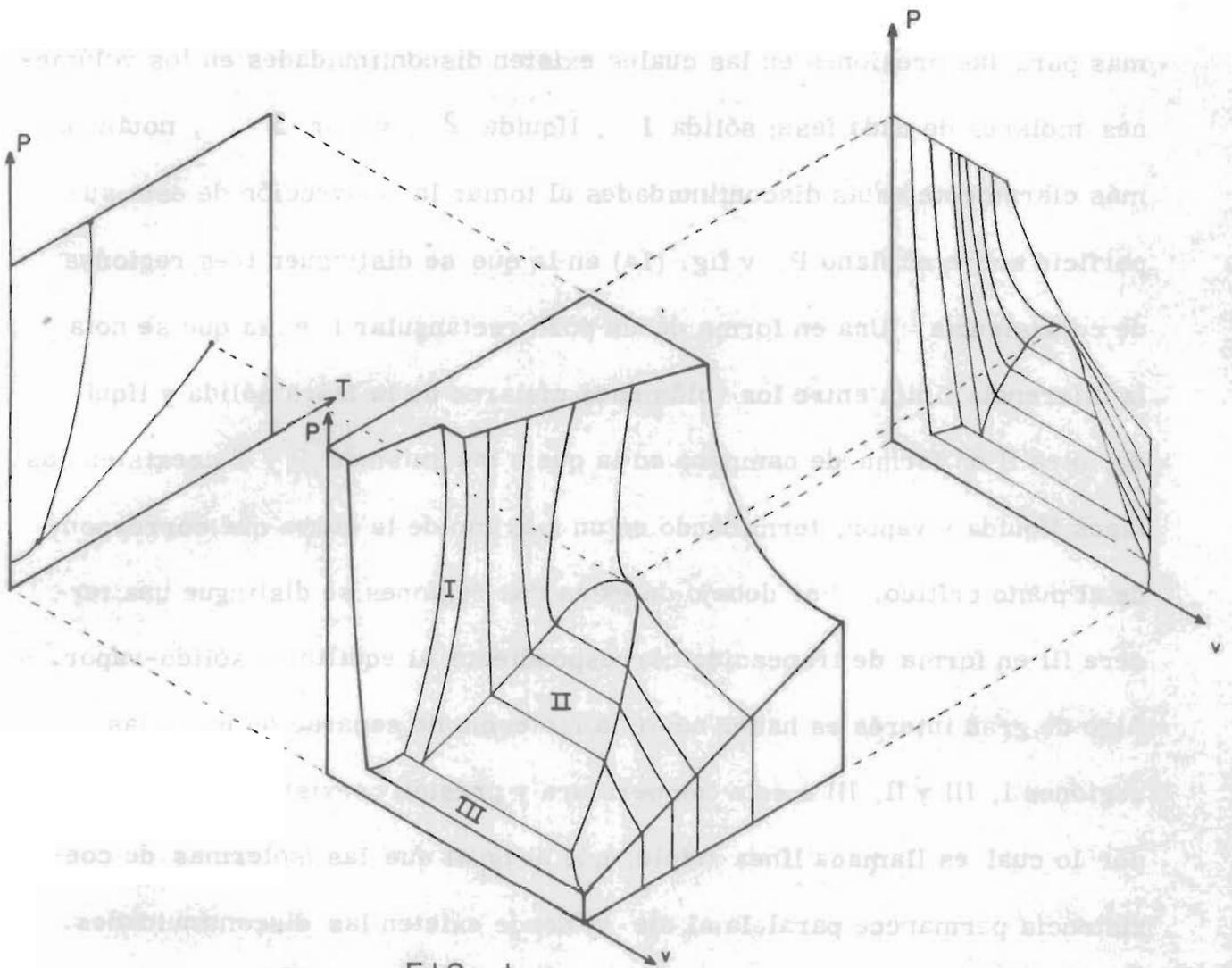


FIG. 1

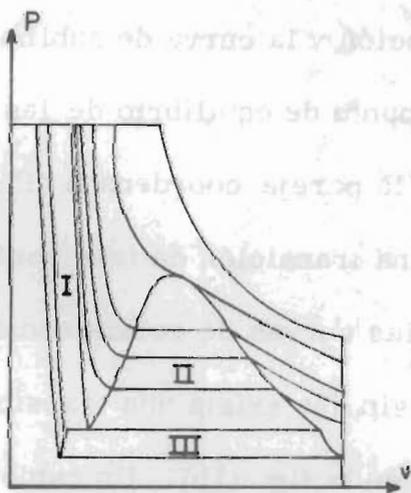


FIG. 1a

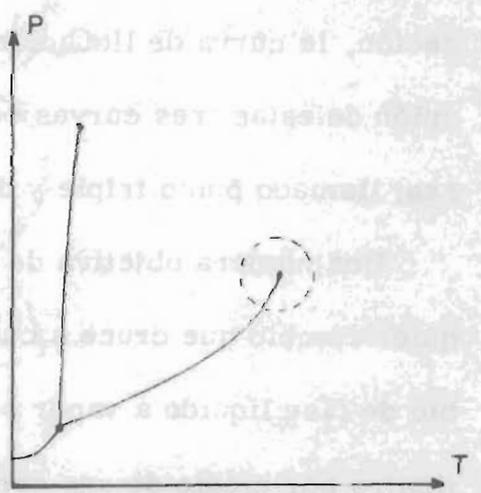
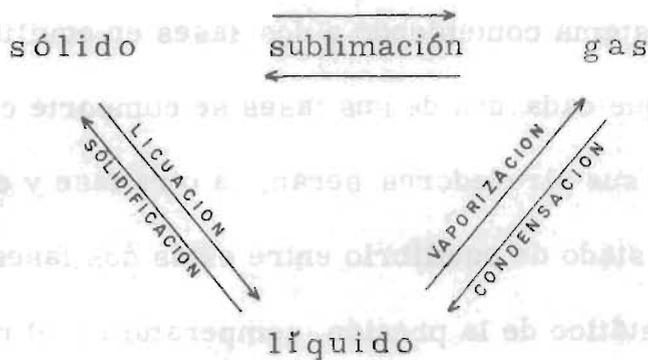


FIG. 1b

CURVAS P, v, T

mas para las presiones en las cuales existen discontinuidades en los volúmenes molares de cada fase; sólida 1 , líquida 2 , vapor 3 , notándose más claramente estas discontinuidades al tomar la proyección de esta superficie sobre el plano P, v fig. (1a) en la que se distinguen tres regiones de coexistencia. Una en forma de un pozo rectangular I en la que se nota la diferencia finita entre los volúmenes molares de la fases sólida y líquida, otra II en forma de campana en la que a las mismas P y T coexisten las fases líquida y vapor, terminando en un máximo de la curva que corresponde al punto crítico. Por debajo de estas dos regiones se distingue una tercera III en forma de trapezoide correspondiente al equilibrio sólido-vapor. Algo de gran interés es hacer notar la isoterma de separación entre las regiones I, III y II, III a esta temperatura y presión coexisten las tres fases, por lo cual es llamada línea triple, que al igual que las isotermas de coexistencia permanece paralela al eje v donde existen las discontinuidades. La superficie al proyectarse sobre el plano P, T fig. (1b) dará lugar a tres curvas de coexistencia correspondientes a la curva de vaporización o condensación, la curva de licuación o solidificación y la curva de sublimación. La unión de estas tres curvas ocurre en el punto de equilibrio de las tres fases; llamado punto triple y denotado por la pareja coordenada (P_T , T_T).

Una manera objetiva de visualizar una transición de fase será, cualquier cambio que cruce a cualquiera de las curvas de coexistencia y el cambio de fase líquido a vapor o viceversa, sin que exista una transición, se ilustra por medio de una curva punteada en la fig. (1b). Un cambio o transición de fase se puede representar mediante el siguiente esquema:



Donde el tipo de transición está dado, según se escoja el sentido de la flecha.

Equilibrio entre dos fases.

Para determinar las condiciones de equilibrio entre dos fases cualesquiera α y β se parte del hecho experimental de que, por separado cada fase se deberá encontrar en equilibrio, y por lo tanto se deben tener los mismos valores para la presión y la temperatura en cada una de las fases.*

Para que se encuentren en equilibrio entre sí, tendremos que un sistema que contenga a las dos fases, no intercambiará calor con sus alrededores, así como tampoco intercambiará masa, de esta manera - siempre puede ser considerado al sistema como cerrado.

* Estas condiciones de igual P y T en ambas fases excluye la posibilidad de que las fases estén separadas por una membrana o pared rígida, entendiéndose entonces que la sustancia puede pasar libremente de una fase a otra.

Considérese un sistema conteniendo a dos fases en equilibrio, y además tómesese en cuenta que cada una de sus fases se comporte como un sistema abierto, en el cual sus alrededores serán, la otra fase y el medio ambiente. Pasando de un estado de equilibrio entre estas dos fases a otro, mediante un cambio cuasiestático de la presión, temperatura y el número de moles en cada fase, pero manteniendo constante el número total de moles del sistema conteniendo a las dos fases.

$$m_T = m^\alpha + m^\beta = cte. \quad (I-9)$$

con m^α y m^β el número de moles en las fases α y β respectivamente.

En este proceso ocurrirá una transición de fase de una parte de sustancia, de tal manera que el cambio de energía en cada una de las fases será descrito mediante la ecuación de la energía libre de Gibbs, que relaciona a estas variables; teniéndose:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + m^\alpha dm^\alpha \quad (I-10a)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + m^\beta dm^\beta \quad (I-10b)$$

Aquí G denota la energía libre de Gibbs, S a la entropía y V el volumen, donde los superíndices α y β denotan a cada una de las fases (y no a potencias).

Nótese que en dT y dP se han excluido los índices de las fases, ya que en el proceso cuasiestático, la presión y la temperatura en ambas fases

sufren el mismo incremento durante la transición, de $|dm^\alpha|$ o $|dm^\beta|$ número de moles de una fase a otra.

Para el caso particular en que dicho proceso cuasiestático se realice a T y P constantes; en la nueva posición de equilibrio, el cambio total de la energía libre de Gibbs del sistema dG , deberá ser un mínimo, y por ser un proceso reversible se tiene la siguiente expresión:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = 0 \quad (1-11)$$

de donde se implica que

$$-dG^\alpha = dG^\beta \quad (1-12)$$

Puesto que en la transformación dP y dT también son cero, sustituyendo estos valores en las ecuaciones (1-10a) y (1-10b) se llega a la igualdad

$$-M^\alpha dm^\alpha = M^\beta dm^\beta \quad (1-13)$$

La cual está de acuerdo con la definición de potencial químico para el caso de una sustancia pura (en cada fase $\mu = \frac{\partial G}{\partial m}$ a T y P constantes), y con el hecho de que el cambio de la energía libre de Gibbs en cada una de las fases, sólo dependerá del cambio de dm número de moles, que pasan de la fase α a la β , donde $dm = -dm^\alpha = dm^\beta$ debido a la restricción de que $m_T = cte$.

Tomando en cuenta esto último se llega a la conclusión de que en el equilibrio físico entre dos fases, se tiene que cumplir una tercera condición

que es la igualdad de potenciales químicos

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (\text{I-14})$$

Además de igualarse la presión y la temperatura. Reescribiendo las condiciones del equilibrio entre dos fases para una sustancia pura se tiene

fase α	fase β	
T	T	(I-15a)

P	P	(I-15b)
---	---	---------

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) \quad (\text{I-15c})$$

La igualdad de mismo valor del potencial químico en el equilibrio entre fases se puede probar aún en el caso de sustancias que sean multi-componentes.

Se puede demostrar que el potencial químico μ para una sola componente en una fase, solamente es función de la presión y la temperatura y no del número de moles*. Ahora bien en un sistema cerrado que contenga a dos fases cualesquiera coexistiendo a una presión y temperatura determinadas, el potencial químico, sólo es función de estas variables y como ya se vió toma el mismo valor en ambas fases cuando se alcanza el equilibrio.

* Apéndice A.

Donde las variables termodinámicas P y T no son independientes; teniéndose que para determinar completamente el equilibrio bastará conocer una de estas variables, así como la ec. que las relaciona de una manera explícita.

En términos de grados de libertad solamente existe un grado de libertad en el equilibrio entre dos fases, debido a la ec. (I-15c) que relaciona a estas tres variables P, T y μ de una manera implícita.

La regla de las fases.

La razón de mencionar en esta parte, aunque de una manera somera, la regla de las fases es necesaria, debido a que en base de ésta determinamos el número de variables independientes necesarias de conocer para establecer completamente el equilibrio, cuando se tienen una o varias fases presentes, y en el caso general en presencia de varias componentes. Consideraciones termodinámicas hechas sobre varias fases presentes en el equilibrio, así como consideraciones basadas en el número de componentes en cada fase fueron la razón para que en 1876 J. Willard Gibbs dedujera la regla de las fases, expresada mediante la relación

$$\Phi + L = C + 2 \quad (I-17)$$

En esta ecuación Φ es el número de fases, C el número de componentes que se encuentran presentes en cada fase*, y L el número de

* Esto no es condición necesaria, ya que si alguna componente se encuentra ausente en una fase, el número de variables se ve reducido en uno, pero igual reducción sufre el número de ecuaciones por lo que el resultado general permanece inalterado.

grados de libertad que representa al número de propiedades intensivas en fases individuales que pueden ser cambiadas arbitrariamente (sin límites), sin causar un cambio en el número o tipos de fases presentes en el equilibrio.

En nuestro caso, el interés del estudio de una sola componente; la regla de las fases establece la relación particular:

$$L = 3 - \phi \quad (I-18)$$

Así, si se tiene una sola fase presente $\phi = 1$ el equilibrio quedará determinado por medio del conocimiento de dos variables intensivas por ejem. $(s, v), (T, P), \dots$ etc. ya que $L = 2$

Si hay dos fases presentes $\phi = 2$ tales como el líquido y vapor, entonces $L = 1$ será una sola propiedad intensiva, pudiendo ser ésta, la temperatura, presión, volumen específico de la fase gaseosa, viscosidad de la fase líquida, etc. Esta propiedad cualquiera que sea, puede ser variada arbitrariamente en presencia de las mismas fases.

La ecuación de Clapeyron-Clausius.

Partiendo de que en el equilibrio entre dos fases α y β sólo existe un grado de libertad, como se ha mencionado anteriormente; es necesario ahora, conocer la forma de la ecuación que relacione a estados de coexistencia, cuando se efectúen cambios en la presión debido a una variación en la temperatura o viceversa (ya que no son independientes), así como las discontinuidades en las variables intensivas del sistema v y s ; al

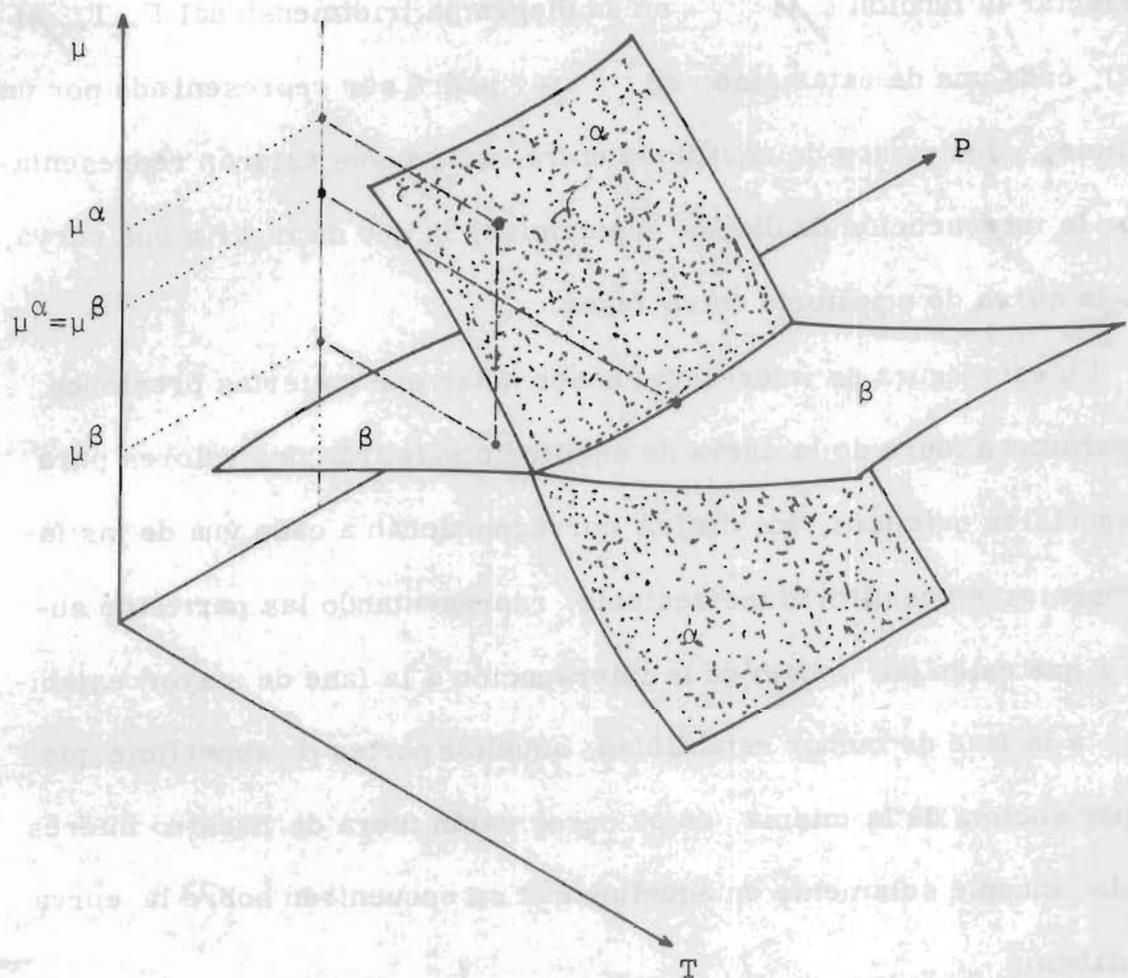


FIG. 2

Diagrama T, P, μ que caracteriza superficies de potenciales químicos de dos fases α y β . La curva de equilibrio entre éstas se efectúa en la intersección de las mismas.

efectuarse una transición de fase de un mol.

Dichas variaciones deberán ser de tal forma que siempre nos movamos a lo largo de la curva de coexistencia entre las dos fases. Para lo cual al presentar la función M en un diagrama tridimensional P, T, M fig. (2), cada una de estas fases α y β podrá ser representada por una superficie, y los puntos de equilibrio entre estas fases estarán representados por la intersección de dichas superficies, la que dá lugar a una curva, que es la curva de equilibrio entre fases.

En esta figura es interesante hacer notar que a ciertas presiones y temperaturas fuera de la curva de equilibrio existirán dos valores para los potenciales químicos, los cuales corresponderán a cada una de las fases presentes en equilibrio metaestable, representando las partes de superficie que estén por debajo de la intersección a la fase de mayor estabilidad; y a la fase de menor estabilidad, aquellas partes de superficie que estén por encima de la misma, estos casos están fuera de nuestro interés, haciendo hincapié solamente en aquellos que se encuentren sobre la curva de equilibrio.

Al tomar la diferencial que relaciona a dos estados de equilibrio de la curva, se deberá satisfacer la condición de igualdad

$$dM^\alpha = dM^\beta \quad * \quad (I-19)$$

y también, debido a que M^α y M^β son funciones de T y P para una sola componente, dada por la relación de Gibbs-Duhem, se tendrá al sustituir en la igualdad anterior que:

$$-s^{\alpha} dT + v^{\alpha} dP = -s^{\beta} dT + v^{\beta} dP \quad (I-20)$$

Relación que también se escribe de la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{\beta} - s^{\alpha}}{v^{\beta} - v^{\alpha}} \quad (I-21)$$

Que es la ecuación que se deseaba; conocida como la ecuación de Clapeyron-Clausius en función de las entropías y volúmenes molares. Esta ecuación por lo general, aparece principalmente en otras dos formas, una de ellas se obtiene al sustituir el valor de las entropías en función de las entalpías; así de las relaciones (I-3) y (I-1) tenemos

$$m = g = u + Pv - sT = h - sT \quad (I-22)$$

y debido a que en el equilibrio $m^{\alpha} = m^{\beta}$ se tiene

$$h^{\alpha} - s^{\alpha} T = h^{\beta} - s^{\beta} T$$

$$(s^{\beta} - s^{\alpha}) = \frac{h^{\beta} - h^{\alpha}}{T} \quad (I-23)$$

Tal que en función de las entalpías molares la ecuación de Clapeyron-Clausius adquiere la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^{\beta} - h^{\alpha}}{T(v^{\beta} - v^{\alpha})} \quad (I-24)$$

La otra forma comunmente empleada para presentar a esta ecuación es en función del calor latente λ^{**} definido como:

* El calor latente de transición es la cantidad de calor por unidad de masa, necesaria para cambiar una porción de sustancia de una fase a otra.

$$l = \frac{Q}{m} = \frac{q}{M} \quad (\text{I-25})$$

En estas relaciones Q es el calor absorbido, m es la masa de la sustancia, q el calor molar y M el peso molecular de la sustancia. Si se diferencia la relación de la entalpía molar del sistema h dado por la ec. (I-1), y se le escribe en función del calor molar obtenido de la relación establecida por la primera ley de la Termodinámica, se tiene la expresión

$$dh = dq + v dP \quad (\text{I-26})$$

y teniendo en cuenta que la transición de fase ocurre a P y T constantes, ésta última expresión se reduce a

$$dh = dq \quad (\text{I-27})$$

Ahora como el cambio de entalpía molar h del sistema corresponde a la diferencia de entalpías de las fases $(h^{\beta} - h^{\alpha})$, la expresión (I-27) se puede integrar entre los estados finales de las fases α y β , que corresponderá al calor absorbido por el sistema para que se pasen dm moles de una fase a otra, pudiéndose integrar el lado derecho de la relación, entre 0 y q ; así se tiene la relación

$$\int_{\alpha}^{\beta} dh = \int_0^q dq \quad (\text{I-28a})$$

$$h^{\beta} - h^{\alpha} = q \quad (\text{I-28b})$$

de la definición de calor latente podemos hacer $\lambda = \ell M = q$, obteniendo finalmente al sustituir esta expresión en la ec. (I-24) que se llega a la relación de Clapeyron-Clausius deseada

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{(v^{\beta} - v^{\alpha}) T} \quad (\text{I-29})$$

Existen otros procedimientos para llegar a la ecuación de Clapeyron - Clausius; que relaciona entre sí los cambios que sufren las propiedades termodinámicas del sistema, al cambiar entre estados consecutivos de equilibrio entre dos fases.

CAPITULO II

Equilibrio líquido - vapor.

Como se ha visto la ec. que describe el comportamiento de las propiedades termodinámicas en el equilibrio entre fases es la ec. de Clapeyron-Clausius; ahora, abordaremos el caso especial del equilibrio líquido vapor, en el cual se verá principalmente la forma en como varía la presión al efectuarse un cambio en la temperatura, así como las diversas formas que adquiere la ec. de Clapeyron, en base a hipótesis que se hacen para el comportamiento de las distintas variables que intervienen en el equilibrio en cuestión,

Recalcaremos primeramente que este tipo de equilibrio está representado por la curva definida en un diagrama P vs v fig. (3a), limitada por los puntos A, C, B; correspondiendo los puntos A y B a puntos sobre la línea triple (donde coexisten las tres fases sólido, líquido y vapor) y el punto C al punto crítico. Esta curva se divide en dos partes, la AC conocida como la curva de saturación del líquido y la CB llamada curva de saturación de vapor.

Con respecto a la grafica P vs T fig (3b) la curva de presión de vapor está limitada por dos puntos coordinados el (P_T, T_T) correspondiente al punto triple y el (P_c, T_c) que corresponde al punto crítico.

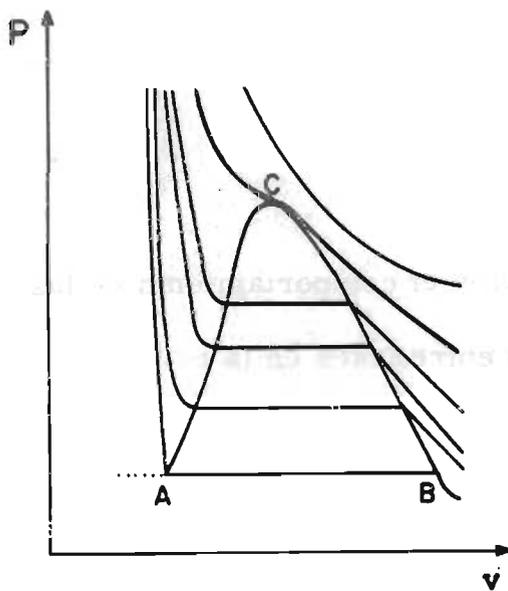


FIG. 3a

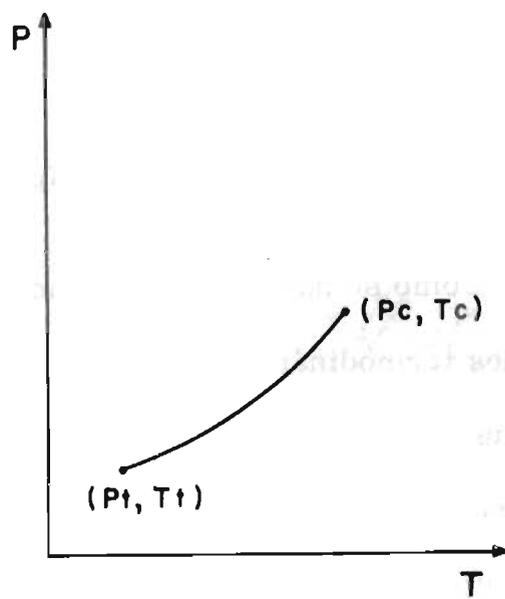


FIG. 3b

Gráficas de la curva de presión de vapor en los planos (P, \bar{v}) y (P, T) .

