

14  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**APLICACION DE ECUACIONES DE ESTADO  
CUBICAS EN PROBLEMAS DE EQUILIBRIO  
DE FASES**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**JOSE ANTONIO BELMONTE TRUJANO**

México, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## CONTENIDO.

|   |     |
|---|-----|
| Capítulo 1. Introducción.   | 1   |
| Capítulo 2. La ecuación de estado.  | 4   |
| Capítulo 3. Propiedades termodinámicas.   | 20  |
| Capítulo 4. Planteamiento de los problemas de equilibrio líquido-vapor.                                       | 35  |
| Capítulo 5. Algoritmos para resolver problemas de equilibrio líquido-vapor con una ecuación de estado cúbica. | 42  |
| Capítulo 6. Criterios para la estimación de incógnitas.   | 61  |
| Capítulo 7. Evaluación de propiedades termodinámicas con una ecuación de estado cúbica.                       | 66  |
| Capítulo 8. Ejercicios resueltos con la ecuación de estado de Soave.  | 74  |
| Capítulo 9. Análisis de resultados y recomendaciones.   | 95  |
| Capítulo 10. Conclusiones.  | 99  |
| Capítulo 11. Apéndices.   | 101 |
| Capítulo 12. Bibliografía.  | 105 |

---

## 1. INTRODUCCION.

---

En el diseño, operación y simulación de los procesos químicos se necesitan valores confiables de las propiedades de las sustancias. Por años se han recopilado y correlacionado datos de dichas propiedades, pero el rápido crecimiento de la tecnología ocasiona que haya propiedades desconocidas para muchas sustancias, por lo que se tienen que determinar de alguna manera.

Una forma de predecir las propiedades de los fluidos se basa en el uso de ecuaciones de estado. Su historia comienza desde los experimentos que realizaron Boyle, Charles y Gay-Lussac, que gularon al establecimiento del modelo del gas ideal y su ecuación.

El pionero en el desarrollo de un modelo que predijo el fenómeno de continuidad de los estados líquido y vapor fue van der Waals. A su ecuación siguieron otras como la virial de Onnes, la de Benedict-Webb-Rubin, la de Redlich-Kwong y muchas más.

En el presente trabajo se tratan únicamente las ecuaciones de estado cúbicas tipo van der Waals, y se muestra cómo emplearlas para evaluar propiedades termodinámicas y volumétricas de componentes puros y mezclas, en especial cuando hay equilibrio líquido-vapor.

La tesis abarca los dos