Variaciones en P debidas a cambios en T que están gobernadas por la ec. de Clapeyron, nos restringen a movernos sobre la curva de coexistencia. Para visualizar este equilibrio líquido-vapor, es usual presentar los estados de equilibrio por medio de un esquema, que consiste en un cilindro con un pistón móvil fig. (4). Y en diversas posiciones del pistón se distinguen siempre las dos fases, esto pasará cuando no se esté muy cerca del punto triple donde existirán tres fases; ni próximo al crítico, donde no hay distinción entre fases.

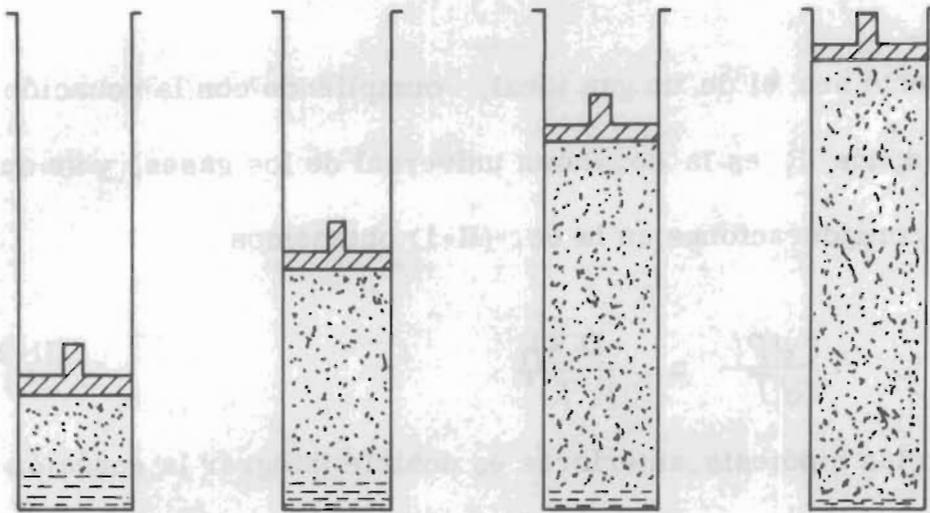


FIG. 4

Esquematización del equilibrio líquido-vapor por medio de un cilindro con un pistón móvil.

Hipótesis empleadas para integrar la ec. de Clapeyron-Clausius en el equilibrio líquido-vapor.

Partiendo de la ec. (I-24) que expresa a la ec. de Clapeyron en función de la diferencia de entalpías molares, que es igual al cambio por mol de la entalpía h del sistema y que expresaremos mediante la forma Δh , tal que se obtuvo una expresión de la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T(v^\beta - v^\alpha)} \quad (\text{II-1})$$

En particular si hacemos corresponder β a la fase vapor y α a la fase líquida, por lo general para gran parte de la curva de presión de vapor $v^\beta \gg v^\alpha$; lo cual es válido para temperaturas y presiones por arriba del punto triple y suficientemente abajo del punto crítico de tal manera que se desprece el volumen molar de la fase líquida.

Si se hace además la hipótesis sobre la fase vapor, de que su

comportamiento sea el de un gas ideal, cumpliendo con la ecuación $Pv = RT$, donde R es la constante universal de los gases, y se sustituyen estas consideraciones en la ec. (II-1) obtenemos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta h}{RT^2} \quad (\text{II-2})$$

Con las hipótesis anteriores es posible integrar la ecuación de Clapeyron cuando se le dan diversas expresiones al cambio de la entalpía Δh como una función de la temperatura.

Así, considerando a Δh constante, para un cierto intervalo en la curva de equilibrio, se llega a la expresión

$$\ln P = -\frac{\Delta h}{RT} + C_1 \quad (\text{II-3})$$

Donde C_1 es una constante de integración. Como Δh se ha supuesto constante y R es la constante universal de los gases, si $-\frac{\Delta h}{R} = C_2$ se obtiene finalmente una ecuación del tipo

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} \quad (\text{II-4})$$

Relación conocida como la ecuación de Kirchhoff [i] para la curva de presión de vapor.

Otra de las formas para integrar la ecuación (II-2), es considerar al cambio de entalpía del sistema Δh como una serie de potencias de la temperatura basado en hechos experimentales que corroboran tal comportamiento. Contándose con una expresión de la forma:

$$\Delta h = \Delta h_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots \quad (\text{II-5})$$

Siendo Δh_0 una entalpía constante, así como a_1 , a_2 , a_3 , ... parámetros a determinar.

Al sustituir esta igualdad en la ecuación (II-2) y considerar solamente los tres primeros términos se tiene

$$\frac{dP}{P} = \left(\frac{\Delta h_0}{RT^2} + \frac{a_1}{RT} + \frac{a_2}{R} \right) dT \quad (\text{II-6})$$

Integrando y cambiando a parámetros C's donde se absorban los signos negativos, en caso de haberlos se llega a que

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (\text{II-7})$$

Aquí C_1 vuelve a ser el término constante. C_2 es igual al cociente $-\frac{\Delta h_0}{R}$, $C_3 = \frac{a_1}{R}$ y $C_4 = \frac{a_2}{R}$.

Esta expresión se conoce como la ecuación de Nernst [ii], existiendo algunas variantes de esta ecuación; por ejemplo, Rankine [iii] supone el mismo comportamiento de la entalpía, pero al sustituir el valor en la ecuación de Clapeyron, solamente toma en cuenta los dos primeros términos, obteniendo la ecuación

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T \quad (\text{II-8})$$

Cragoe [iv] por el contrario, toma hasta el cuarto término de la ecuación que expresa el cambio de entropía en función de la temperatura, el término correspondiente a $a_3 T^3$, pero a su vez descarta el término en el cual interviene el logaritmo, dando como resultado la ecuación

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_4 T + C_5 T^2 \quad (\text{II-9})$$

siendo $C_3 = a_4/R$

Nernst [v] a su vez propone eliminar el término logarítmico

que aparece en su primera ecuación (II-7), dando lugar a la ecuación de Nernst Modificada, cuya forma es

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T \quad (\text{II-10})$$

En estas ecuaciones los parámetros C 's se ajustan de tal manera que correlacionen a la curva de presión de vapor, en el intervalo de interés; generalmente la forma para determinarlos es a partir de datos experimentales.

Otras ecuaciones de correlación de la curva de presión de vapor.

En esta parte, se mencionarán algunas ecuaciones que se han propuesto en la correlación de curvas de presión de vapor, para diversos intervalos de la misma. De estas expresiones; serán de mayor interés en este trabajo aquellas que para determinarse sólo requieren de datos de presiones y temperaturas, y no de otros como puede ser el volumen crítico, la entalpía molar de vaporización, etc., siendo de gran importancia el que tenga una expresión sencilla con un número mínimo de parámetros a ser calculados, y que den buenos resultados al ajustar la curva.

De todas las ecuaciones a las que nos referimos en su mayoría son de carácter empírico entre las que tenemos a las siguientes.

La ecuación de Antoine [vi] cuya forma es

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} \quad (\text{II-11})$$

En esta ecuación C_1 pretende ser una constante que resulta al integrar la ec. de Clapeyron, en la cual se supone que Δh tiene el comportamiento de una variable que es función de la temperatura en todo el intervalo de integración, en el cual intervienen las constantes C_2 y C_6 ; donde C_6 es el parámetro de corrección que propone Antoine para el ajuste de la curva de presión de vapor.

J.J. Martin [vii] propone una ecuación del tipo

$$\ln P = C_1 + C_2/T + C_3 \ln T + C_4 T + C_7 [(G-T) \ln(G-T)]/GT \quad (\text{II-12})$$

En donde el término $[(G-T) \ln(G-T)]/GT$ es el término de corrección de Martin y a la constante G en cada sustancia la propone del orden de ocho grados arriba de la temperatura crítica; así $G = T_c + 8^\circ$ (para T_c en grados Celsius o en grados Kelvin).

Siendo de hecho la ecuación de Martin, el resultado de aumentar un término de corrección a la ecuación de Nernst (II-7) en donde el parámetro C_7 es negativo. Martin a su vez propone otra ecuación para el ajuste de una curva de presión de vapor que viene a ser la ec. modificada de Martin [viii], con la siguiente expresión

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T + C_5 T^2 + C_8 \ln(G-T) \quad (\text{II-13})$$

Con C_8 el nuevo parámetro a calcular, el cual también es negativo y en el término $\ln(G-T)$ de corrección; G es el parámetro propues

to en la ecuación original (II-12), a la que también se adhiere el término $C_5 T$ que no aparece en ella.

Si además se considera que el $\ln T$ para el intervalo de ajuste puede ser expresado como una combinación de los términos 1, T y T^2 ; entonces la ec. (II-13) se puede expresar como

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_8 \ln(G-T) \quad (\text{II-14})$$

D. Ambrose [ix] introduce el término $C_9 T^3$ en la ec. (II-14) dando lugar a otra ec. que conserva el término de corrección de Martin $\ln(G-T)$ de la forma

$$\ln P = C_1 + C_2/T + C_4 T + C_5 T^2 + C_9 T^3 + C_8 \ln(G-T) \quad (\text{II-15})$$

que viene a ser otra modificación de la ec. de Martin.

En el presente trabajo se probaron ecuaciones que se pueden considerar como combinaciones de algunas de las ecuaciones enunciadas hasta ahora, tratando de encontrar una de tipo empírico, que correlacione a la curva de equilibrio líquido-vapor, de tal manera que su expresión no fuera complicada y además cuyos resultados sean tan buenos como aquellas que correlacionan a la curva con un mínimo de error, entre estas tenemos:

La ec. Antoine-Nernst cuya forma es

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T \quad (\text{II-16})$$

que equivale a la ecuación de Antoine (II-11) más el término $C_4 T$, o bien la ec. de Nernst modificada más el factor de corrección de Antoine C_3 .

Otra ecuación que se propuso, es la que se llamó Antoine-Rankine,

cuya forma es también sencilla, tiene cuatro parámetros a determinar y es la siguiente:

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{C_6 + T} + C_3 \ln T \quad (\text{II-17})$$

Esta ecuación es la de Antoine más el término $C_3 \ln T$, o la de Rankine con la corrección de Antoine en que se agrega el parámetro C_6 .

La ecuación Martin-Rankine cuya forma es

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_7 \frac{[(G-T) \ln(G-T)]}{GT} \quad (\text{II-18})$$

Donde $G = T + 8^\circ$.

Para obtener esta ecuación, de la ec. de Rankine (II-8), el término que incluye al logaritmo de la temperatura se ha sustituido por el término que propone Martin en su ecuación (II-12), también se encuentra (II-8) de la ec. de Kirchhoff (II-4) al agregar el término de Martin. Las tres últimas ecuaciones (II-16), (II-17) y (II-18) no se han encontrado en la literatura. Prausnitz [x] y Renon [xi] proponen una ecuación que incluye como casos particulares, varias de las ecuaciones que se han visto con anterioridad, dicha expresión es:

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{C_6 + T} + C_3 \ln T + C_4 T + C_5 T^2 \quad (\text{II-19})$$

Los casos particulares ocurren al hacer ceros los parámetros C_i s correspondientes, llegando de esta manera a la ecuación que se desea.

En las demás ecuaciones propuestas para la interpretación de la curva de presión de vapor, la necesidad de conocer otros datos termodi-

námicos, así como de otras hipótesis sobre los mismos, dan lugar a que los parámetros de la forma final que adquiere la ecuación no sean sencillos; y en los cuales siempre se requiere del conocimiento de datos adicionales a las presiones y temperaturas de equilibrio.

Por ejemplo la ecuación de Riedel [xi] cuya ecuación reducida es

$$\text{Log } P_r = -\Phi(T_r) - (\alpha_c - 7)\Psi(T_r) \quad (\text{II-20})$$

En esta ecuación P_r es la presión reducida definida como

$$P_r = P/P_c \quad \text{y} \quad T_r = T/T_c \quad \text{la}$$

correspondiente temperatura reducida, los parámetros de (II-20), están definidos como:

$$\Phi(T_r) = 0.118 \phi(T_r) - 7 \text{Log } T_r \quad (\text{II-21a})$$

$$\Psi(T_r) = 0.0364 \phi(T_r) - \text{Log } T_r \quad (\text{II-21b})$$

$$\phi(T_r) = 36/T_r + 42 \ln T_r - 35 - T_r^6 \quad (\text{II-21c})$$

$$\alpha_c = \frac{0.314 \phi(T_r) - \ln P_r}{0.0838 \phi(T_r) - \ln T_r} \quad (\text{II-21d})$$

Frost y Kalkwarf [xiii] consideran que la entalpía de vaporización toma la forma lineal en la temperatura $\Delta H = \Delta H_0 + AT$, también suponen que el volumen del gas está representado por el comportamiento de un gas de Van der Waals, y el volumen molar del líquido se calcula por la constante b de Van der Waals.

La forma general de la ecuación es

$$\text{Log } P = A + B/T + C \text{ Log } T + DP/T^2 \quad (\text{II-22})$$

Aquí A, B y C son parámetros a determinar que resultan de la integración de la ec. de Clapeyron con las hipótesis anteriores y D se relaciona en la deducción con la constante a de Van der Waals en la siguiente forma:

$$D = a/2.303 R^2 \quad \text{y como}$$

$$a = (27/64)(R^2 T_c^2 / P_c) \quad \text{entonces}$$

$$D = (27/(64)(2.303)) T_c^2 / P_c = 0.1832 T_c^2 / P_c$$

(II-23)

Thodos [xiv] y colaboradores estudiaron esta ec. proponiendo que las constantes B y C estuvieran relacionadas de la siguiente manera:

$$C = 1.8 (B/T_c) + 2.67 \quad (\text{II-24})$$

de tal forma que obtuvieran una ecuación reducida del siguiente tipo

$$\text{Log } P_r = (B/T_c) (1/T_r - 1) + (1.808 B/T_c + 2.67) \cdot$$

$$\text{Log } T_r + 0.1832 (P_r/T_r^2 - 1) \quad (\text{II-25})$$

Miller [xv] propone una ecuación semirreducida cuya forma es

$$\text{Log } P = (K/T_r) [T_r^2 (0.607 T_r - 1.448) - I_b T_r - 0.980] \quad (\text{II-26})$$

Donde I_b es un parámetro que es función de la temperatura de ebullición reducida, en la siguiente forma

$$I_b = -1.448 (T_{br}^2 - 1) / T_{br} - 0.607 (T_{br}^3 - 4) / T_{br} \quad (\text{II-27a})$$

En esta ecuación $T_{b,r}$ es la temperatura de ebullición a la presión de 1 atm. entre la temperatura crítica, conocida también como temperatura reducida de ebullición normal.

El parámetro K es función de la entalpía de vaporización, que en este caso es un dato conocido, el cual se determina previamente a partir del experimento siendo su forma

$$K = \Delta H / 2.303 R T_c (1 - T_r')^{0.38} \quad (\text{II-27b})$$

es el calor de vaporización confiable, desde el punto de vista experimental a una T' bien definida.

La ecuación (II-26) se le llama semirreducida puesto que aunque aparecen las temperaturas reducidas T_r , la presión P no lo es.

Otra ecuación semirreducida de presión de vapor, para intervalos de bajas presiones, fué propuesta por Erpenbeck-Miller. [XVI] Modificada por este último para que se evitara la necesidad de conocer cualquier propiedad crítica, la cual está dada como

$$\text{Log } P = [B(T - T_b) / T] + \text{Log} \left\{ [1 - C(T / T_b)] / (1 - C) \right\} \quad (\text{II-29})$$

con $B = 0.4343 [1.03 \Delta H / R T_b + C / (1 - C)]$

y $C = 0.512 + 4.13 \times 10^{-4} T_b$ para compuestos orgánicos, estando T en grados Kelvin y P en atms. La constante C toma el valor 0.59 en compuestos inorgánicos, y T_b es la temperatura de ebullición normal.

CAPITULO III

Empleo de algunas ecuaciones que ajustan a la curva de presión de vapor a partir de datos experimentales.

Frecuentemente se requiere conocer las presiones de vapor para un cierto intervalo, (no necesariamente desde el punto triple al punto crítico), en el que se tenga una precisión confiable, donde el ingeniero o físico químico pueda trabajar con ciertos límites de seguridad; por lo cual les es indispensable saber que ecuación o relación satisfará tal requisito para una determinada sustancia.

En la práctica para la determinación de variables termodinámicas de un sistema, se dispone experimentalmente de equipos modernos de alta precisión para la medición de tales variables como son: termómetros, termopares y termistores para la determinación de la temperatura; manómetros muy exactos para medir la presión; densímetros, calorímetros, viscosímetros, etc.; instrumentos que nos dan una gran confiabilidad en la determinación de dichas variables.

Como se vió en el capítulo anterior, bajo diversas hipótesis surgen ecuaciones que pretenden ser generales, y ajustar la curva de presión de vapor de una manera lo más exacta posible para un amplio número de sustancias, pero también se señaló con anterioridad que dos variables de más fácil medición son la temperatura y la presión por lo que nuestra atención se fijará en aquellas ecuaciones que exclusivamente son funciones de estas variables. Dentro de las ecuaciones mencionadas se siguió una clasifica-

ción de acuerdo a las siguientes características:

- 1.- Que la ecuación propuesta requiriera del menor número de variables termodinámicas para determinar los parámetros de ésta; ya que la ecuación de equilibrio entre fases así lo requiere. (Como se anticipó, dentro de las ecuaciones seleccionadas, sólo se requieren datos experimentales de presiones y temperaturas de equilibrio, para determinar los parámetros de la ecuación).
- 2.- Que tuviera una interpretación física, en base a las hipótesis que se asumen y que son de validez dentro del intervalo de ajuste. (Hipótesis que se hacen respecto al comportamiento de los volúmenes, tanto del vapor como del líquido, así como de la entalpía principalmente).
- 3.- También se busca que la ecuación que ajuste a la curva de presión de vapor tenga una forma simple, en la cual no intervengan muchos parámetros, lo cual en cierto modo le da un uso más práctico y de fácil manejo.
- 4.- Que aún cuando tuviera muchos parámetros, representará lo más exacto posible a la curva, dando un mínimo de error entre los datos reportados, y los calculados, por lo cual se incluyeron ecuaciones de tipo empírico, aceptando como buenas las formas que les dan sus autores, (los que afirman la obtención de buenos resultados) aunque algunos no reportan valores obtenidos de los parámetros de la ecuación que proponen.

Ecuaciones y cálculo de sus parámetros.

De las ecuaciones presentadas en el capítulo anterior, y que cumplen

con algunas de las cuatro condiciones anteriores, son mencionadas a continuación, en orden alfabético y según la clasificación de semiempíricas - tenemos: a las de Cragoe, Kirchhoff, Nernst, Nernst modificada y Rankine.

Entre las ecuaciones de tipo empírico se encuentran la de Antoine, Antoine-Nernst, Antoine-Rankine, Martin, Martin modificada, otra modificación de la ecuación de Martin según aparece en el artículo de D. Ambrose et. al., y que por tal motivo en este trabajo se le nomina como ecuación Ambrose-Martin; así como la de Martin-Rankine. Todas estas ecuaciones cuyas formas explícitas aparecen en la tabla I; se propusieron como ecuaciones que ajustan a la curva de saturación de vapor.

Debido a que para una determinada sustancia, sería muy tedioso efectuar manualmente los cálculos necesarios para conocer cual de estas ecuaciones dará el mejor ajuste, y contando en la actualidad con máquinas computadoras, que efectúan cientos de operaciones en un tiempo mínimo; se elaboraron dos programas de computadora con nombres MELL y MELL 1* en los que se incluyeron las 12 ecuaciones mencionadas anteriormente, de tal manera que se automatiza el trabajo de cálculos de los parámetros y la selección de la ecuación que mejor correlaciona a la curva de presión de vapor para la sustancia que se desee en base a los resultados obtenidos

* Apéndice B

para diversas ecuaciones. Ambos programas se basan en los mismos principios para calcular los parámetros de la ec. seleccionada, en los cuales se emplearon como máximo 50 datos experimentales. La obtención de dichos parámetros C's de las ecuaciones de la Tabla I, se describe a continuación; después de hacer dos aclaraciones.

En primer lugar cualquiera de las ecuaciones en las que interviene el parámetro C de corrección que propone Antoine, no son lineales en estos parámetros C's; pero siempre es posible llevarlos a una forma en la que se trabaje con un conjunto de nuevos parámetros X's con los que las ecuaciones sean lineales. Para esto dichas ecs. en parámetros C's fueron racionalizadas, desarrollando los denominadores, y se obtuvieron ecs. lineales en X; en función de los cuales se determinaron los C's. En general se hizo que para todas las ecuaciones en las que intervenía el recíproco de la temperatura ($1/T$) se pasó de un conjunto de ecuaciones lineales de parámetros en C, a un nuevo conjunto de ecuaciones lineales de parámetros en X; teniendo con esto último que de las ecuaciones de la tabla I, se obtuvieron ecuaciones en las que no intervenían ni parámetros C's en el denominador, ni el recíproco de la temperatura.

Como segunda aclaración, siempre se tienen, más datos que los necesarios para determinar los parámetros C's, y como es conveniente hacer un ajuste, en el que los datos calculados se desvíen lo menos posible de los obtenidos experimentalmente, se emplea un método que incluye a todos éstos, en la determinación de los parámetros. Este procedimiento es conocido como el método de mínimos cuadrados.

TABLA I

Ecuaciones que ajustan a la curva de presión de vapor.

	P en Atms.	y	T en °K
(1) ANTOINE	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / (C_3 + T)$		
(2) NERNST MOD.	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / T + C_3 T$		
(3) RANKINE	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / T + C_3 \text{Log } T$		
(4) NERNST	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / T + C_3 \text{Log } T + C_4 T$		
(5) MARTIN MOD.	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / T + C_3 \text{Log } T + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \text{Log}(G - T)$		
(6) AMBROSE-MARTIN	$\text{Log } P = C_1 + C_2 / T + C_3 T + C_4 T^2 + C_5 T^3 + C_6 \text{Log}(G - T)$		
(7) MARTIN			
(8) CRAGOE			
(9) ANTOINE-NERNST			
(10) KIRCHHOFF			
(11) MARTIN-RANKINE			
(12) ANTOINE-RANKINE			

De las ecuaciones (7) a (12) todas ellas están incluidas de una manera implícita, en una relación general; de la cual son casos particulares cuya forma es:

$$\text{Log } P = C_1 + C_2 / (C_3 + T) + C_4 \text{ Log } T + C_5 T + C_6 T^2 + C_7 (G - T) \text{ Log } (G - T) / (G + T)$$

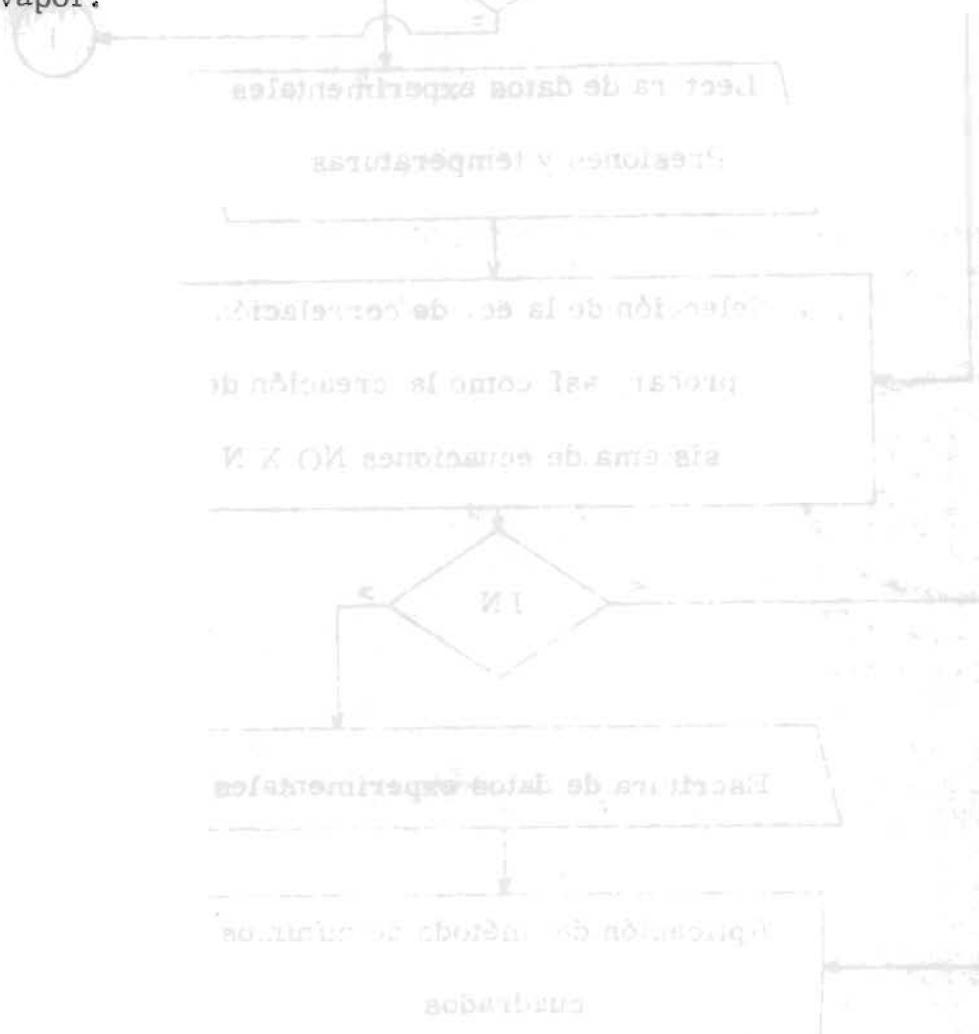
En todas las ecuaciones en las que interviene G, éste adquiere el valor $G = T_c + 8^\circ$ como propone Martin.

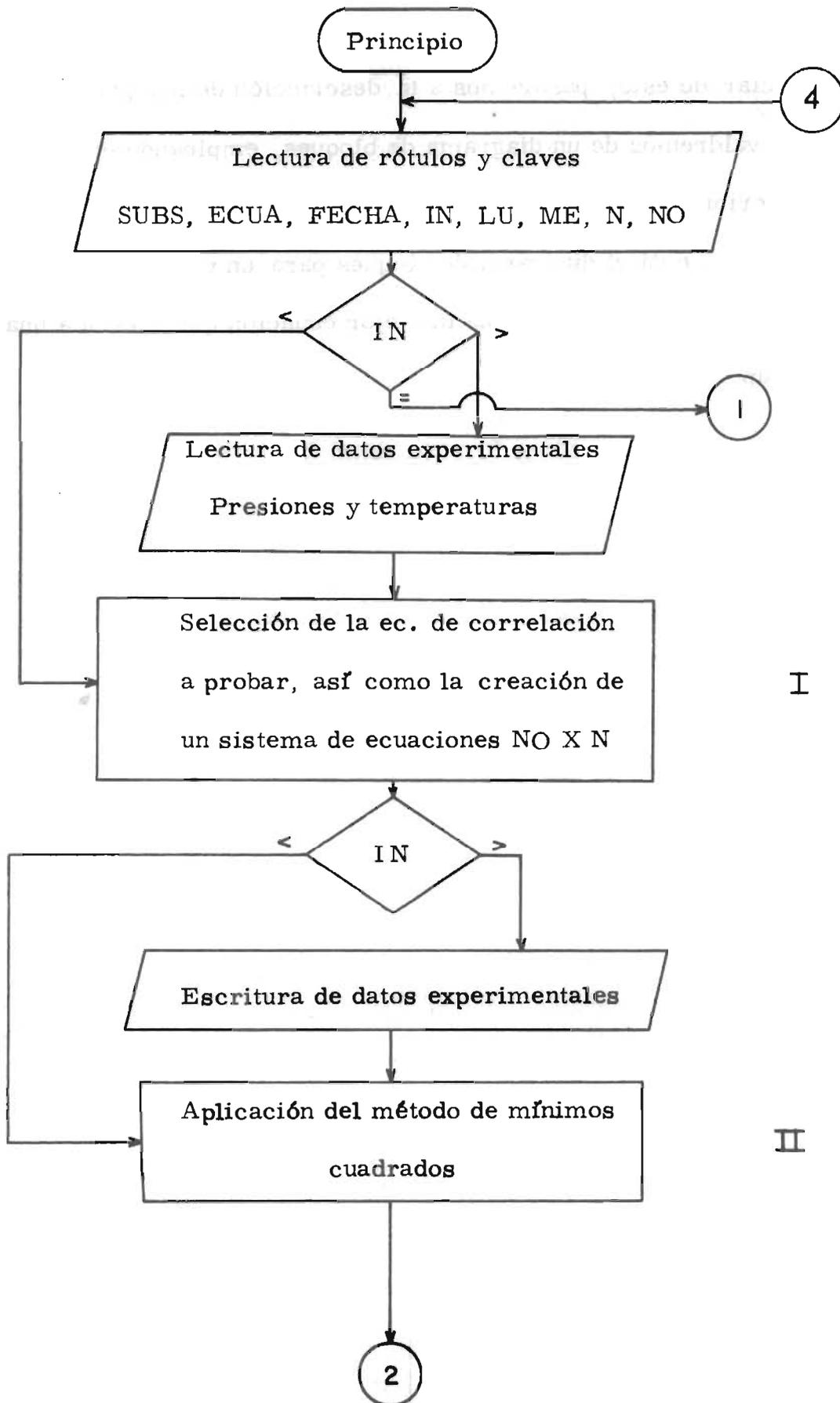
- (7) MARTIN
- (8) CROGG
- (9) WATSON-HEBERT
- (10) FIRCHOFF
- (11) MARTIN-BANKINE
- (12) WATSON-RENNIE

Programas de Computadora.

Una vez aclarado esto, pasaremos a la descripción de los programas, para lo cual nos valdremos de un diagrama de bloques, empleando en programación para describir algunas partes que constituyen los programas.

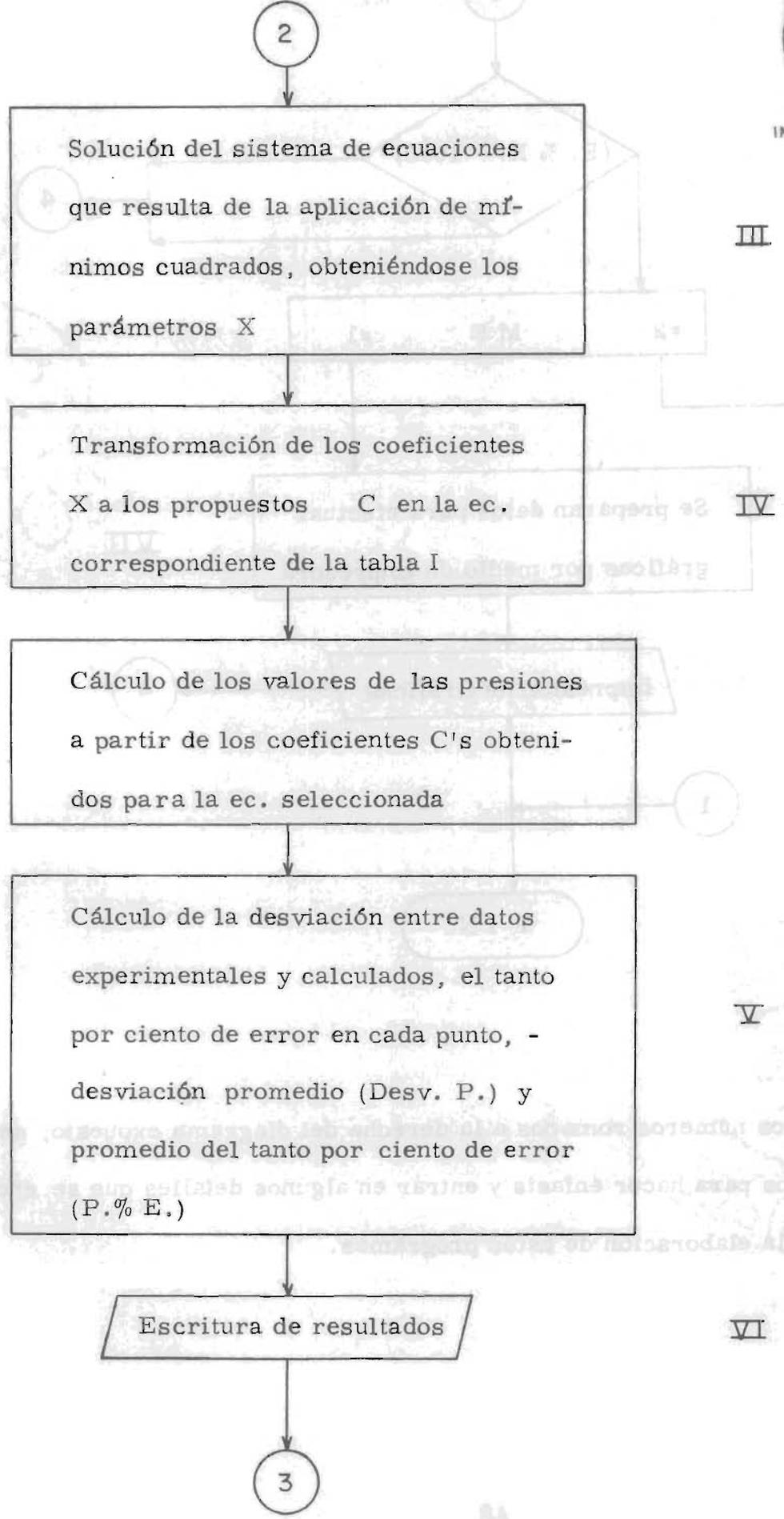
A continuación se dá el diagrama de bloques para un programa de computadora, por medio del cual se selecciona la mejor ecuación que ajusta a una curva de presión. de vapor.

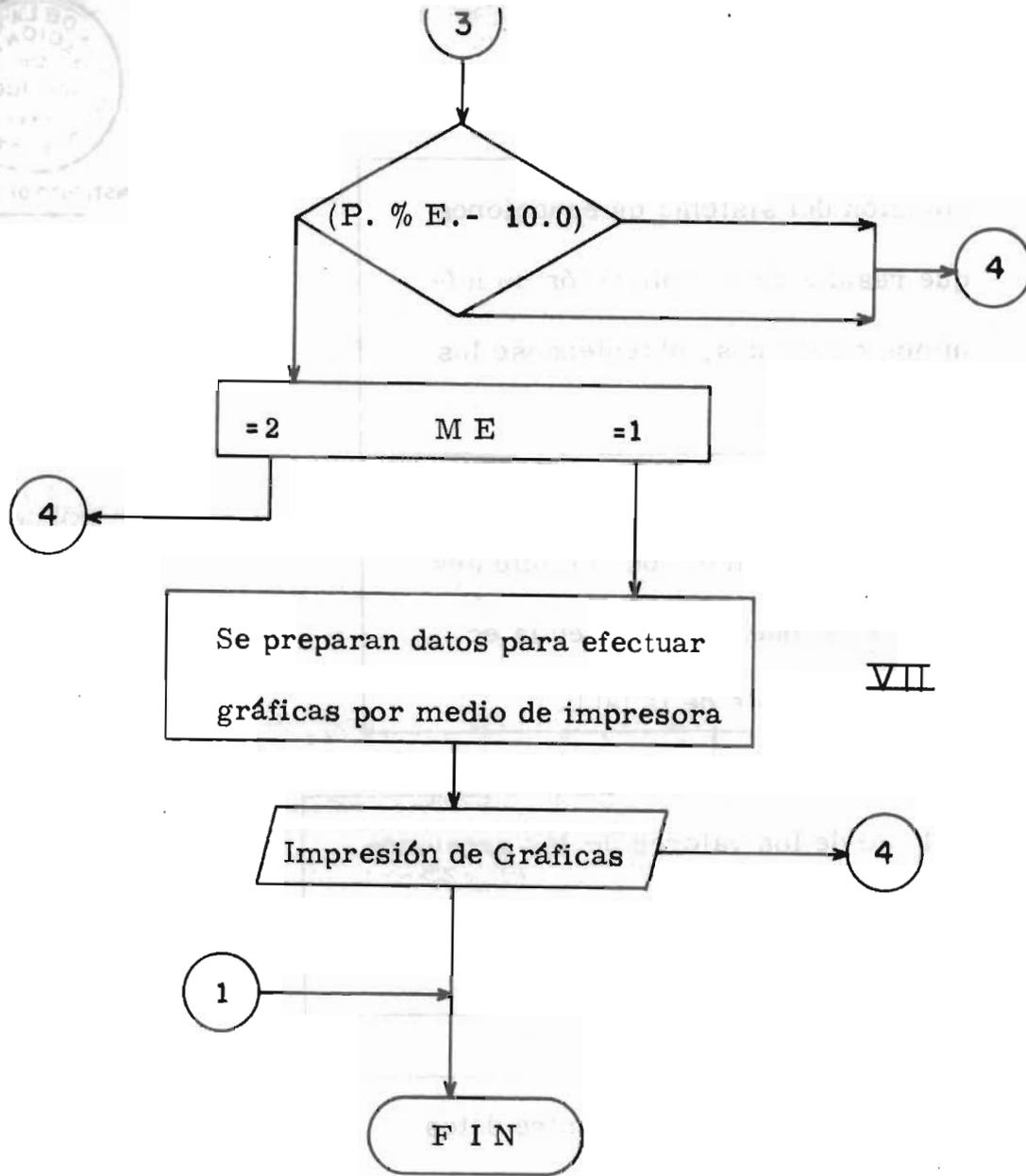




I

II





Los números romanos a la derecha del diagrama expuesto, serán referidos para hacer énfasis y entrar en algunos detalles que se encontraron en la elaboración de estos programas.

- a) Se parte de la lectura de una tarjeta en la que intervienen las variables nominadas como SUBST, ECUA, FECHA, IN, LU, ME, N, NO; de las cuales las tres primeras son empleadas para almacenar datos alfanuméricos como: el nombre de la sustancia, el nombre de la ecuación que se desea emplear en el ajuste y la fecha en que se efectúa la correlación. La variable entera IN corresponde a una clave para leer o no datos experimentales, así como para efectuar u omitir algunas impresiones, LU es la clave que corresponde a un número secuencial para la selección de cada una de las ecuaciones, ME se emplea en la opción de imprimir u omitir la impresión de gráficas por medio de la impresora, N es el número de parámetros (X) a calcularse; y NO es la variable entera que corresponde al número de datos experimentales que entrarán en el cálculo de los parámetros.
- b) Se pregunta para saber que valor tiene IN, el cual se compara con cero. Si este es positivo continua el programa con la lectura de parejas de datos experimentales, tantos como NO se hayan definido. Si el valor de IN es igual a cero se manda a terminar el programa. Si su valor es negativo se omite la lectura de datos experimentales.
- c) Se selecciona por medio del valor dado inicialmente a LU, la ecuación que se empleará para ajustar a la curva. A continuación se pasa a crear un sistema de ecuaciones NO por N. En esta parte (I en el diagrama), cabe mencionar, que la transformación de las presiones de mmHg a atm y de la temperatura de °C a °K/100 se realizó debido a que para algunas ecuaciones en las que intervienen términos en T^2 y T^3 , el trabajar con

datos de temperatura en $^{\circ}\text{K}$ solamente, conduce a errores numéricos de cálculos internos en la computadora; los cuales dan lugar a que se formen matrices simétricas mal comportadas, debido a las diferencias que existen entre las magnitudes de sus elementos, existiendo diferencias de 10^8 o mayores, y aunque el problema algebraicamente esté resuelto, al efectuarse operaciones con los elementos de dicha matriz, se va perdiendo precisión en resultados puesto que al efectuarse la inversión de la matriz (en nuestro caso), los resultados obtenidos no fueron los de esperarse, y no se obtiene una matriz simétrica; ya que como es sabido la inversa de una matriz simétrica es también simétrica.

- d) Se vuelve a preguntar por el valor de IN. Si éste es positivo manda a imprimir los datos experimentales. Si es negativo, omite dicha impresión.
- e) Se aplica el método de mínimos cuadrados al sistema de ecuaciones NO por N, dando como resultado un sistema de ecuaciones de N por N, (II en diag.) Este método fué elaborado a base de subprogramas, en los que se trabaja con arreglos de tipo matricial y vectorial. Se programó para atacar problemas generales de la forma:

$$Y = f(X) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m$$

en donde los X_i a su vez son funciones de la variable X. Escrita en esta manera, la forma de los X_i deberá darse explícitamente.

Las limitaciones de este método se pueden resumir en los siguientes puntos.

10. Es aplicable cuando se cuenta al menos con un dato mas, que el mínimo para resolver el sistema de ecuaciones.
20. La minimización del error entre valores calculados y experimentales

será menor, si los datos experimentales además de haber sido medidos con cierta exactitud, son tomados a intervalos uniformes a lo largo de todo el intervalo de interés.

3o. El método fallará evidentemente, cuando la ecuación propuesta no sea la adecuada; y será más exacto cuando nos vayamos acercando al modelo que describe el comportamiento de los datos experimentales.

f) Se procede a resolver el sistema de ecuaciones para obtener los parámetros X . (III en diag.) las formas empleadas para resolver el sistema fueron:

El método en el cual interviene la inversión de una matriz y en especial el que se estuvo empleando en un principio, no presenta muchas dificultades para la inversión de matrices hasta de 4×4 ; pero en matrices de un orden mayor, como en el caso que se requiere invertir una matriz formada por términos de la ecuación de Martin o alguna de sus modificaciones, fallará.

A este método se le conoce como el método de inversión QR y que consiste en factorizar la matriz a invertir que denotaremos por A , en dos matrices Q y R con las siguientes propiedades: La matriz formada Q es ortogonal y R adquiere una forma triangular superior (los elementos por debajo de la diagonal principal son ceros), las cuales son más fáciles de invertir.

Otro método empleado para resolver el sistema de ecuaciones, fué el que usa la reducción de Gauss y del cual no se detalla pero se incluye el listado en el apéndice C y es con el que mejores resultados se obtuvieron, se intentó emplear el método de Gauss en la inversión de la matriz, pero los errores numéricos que se acarrean son mayores que en el método antes

enunciado, además de estos tres métodos, el más rápido en tiempo de máquina y que menos memoria emplea en una computadora es el de reducción de Gauss.

- g) En esta parte se efectúa la transformación de los parámetros X calculados a los C's de interés, los cuales son propuestos en la tabla I. (IV en diag.). Debido a que los parámetros propuestos y el sistema de ecuaciones generado es para la obtención de una manera directa de los parámetros de ecuaciones lineales en X.
- h) Se efectúa el cálculo de las presiones con los parámetros C's obtenidos para cada una de las temperaturas experimentales T.
- i) En seguida, se efectúan los cálculos de las desviaciones para cada uno de los puntos experimentales de la siguiente manera.

$$\text{Desviación} = \text{presión experimental} - \text{presión calculada.}$$

El tanto por ciento de error en cada punto definido como la presión calculada - presión experimental, dividida esta diferencia entre la presión experimental y multiplicando todo esto por cien. La desviación promedio (Desv. P.), que se define como; la suma de las desviaciones en cada punto en valor absoluto entre el número de datos. De igual forma se define el promedio del % de error (P.% E). (V en diag.). Lo que cabe aclarar en esta parte, es que también, otra de las formas de reportar a la desviación es con signo opuesto i.e. presión calculada - presión experimental. Siendo también de importancia hacer notar la forma en que se reporta el % de error, el cual puede ser de dos formas.

$$10. \quad \% \text{ de error} = \left[\frac{\text{valor calculado} - \text{valor exp}}{\text{valor exp}} \right] \times 100$$

y

$$20. \quad \% \text{ de error} = \left[\frac{\text{valor exp} - \text{valor calculado}}{\text{valor calculado}} \right] \times 100$$

El primer caso se emplea cuando se está proponiendo un modelo que se apegue a los datos experimentales; y el 2o. cuando se considera que, el valor que debe amoldarse es el experimental y que el calculado es el correcto por proponerse un modelo perfecto.

- j) Aquí se imprimen los resultados obtenidos como son los parámetros de la ecuación propuesta, los mencionados en i) y otros como los valores de las temperaturas experimentales y el logaritmo de la presión en atms. (VI en diag.) En vista de que los valores de la temperatura expresada en $^{\circ}\text{K}$ fueron divididos entre 100, para imprimirlos en esta parte, se volvieron a multiplicar por cien y obtener los datos correctos en $^{\circ}\text{K}$, motivo por el que, los parámetros que se reportan en la tabla II, para ser empleados se sustituyen en la ecuación propuesta y el valor de la temperatura deberá ser en unidades de $^{\circ}\text{K}$ dividido por cien.
- k) Se pregunta sobre el valor promedio del % de error. Si éste es mayor o igual que un diez por ciento, se regresa a leer una nueva tarjeta de rotulos y claves; considerándose que tal error es muy grande. Si es menor que el 10% se procede a saber que valor tiene la variable entera ME; si es 1 continúa con la siguiente instrucción; si es 2 se regresa a leer una nueva tarjeta de identificación (rótulos y claves).

- l) Se efectúan cálculos para poder realizar gráficas por impresora. (VII en diag.) Estas gráficas son creadas en arreglos por medio de subprogramas (apéndice C), y se manifiestan discontinuidades en algunas partes, debido a que para este tipo de gráficas, se tiene que hacer una transformación lineal, de intervalos reales a intervalos de una hoja de computadora, los que corresponderán a puntos coordenados de éste plano, siendo por lo tanto números enteros, cosa que no ocurre con otras unidades de salida de una computadora; como pasa con el graficador, en el que se pueden hacer particiones más finas, la variación en escalas es más amplio, y existe la posibilidad de ir uniendo los puntos manifestando la gráfica mediante trazos continuos. La diferencia entre los valores calculados y los experimentales en la gráfica están dados en que los experimentales se manifiestan por el carácter más (+), y los calculados por el carácter asterisco(*), en el caso en el que el error es muy pequeño o por efectos de escala, ambos caracteres se superponen, predominando el carácter asterisco.
- m) Se mandan a imprimir las gráficas elaboradas anteriormente, una vez hecha la impresión se regresa a leer una nueva tarjeta de rótulos y claves o bien un nuevo conjunto de datos que empieza de tal forma.
- n) Se termina el programa.

Por la descripción de estos programas se puede ver que es posible realizar, mediante una sola corrida del programa, probar todas las ecuaciones incluidas en cada una de ellas para una o varias sustancias, con los intervalos de interés en cada caso.

Como una imposibilidad de anexar todos los resultados obtenidos para las

I. M. P.

I. C. A.

F I S I C A

VALORES EXPERIMENTALES PARA LA CORRELACION DE LA CURVA DE PRESION DE VAPOR

SUSTANCIA CLCROHEXANO

FECHA 30-IV-73.

MMHG	ATMS	O C	O K
0.50000000E 01	0.65789446E-02	0.15000000E 02	0.28814966E 03
0.10400000E 02	0.13684209E-01	0.26699997E 02	0.29984961E 03
0.15000000E 02	0.19736841E-01	0.33099991E 02	0.30624951E 03
0.20099991E 02	0.26447356E-01	0.38599991E 02	0.31174951E 03
0.30099991E 02	0.39605249E-01	0.46699997E 02	0.31984961E 03
0.39899994E 02	0.52499991E-01	0.52599991E 02	0.32574951E 03
0.55000000E 02	0.72368383E-01	0.59699997E 02	0.33284961E 03
0.79799988E 02	0.10499996E 00	0.68399994E 02	0.34154956E 03
0.12559999E 03	0.16526312E 00	0.79500000E 02	0.35264966E 03
0.20320000E 03	0.26736838E 00	0.92599991E 02	0.36574951E 03
0.30569995E 03	0.40223676E 00	0.10459999E 03	0.37774951E 03
0.50089990E 03	0.65907878E 00	0.12029999E 03	0.39344946E 03
0.77400000E 03	0.10184202E 01	0.13559999E 03	0.40874951E 03

TABLA DE PRESIONES DE VAPOR PARA LA SUSTANCIA CLORHEXANO

FECHA 30-IV-73.

ECLACION DE ANTOINE

$$\text{LOG}(P) = C_1 + C_2 / (C_3 + T)$$
 PARAMETROS DE LA ECLACION

C1= 4.012962E 00

C2= -1.370708E 01

C3= -6.672969E-01

LOG. CAL. LOG P	PRESIONES CALCULADAS		DESV. EN PRESIONES		TEMPERATURAS EXPERIMENT.		O/C ERROR	
	ATMS	MMHG	ATMS	MMHG	O K	O C		
-2.1776	0.0066	5.0494	-0.0001	-0.0494	288.1494	15.0000	0.9881	
-1.8669	0.0136	10.3260	0.0001	0.0740	299.8494	26.7000	-0.7112	
-1.7098	0.0195	14.8265	0.0002	0.1735	306.2493	33.1000	-1.1563	
-1.5813	0.0262	19.9297	0.0002	0.1703	311.7493	38.6000	-0.8474	
-1.4023	0.0396	30.0970	0.0000	0.0029	319.3494	46.7000	-0.0098	
-1.2789	0.0526	39.9826	-0.0001	-0.0826	325.7493	52.6000	0.2071	
-1.1378	0.0728	55.3426	-0.0005	-0.3426	332.8494	59.7000	0.6229	
-0.9747	0.1060	80.5590	-0.0010	-0.7590	341.3493	68.4000	0.9512	
-0.7811	0.1656	125.8192	-0.0003	-0.2192	352.6494	79.5000	0.1746	
-0.5710	0.2685	204.0660	-0.0011	-0.8660	365.7493	92.6000	0.4262	
-0.3942	0.4035	306.6438	-0.0012	-0.9438	377.7493	104.6000	0.3088	
-0.1824	0.6570	499.3579	0.0020	1.5420	393.4492	120.3000	-0.3078	
0.0053	1.0122	769.2888	0.0062	4.7112	408.7493	135.6000	-0.6086	
DESV. PROMEDIO EN ATMS.= 0.001006			DESV. PROMEDIO EN MMHG= 0.764352					

ERROR PROMEDIO = 0.563070

ECUACION DE AJUSTE: $SUBSTANCIA: CLOPHTERAMOL$
GRAFICA DE P EN EL INTERVALO (5.7, 774.0) AMES VS. T EN EL INTERVALO (0.0, 400.7) GRAVIMETRO

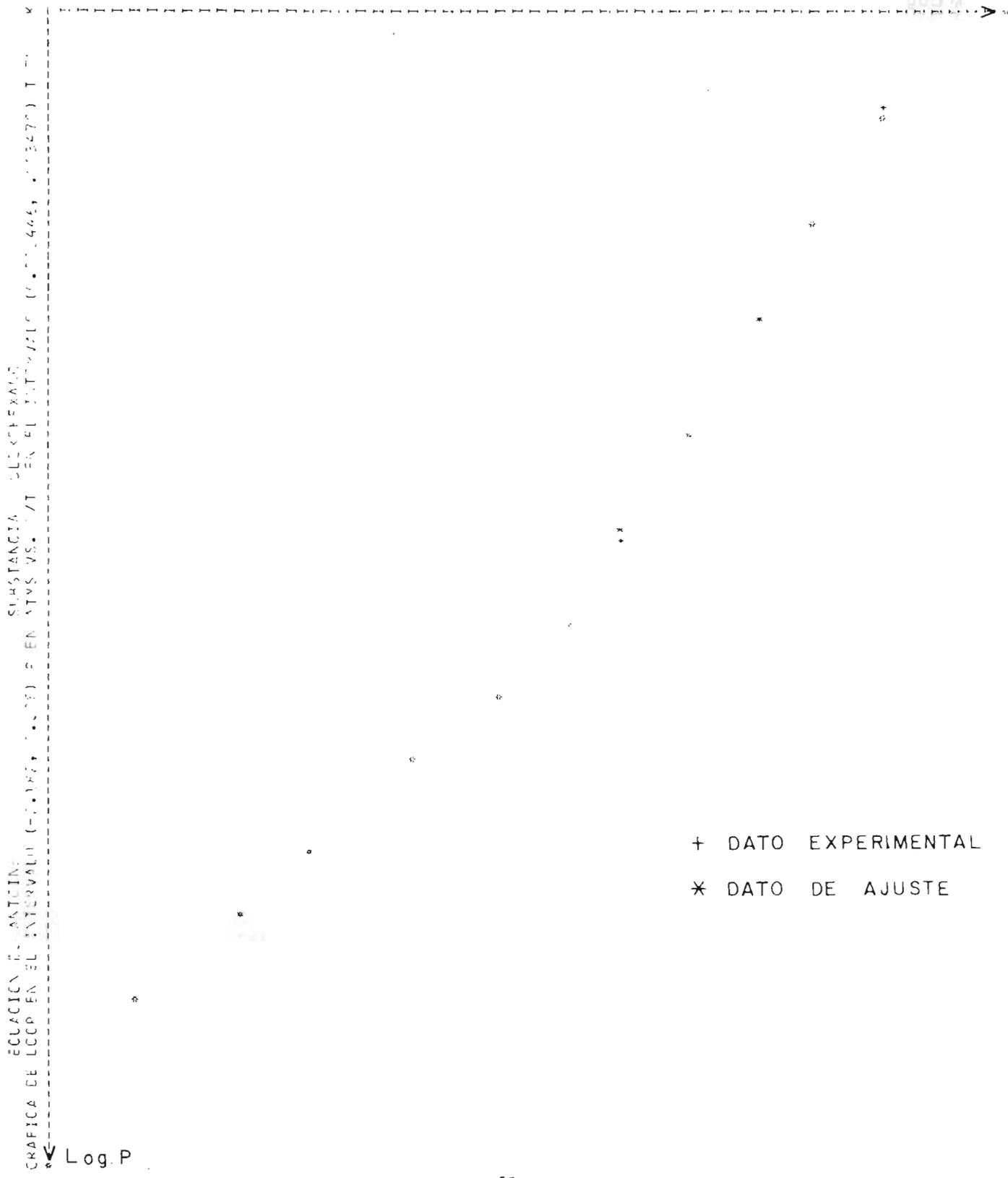
+ DATO EXPERIMENTAL
* DATO DE AJUSTE

ECUACION DE ANTOINE
 GRAFICA DE LOGP EN EL INTERVALO (0.699, 2.669) P EN MMHG VS. 1/T EN EL INTERVALO (0.002446, 0.003470) T EN C K

SUBSTANCIA CLCROHEXANO

+ DATO EXPERIMENTAL
 * DATO DE AJUSTE

+ DATO EXPERIMENTAL
 * DATO DE AJUSTE



VALORES EXPERIMENTALES PARA LA CORRELACION DE LA CURVA DE PRESION DE VAPOR

SUSTANCIA ACIDO CLORHIDRICO

FECHA 10-V-73

MMHG	ATMS	TEMPERATURE C	K
0.10370999E 03	0.13646048E 00	-0.11423999E 03	0.15890998E 03
0.16289999E 03	0.21434206E 00	-0.10853700E 03	0.16461693E 03
0.22979999E 03	0.30236840E 00	-0.10387700E 03	0.16927986E 03
0.31709985E 03	0.41723663E 00	-0.99199997E 02	0.17394991E 03
0.42809985E 03	0.56328923E 00	-0.94619995E 02	0.17852983E 03
0.52639990E 03	0.69263142E 00	-0.91379998E 02	0.18183984E 03
0.64339990E 03	0.84657878E 00	-0.87979996E 02	0.18516988E 03
0.76000000E 03	0.10000000E 01	-0.84949997E 02	0.18819989E 03
0.77479980E 03	0.10194731E 01	-0.84739990E 02	0.18840999E 03
0.94389990E 03	0.12419729E 01	-0.81189987E 02	0.19195991E 03
0.11650999E 04	0.15330257E 01	-0.77219986E 02	0.19592990E 03

69

VALORES EXPERIMENTALES PARA LA CORRELACION DE LA CURVA DE PRESION DE VAPOR

SUSTANCIA ACIDO CLORHIDRICO

FECHA 10-V-73

MMHG	ATMS	TEMPERATURE C	K
0.10370999E 03	0.13646048E 00	-0.11423999E 03	0.15890998E 03
0.16289999E 03	0.21434206E 00	-0.10853700E 03	0.16461693E 03
0.22979999E 03	0.30236840E 00	-0.10387700E 03	0.16927986E 03
0.31709985E 03	0.41723663E 00	-0.99199997E 02	0.17394991E 03
0.42809985E 03	0.56328923E 00	-0.94619995E 02	0.17852983E 03
0.52639990E 03	0.69263142E 00	-0.91379998E 02	0.18183984E 03
0.64339990E 03	0.84657878E 00	-0.87979996E 02	0.18516988E 03
0.76000000E 03	0.10000000E 01	-0.84949997E 02	0.18819989E 03
0.77479980E 03	0.10194731E 01	-0.84739990E 02	0.18840999E 03
0.94389990E 03	0.12419729E 01	-0.81189987E 02	0.19195991E 03
0.11650999E 04	0.15330257E 01	-0.77219986E 02	0.19592990E 03

TABLA DE PRESIONES DE VAPOR PARA LA SUSTANCIA ACIDO CLORHIDRICO

FECHA 10-V-73

EQUACION DE MARTIN

PARAMETROS DE LA ECUACION

$$LCG(P) = C1 + C2 / (C3 + T) + C4 * \text{LOG}(T) + C5 * T + C6 * T ** 2 + C7 * \text{LOG}(G - T) * (G - T) / (C * T)$$

C1= -4.098454E 00

C2= 6.275579E 00

C3= 0.0

C4= -3.057221E 00

C5= 1.450456E 00

C6= 0.0

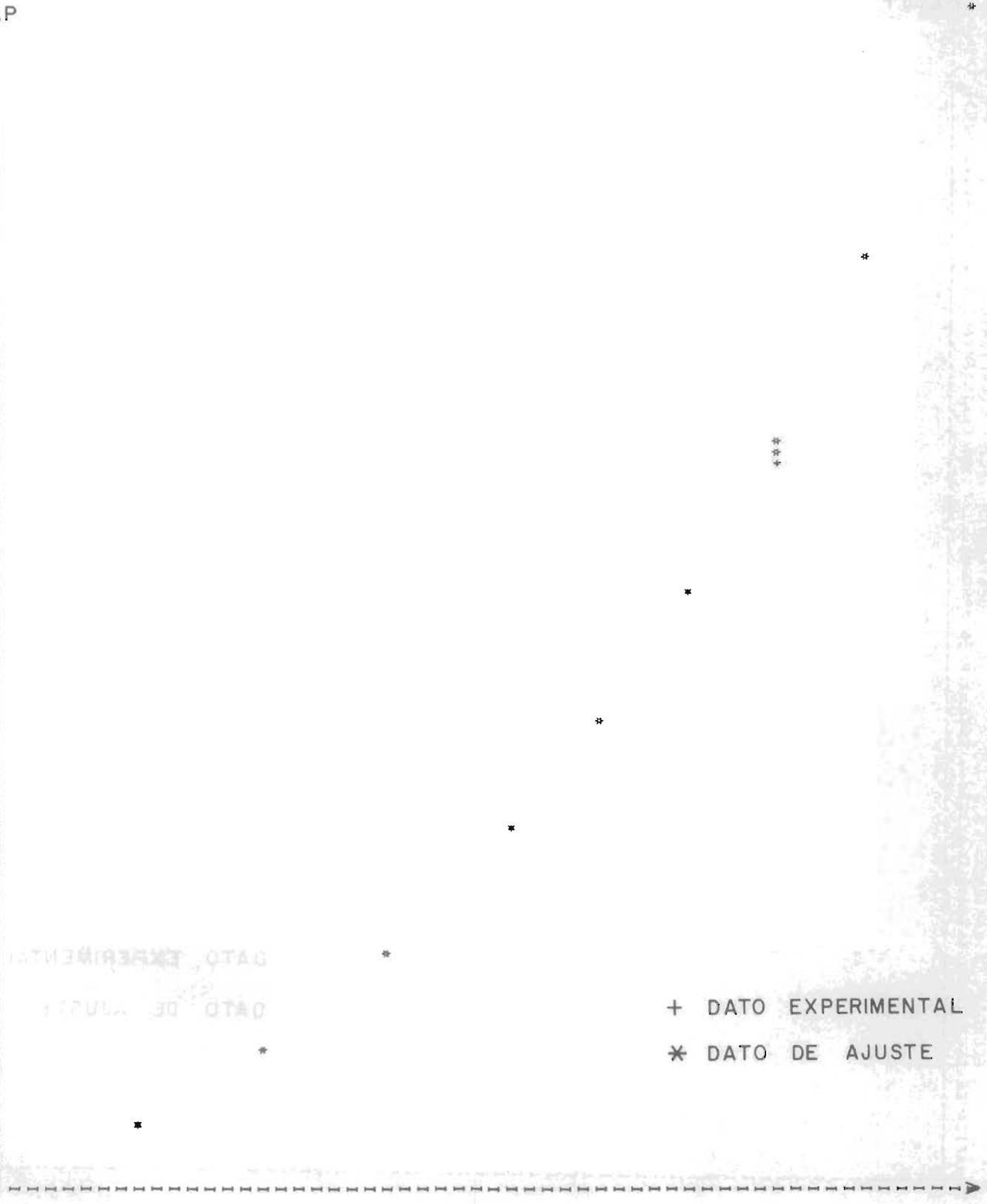
C7= -3.051472E 01

LCG. CAL. LCG P	PRESIONES CALCULADAS ATMS	PRESIONES CALCULADAS MMHG	DESV. EN PRESIONES ATMS	DESV. EN PRESIONES MMHG	TEMPERATURAS EXPERIMENT. O K	TEMPERATURAS EXPERIMENT. C C	O/O ERROR	
-0.8638	0.1368	103.9944	-0.0004	-0.2844	158.9098	-114.2400	0.2743	
-0.6692	0.2142	162.7770	0.0002	0.1230	164.6198	-108.5300	-0.0755	
-0.5205	0.3016	229.2327	0.0007	0.5673	169.2799	-103.8700	-0.2469	
-0.3799	0.4169	316.8665	0.0003	0.2334	173.9498	-99.2000	-0.0735	
-0.2496	0.5628	427.7407	0.0005	0.3591	178.5297	-94.6200	-0.0838	
-0.1599	0.6921	525.9707	0.0006	0.4292	181.8398	-91.3100	-0.0815	
-0.0730	0.8452	642.3413	0.0014	1.0586	185.1698	-87.9800	-0.1645	
0.0030	1.0069	765.2720	-0.0069	-5.2720	188.1998	-84.9500	0.6937	
0.0082	1.0190	774.4363	0.0005	0.3635	188.4098	-84.7400	-0.0469	
0.0937	1.2407	942.9041	0.0013	0.9950	191.9598	-81.1900	-0.1054	
0.1851	1.5315	1163.9165	0.0016	1.1833	195.9298	-77.2200	-0.1015	
DESV. PROMEDIO EN ATMS.= 0.001300			DESV. PROMEDIO EN MMHG= 0.988159					

ERROR PROMEDIO = 0.177048

GRAFIKA DE P EN EL INTERVALO (103.7, 1165.1) MMHG VS. T EN EL INTERVALO (153.91, 195.9) KELVINS

ECUACION DE MARTIN SUBSTANCIA ACIDO CLORHIDRICO



+ DATO EXPERIMENTAL
* DATO DE AJUSTE

ECUACION DE MARTIN
 GRAFICA DE LCCP EN EL INTERVALO (2.716, 3.266) P EN MMHG VS. 1/T EN EL INTERVALO (0.0014, 0.0009) T EN K



CAPITULO IV

Uso de polinomios en el ajuste de una curva de presión de vapor.

Los tipos de las ecuaciones que ajustan a la curva de presión de vapor vistas hasta ahora, adoptan formas cuyo comportamiento debe acomodarse a los datos de presiones experimentales; estas formas según los autores que las han propuesto, en algunos casos son sencillas como la ec. de Kirchhoff, la de Nernst modificada, otras como la de Cragoe y la de Ambrose-Martin, en las que intervienen más parámetros, pero cuya forma se puede incluir en un polinomio de la temperatura, lo que nos conduce a pensar en que quizás la forma de ajustar mejor a la curva de presión de vapor, sea precisamente el empleo de un polinomio de grado . Ahora bien vamos a justificar tal empleo con bases tanto empíricas como matemáticas.

Partiendo de la ecuación (II-2) que proviene de la ec. de Clapeyron-Clausius, al considerarse al volumen de la fase vapor con un comportamiento ideal, y omitir el volumen del líquido, por ser muy pequeño comparado con el de la fase vapor; reescribiéndola en esta parte se tiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta h}{RT^2} \quad (IV-1)$$

o bien

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \quad (IV-2)$$

Considerando el comportamiento del cambio de la entropía molar Δh como una función de la temperatura solamente, como se vió en la relación (II-5), con las mismas restricciones para Δh_0 y los parámetros a_i ; se obtiene al integrarse la relación (IV-2) para una serie infinita la expresión de la forma

$$\ln P = \frac{\Delta h_0}{RT} + \frac{a_1 \ln T}{R} + \frac{a_2 T}{R} + \frac{a_3 T^2}{R} + \dots + \text{cte} \quad (\text{IV-3})$$

Haciendo un cambio de parámetros a 's a nuevos parámetros b 's en los que se incluyan los factores constantes como R obtenemos la relación

$$\ln P = b_0 + \frac{b_1}{T} + b_2 \ln T + b_3 T + b_4 T^2 + \dots + \quad (\text{IV-4})$$

siendo $b_0 = \text{cte}$, $b_1 = \Delta h_0 / R$ y para los demás términos se tiene que están dados por la relación $b_{i+1} = a_i / R$ para $i = 1, m$. Donde intervienen $m + 1$ parámetros a ser calculados.

Como entre los términos de la expresión (IV-4) encontramos al $\ln T$, y se tiene que la variable T está acotada por T_T y T_C ; intervalo donde coexisten en equilibrio las fases líquida y vapor; es factible expresar a la función logaritmo como una serie de Taylor, la cual como sabemos, consiste en expandir dicha función en una serie infinita o finita más un término residual; donde los coeficientes de los términos consecutivos de la serie, envuelven las derivadas sucesivas de la función i.e., se asume que la función $f(T)$, tiene una n -ésima derivada continua en el intervalo cerrado

$$T_T \leq T \leq T_C .$$

El desarrollo de la función logaritmo natural en una serie de Taylor, tiene también validez para el caso en que el intervalo de ajuste sea menor; y la variable T se encuentre acotada por una T máxima y una T mínima por abajo del punto crítico y por encima del punto triple respectivamente, ya que el error de aproximación tiende a disminuir. Así pues la función $\ln T$ se puede expresar en función de una serie de potencias de la temperatura, lo cual para nuestro caso será suficiente si tomamos hasta el tercer término de la serie de Taylor, esto es para la función $f(T) = \ln T$ se tiene.

$$f(T) \approx f(T_T) + f'(T_T)(T - T_T) + f''(T_T)(T - T_T)^2/2! \quad (IV-5)$$

$$\ln T \approx \ln T_T + \frac{(T - T_T)}{T_T} + \frac{(T - T_T)^2}{2! T_T^2} \quad (IV-6)$$

cuya forma se puede expresar como

$$\ln T = A + BT + CT^2 \quad (IV-7)$$

lo cual nos dá la representación del término $\ln T$ como una combinación de 1, T y T^2 ; mismos términos que intervienen en la relación (IV-4), de tal manera que sustituyendo la aproximación (IV-7) en ésta, y efectuando las factorizaciones correspondientes en las potencias de T . Los parámetros A , B y C quedan absorbidos dentro de una nueva transformación de los parámetros b 's a parámetros k 's; obteniendo la relación

$$\ln P = k_1 + \frac{k_2}{T} + k_3 T + k_4 T^2 + k_5 T^3 + \dots \quad (\text{IV-8})$$

En esta relación $k_1 = A + b_0$, $k_2 = b_1$, $k_3 = b_3 + B$, $k_4 = C + b_4$ y los demás parámetros de la serie por considerarse infinita están dados por la relación $k_j = b_j$ para $j = 5, m+2$; aquí $m+2$ vuelve a ser el número de parámetros k 's.

Si en la expresión (IV-8) se elimina el término en el que interviene el recíproco de la temperatura al multiplicar a todos los demás por T , y efectuando al mismo tiempo el cambio de $\ln P$ a $\log P$ por medio de la relación

$$\text{Log } P = \ln P / \ln(10) \quad (\text{IV-9})$$

se hace un nuevo cambio, de los parámetros k 's a los parámetros C 's para obtener una relación polinomial de la forma

$$T \text{Log } P = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + \dots \quad (\text{IV-10})$$

donde los C 's absorben el factor constante $\ln 10$ que aparece en el denominador de los k 's, así como $C_1 = k_1 / \ln 10$ y $C_2 = k_2 / \ln 10$.

De esta manera hemos llegado a la expresión que se deseaba.

En esta forma polinomial quedan incluidos casos particulares como las ecuaciones de Kirchhoff tomando hasta el 2o. término; la ec. de Nernst

modificada al tomar hasta el 3er. término, y la ec. de Cragoe en la que se incluye un término más que en ésta última; todas las demás ecuaciones de la tabla I quedan excluidas de ser casos particulares del polinomio (IV-10), pero pueden ser aproximados por éste, al tomar los términos correspondientes, como en el caso de la ec. de Ambrose-Martin, cuya aproximación se puede hacer por medio de un polinomio de grado 4 en el que intervienen 5 parámetros.

En base a esto se efectuó un programa de computadora de nombre ADEPO*, para determinar el grado del polinomio que mejor ajusta a la curva de presión de vapor de una determinada sustancia, probándose en base a los resultados obtenidos por las ecuaciones de la tabla I, solamente los grados 2, 3, 4 y 5; los cuales nos dan una confiabilidad en la interpolación entre dos puntos experimentales con los parámetros calculados; para los cuales se empleó el método de mínimos cuadrados al incluirse todas las parejas de datos experimentales P's y T's.

Para el programa ADEPO se siguió un procedimiento similar a los programas MELL y MELL 1 por lo cual no se entrará en detalles sino que se darán las diferencias básicas.

10. En este programa se introdujo un subprograma cuyo listado aparece en el apéndice C (junto con todos los subprogramas que emplean tanto MELL como MELL 1), en el que se usa una transformación de unidades para las presiones a atms. y para la temperatura a $^{\circ}\text{K}$, debido a que constante-

* Apéndice D.

mente las fuentes de información dan a estas variables en diversas unidades.

2o. En lugar de seleccionar una determinada ecuación como en los otros casos, se genera un polinomio de grado n , por medio del cual se ajustarán los datos experimentales.

3o. El programa emplea un menor número de instrucciones que los programas anteriores, así como menor tiempo de máquina.

4o. Por último la forma de obtener los resultados varía un poco con respecto a los programas MELL y MELL 1.

De igual manera que en el capítulo anterior solamente se expone el siguiente ejemplo, que justifica el uso de un polinomio, con resultados satisfactorios.

DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA LA SUSTANCIA.- ACRILONITRILLO

30-IV-73

TEMPERATURA EXP. C K	PRESION EXP. ATMS.	PRESION CAL. ATMS.	DESVIACION EN PRES.	% ERROR
2.221498E C2	1.315789E-03	1.397136E-03	-8.13466E-05	6.182342E 00
2.424498E C2	6.578945E-03	6.456941E-03	1.227023E-04	-1.854450E 00
2.528499E C2	1.315789E-02	1.280936E-02	3.485344E-04	-2.648861E 00
2.641497E C2	2.631579E-02	2.528978E-02	1.026005E-03	-3.898817E 00
2.731497E C2	4.078947E-02	4.167088E-02	-8.81474E-04	2.160870E 00
2.769495E C2	5.263158E-02	5.092483E-02	1.706742E-03	-3.242809E 00
2.831497E C2	6.710525E-02	6.977868E-02	-2.673447E-03	3.983962E 00
2.849495E C2	7.894737E-02	7.625204E-02	2.695322E-03	-3.414074E 00
2.931497E C2	1.092105E-01	1.125660E-01	-3.355503E-03	3.072509E 00
2.959495E C2	1.315789E-01	1.279024E-01	3.676534E-03	-2.794166E 00
3.031497E C2	1.710526E-01	1.755868E-01	-4.534185E-03	2.650754E 00
3.131497E C2	2.631578E-01	2.656839E-01	-2.526045E-03	9.598970E-01
3.231497E C2	3.921052E-01	3.910729E-01	1.032352E-03	-2.632845E-01
3.314495E C2	5.263157E-01	5.287914E-01	-2.475679E-03	4.703790E-01
3.331497E C2	5.592105E-01	5.613701E-01	-2.159695E-03	3.861865E-01
3.431497E C2	7.894737E-01	7.875752E-01	1.898468E-03	-2.404726E-01
3.504495E C2	1.000000E 00	9.950315E-01	4.968464E-03	-4.968464E-01

AJUSTE DE UNA CURVA EMPLEANDO MINIMOS CUADRADOS CON UN POLINOMIO DE GRADO 2 DE LA FORMA
 $T \cdot \text{LOG}(P) = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + \dots + C_N \cdot T^N$
 LOS COEFICIENTES DEL POLINOMIO PARA ACRILONITRILLO

$C(1) = -1.837604E 01$

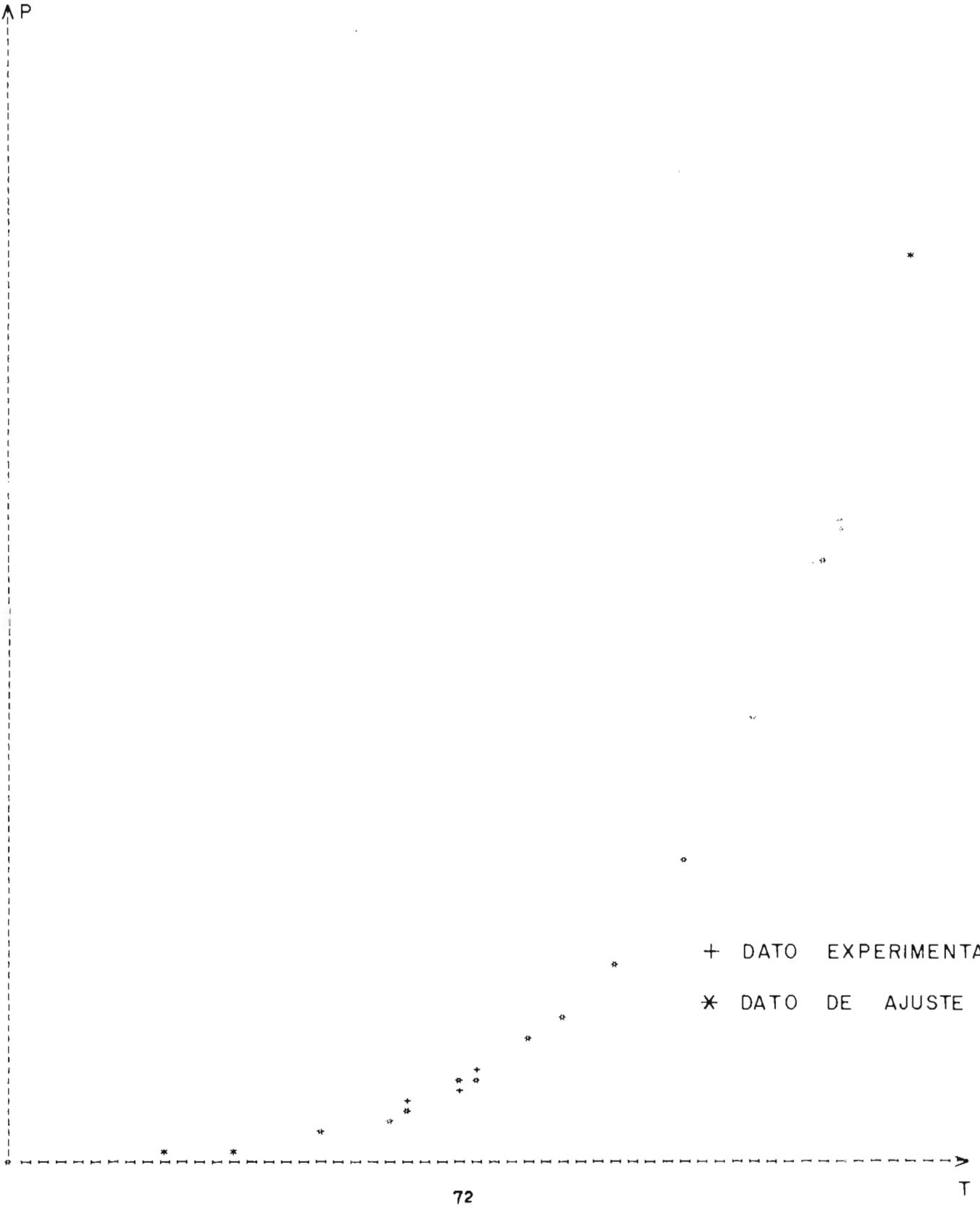
$C(2) = 5.721453E 00$

$C(3) = -1.369817E-01$

DESV. PROMEDIO EN ATMS. = 7.702127

PROMEDIO EN % DE ERROR = 2.2777

GRAFICA DE P VS. T PARA LA SUSTANCIA ACRILNITRIL
P EN EL INTERVALO (0,0037)E.C. Y T EN EL INTERVALO (251,05, 251,45)KELVINS



CAPITULO V

Conclusiones

Resultados con ecuaciones.

Se determinaron los parámetros que aparecen en las ecuaciones de la tabla I para 36 sustancias. Estos parámetros aparecen en la tabla II. Ahí también se indica la desviación promedio respecto a datos encontrados en la literatura.

En la tabla II sólo se han conservado los parámetros de las sustancias y ecuaciones para los cuales se obtuvo un error promedio menor o igual al 10%.

El error se definió en el capítulo III, donde se dieron detalles de su cálculo.

Los intervalos para los cuales se determinaron los parámetros de las ecuaciones se indican también en la tabla II.

De las 36 sustancias correlacionadas, para once de ellas la ec. de Antoine es la que dá el mejor resultado de ajuste, para diez más la ecuación que mejor las correlaciona se tiene a la de Antoine-Nernst, que se trabaja mediante el programa MELL 1, y propuesta como una ecuación empírica. Otras seis son ajustadas con un error mínimo empleando la ec. de Ambrose-Martin, cuatro con la ec. de Martin modificada, dos más con la ec. de Rankine, dos con la ecuación de Cragoe y una con la ec. de Nernst.

Las otras ecuaciones aunque no dan precisamente el menor error para el ajuste, en muchas ocasiones se tiene buena correlación con ellas

dándose en varios de los casos que tal error fué menor que el 1%, pero este error siempre fué mayor que el que se obtiene con las ecuaciones antes mencionadas para un buen ajuste. Pudiéndose resumir los resultados obtenidos para las tres mejores ecuaciones que ajustan a una misma sustancia en el siguiente cuadro; en el que se ajustaron datos tomados de diversas fuentes de información para las 36 sustancias.

Ecuación	1er. Lugar	2o. Lugar	3er. Lugar
Antoine	11	7	8
Antoine-Nernst	10	8	2
Ambrose-Martin	6	2	4
Martin mod.	4	8	2
Rankine	2	3	5
Cragoe	2	3	3
Nernst	1	1	7
Nernst mod.		4	4
Kirchhoff			1
Totales	36	36	36

De este modo se desprende que la mejor ecuación para ajustar una curva de presión de vapor, es la de Antoine; haciendo notar que a pesar de haber sido propuesta en 1888, hasta ahora no se ha obtenido otra mejor; ya que interviene casi siempre entre las 3 mejores ecuaciones que ajustan la curva en la que coexisten en equilibrio las fases líquida y gaseosa de diversas sustancias, además como se vió, también es una ecuación que ajusta mejor a los datos experimentales, por distribuir más uniformemente

el error que se tiene entre el valor calculado y el experimental obteniéndose que los datos en que intervienen bajas presiones el error en esos puntos es menor que el que dan otras ecuaciones. Una diferencia entre los parámetros que obtienen otros autores con esta ecuación y los obtenidos aquí de una manera puramente numérica, mediante un programa de computadora en que se garantiza una precisión hasta una 6a. cifra decimal; a parte de que la temperatura es dividida entre cien, es que; como se puede ver en el artículo en el que George W.M. Thomson [i] hace un estudio sobre esta ecuación, al parámetro de corrección de Antoine (C_3 de la tabla I donde es expuesta de una manera explícita), le asignan un valor según el tipo de sustancias en estudio, lo que básicamente reduce a determinar solamente dos parámetros, pero aumenta el error al efectuarse los cálculos para las presiones ajustadas, quizás por esta razón algunos autores consideran a otras ecuaciones como mejores en la correlación de una curva de presión de vapor. Además esta ecuación interviene para todos los casos en que se ajustan datos del equilibrio líquido vapor, dando siempre un error menor que un 5% por lo que la interpolación entre dos datos experimentales y extrapolaciones no muy lejanas de los puntos extremos, en que el intervalo es menor que todo aquel en el que coexisten en equilibrio las fases líquida y vapor son manejados con una gran confiabilidad.

Del cuadro de resultados para las tres mejores ecuaciones que ajustan a la curva de presiones de vapor, la 2a. mejor ecuación para la correlación de la curva de saturación es la de Antoine- Nernst, para la cual se pueden dar argumentos similares con respecto a la distribución uniforme

en el error a lo largo de toda la curva de ajuste, quizás también influye el hecho de que el mayor peso para un buen ajuste, lo aporta el parámetro C en esta ecuación (Tabla I), por ser calculado con precisión por medio de la computadora. Con lo que se refiere a interpolaciones y extrapolaciones, una vez determinados los parámetros de una forma numérica a la seguridad en su manejo es similar al de la ec. de Antoine. Dentro de las siguientes ecuaciones que dan un buen ajuste están la de Ambrose-Martin y la de Martin modificada, en las cuales se observa que la distribución del error a lo largo del intervalo es menos uniforme, siendo menor cuando se va acercando al punto crítico, en función del cual está dado el término de corrección, pero con lo que respecta a puntos cercanos del punto triple al error va siendo sustancialmente mayor, llegando a tenerse un error mayor al 10% en esos puntos; pero el promedio disminuye notablemente a pesar de estos errores cuando se encuentran distribuidos los datos experimentales de una manera uniforme en el intervalo.

Con respecto a estas ecuaciones; las propuestas originalmente por Martin y la de Martin-Rankine, por lo general su empleo se hace cuando se cuenta con datos experimentales del punto crítico (al menos de la temperatura crítica T_c) encontrándose las mismas dificultades que con las ecuaciones presentadas en una forma reducida en las que también interviene T_c , limitándose su sólo uso en aquellos casos en que se cuente con este dato; de no ser así y aunque se disponen de métodos de estimación de tal punto, propuestos en ingeniería, los resultados no son muy confiables ya que en la mayoría de los casos los datos estimados están muy alejados de

los reales. Como un caso aclaratorio dentro de las 36 sustancias; se correlacionaron datos de presiones de vapor para alcoholes en los que se estimaron los datos del punto crítico (a partir del pentanol para el cual no aparecen resultados en la tabla I).

El método de estimación empleado fué el propuesto por Lydersen [ii] por ser el mejor, y el cual se basa para dicha determinación en la composición de la sustancia y del punto de ebullición normal, siendo de un carácter netamente empírico. Así la relación para calcular T_c está en función de un parámetro θ que relaciona a esta temperatura con la temperatura de ebullición T_b de la siguiente manera:

$$\theta = T_b / T_c \quad (V-1)$$

El valor de esta relación se encuentra en una vecindad de la relación 2/3, definiendo a θ como:

$$\theta = 0.567 + \frac{\sum \Delta T}{(\sum \Delta T)^2} \quad (V-2)$$

Donde las $\sum \Delta T$ se obtienen al sumar las contribuciones de los grupos que constituyen a la sustancia. Para la presión crítica propone una fórmula empírica dada por

$$P_c = M / (0.34 + \sum \Delta P)^2 \quad (V-3)$$

En esta última relación P_c es la presión crítica, M el peso molecular de la sustancia y $\sum \Delta P$ es la contribución de los grupos para la presión.

Como un ejemplo se tiene la estimación de los datos críticos P_c y

T_c del acetato metílico. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ para el que se cuentan con datos experimentales con que comparar y son:

$$M = 74.08, T_b = 330.3^\circ\text{K}, T_c = 506.9^\circ\text{K} \text{ y } P_c = 46.3 \text{ Atms.}$$

Tomando en cuenta los grupos CH_3 y COO que componen a la molécula y sus respectivas contribuciones

	ΔT	ΔP
CH	0.020	.227
COO	0.047	.470

los resultados al efectuarse los cálculos son los siguientes

$$T_c = 510.96^\circ\text{K} \quad P_c = 45.64 \text{ atms.}$$

Lo que hace que se tengan errores en los valores estimados menores a un 2%. pero para algunos de los alcoholes mencionados el error se considera del orden del 20% lo cual deja mucho que desear, con respecto a una buena correlación con la curva de presión de vapor; desconfiándose mucho de la interpolación entre el máximo punto que se tenga experimentalmente y el punto crítico estimado. Las otras ecuaciones entre las que contamos con la de Rankine, Cragoe, Nernst, Nernst modificada y Kirchhoff, los resultados obtenidos presentan una gran aproximación con los datos experimentales para varias sustancias, lo que hace que se les de una gran confianza en su empleo para varios usos prácticos en ingeniería siendo suficiente para obtener resultados satisfactorios; en la mayoría de los casos

el error de ajuste es más modesto con respecto al de ecuaciones vistas anteriormente, obteniéndose mejores resultados con los parámetros calculados a partir de programas de computadora, teniéndose en muchos casos que el error promedio encontrado con estas ecuaciones fué menor que un 2%, y que con parámetros de las mismas ecuaciones calculados por otros métodos, este error es considerablemente mayor.

Otras ecuaciones que se probaron fueron: la que aparece propuesta con el nombre de Antoine-Rankine cuyos resultados son desastrosos, ya que al incluir el parámetro de corrección de Antoine C en la ec. de Rankine da un error del orden del 100%, lo mismo que sucedió al querer correlacionar datos experimentales con la relación general que proponen Renón - Prausnitz, en la que intervienen los mismos parámetros más otros términos. Por lo que se indica en esta parte; que la expresión presentada en la tabla I donde se tienen como casos particulares ecuaciones como la de Antoine-Nernst cuyos resultados ya fueron discutidos, no se debe emplear en su forma completa, y los resultados de la tabla II en la que están listados los parámetros calculados, en los diversos casos particulares son referidos a ecuaciones de las ya mencionadas en el capítulo II, donde los espacios en blanco de dicha tabla, son cero para tales parámetros de la expresión general.

Queda todavía el problema de encontrar una ecuación cuyo carácter sea netamente teórica, en base a estudios de los comportamientos en los volúmenes de ambas fases en equilibrio, así como en la entalpía de vapori-

zación; y donde los resultados sean similares o mejores que los que se obtienen al emplearse las ecuaciones mencionadas,

Resultados con polinomios.

Con respecto al uso de polinomios en un ajuste de la curva de presión de vapor, se presentan los mejores resultados por medio de la tabla III, para 18 sustancias en los que fueron probados.

Se obtuvieron resultados satisfactorios en la mayoría de los casos en que se ajustaron datos experimentales. El intervalo de correlación para 17 sustancias no fué todo en el que coexisten el líquido con su vapor, sino que éste fué mucho menor, motivo por el cual el error encontrado para un buen ajuste fué menor que un 1% el cual era de esperarse, la excepción para este tipo de ajustes fué con el acrilonitrílo en el que el error promedio fué del orden de 2.3% donde sí se tomó un intervalo de muy cerca del punto triple hasta el punto crítico, en todos los casos reportados el polinomio de mayor orden empleado fué 5, ya que con órdenes superiores como 6, 7, 8 en la mayoría de los casos no se mejora el ajuste a los datos experimentales, sino que el error aumenta en cada punto. Y cada vez las interpolaciones en el intervalo se espera que el error que arrojen sea mayor al calculado por un polinomio de menor orden, de acuerdo con las variaciones del polinomio, siendo este error mayor que el que exista en cada uno de los puntos en que se efectuó la interpolación, ya que las variaciones van siendo mayores conforme aumenta el grado del polinomio.

Como un caso particular se menciona el que un ajuste se efectuó por medio de un polinomio de orden 15, ejemplo válido para el cálculo donde

se pueda emplear el método de mínimos cuadrados en el que se tengan 20 datos experimentales. Según la distribución de los mismos en el intervalo en ajuste puede ser que se de lugar a un error cercano a cero para varios datos, esto se deberá a que se encuentren muy cercanos a los valores de las raíces del polinomio en cuestión, pero interpolaciones y extrapolaciones nos conducirían a errores muy severos debido a variaciones propias del polinomio.

D. Ambrose et. al. [ííí] hicieron un estudio con respecto a otro empleo de polinomios en el ajuste de una curva de presión de vapor, en el que se emplean polinomios ortogonales como lo son los de Chebyshev con los que se trata de obtener un buen ajuste para diversos tipos de sustancias entre las que intervienen moléculas de varios tipos sencillos como el oxígeno y otras más complejas, estas mismas sustancias aparecen correlacionadas entre las 36 en las que se probaron las ecs. de la tabla I.

Los resultados que reportan estos autores son bastante satisfactorios, cuando se comparan con los obtenidos por medio del uso de otras ecs. que desgraciadamente no se encuentran entre las de la tabla I, probadas en el presente trabajo.

Por los resultados que obtuvieron Ambrose y colaboradores, para algunas de las sustancias en que se efectúa el ajuste con esta clase de polinomios por medio del cual se representa a la curva de saturación, los intervalos de correlación fueron menores que todo en donde pueden coexistir en equilibrio, al tomarse datos por encima del punto triple. Presentándose como un trabajo futuro a seguir el empleo de estos polinomios, en el que se hace notable la gran utilidad que tienen la aplicación de Métodos Mate-

máticos en la Física Termodinámica y del Análisis numérico, para lograr una representación lo más exacta posible de la curva de presión de vapor, como ya han demostrado en su artículo D. Ambrose et. al..

Finalmente en este trabajo se efectuaron ajustes a partir de datos que se disponían, los que se obtuvieron de varias fuentes de información [iv], [v], [vi], [vii], [viii], [ix] y [x] que los reportan como empíricos; aunque nuestros deseos hubieran sido el poder obtenerlos directamente del laboratorio.

En los casos en que fué posible se evitó el hecho de ajustar datos que ya hubieran sido correlacionados, al mezclar los datos disponibles de una misma sustancia, de esta manera se obtuvieron los resultados de las tablas II y III.

INTERVALO DE PRESIONES EN MM HG

INTERVALO DE TEMPERATURAS EN °K Y °C

TABLE II

Parámetros calculados para ecuaciones que correlacionan a la curva de presión de vapor a partir de presiones y temperaturas experimentales.

Los resultados aparecen de la siguiente manera;

En el primer renglón.- Nombre de la sustancia, intervalo de presiones mm Hg y Atms.; e intervalo de temperaturas en °K y °C respectivamente.

En el segundo renglón.- Encabezados de las columnas como son Ec. a la que son referidos los resultados con la Tabla I, donde aparece de una manera explícita o implícita, en seguida los parámetros de C1 hasta C7, la desviación promedio en la presión expresada en atms. y el promedio del % de error ambos definidos con anterioridad.

Del tercer renglón en adelante aparecen en la primera columna de la izquierda el número que refiere a la ec. de la Tabla I, y a continuación los resultados obtenidos para esa ec. cada uno de los valores abajo del encabezado correspondiente.

1.1084028	0.114872	Los resultados aparecen de la siguiente manera;
2.117089	0.114316	
1.881336	0.130278	En el primer renglón.- Nombre de la sustancia, intervalo de presiones mm Hg y
0.678292	0.020212	
0.62394	0.032397	Atms.; e intervalo de temperaturas en °K y °C respectivamente.
0.21054	0.010256	
0.88848	0.044383	En el segundo renglón.- Encabezados de las columnas como son Ec. a la que son
0.47808	0.024086	
0.85258	0.027159	referidos los resultados con la Tabla I, donde aparece de una manera explícita o implí
1.22318	0.020382	
2.82808	0.16258	cita, en seguida los parámetros de C1 hasta C7, la desviación promedio en la presión
		expresada en atms. y el promedio del % de error ambos definidos con anterioridad.
		Del tercer renglón en adelante aparecen en la primera columna de la izquierda el
		número que refiere a la ec. de la Tabla I, y a continuación los resultados obtenidos
		para esa ec. cada uno de los valores abajo del encabezado correspondiente.
0.384812	0.11784	
1.18281	0.10726	
1.13834	0.10289	
0.82086	0.08429	
0.84143	0.081438	
0.384161	0.025816	
0.884701	0.021817	
0.87823	0.027821	
0.88206	0.03828	
1.14827	0.10288	
1.18883	0.02788	

Intervalo en presiones

mm HG

Atms.

Intervalo en temperatura

°K

°C

Oxígeno

Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
			(1.0, 38494.0)	(0.001315, 50.649994)			(54.05, 155.04)	(-219.1, -118.11)	
(1)	3.925398	-3.368908	-0.442069					0.114872	1.084028
(2)	4.443378	-3.879865	-0.164219					0.145316	2.117089
(3)	4.452838	-4.052975	-0.795487					0.135273	1.833136
(4)	4.388249	-4.845629	-4.684462	0.855844				0.050512	0.687992
(5)	5.823506	-3.927498	1.881005	-1.890015	0.382526	-0.063778		0.032397	0.636034
(6)	3.939661	-3.896805	1.507884	-1.695951	0.559553	0.062775		0.019056	0.510954
(7)	5.936769	-4.388897		0.936555	-0.965735		2.324866	0.042383	0.959946
(8)	5.671179	-4.26451			-1.408345	0.401182		0.023035	0.473809
(9)	3.072672	-2.666105	-0.106214		0.306396			0.027459	0.855256
(10)	4.100556	-3.714201						0.116385	3.522192
(11)	4.046404	-3.691323					-0.536234	0.16259	2.625606

Metano

Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
			(60.0, 34809.9)	(0.078947, 45.801575)			(88.05, 190.61)	(-185.1, -82.54)	
(1)	3.945325	-4.33752	-0.017892					0.117664	0.994042
(2)	3.989651	-4.458853	0.000092					0.103576	1.145649
(3)	4.000425	-4.469748	-0.018239					0.105099	1.134347
(4)	4.20577	-4.939767	-1.668240	0.264989				0.08429	0.920499
(5)	3.901434	-2.981642	6.511826	-1.399659	0.0071963	-0.130649		0.074428	0.947143
(6)	3.702243	-4.621641	1.214278	-1.034687	0.2699106	-0.070279		0.032916	0.344161
(7)	5.019231	-3.415667		-8.71493	-2.065585		3.141872	0.051517	0.954701
(8)	4.796531	-4.811611			-0.597025	0.143087		0.057621	0.673033
(9)	2.168439	-2.330848	-0.249489		-0.470820			0.039063	0.646506
(10)	3.989955	-4.459087						0.103648	1.14592
(11)	3.993435	-4.461831					0.043826	0.095748	1.157883

Agua		(1.4359, 16568.0) (0.001889, 21.8)					(258.15, 647.35) (-15.0, 374.2)		
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
(1)	5.152268	-17.13928	-0.406311					0.181431	0.539774
(2)	6.993877	-24.01268	-0.150968					0.516144	2.184919
(3)	8.924623	-26.78842	-3.054103					0.446739	1.245492
(5)	-12.508	2.539793	24.68207	0.063261	-0.159476	-0.646322		0.315216	4.318913
(6)	-0.718378	-17.04854	2.921998	-0.527952	0.0330177	0.0524537		0.034928	1.118855
(7)	43.02666	-51.00325		-78.31976	4.735795		-43.12099	0.502088	5.072662
(8)	11.32021	-29.69492			-1.203181	0.081453		0.349661	1.976810
(9)	5.126088	-17.05853	-0.4111075		0.0024543			0.172398	0.551449
(10)	5.73186	-21.55681						0.969231	9.208439
(11)	4.959543	-17.27458					-6.673898	0.682940	4.666826

Acrilonitrilo		(1.0, 26524.0) (0.0013157, 34.9)					(222.15, 519.15) (-51.0, 246.0)		
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
(1)	4.585376	-15.29988	-0.166838					0.012854	2.151888
(2)	5.321706	-17.81259	-0.067163					0.006601	2.327108
(3)	5.927884	-18.64246	-1.111701					0.007294	2.279457
(4)	-23.14211	20.93631	53.2509	-3.361038				0.067375	8.535754
(5)	0.214688	-11.69146	7.093886	0.319443	-0.140577	-0.580207		0.003566	2.521699
(6)	19.07109	-24.15411	-8.135545	2.222465	-0.23944	-2.701505		0.004711	2.893840
(7)	1.580763	-14.31697		9.380886	-0.766622		3.83329	0.012721	2.738484
(8)	5.40309	-17.9019			-0.090895	0.002192		0.006235	2.306435
(9)	3.03276	-10.77962	-0.500153		0.155854			0.009429	1.988218
(10)	4.826303	-16.95151						0.088720	3.555585
(11)	4.602426	-15.92772					-2.177582	0.009675	2.453202

85

Acetonitrilo

Ec.	C1	C2	(1.0, 36252.0) (0.0013157, 47.70)			C6	(226.15, 548.0)		Desv. P	P. % E.
			C3	C4	C5		C7			
(1)	4.568933	-15.26138	-0.206691						0.014196	1.263426
(2)	5.437884	-18.31619	-0.076687						0.015016	1.665413
(3)	6.239039	-19.43317	-1.379168						0.018762	1.562059
(4)	-6.583993	-1.735023	21.47899	-1.331985					0.048462	4.140512
(5)	1.497647	-13.07461	8.340869	-0.492381	-0.043089	-0.361986			0.003503	1.460665
(6)	32.09645	-51.41071	-7.808677	0.260456	0.118145	5.022144			0.022963	4.938258
(8)	7.304702	-20.48639			-0.591586	0.045894			0.001584	1.144267
(9)	3.564886	-12.16867	-0.435128		0.096191				0.007246	1.22498
(10)	4.861862	-17.28017							0.104284	2.939693
(11)	4.577256	-15.9404					-2.597563		0.014131	1.891833

Propionitrilo

Ec.	C1	C2	(1.0, 31388.0) (0.0013157, 41.3)			C6	(238.15, 564.35) (-35.0, 291.2)		Desv. P	P. % E.
			C3	C4	C5		C7			
(1)	4.385956	-14.62485	-0.367651						0.007584	0.681058
(2)	6.006857	-20.26784	-0.142226						0.013642	1.585732
(3)	7.604779	-22.52196	-2.666611						0.021854	1.37701
(4)	-8.144422	-0.601525	24.65634	-1.5364					0.033936	4.469652
(5)	0.353352	-13.37085	7.459498	0.338055	-0.147058	-0.730771			0.003471	1.068953
(6)	-2.154938	-5.896041	1.099471	0.549931	-0.130308	-4.118466			0.009510	2.967776
(7)	-9.182322	2.496524		24.54402	-1.436636		-3.50728		0.037422	4.822845
(8)	7.9523	-22.59848			-0.662772	0.044189			0.004604	0.802254
(9)	4.034123	-13.5391	-0.446106		0.033013				0.002542	0.564746
(10)	4.89213	-18.17484							0.182659	4.966025
(11)	4.344343	-15.49169					-5.192751		0.013503	2.073898

2.2.4 Trimetil pentano									
(1.0, 19304.0) (0.0013157, 25.4)									
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P.% E.
(1)	4.061892	-13.31014	-0.447079					0.036314	0.657323
(2)	5.97797	-19.86028	-0.172784					0.071157	2.01064
(3)	7.899714	-22.58319	-3.209808					0.0679	1.686975
(4)	41.98933	-70.23599	-62.37027	3.352882				0.147834	5.180593
(5)	-5.46766	-6.385895	0.237059	3.104381	-0.317891	-0.380448		0.144267	5.740924
(6)	2.118494	-16.99767	1.683869	-0.376983	0.027291	-0.014839		0.013984	1.106582
(7)	-9.097166	-10.77787		41.68437	-3.325595		26.32307	0.071055	3.559431
(8)	26.26651	-44.74118			-5.51996	0.454834		0.292481	8.021054
(9)	3.886218	-12.77898	-0.488172		0.016867			0.032314	0.538726
(10)	4.615339	-17.27092						0.181586	6.451118
(11)	4.101157	-14.87199					-4.992516	0.108332	3.035832

Oxido Nitroso									
(1.0, 54492.0) (0.0013157, 71.7)									
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P.% E.
(1)	3.756313	-4.850567	-0.575919					0.597354	7.488435
(4)	23.81875	-34.38504	-46.4953	3.862802				0.158674	5.787331
(5)	32.25238	-79.11075	-215.8456	43.3261	-3.499327	-0.463736		0.627173	7.890586
(6)	16.91733	-20.0453	-3.30437	-0.295857	0.156544	0.153292		0.138613	5.26705
(7)	18.89044	-27.27322		-9.609413	-1.09028		14.05007	0.490401	6.288174
(8)	19.283	-20.69304			-5.780518	0.746279		0.173264	5.494757
(9)	2.035228	-2.931095	-0.772126		0.348774			0.078988	7.574862

Benceno		(35.87, 38076.0) (0.047197, 50.1)					(278.68, 563.65) (5.53, 290.5)			
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv.P.	P.% E.	
(1)	4.192648	-13.09506	-0.410997					0.096038	0.832492	
(2)	5.655116	-18.44238	-0.124355					0.152234	1.631112	
(3)	7.153211	-20.59775	-2.418682					0.142134	1.307392	
(5)	-2.539029	-8.010853	3.947675	1.327283	-0.158242	-0.228976		0.17407	2.65428	
(6)	2.657104	-15.97029	1.195443	-0.244051	0.015869	-0.437851		0.043545	0.79884	
(9)	3.761435	-11.79655	-0.533808		0.038955			0.074461	0.591668	
(10)	4.614693	-16.37196						0.210916	4.851009	
(11)	4.284977	-14.72932					-3.418227	0.191797	2.70746	

Tolueno		(1.0, 31616.0) (0.0013157, 41.6)					(246.45, 593.75) (-26.7, 320.6)			
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv.P.	P.% E.	
(1)	4.199914	-14.19463	-0.458857					0.067441	0.722967	
(2)	6.006725	-20.83476	-0.151051					0.133875	2.114255	
(3)	7.825975	-23.44249	-2.941655					0.118227	1.691445	
(4)	11.61572	-28.80092	-9.267002	0.339088				0.064132	0.848831	
(5)	-4.945289	-7.734022	-7.879726	4.481007	-0.371967	-0.461437		0.354826	7.132085	
(6)	1.814703	-17.43027	1.697106	-0.345877	0.023188	-0.003597		0.022071	1.187221	
(7)	10.63015	-35.34369		0.337746	-0.54965		15.54	0.131577	1.323762	
(8)	16.76839	-34.86714			-2.809362	0.210954		0.278978	4.270786	
(9)	3.861722	-13.11034	-0.543479		0.030389			0.049943	0.57951	
(10)	4.717594	-18.21115						0.295487	7.39292	
(11)	4.175865	-15.40154					-5.334242	0.192664	3.402479	

Acido Clorhídrico		(103.71, 62396.0) (0.136461, 82.1)					(158.9, 324.6) (-114.24, 51.45)			
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.	
(1)	4.411172	-7.85591	-0.099878					0.004236	0.178453	
(2)	4.99624	-9.090804	-0.0866241					0.002183	0.255422	
(3)	5.271382	-9.472363	-0.858115					0.002675	0.248314	
(4)	1.926017	-4.861202	9.227007	-0.995803				0.004839	0.501637	
(5)	-2.53355	-0.267752	17.85294	-0.089685	-0.528397	-1.14864		0.001484	0.202817	
(6)	1.798209	-6.592327	1.330375	0.010609	-0.100151	-1.041344		0.001763	0.297842	
(7)	-1.183116	-0.477479		14.38732	-1.274604		-3.061922	0.006637	0.752545	
(8)	-2.054691	-4.202703			3.187514	-0.482416		0.008179	1.042979	
(9)	1.644972	-3.204716	-0.600607		0.456229			0.006116	0.623089	
(10)	4.56876	-8.60463						0.065657	1.495014	
(11)	4.467343	-8.319134					-1.197442	0.004663	0.298497	

Dioxido de carbono		(3886.16, 55334.7) (5.11336, 72.8)					(216.5, 304.15) (-56.65, 31)			
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.	
(1)	4.538853	-7.829267	-0.121913					0.124401	0.338621	
(2)	4.097128	-7.855573	0.114966					0.150344	0.618281	
(3)	3.599781	-7.178959	1.129215					0.143085	0.596559	
(4)	3.476818	-7.007583	-17.50588	-0.051094				0.127858	0.54551	
(5)	-1.224921	-2.536566	6.946102	0.846981	-0.223903	-0.066224		0.091590	0.267060	
(6)	0.089285	-3.481318	0.541702	0.470483	-0.112987	-0.089495		0.108442	0.44923	
(7)	0.929013	-3.674903		2.761324	-0.254261		-2.971525	0.193629	0.68562	
(8)	0.704431	-5.270983			1.570751	-0.204533		0.140727	0.45081	
(9)	0.982474	-1.56756	-1.107256		0.555854			0.080082	0.264706	
(10)	4.696467	-8.628775						0.091316	0.285862	
(11)	1.469699	-8.629776					0.007048	0.090947	0.28634	

Metanol		(1.0, 60746.7) (0.0013157, 79.93)					(229.15, 512.58) (-44.0, 239.43)		
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
(1)	5.208138	-15.86274	-0.332639					0.038317	0.915387
(2)	6.99565	21.68108	-0.171009					0.126873	1.415889
(3)	8.776154	-24.18092	-3.057245					0.11929	1.155404
(4)	-8.969831	0.371881	28.98166	-1.913946				0.407949	4.361237
(5)	-3.863758	-7.304589	16.93709	-0.6020918	-0.073778	-0.190250		0.227864	2.601286
(6)	-0.590429	-15.08945	3.04619	-0.590919	0.039456	-0.034358		0.059192	1.406058
(7)	36.55757	-60.48271		-56.80023	3.407993		-4.878752	0.307934	4.574609
(8)	11.86346	-27.29677		-1.53849	0.124146			0.125145	1.495805
(9)	6.625862	-20.35991	-0.072955		-0.137798			0.115204	1.247775
(10)	5.716755	-19.38142						0.4008	5.47264
(11)	5.238505	-17.28772					-4.594894	0.2155	2.373867

Etanol		(1.0, 47956.0) (0.0013157, 63.1)					(241.85, 516.66) (-31.3, 243.5)		
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E. %
(1)	5.099546	-15.3618	-0.505296					0.029917	1.850963
(2)	7.976889	-24.70134	-0.269958					0.008636	0.931742
(3)	10.84899	-28.74387	-4.890466					0.027498	1.015947
(4)	0.893563	-14.8933	12.67496	-1.016325				0.013237	1.404152
(5)	1.516558	-16.24519	10.4407	-0.506138	-0.061628	-0.222335		0.020134	0.845595
(6)	0.761133	-13.58347	0.686225	0.426635	-0.095672	-1.769464		0.102539	1.366615
(7)	80.36578	-119.7575		-137.4367	8.246029		-12.42994	0.107987	9.285604
(8)	6.687074	-23.19427			-0.086801	-0.031687		0.009576	1.037984
(9)	12.51274	-43.13666	0.709576		0.653133			0.034878	1.650452
(10)	5.901915	-20.8622						0.664563	8.202312
(11)	5.175503	-17.57011					-7.766042	0.010193	1.268214

Propanol			(1.0, 37924.0) (0.0013157, 49.9)			(258.15, 536.85) (-15.0, 263.7)			
Ec.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	Desv. P	P. % E.
(1)	4.719309	-13.82264	-0.779362					0.32401	2.220113
(2)	9.363932	-28.76489	-0.430807					0.016868	1.571271
(3)	14.28545	-35.75957	-8.138967					0.039698	1.653565
(4)	-0.910439	-14.31146	17.5574	-1.405199				0.01642	2.155608
(5)	1.227556	-18.89574	5.676775	0.913317	-0.191869	-0.432083		0.003614	1.532640
(6)	-0.831655	-14.23313	1.630747	0.217384	-0.076758	-1.857831		0.005306	1.780746
(7)	-0.628417	-8.410879		8.390465	-0.424171		-14.05768	0.019947	2.545702
(8)	-7.318	-8.072512			3.927293	-0.366837		0.039402	4.647899
(9)	124.2442	-1404.467	9.937356		-5.74088			0.108928	5.305285
(10)	6.091918	-22.69315						0.576307	9.820176
(11)	4.755397	-16.62338					-12.56668	0.010109	2.109749

91

TABLA III

Parámetros calculados para un polinomio de grado m que ajustan a los datos experimentales, presiones y temperaturas de la curva de presión de vapor.

Interpretación de resultados en la forma:

1er. renglón.- Nombre de la sustancia, intervalo de presiones en atms. y el intervalo de temperaturas en $^{\circ}\text{K}$.

2o. renglón.- Encabezados de los parámetros C1 hasta el C7, la desviación promedio y el promedio de % de error. A partir de la 2a. sustancia en adelante se dan por entendidos estos encabezados.

3er. renglón.- Valores de los parámetros calculados según el grado del polinomio $m \leq 5$, desv. promedio y promedio de % de error.

	Atms.					°K	
Acrilonitrilo	(0.0013157, 1.0)					(222.15, 350.45)	
C1	C2	C3	C4	C5	C6	Desv. P	P. % E
-19.046450	4.611996	0.736503	0.192942	-0.209521	0.0324749	0.003554	1.9161
Acrilonitrilo	(0.0013157, 34.9)					(222.15, 519.15)	
-16.226900	3.342605	0.524970	0.099553	-0.066784	0.007244	0.003563	2.2983
Octadecano-1-01	(0.0268239, 0.323792)					(495.1, 574.3)	
-16.447020	-4.890129	1.054443	0.192204	-0.027095		0.000279	0.2571
2-Metilpropano-1-01	(0.2018899, 1,315369)					(343.04, 388.77)	
-6.906102	-2.313928	-0.401749	0.448396	0.072278	-0.023011	0.002927	0.3749
2-Metilpropano-2-01	(0.3268906, 1.31756)					(329.95, 362.71)	
-11.802890	-2.210874	1.462511	0.271590	-0.069010		0.000223	0.0389
Butano-2-01	(0.2620811, 1.317215)					(340.87, 380.29)	
-12.545520	-1.100486	0.912577	0.146164	0.019160	-0.010136	0.000751	0.0867
Propano-2-01	(0.261923, 1.314728)					(325.47, 362.41)	
-13.133170	-1.480135	1.563548	0.154273	-0.051897		0.000297	0.0381
Cloropropano	(0.0378947, 1.021052)					(248.05, 320.25)	
-10.937760	0.471135	0.805002	0.250382	-0.066788		0.000864	0.2412

-21.412610	7.535350	-0.411473				0.000674	0.5258
Clorohexano		(0.0065789, 1.01842)				(288.15, 408.75)	
-25.252060	7.580433	-0.341161				0.000570	0.7432
Cloroheptano		(0.0067105, 0.991315)				(307.55, 433.25)	
-27.459560	7.831129	-0.345074				0.000805	0.6577
Clorononano		(0.0067105, 0.990526)				(342.25, 477.95)	
-14.059640	-5.545869	2.184690	0.493181	-0.201352	0.0167831	0.000876	0.8124
Clorodecano		(0.0072368, 0.993026)				(359.35, 498.75)	
-33.549160	8.441761	-0.343948				0.000936	0.6745
Cloroundecano		(0.0072368, 1.003947)				(374.55, 518.55)	
-34.776310	8.318447	-0.310014				0.001775	0.9139
Clorododecano		(0.0072368, 0.664342)				(389.15, 518.65)	
-25.357700	0.146627	1.717241	-0.161549			0.000983	0.7041
Clorotetradecano		(0.0068421, 1.005526)				(414.85, 570.15)	
-26.225780	-5.217072	3.616251	-0.102177	-0.091152	-0.008914	0.001638	0.6216
Clorohexadecano		(0.0067105, 1.008683)				(438.75, 599.95)	
-28.734010	-4.618465	3.038766	0.0497623	-0.099664	0.008424	0.001498	0.6096

APENDICE A

APENDICE A

La función que relaciona el comportamiento del cambio de la energía al variar tanto la presión como la temperatura, es la de la energía libre de Gibbs; así para un sistema cerrado, conteniendo una mezcla de substancia puras, que se encuentran en una misma fase, tiene la forma:

$$dG = -SdT + VdP \quad (A - 1)$$

La ecuación correspondiente para un sistema abierto, en el cual-- además puede variar la cantidad de sustancia, es de la forma:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dm_i \quad (A - 2)$$

Donde el índice i está relacionado con las i componentes químicamente puras, y ν es el número de éstas en la mezcla.

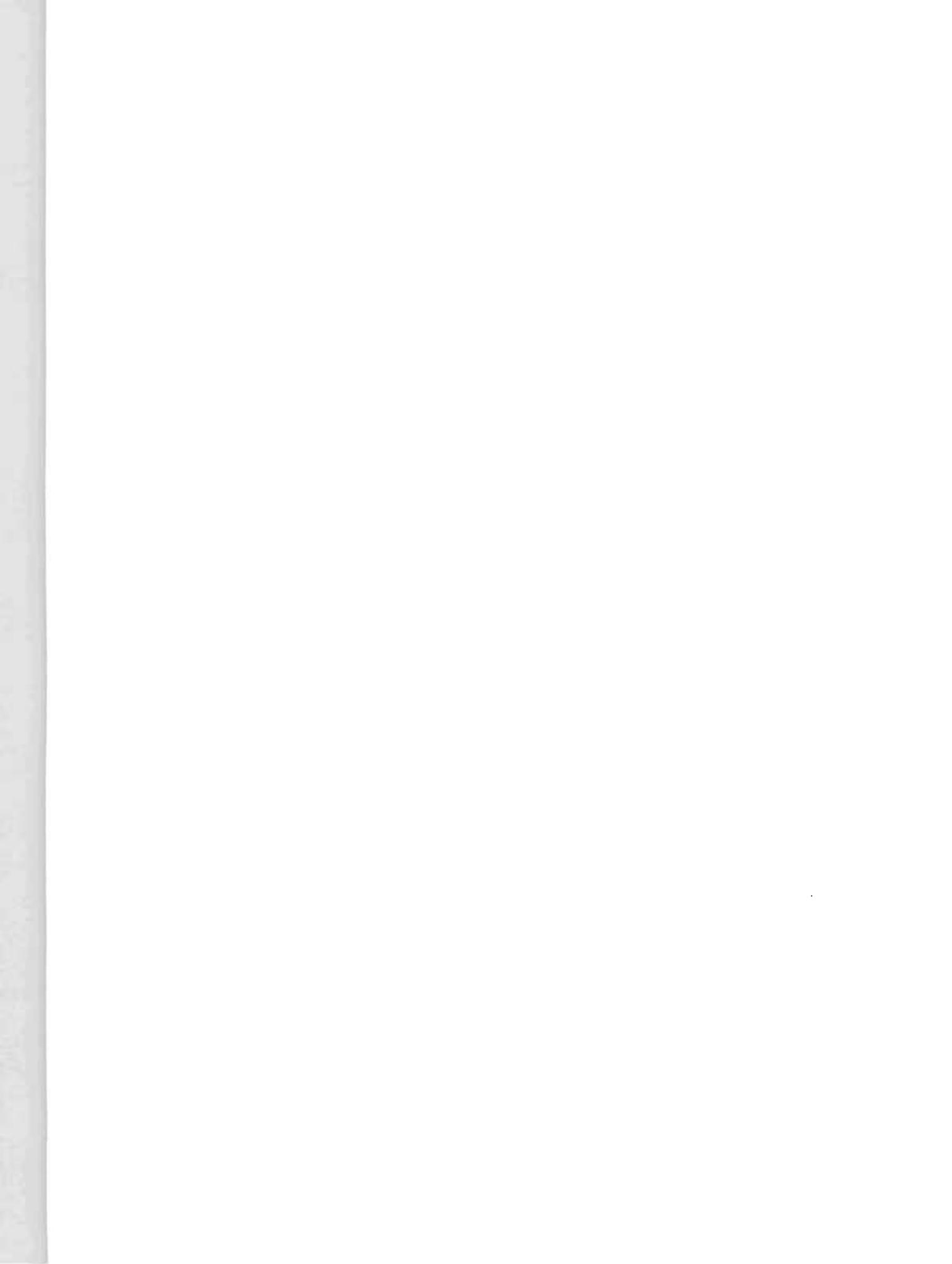
Las componentes de la mezcla se consideran químicamente inertes tanto en la mezcla como aisladas.

La ecuación (A - 2) dá la dependencia implícita de la energía libre de Gibbs en la presión, la temperatura y el número de moles de cada componente. De tal manera que se tiene una relación general del -- tipo:

$$G = G(T, P, m_i) \quad (A - 3)$$

La cual al ser diferenciada nos dá:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_i} dP + \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j} dm_i \quad (A - 4)$$



Con $j \neq i$

Igualando términos entre las ecuaciones (A-2) y (A-4) se tienen las siguientes relaciones de Euler:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_j} = S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_j} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial m_j} \right)_{T, P, m_i} = \mu_j \quad (A-5)$$

De estas relaciones se tiene que en un sistema abierto conteniendo una mezcla de sustancias puras, el potencial químico de la especie i , μ_i ; está definido como el cambio que se produce en la energía libre de Gibbs al efectuarse una variación en el número de moles de la componente i , al llevarse a cabo un proceso termodinámico a T , P y m_j constantes, lo cual da una dependencia implícita al potencial químico en estas variables y se expresa mediante la relación

$$\mu_i = \mu_i(T, P, m_j) \quad (A-6)$$

Para cualquier $j \neq i$

Otra manera de expresar el potencial químico es, en función de las mismas variables T , P y de la fracción molar, definida como:

$$X_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^y m_j} \quad (A-7)$$

Donde la suma nos expresa el número total de moles en la mezcla, esta nueva variable tal y como está definida, tiene una dependencia directa con el número de moles de la mezcla. La relación de Gibbs-Duhem para una

mezcla, está expresada mediante la siguiente expresión

$$-S dT + V dP - \sum_{i=1}^y m_i d\mu_i = 0 \quad (A-8)$$

La cual puede ser reescrita en términos de fracciones molares como:

$$-s dT + v dP - \sum_{i=1}^y x_i d\mu_i = 0 \quad (A-9)$$

donde se ha dividido cada término de la ec. (A-8) entre el número total de moles de la mezcla teniéndose que $s = \frac{S}{\sum_{i=1}^y m_i}$ es la entropía media

por mol, $v = \frac{V}{\sum_{i=1}^y m_i}$ el volumen medio por mol y

$$\sum_{i=1}^y x_i d\mu_i = \frac{\sum_{i=1}^y m_i d\mu_i}{\sum_{i=1}^y m_i}$$

En un sistema abierto que consta de una sola componente, la relación de Gibbs-Duhem toma la forma

$$-S dT + V dP = m d\mu \quad (A-10)$$

O bien expresada en función de la entropía molar $s = \frac{S}{m}$ y el volumen molar $v = \frac{V}{m}$ se tiene

$$-s dT + v dP = d\mu \quad (A-11)$$

La ecuación (A-11) nos dá que para una sola componente el potencial químico μ , no es función de número de moles de la componente. Teniéndose una expresión que la describe en función de las variables P y T

solamente, así se tiene

$$g = \mu = \mu(T, P) \quad (\text{A-12})$$

O bien para la energía libre de Gibbs del sistema se tiene la relación:

$$G = n\mu(T, P) \quad (\text{A-13})$$


```
//MELLPVA JOB , 'J.LUIS.MEZA', MSGLEVEL=1, CLASS=F
// EXEC FORTGCLG, PARM.FORT='NOSOURCE, NQMAP, BCD'
//FORT.SYSIN DD *
```

```
C
C PROGRAMA MELL.- PARA CORRELACIONAR CURVAS DE PRESIONES DE VAPOR
C SEGUN ECUACION SELECCIONADA.
C CONTANDOSE CON LA PROGRAMACION DE LAS ECUACIONES DE.-
C NERNST, RANKINE Y NERNST MODIFICADA (SEMIEMPIRICAS) ASI COMO LAS
C ECS. DE ANTOINE, MARTIN MODIFICADA Y AMBROSE-MARTIN (EMPIRICAS)
C SE EMPLEAN DE UNA MANERA DIRECTA LOS SIGUIENTES SUBPROGRAMAS.
C MAFCE(Z).-CALCULA LA MATRIZ CERO NO X M.
C AMCSE(X,A,Z).-CALCULA LA MATRIZ DE LA SUMA DE COEFICIENTES (A) Y
C EL VECTOR SUMA DE CONSTANTES (X) AL APLICARSE EL METODO DE MINIMOS
C CUADRADOS A UN SISTEMA DE ECUACIONES ALMACENADO EN LA MATRIZ Z.
C SSEGU(X,A,X).-RESUELVE EL SISTEMA DE ECUACIONES LINEALES QUE INI -
C CIALMENTE ESTA DADO POR LA MATRIZ (A) Y EL VECTOR DE CONSTANTES X.
C LOS VALORES QUE SATISFACEN AL SISTEMA SON ALMACENADOS EN EL ARRE-
C GLO (X) FINALMENTE.
C MAFSK(N).-EFECTUA EL SALTO DE N RENGLONES EN UNA HOJA DE IMPRESION
C Y EL SALTO DE HOJA CON N=0.
C PATLP(A,B,U,W).-CALCULA LOS PARAMETROS PARA LLEVAR A CABO UNA
C TRANSFORMACION LINEAL DEL PLANO A,B REAL AL PLANO DE UNA HOJA DE
C IMPRESION ALMACENANDOS EN EL ARREGLO U.W ALMACENA LAS COTAS SUPS
C E INFS. DEL PLANO REAL
C GPRVA(A,B,C,U,W,MEZA).-EFECTUA LAS GRAFICAS A VS. C Y B VS. C EN
C MISMA HOJA QUE SON RESPECTIVAMENTE LA CURVA CALCULADA Y LA REAL.
C PUDIENDO SER PRESION VS. TEMPERATURA O LOGP VS. EL RECIPROCO DE LA
C TEMPERATURA. (P MMHG Y T O K)
C GLAIT(A,B,C,U,W,MEZA).-EFECTUA LAS GRAFICAS A VS. C Y B VS. C EN
C MISMA HOJA DE IMPRESION QUE DAN LAS CURVAS LOGP VS. 1/T CALCULADA
C Y EXPERIMENTAL RESPECTIVAMENTE. (P ATMS Y T O K)
```

```
C
C DIMENSION SUBST(25), ECUA(25), FECHA(15), PEX(50), TEX(50), P(50), T(50)
C DIMENSION Z(50,10), DLP(50), TLP(50), DLT(50), TLT(50), TCA(50), TCR(50)
C DIMENSION TCR(50), TLG(50), X(10), C(10), A(10,10)
C DIMENSION U(4), W(4), MEZA(56,111)
C COMMON N, LI, LO, M, NO
```

```
LI=5
LO=6
```

```
C LECTURA DE TARJETA DE IDENTIFICACION E INDICES DE CONTROL.
C IN.-INDICADOR PARA LECTURA U OMISION DE DATOS EXPERIMENTALES, .ASI
C COMO LA IMPRESION O NO DE ESTOS.
C LU.-SELECCIONA LA ECUACION PROGRAMADA.
C ME.-SI ES UNO IMPRIME GRAFICAS, SI ES DOS OMITE DICHA IMPRESION.
C N.-NUM.DE PARAMETROS DE LA ECUACION A PROBAR.
C NO.-NUM. DE DATOS EXPERIMENTALES.
```

```
700 READ(LI,702)SUBST,ECUA,FECHA,IN,LU,ME,N,NO
M=N+1
```

```
IF(IN)711,860,704
```

```
C LECTURA DE LOS DATOS DEL PUNTO CRITICO PC, TC.
```

```
704 READ(LI,708)PC,TC
```

```
C LECTURA DE DATOS EXPERIMENTALES PEX EN MMHG Y TEX EN O C.
```

```
DO 706 I=1,NO
```

```
READ(LI,708)PEX(I),TEX(I)
```

```
706 CONTINUE
```

```
708 FORMAT(2F10.0)
```

```
ELO10=ALOG(10.0)
```

```

G=(TC+281.15)/100.
C TRANSFORMACION DE DATOS, PEX DE MMHG EN ATMS P Y TEX DE O C EN O K
C T.
DO 710 I=1,NO
P(I)=PEX(I)/760.0
710 T(I)=(TEX(I)+273.15)/100.
GO TO 713
711 DO 712 I=1,NO
712 T(I)=T(I)/100.0
713 CONTINUE
CALL MAFCE(Z)
C CALCULO DE.-DLP= LOGP, TLP= PRODUCTO DE T POR LOGP, DLT= LOGT, TLT
C = PRODUCTO DE T POR LOGT, TCA= CUADRADO DE T,TCB= CUBO DE T, TCR=
C T A LA CUARTA, TLG= FACTOR DE CORRECCION DE MARTIN.
DO 716 I=1,NO
DLP(I)=ALOG(P(I))/ELO10
TLP(I)=T(I)*DLP(I)
Z(I,1)=1.0
Z(I,2)=T(I)
DLT(I)=ALOG(T(I))/ELO10
TLT(I)=T(I)*DLT(I)
TCA(I)=T(I)**2
TCB(I)=T(I)**3
TCR(I)=T(I)**4
IF(TC)714,716,714
714 TLG(I)=T(I)*ALOG(G-T(I))/ELO10
716 CONTINUE
GO TO(718,726,730,734,738,742),LU
C FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. DE ANTOINE.
718 DO 720 I=1,NO
Z(I,3)=-DLP(I)
720 Z(I,4)=TLP(I)
GO TO 746
C FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. MOD. DE NERNST.
726 DO 728 I=1,NO
Z(I,3)=TCA(I)
728 Z(I,4)=TLP(I)
GO TO 746
C FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. DE RANKINE.
730 DO 732 I=1,NO
Z(I,3)=TLT(I)
732 Z(I,4)=TLP(I)
GO TO 746
C FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. DE NERNST.
734 DO 736 I=1,NO
Z(I,3)=TLT(I)
Z(I,4)=TCA(I)
736 Z(I,5)=TLP(I)
GO TO 746
C FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. DE MARTIN MOD.
738 DO 740 I=1,NO
Z(I,3)=TLT(I)
Z(I,4)=TCA(I)
Z(I,5)=TCB(I)
Z(I,6)= TLG(I)
740 Z(I,7)=TLP(I)
GO TO 746

```

```

C   FORMACION DE LA MATRIZ Z A PARTIR DE LA EC. AMBROSE-MARTIN
742 DO 744 I=1,NO
    Z(I,3)=TCA(I)
    Z(I,4)=TCB(I)
    Z(I,5)=TCR(I)
    Z(I,6)= TLG(I)
744 Z(I,7)=TLP(I)
746 IF(IN)753,753,747
C   ESCRITURA DE DATOS EXPERIMENTALES.
747 WRITE(LO,748)SUBST,FECHA
748 FORMAT(1H1,15X,'I. M. P.',15X,'I. C. A.',20X,'F I S I C A',
1///,13X,'VALORES EXPERIMENTALES PARA LA CORRELACION DE LA CURVA DE
2 PRESION DE VAPOR',//,21X,'SUSTANCIA ',25A1,10X,'FECHA ',15A1,///,
317X,'MMHG',21X,'ATMS',22X,'O C',22X,'O K',/)
    DO 750 I=1,NO
    T(I)=T(I)*100.
750 WRITE(LO,752)PEX(I),P(I),TEX(I),T(I)
752 FORMAT(4(10X,E15.8))
C   APLICACION DEL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.
753 CONTINUE
    CALL AMCSE(X,A,Z)
C   SE APLICA EL METODO DE GAUSS EN LA SOLUCION DEL SISTEMA DE ECS.
    CALL SSEGU(X,A,X)
C   CALCULO Y ESCRITURA DE LOS PARAMETROS DE TRANSFORMACION X
    WRITE(LO,764)SUBST,FECHA,ECUA
764 FORMAT(1H1,15X,'I. M. P.',15X,'I. C. A.',20X,'F I S I C A',
1///,5X,'TABLA DE PRESIONES DE VAPOR PARA LA SUSTANCIA ',25A1,8X,'
2FECHA ',15A1,//,35X,'ECUACION DE ',25A1,/)
C   EMPIEZA LA TRANSFORMACION DE LOS PARAMETROS X A LOS PARAMETROS C
C   DE LAS ECUACIONES PROGRAMADAS
C   CALCULO DEL LOGP= DLP A PARTIR DE LOS COEFICIENTES (C) CALCULADOS
C   SEGUN LA EC. SELECCIONADA CON LA ESCRITURA DE LA FORMA DE LA
C   ECUACION.
    IF(IN)767,767,763
763 DO 765 I=1,NO
765 T(I)=T(I)/100.
767 CONTINUE
    DPAT=0.0
    DPBA=0.0
    EPA=0.0
    DO 766 J=1,N
766 C(J)=X(J)
    C(1)=X(2)
    C(2)=X(1)
    GO TO(768,778,782,786,790,794),LU
768 C(2)=X(1)-C(1)*C(3)
    WRITE(LO,838)
    DO 770 I=1,NO
770 DLP(I)=C(1)+C(2)/(C(3)+T(I))
    GO TO 798
778 WRITE(LO,842)
    DO 780 I=1,NO
780 DLP(I)=C(1)+C(2)/T(I)+C(3)*T(I)
    GO TO 798
782 WRITE(LO,844)
    DO 784 I=1,NO
784 DLP(I)=C(1)+C(2)/T(I)+C(3)*DLT(I)

```

```

GO TO 798
786 WRITE(LO,846)
DO 788 I=1,NO
788 DLP(I)=C(1)+C(2)/T(I)+C(3)*DLT(I)+C(4)*T(I)
GO TO 798
790 WRITE(LO,848)
DO 792 I=1,NO
792 DLP(I)=C(1)+C(2)/T(I)+C(3)*DLT(I)+C(4)*T(I)+C(5)*TCA(I)+C(6)*ALOG(
$G-T(I))/ELO10
GO TO 798
794 WRITE(LO,850)
DO 796 I=1,NO
796 DLP(I)=C(1)+C(2)/T(I)+C(3)*T(I)+C(4)*TCA(I)+C(5)*TCB(I)+C(6)*ALOG(
$G-T(I))/ELO10
C PRINCIPALIA EL CALCULO DE TLP= PRESION CALCULADA EN ATMS. TCA.=
C PRESION CALCULADA EN MMHG, TCB= O/O DE ERROR, TCR= DESV. EN
C PRESIONES EN ATMS., DLT= DESV. EN PRESIONES EN MMHG.
798 DO 800 I=1,NO
TLP(I)=EXP(DLP(I)*ELO10)
TCA(I)=TLP(I)*760.0
TCB(I)={(TLP(I)-P(I))/P(I)}*100.0
TCR(I)=P(I)-TLP(I)
DLT(I)=PEX(I)-TLP(I)*760.0
DPAT=DPAT+ABS(TCR(I))
DPBA=DPBA+ABS(DLT(I))
T(I)=T(I)*100.
800 EPA=EPA+ABS(TCB(I))
C CALCULO DE.- LA DESVIACION PROMEDIO EN ATMS DPAT, DESVIACION
C PROMEDIO EN MMHG DPBA Y DEL ERROR PROMEDIO EN VALOR ABS.
DPAT=DPAT/NO
DPBA=DPBA/NO
EPA=EPA/NO
C ESCRITURA DE LOS PARAMETROS C DE LA ECUACION RESPECTIVA
WRITE(LO,802)
802 FORMAT(33X,'PARAMETROS DE LA ECUACION',/)
DO 803 J=1,N
803 WRITE(LO,804)J,C(J)
804 FORMAT(35X,'C',I1,'= ',1PE14.6,/)
C ESCRITURA DE RESULTADOS.
WRITE(LO,808)
808 FORMAT(1H ,2X,'LOG. CAL.',6X,'PRESIONES CALCULADAS',6X,'DESV. EN P
RESIONES',6X,'TEMPERATURAS EXPERIMENT.',11X,'O/O ERROR',/,7X,'LOG
2P',9X,'ATMS',9X,'MMHG',9X,'ATMS',9X,'MMHG',9X,'O K',9X,'O C',/)
DO 810 I=1,NO
810 WRITE(LO,812)DLP(I),TLP(I),TCA(I),TCR(I),DLT(I),T(I),TEX(I),TCB(I)
812 FORMAT(7(1X,F12.4),8X,F12.4)
WRITE(LO,814)DPAT,DPBA,EPA
814 FORMAT(1H ,10X,'DESV. PROMEDIO EN ATMS.= ',F10.6,10X,'DESV. PROMED
IO EN MMHG= ',F10.6,/,35X,'ERROR PROMEDIO = ',F8.6,/)
IF(EPA-5.0)816,816,700
816 L=NO+1
GO TO(820,700),ME
C IMPRESION DE GRAFICAS A PARTIR DE RESULTADOS Y VALORES EXPERIMEN-
C TALES.
C REDEFINIENDO TCB= LOGP EXP. P EN MMHG., TLG= LOGP EXP. P EN ATMS.,
C TCR= LOGP CAL P EN MMHG. DLT= RECIPROCO DE LA TEMPERATURA T EN O K
820 DO 822 I=1,NO

```

```

TCB(I)=ALOG(PEX(I))/ELO10
TLG(I)=ALOG(P(I))/ELO10
TCR(I)=ALOG(TCA(I))/ELO10
J=L-I
822 DLT(I)=1.0/T(J)
CALL PATLP(PEX,T,U,W)
WRITE (LO,832)ECUA,SUBST,W(1),W(2),W(3),W(4)
CALL GPRVA(TCA,PEX,T,U,W,MEZA)
CALL PATLP(TCB,DLT,U,W)
WRITE (LO,834)ECUA,SUBST,W(1),W(2),W(3),W(4)
CALL GPRVA(TCR,TCB,DLT,U,W,MEZA)
CALL PATLP(TLG,DLT,U,W)
WRITE (LO,836)ECUA,SUBST,W(1),W(2),W(3),W(4)
CALL GLAIT(DLP,TLG,DLT,U,W,MEZA)
GO TO 700
702 FORMAT(25A1,25A1,15A1,4I2,I3)
832 FORMAT(1H1,15X,'ECUACION DE ',25A1,5X,'SUBSTANCIA ',25A1,/,5X,'GR
1AFICA DE P EN EL INTERVALO (',F6.1,',',F8.1,') MMHG VS. T EN FL IN
2TERVALO (',F6.2,',',F8.1,') KELVINS')
834 FORMAT(1H1,15X,'ECUACION DE ',25A1,5X,'SUBSTANCIA ',25A1,/,5X,'GR
1AFICA DE LOGP EN EL INTERVALO (',F6.3,',',F6.3,') P EN MMHG VS. 1/
2T EN EL INTERVALO (',F8.6,',',F8.6,') T EN O K')
836 FORMAT(1H1,15X,'ECUACION DE ',25A1,5X,'SUBSTANCIA ',25A1,/,5X,'GR
1AFICA DE LOGP EN EL INTERVALO (',F6.3,',',F6.3,') P EN ATMS VS. 1/
2T EN EL INTERVALO (',F8.6,',',F8.6,') T EN O K')
838 FORMAT(35X,'LOG(P)=C1+C2/(C3+T)')
842 FORMAT(35X,'LOG(P)=C1+C2/T+C3*T')
844 FORMAT(33X,'LOG(P)=C1+C2/T+C3*LOG(T)')
846 FORMAT(30X,'LOG(P)=C1+C2/T+C3*LOG(T)+C4*T')
848 FORMAT(20X,'LOG(P)=C1+C2/T+C3*LOG(T)+C4*T+C5*T**2+C6*LOG(G-T)')
850 FORMAT(20X,'LOG(P)=C1+C2/T+C3*T+C4*T**2+C5*T**3+C6*LOG(G-T)')
860 CALL EXIT
END

```

/*

```

//ARGELIA JOB , 'J.LUIS.MEZA',MSGLEVEL=1,CLASS=F
// EXEC FORTGCLG,PARM.FORT='NOSOURCE,NOMAP,BCD'
//FORT.SYSIN DD *
END

```

```

C
C PROGRAMA MELL1.-PARA AJUSTAR CURVAS DE PRESIONES DE VAPOR CON ECS.
C PROGRAMADAS DE TIPO SEMIEMPIRICO COMO LAS DE CRAGOE Y KIRCHHOFF ,
C ASI COMO LA DE UNA FORMA EMPIRICA DE MARTIN Y LAS PROPUESTAS EN ES
C TE PROGRAMA DE COMPUTADORA QUE SON LA DE ANTOINE-NERNST,ANTOINE-
C RANKINE Y MARTIN-RANKINE.
C

```

```

DIMENSION PEX(50),TEX(50),P(50),T(50),Z(50,10),A(10,10),X(10),C(7)
DIMENSION FLP(50),PCA(50),PCT(50),TPE(50)
DIMENSION DPA(50),DPT(50),U(4),W(4)
DIMENSION SUBST(25),ECUA(25),FECHA(15),LEON(56,111)
COMMON N,LI,LO,M,NO

```

```

LI=5
LO=6

```

```

C LECTURA DE TARJETA DE IDENTIFICACION.
C SUBST.-ARREGLO PARA ALMACENAR EL NOMBRE DE LA SUSTANCIA.
C ECUA.-ECUACION EMPLEADA PARA LA CORRELACION DE LA PRESION DE VAPOR.
C FECHA.- LUGAR PARA ALMACENAR LA FECHA EN QUE SE REALIZA EL TRABAJO.
C IN.-INDICADOR PARA LEER O NO DATOS EXPERIMENTALES,ASI COMO PARA -
C IMPRIMIR O NO ESTOS.
C LU.-SELECCIONA LA ECUACION PARA LA CORRELACION.
C ME.-SI ES UNO IMPRIME GRAFICAS ,SI ES DOS LAS OMITE.
C N.-NUMERO DE PARAMETROS QUE SE AJUSTARAN SEGUN EC. SELECCIONADA.
C NO.-ES EL NUM. DE PAREJAS DE DATOS EXPERIMENTALES P Y T.

```

```

70 READ(LI,72)SUBST,ECUA,FECHA,IN,LU,ME,N,NO

```

```

72 FORMAT(25A1,25A1,15A1,4I2,I3)

```

```

M=N+1

```

```

IF(IN)79,200,74

```

```

C LECTURA DE DATOS DE ENTRADA. P EN MMHG Y T EN O C.

```

```

74 READ(LI,78)PC,TC

```

```

DO 76 I=1,NO

```

```

76 READ(LI,78)PEX(I),TEX(I)

```

```

78 FORMAT(2F10.0)

```

```

G=(TC+281.15)/100.

```

```

DO 80 I=1,NO

```

```

P(I)=PEX(I)/760.

```

```

80 T(I)=(TEX(I)+273.15)/100.

```

```

GO TO 82

```

```

79 DO 81 I=1,NO

```

```

81 T(I)=T(I)/100.

```

```

82 CALL MAFCE(Z)

```

```

DO 50 I=1,NO

```

```

50 Z(I,1)=1.0

```

```

GO TO(51,53,55,57,59,61),LU

```

```

C SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE MARTIN.

```

```

51 DO 52 I=1,NO

```

```

Z(I,2)=T(I)*ALOG10(T(I))

```

```

Z(I,3)=T(I)

```

```

Z(I,4)=T(I)**2

```

```

Z(I,5)=ALOG10(G-T(I))*(G-T(I))/G

```

```

52 Z(I,6)=T(I)*ALOG10(P(I))

```

```

GO TO 84

```

```

C SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE CRAGOE.

```

```

53 DO 54 I=1,NO
   Z(I,2)=T(I)
   Z(I,3)=T(I)**2
   Z(I,4)=T(I)**3
54 Z(I,5)=T(I)*ALOG10(P(I))
   GO TO 84
C   SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE ANTOINE-RANKINE.
55 DO 56 I=1,NO
   Z(I,2)=ALOG10(T(I))
   Z(I,3)=T(I)*ALOG10(T(I))
   Z(I,4)=T(I)
   Z(I,5)=-ALOG10(P(I))
56 Z(I,6)=T(I)*ALOG10(P(I))
   GO TO 84
C   SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE ANTOINE-NERNST.
57 DO 58 I=1,NO
   Z(I,2)=T(I)
   Z(I,3)=T(I)**2
   Z(I,4)=-ALOG10(P(I))
58 Z(I,5)=T(I)*ALOG10(P(I))
   GO TO 84
C   SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE KIRCHHOFF.
59 DO 60 I=1,NO
   Z(I,2)=T(I)
60 Z(I,3)=T(I)*ALOG10(P(I))
   GO TO 84
C   SE PREPARAN LOS DATOS PARA LA ECUACION DE MARTIN-RANKINE.
61 DO 62 I=1,NO
   Z(I,2)=T(I)
   Z(I,3)=ALOG10(G-T(I))*(G-T(I))/G
62 Z(I,4)=T(I)*ALOG10(P(I))
84 CONTINUE
C   APLICACION DEL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.
   CALL AMCSE(X,A,Z)
C   SE APLICA EL METODO DE GAUSS EN LA SOLUCION DEL SISTEMA DE ECS.
   CALL SSEGU(X,A,X)
   IF(IN)96,96,86
C   ESCRITURA DE DATOS EXPERIMENTALES.
86 WRITE(LO,88)SUBST,FECHA
88 FORMAT(1H1,15X,'I. M. P.',15X,'I. C. A.',20X,'F I S I C A',
1//,13X,'VALORES EXPERIMENTALES PARA LA CORRELACION DE LA CURVA DE
2 PRESION DE VAPOR',//,21X,'SUSTANCIA ',25A1,10X,'FECHA ',15A1,///,
317X,'MMHG',21X,'ATMS',22X,'° C',22X,'° K',/)
   DO 92 I=1,NO
   T(I)=T(I)/100.
92 WRITE(LO,94)PEX(I),P(I),TEX(I),T(I)
94 FORMAT(4(10X,E15.8))
96 CONTINUE
   IF(IN)218,218,214
214 DO 216 I=1,NO
216 T(I)=T(I)/100.
218 DO 219 I=1,7
219 C(I)=0.0
   DPAT=0.0
   DPBA=0.0
   EPA=0.0
   GO TO(220,222,224,226,228,229),LW

```

```

C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE MARTIN.
220 C(2)=X(1)
    C(4)=X(2)
    C(1)=X(3)
    C(5)=X(4)
    C(7)=X(5)
    GO TO 230
C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE CRAGOE
222 C(2)=X(1)
    C(1)=X(2)
    C(5)=X(3)
    C(6)=X(4)
    GO TO 230
C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE ANTOINE-RANKINE.
224 C(3)=X(5)
    C(1)=X(4)
    C(4)=X(3)
    C(2)=X(1)-C(3)*C(1)
    GO TO 230
C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE ANTOINE-NERNST.
226 C(3)=X(4)
    C(5)=X(3)
    C(1)=X(2)-C(3)*C(5)
    C(2)=X(1)-C(3)*C(1)
    GO TO 230
C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE KIRCHHOFF.
228 C(1)=X(2)
    C(2)=X(1)
    GO TO 230
C   PARAMETROS C'S CALCULADOS DE LA EC. DE MARTIN-RANKINE.
229 C(2)=X(1)
    C(1)=X(2)
    C(7)=X(3)
230 CONTINUE
    WRITE(LO,102)SUBST,FECHA,ECUA
102 FORMAT(1H1,15X,'I. M. P.',15X,'I. C. A.',20X,'F I S I C A',
1///,5X,'TABLA DE PRESIONES DE VAPOR PARA LA SUSTANCIA ',25A1,8X,'
2FECHA ',15A1,/,35X,'ECUACION DE ',25A1,/)
C   ESCRITURA DE LOS PARAMETROS C DE LA ECUACION RESPECTIVA
IF(TC)232,232,234
232 G=10000.00
234 WRITE(LO,106)
    DO 108 J=1,7
108 WRITE(LO,110)J,C(J)
    DO 104 I=1,NO
    FLP(I)=C(1)+C(2)/(C(3)+T(I))+C(4)*ALOG10(T(I))+C(5)*T(I)+C(6)*T(I)
1**2+C(7)*ALOG10(G-T(I))*(G-T(I))/(G*T(I))
    PCA(I)=EXP(FLP(I)*ALOG(10.0))
    PCT(I)=PCA(I)*760.
    TPE(I)=((PCA(I)-P(I))/P(I))*100.0
    DPA(I)=P(I)-PCA(I)
    DPT(I)=PEX(I)-PCA(I)*760.
    DPAT=DPAT+ABS(DPA(I))
    DPBA=DPBA+ABS(DPT(I))
104 EPA=EPA+ABS(TPE(I))
C   CALCULO DE.- LA DESVIACION PROMEDIO EN ATMS DPAT, DESVIACION
C   PROMEDIO EN MMHG DPBA Y DEL ERROR PROMEDIO EN VALOR ABS.

```

```

DPAT=DPAT/NO
DPBA=DPBA/NO
EPA=EPA/NO
C  ESCRITURA DE RESULTADOS.
WRITE(LO,112)
DO 114 I=1,NO
T(I)=T(I)*100.
114 WRITE(LO,116)FLP(I),PCA(I),PCT(I),DPA(I),DPT(I),T(I),TEX(I),TPE(I)
WRITE(LO,118)DPAT,DPBA,EPA
IF(EPA-10.0)120,120,70
120 L=NO+1
GO TO (122,70),ME
C  IMPRESION DE GRAFICAS A PARTIR DE VALORES CALCULADOS Y EXPS.
C  SE REDEFINEN LOS ARREGLOS TPE=LOG(P) EXPERIMENTAL,P EN MMHG.
C  DPA=LOG(P) CALCULADO P EN MMHG,DPT=RECIPROCO DE LA TEMPERATURA.
122 DO 124 I=1,NO
TPE(I)=ALOG10(PEX(I))
DPA(I)=ALOG10(PCT(I))
J=L-I
124 DPT(I)=1.0/T(J)
CALL PATLP(PEX,T,U,W)
WRITE (LO,126)ECUA,SUBST,W(1),W(2),W(3),W(4)
CALL GPRVA(PCT,PEX,T,U,W,LEON)
CALL PATLP(TPE,DPT,U,W)
WRITE (LO,128)ECUA,SUBST,W(1),W(2),W(3),W(4)
CALL GPRVA(DPA,TPE,DPT,U,W,LEON)
GO TO 70
106 FORMAT(33X,'PARAMETROS DE LA ECUACION',//,15X,'LOG(P)=C1+C2/(C3+T)+
1+C4*LOG(T)+C5*T+C6*T**2+C7*LOG(G-T)*(G-T)/(G*T)',//)
110 FORMAT(35X,'C',11,'=' ,1PE14.6,/)
112 FORMAT(1H ,2X,'LOG. CAL.',6X,'PRESIONES CALCULADAS',6X,'DESV. EN P
PRESIONES',6X,'TEMPERATURAS EXPERIMENT.',11X,'O/C ERROR',/,7X,'LOG
2P',9X,'ATMS',9X,'MMHG',9X,'ATMS',9X,'MMHG',9X,'O K',9X,'O C',/)
116 FORMAT(7(1X,F12.4),8X,F12.4)
118 FORMAT(1H ,10X,'DESV. PROMEDIO EN ATMS.= ',F10.6,10X,'DESV. PROMED
LIO EN MMHG= ',F10.6,/,35X,'ERROR PROMEDIO = ',F8.6,/)
126 FORMAT(1H1,15X,'ECUACION DE ',25A1,5X,'SUBSTANCIA ',25A1,/,5X,'GR
LAFICA DE P EN EL INTERVALO (' ,F6.1,' ,',F8.1,' ) MMHG VS. T EN EL IN
TERVALO (' ,F6.2,' ,',F8.1,' ) KELVINS')
128 FORMAT(1H1,15X,'ECUACION DE ',25A1,5X,'SUBSTANCIA ',25A1,/,5X,'GR
LAFICA DE LOGP EN EL INTERVALO (' ,F6.3,' ,',F6.3,' ) P EN MMHG VS. 1/
2T EN EL INTERVALO (' ,F8.6,' ,',F8.6,' ) T EN O K')
200 CALL EXIT
END

```

/*

APENDICE C

```

SUBROUTINE CUPYT(PREA,TEMK,PRE,TEM,I1,I2)
DIMENSION PREA(50),TEMK(50),PRE(50),TEM(50)
COMMON N,LI,LO,M,NO
C ESTE SUBPROGRAMA CUPYT, CONVIERTE VARIOS TIPOS DE UNIDADES DE PRE-
C SION Y TEMPERATURA A ATMOSFERAS Y GRADOS KELVIN RESPECTIVAMENTE,
C ALMACENANDOLOS EN LOS ARREGLOS PREA Y TEMK. DICHA TRANSFORMACION
C DE UNIDADES SE REALIZA SEGUN LOS VALORES DE LOS INDICES I1 Y I2.
GO TO(15,25,35,45,55),I1
C SIN CAMBIO DE UNIDADES.
15 DO 17 I=1,NO
17 PREA(I)=PRE(I)
GO TO 65
C CAMBIO DE KNT/M**2 A ATMS.
25 DO 27 I=1,NO
27 PREA(I)=PRE(I)*9.869E-3
GO TO 65
C CAMBIO DE MMHG A ATMS.
35 DO 37 I=1,NO
37 PREA(I)=PRE(I)/760.
GO TO 65
C CAMBIO DE LB/IN**2 A ATMS.
45 DO 47 I=1,NO
47 PREA(I)=PRE(I)*6.805E-2
GO TO 65
C CAMBIO DE LB/FT**2 A ATMS.
55 DO 57 I=1,NO
57 PREA(I)=PRE(I)*4.725E-4
65 GO TO(70,75,85,95),I2
C SIN CAMBIO DE UNIDADES.
70 DO 73 I=1,NO
73 TEMK(I)=TEM(I)
GO TO 105
C TRANSFORMACION DE O C A O K
75 DO 77 I=1,NO
77 TEMK(I)=TEM(I)+273.15
GO TO 105
C TRANSFORMACION DE O F A O K
85 DO 87 I=1,NO
87 TEMK(I)=5.*(TEM(I)+459.67)/9.
GO TO 105
C TRANSFORMACION DE O R A O K
95 DO 97 I=1,NO
97 TEMK(I)=5.*TEM(I)/9.
105 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE SSEGU(X,A,B)
C SUBPROGRAMA SSEGU.-EMPLEADO EN LA SOLUCION DE UN SISTEMA DE ECS.
C TRABAJA CON EL ALGORITMO DE GAUSS PARA LLEVAR EL SISTEMA A UNA
C FORMA TRIANGULAR SUPERIOR LOS VALORES PROPIOS SON ALMACENADOS EN
C EL ARREGLO X.
DIMENSION A(10,10),X(10),B(10)
COMMON N
C DEL ARREGLO ORIGINAL (A),SE PROCEDE A LA OBTENCION DE LA FORMA --
C TRIANGULAR SUPERIOR,CUIDANDO QUE LOS ELEMENTOS DE LA DIAGONAL SEAN
C DISTINTOS DE CERO,PARA LO CUAL SE INTERCAMBIAN RENGLONES Y ELEMEN-
C TOS CONSTANTES.

```

```

DO 43 I=1,N
  I1=I+1
10 IF(A(I,I))22,13,22
13 IF(I-N)14,52,52
14 R=B(I)
  B(I)=B(I1)
  B(I1)=R
  DO 16 J=1,N
  X(J)=A(I,J)
  A(I,J)=A(I1,J)
16 A(I1,J)=X(J)
  IF(I1-N)19,19,22
19 I1=I1+1
  GO TO 10
22 R=1./A(I,I)
  B(I)=R*B(I)
  DO 28 J=I,N
  A(I,J)=R*A(I,J)
  IF(I-J)28,25,28
25 A(I,J)=1.0
28 CONTINUE
  I1=I+1
  IF(I-N)34,43,43
34 DO 42 K=I1,N
  IF(A(K,I))37,42,37
37 R=A(K,I)
  B(K)=B(K)-R*B(I)
  DO 40 J=1,N
  A(K,J)=A(K,J)-R*A(I,J)
42 CONTINUE
43 CONTINUE
C SE PROCEDE A LA OBTENCION DE LAS INCOGNITAS X(I) QUE SON SOLUCIONES
C DEL SISTEMA.
  X(N)=B(N)/A(N,N)
  DO 49 I=2,N
  K=N-I+1
  L=K+1
  SUM=0.0
  DO 46 J=L,N
46 SUM=SUM+X(J)*A(K,J)
49 X(K)=(B(K)-SUM)/A(K,K)
  GO TO 58
52 WRITE(LO,55)
55 FORMAT(5X,'EL SISTEMA DE ECS. DA LUGAR A UNA MATRIZ SINGULAR Y NO
  IEXISTE SOLUCION UNICA PARA EL SISTEMA',///)
58 RETURN
  END
C SUBROUTINE GPRVA(A,B,C,U,W,LEON)
C GPRVA.-GRAFICA POR IMPRESORA LA CURVA DE PRESION DE VAPOR P VS. T
C ESTANDO LA PRESION EN MMHG Y LA TEMPERATURA EN GRADOS KELVIN.
C ASI TAMBIEN COMO LA CURVA LOGP VS. 1/T, SEGUN EL CASO.
  INTEGER*2 LEON
  DIMENSION A(50),B(50),C(50),U(4),W(4),LEON(56,111)
  COMMON N,LI,LO,M,NO
  DO 25 I=1,56
  DO 25 J=1,111
25 LEON(I,J)=16448

```

```

DO 30 J=1,111
30 LEON(1,J)=24640
DO 35 I=2,56
35 LEON(I,1)=-14016
DO 40 I=1,NO
IPE=U(1)*B(I)+U(2)+1.5
ITE=U(3)*C(I)+U(4)+1.5
LEON(ITE,IPE)=16448
LEON(ITE,IPE)=20032
IP=U(1)*A(I)+U(2)+1.5
IT=U(3)*C(I)+U(4)+1.5
LEON(IT,IP)=16448
40 LEON(IT,IP)=23616
DO 50 I=1,56
50 WRITE(LO,55)(LEON(I,J),J=1,111)
55 FORMAT(5X,111A1)
RETURN
END
SUBROUTINE GLAIT(A,B,C,U,W,LEON)
C GLAIT.-GRAFICA POR IMPRESORA LA CURVA DE PRESION DE VAPOR LOGP VS.
C 1/T ESTANDO LA PRESION EN ATM. Y LA TEMPERATURA T EN KELVINS.
C COLOCA EL EJE DE LAS ABSISAS EN LOGP=0 I. E. P=1 ATM.
INTEGER*2 LEON
DIMENSION A(50),B(50),C(50),U(4),W(4),LEON(56,111)
COMMON N,LI,LO,M,NO
DO 60 I=1,56
DO 60 J=1,111
60 LEON(I,J)=16448
DO 63 J=1,111
63 LEON(1,J)=24640
MM=U(2)+1.5
DO 73 I=2,56
73 LEON(I,MM)=-14016
DO 75 I=1,NO
IPE=U(1)*B(I)+U(2)+1.5
ITE=U(3)*C(I)+U(4)+1.5
LEON(ITE,IPE)=16448
LEON(ITE,IPE)=20032
IP=U(1)*A(I)+U(2)+1.5
IT=U(3)*C(I)+U(4)+1.5
LEON(IT,IP)=16448
75 LEON(IT,IP)=23616
DO 78 I=1,56
78 WRITE(LO,80)(LEON(I,J),J=1,111)
80 FORMAT(5X,111A1)
RETURN
END
SUBROUTINE CPRTL(A,B,X,Y,C,D)
C CPRTL.-CALCULA LOS PARAMETROS AL REALIZARSE UNA TRANSFORMACION
C LINEAL ENTRE DOS INTERVALOS REALES
A=(D-C)/(Y-X)
B=(C*Y-D*X)/(Y-X)
RETURN
END
SUBROUTINE PATLP(X,Y,U,W)
C PATLP.- CALCULA LOS PARAMETROS PARA EFECTUARSE UNA TRANSFORMACION
C LINEAL EN EL PLANO Y GRAFICAR POR IMPRESORA LA CURVA PRESION DE

```

```

C VAPOR EN EL ARREGLO 55 X 110
DIMENSION X(50),Y(50),U(4),W(4)
COMMON N,LI,LO,M,NO
W(1)=COTIN(X)
W(2)=COTSU(X)
W(3)=COTIN(Y)
W(4)=COTSU(Y)
CALL CPRTL(U(1),U(2),W(1),W(2),0.0,110.0)
CALL CPRTL(U(3),U(4),W(3),W(4),0.0,55.0)
RETURN
END
FUNCTION COTIN(A)
C COTIN.-CALCULA LA COTA INFERIOR DE UN CONJUNTO DE VALORES
DIMENSION A(50)
COMMON N,LI,LO,M,NO
COTIN=A(1)
DO 20 I=1,NO
IF(A(I)-COTIN)10,20,20
10 COTIN=A(I)
20 CONTINUE
RETURN
END
FUNCTION COTSU(A)
C COTSU.-CALCULA LA COTA SUPERIOR DE UN CONJUNTO DE VALORES
DIMENSION A(50)
COMMON N,LI,LO,M,NO
COTSU=A(NO)
DO 20 I=1,NO
IF(COTSU-A(I))10,20,20
10 COTSU=A(I)
20 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE AMCSE(H,A,B)
C AMCSE .-APLICA EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS A UN SISTEMA DE
C ECUACIONES NO X M ALMACENADO EN LA MATRIZ (B) DANDO COMO RESULTADO
C UNA MATRIZ DE COEFICIENTES (A) DE N X N Y EL VECTOR (H) N X 1
C FORMADO POR LAS CONSTANTES.
DIMENSION B(50,10),C(50,10),A(10,10),W1(10),H(10),F(50),W(10)
COMMON N,LI,LO,M,NO
CALL MAFZM(A)
CALL VECCE(W1)
CALL VECCE (H)
K=1
DO 105 J=1,M
DO 102 I=1,NO
102 F(I)=B(I,J)
CALL MAFCM(C,B)
DO 103 I=1,NO
103 CALL MAFSR(C,I,F(I))
CALL VECST(W1,C)
H(K)=W1(M)
CALL VECRD(W,W1)
DO 104 I=1,N
104 A(I,J)=W(I)
K=K+1
105 CONTINUE

```

```

RETURN
END
SUBROUTINE MAFZM (Z)
C --- MATZM (Z) CAUSES A ZERO MATRIX TO BE PLACED IN THE ARRAY Z.
DIMENSION Z(10,10)
COMMON N
DO 10 I=1,N
DO 10 J=1,N
10 Z(I,J)=0.0
RETURN
END
SUBROUTINE VECCE (Z)
C VECCE Z EFECTUA EL CALCULO DEL VECTOR CERO GUARDANDOLO EN EL ARREGLO Z
DIMENSION Z(10)
COMMON N,LI,LO,M
DO 20 I=1,M
20 Z(I)=0.0
RETURN
END
SUBROUTINE VECRD (Z,Y)
C VECRD (Z,Y) REDUCE EL VECTOR Y (DE DIMENSION M) EN UNA DIMENSION --
C GUARDANDOLO EN EL ARREGLO Z (DE DIMENSION M-1) NOTAO SE ANULA LA
C ULTIMA COMPONENTE DEL VECTOR Y.
DIMENSION Z(10),Y(10)
COMMON N,LI,LO,M
N=M-1
Y(M)=0.0
DO 20 I=1,N
20 Z(I)=Y(I)
RETURN
END
SUBROUTINE MAFCM (Z,X)
C MAFCM COPIA LA MATRIZ X EN LA MATRIZ Z DE DIMENSIONES NO POR M
DIMENSION X(50,10),Z(50,10)
COMMON N,LI,LO,M,NO
DO 20 I=1,NO
DO 20 J=1,M
20 Z(I,J)=X(I,J)
RETURN
END
SUBROUTINE MAFCE (Z)
C MAFCE CALCULA LA MATRIZ CERO
DIMENSION Z(50,10)
COMMON N,LI,LO,M,NO
DO 20 I=1,NO
DO 20 J=1,M
20 Z(I,J)=0.0
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE MAFSR (X,I,F)
C   MAFSE EFECTUA EL PRODUCTO DEL ESCALAR F POR EL RENGLON I
DIMENSION X(50,10)
COMMON N,LI,LO,M,NC
DC 20 J=1,M
20 X(I,J)=F*X(I,J)
RETURN
END
SUBROUTINE VECSL (W,X)
C   VECSU EFECTUA LA SUMA DE LAS COMPONENTES DE CADA UNA DE LAS COLUM-
C   NAS DE UNA MATRIZ X GUARDANDO DICHAS SUMAS EN EL VECTOR W
DIMENSION X(50,10),W(10)
COMMON N,LI,LO,M,NC
DC 20 J=1,M
W(J)=X(1,J)
DC 20 I=2,NC
20 W(J)=W(J)+X(I,J)
RETURN
END

```


APENDICE D

```
TO B11=B11+T11+*ALOCRILIVE.010
DO 80 K=1,N
  A11(K)=0.0
DO 80 K=1,N
  DO 80 I=1,N
    A11(K,I)=0.0
  TO B11=B11+T11+*ALOCRILIVE.010
DO 80 K=1,N
  DO 80 I=1,N
    A11(K,I)=0.0
  TO B11=B11+T11+*ALOCRILIVE.010
```

```

//SILVIA    JOB  ,'J.LUIS.MEZA',MSGLEVEL=1,CLASS=F
// EXEC  FORTGCLG
//FCRT.SYSIN DD *
C    PROGRAMA ADEPO.--AJUSTA DATOS EXPERIMENTALES DE PRESIONES DE VAPOR,
C    POR MEDIO DE UN POLINOMIO.
C    DIMENSION PEX(50),TEX(50),P(50),T(50),TPE(50),A(10,10),B(10),C(10)
C    DIMENSION X(4),Y(4),MEZA(56,111),SUST(25),FECHA(15)
C    COMMON N,LI,LO,M,NO
C    LI=5
C    LO=6
C    ELO10=ALOG(10.0)
C    LECTURA DE ROTULOS Y CLAVES.
C    SUST.--ALMACENA EL NOMBRE DE LA SUSTANCIA CUYOS DATOS SE AJUSTARAN.
C    FECHA.--GUARDA LA FECHA EN QUE SE EFECTUA LA CORRELACION.
C    IN.--NUM. CLAVE SI ES POSITIVO LEE NUEVOS DATOS,SI ES CERO MANDA A
C    TERMINAR EL PROGRAMA,SI ES NEGATIVO OMITE LECTURA DE NUEVOS DATOS.
C    JI Y JJ.--INDICADORES PARA EFECTUAR CAMBIOS DE UNIDADES SEGUN SUB-
C    PROGRAMA CUPYT.
C    ME.--INDICE QUE SI ES UNO MANDA A IMPRIMIR DATOS EXPERIMENTALES Y
C    CALCULADOS,ASI COMO GRAFICA DE PRESION VS. TEMPERATURA,SI ES DOS
C    SUPRIME DICHAS IMPRESIONES.
C    M.--VARIABLE ENTERA QUE AUSME EL GRADO DEL POLINOMIO CON EL QUE SE
C    DESEAN AJUSTAR LOS DATOS EXPERIMENTALES.
C    NO.--CORRESPONDE AL NUMERO DE DATOS DE PAREJAS EXPERIMENTALES P Y T
10 READ(LI,15)SUST,FECHA,IN,JI,JJ,ME,M,NO
15 FORMAT(25A1,15A1,6I2)
    N=M+1
    IF(IN)50,600,20
20 DO 30 I=1,NO
C    LECTURA DE DATOS EXPERIMENTALES PRESIONES Y TEMPERATURAS.
30 READ(LI,40)PEX(I),TEX(I)
40 FORMAT(2F10.0)
C    TRANSFORMACION DE UNIDADES DE ENTRADA,LA PRESION A ATMS. Y LA TEM-
C    PERATURA A GRADOS KELVINS.
C    CALL CUPYT(P,T,PEX,TEX,JI,JJ)
C    SE EMPIEZA A FORMAR UN SISTEMA DE ECUACIONES PARA EL GRADO QUE SE
C    DESEA PROBAR,APLICANDOSE EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.
50 DO 60 I=1,NO
60 T(I)=T(I)/100.
    DO 80 J=1,N
    B(J)=0.0
    DO 70 I=1,NO
70 B(J)=B(J)+T(I)**J*ALOG(P(I))/ELO10
    DO 80 K=1,N
    A(J,K)=0.0
    DO 80 I=1,NO
80 A(J,K)=A(J,K)+T(I)**(J+K-2)
    A(1,1)=NO
C    SE RESUELVE EL SISTEMA DE ECUACIONES SEGUN SUBPROGRAMA SSEGU.
C    CALL SSEGU(C,A,B)
C    DPA=0.0
C    EPA=0.0
C    CALCULO DE LA PRESION CON LOS PARAMETROS OBTENIDOS,DESVIACION DE
C    LA PRESION EXPERIMENTAL Y TANTO POR CIENTO DE ERROR EN CADA PUNTO.
DO 100 I=1,NO
PEX(I)=0.0
DO 90 J=1,N

```

```

90 PEX(I)=PEX(I)+C(J)*T(I)**(J-1)
   PEX(I)=EXP(PEX(I)/T(I)*ELO10)
   TEX(I)=P(I)-PEX(I)
   TPE(I)=(PEX(I)-P(I))/P(I)*100.
   DPA=DPA+ABS(TEX(I))
   EPA=EPA+ABS(TPE(I))
100 T(I)=T(I)*100.
C   OBTENCION DE LA DESVIACION PROMEDIO,ASI COMO DEL PROMEDIO DEL TAN-
C   TO POR CIENTO DE ERROR.
   DPA=DPA/NO
   EPA=EPA/NO
   WRITE(LO,200)
200 FORMAT(1H1,5X,'***** INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL      ESCUELA SU
1   PERIOR DE FISICA Y MATEMATICAS *****',///)
   GO TO(220,350),ME
C   ESCRITURA DE DATOS EXP. Y CALCULADOS,DESVIACION Y O/O DE ERROR
220 WRITE(LO,230)SUST,FECHA
230 FORMAT(3X,'DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA LA SUBTANCIA.-',
1   125A1,3X,15A1,/,14X,'TEMPERATURA',7X,'PRESION',9X,'PRESION',8X,'DE
2   SVIACION',6X,'O/O ERROR',/,15X,'EXP. O K',8X,'EXP. ATMS.',6X,'CAL.
3   3 ATMS.',7X,'EN PRES.',/)
   DO 250 I=1,NO
250 WRITE(LO,300)T(I),P(I),PEX(I),TEX(I),TPE(I)
300 FORMAT(10X,5(3X,1PE13.6),/)
C   ESCRITURA DE PARAMETROS ENCONTRADOS PARA EL POLINOMIO DESEADO.
350 WRITE(LO,370)M,SUST
370 FORMAT(1H0,10X,'AJUSTE DE UNA CURVA EMPLEANDO MINIMOS CUADRADOS CO
1   N UN POLINOMIO DE GRADO ',I2,' DE LA FORMA',/,25X,'T*LOG(P)=C'+C2*
2   2T+C3*T**2+...+CN*T**M',/,20X,'LOS COEFICIENTES DEL POLINOMIO PARA.
3   3',25A1,/)
   DO 380 J=1,N
380 WRITE(LO,390)J,C(J)
390 FORMAT(35X,'C(',I2,')=',1PE13.6,/)
C   ESCRITURA DE LA DESVIACION PROMEDIO Y EL PROMEDIO DEL O/O DE ERROR
   WRITE(LO,400)DPA,EPA
400 FORMAT(15X,'DESV. PROMEDIO EN ATMS.=',F10.6,10X,'PROMEDIO EN O/O D
1   E ERROR=',F8.4)
   IF(EPA-10.0)420,420,10
420 GO TO(450,10),ME
C   SE REALIZA EL CALCULO DE INTERVALOS PARA FORMAR LA GRAFICA P VS. T
C   LA CUAL SE ALMACENA EN EL ARREGLO MEZA Y SE MANDA A IMPRIMIR.
450 CALL PATLP(P,T,X,Y)
   WRITE(LO,470)SUST,Y(1),Y(2),Y(3),Y(4)
470 FORMAT(1H1,15X,'GRAFICA DE P VS. T PARA LA SUSTANCIA ',25A1,/,10X,
1   1'P EN EL INTERVALO(',F8.6,',',F8.6,')ATMS. Y T EN EL INTERVALO(',
2   2F8.2,',',F8.2,')KELVINS')
   CALL GPRVA(PEX,P,T,X,Y,MEZA)
   GO TO 10
600 CALL EXIT
   END
/*
//LKED.MELLPVA DD DSN=SYS1.FORTLIB,DISP=SHR
// CD DSN=IMPCARGA,DISP=SHR
//LKED.SYSIN DD *
   INCLUDE MELLPVA(C10JLM01)
   INCLUDE MELLPVA(C10JLM02)
//GO.SYSIN DD *

```

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

CAPITULO I

HERBERT B. CALLEN: Thermodynamics. John Wiley & Sons (1960).

KENNETH DENBIGH: The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge University Press (1966).

F.D. FERGUSON y T.K. JONES: La Regla de las Fases. Alhambra (1968).

ENRICO FERMI: Thermodynamics. Dover Publications (1956).

LEOPOLDO GARCIA-COLIN SCHERER: Introducción a la Termodinámica Clásica. Trillas (1970).

E.A. GUGGENHEIM: Thermodynamics. John Wiley & Sons (1967).

A.B. PIPPARD: The Elements of Classical Thermodynamics. Cambridge University Press (1956).

CAPITULO II

KERSON HUANG: Statistical Mechanics. John Wiley & Sons (1963)

AN. N. NESMEYANOV: Vapor Pressure of the Elements. Academic Press (1963).

REID R.C. and SHERWOOD: The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill (1966).

i) KIRCHHOFF, G.: Ann Physik 104, 612 (1858).

ii) NERNST, W.: Gött. Nachr. 1 (1906)

- iii) RANKINE, W.J.M.: Edinburgh New Phil. J. 94, 235 (1849).
- iv) GRAGOE, C.S.: International Critical Tables. McGraw-Hill. Vol. III, 228 (1928).
- v) NERNST, W.: Gött Nachr. 1, (1906).
- vi) ANTOINE, C.: Comt. Rend. 107, 681, 836, 1143-5 (1888).
- vii) MARTIN, J.J.: American Society of Mechanical Engineers, McGraw-Hill. 112-113 (1959).
- viii) MARTINS, J.J.: American Society of Mechanical Engineers McGraw-Hill. 112-113 (1959).
- ix) AMBROSE, D., COUNSELL, J.F., and DAVENPORT: J. Chem. Thermodynamics 2, 283-294 (1970).
- x) PRAUSNITZ, J.M., ECKERT, ORYE and O'CONNELL: Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid Equilibria Prentice-Hall 73, (1967).
- xi) RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G. et RAIM BAULT, C.: Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide. Publications de L'Institut Francais DU Pétrole. 38 (1971).
- xii) RIEDEL, L.: Chem. Ing. Tech. 26, 83-89 (1954).
- xiii) FROST, A.A. and KALKWARF, D.R.: The Journal of Chem. Physics 21, 264-267 (1952).
- xiv) THODOS, G.: Propiedades de los Gases y Líquidos en su Estimación y Correlación. UTEHA 140 (1968).
- xv) MILLER, D.G.: J. Phys. Chem. 68, 1399 (1964).
- xvi) ERPENBECK, J.J. and D.G. MILLER: Ind. Eng. Chem. 51, 339 (1959).

CAPITULOS III y IV

GEORGE ARFKEN: Mathematical Methods for Physicist. Academic Press (1968).

V.N. FADDEVA: Computational Methods of Linear Algebra. Dover Publications (1959).

C.R. WYLIE, JR.: Advanced Engineering Mathematics. McGraw-Hill (1966).

CAPITULO V

- i) GEORGE WM. THOMSON: Chem. Rev. Vol. 38, 1-38, (1946).
- ii) A.L. LYDERSEN: Engineering Experimental Station Report No. 3. Mod. Wis. (Apr. 1955), tomado por PHILLIP I. GOLD and GILBERT J. OGLE: Chemical Engineering. Nov. 4, (1968).
- iii) D. AMBROSE, J.F. COUNSELL and A.J. DAVENPORT: J. Chem. Thermodynamics 2, 283-294, (1970).
- iv) JOHN H. PERRY: Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. 3.43- 3.60 (1963).
- v) D. AMBROSE, J.F. COUNSELL and A.J. DAVENPORT: J. Chem. Thermodynamics 2, 283-194 (1970).
- vi) D. AMBROSE and C.H. SPRAKE: J. Chem. Thermodynamics 2, 634-636 (1970).
- vii) HERBERT R. KEMME and SAUL I. KREPS: Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 14, No. 1, 100-101, (Jan. 1969).
- viii) DANIEL R. STULL: Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 39, No. 4, 519-536, (Apr. 1947).
- ix) RANDOLPH C. WILHOIT and BRUNO J. ZWOLINSKI. American Petroleum Institute. Research Project 44, 14, 24, 65 (1971).
- x) ROBERT W. GALLANT: Hydrocarbon Processing. Vol. 45, No. 10, 171-172 (Oct. 1966).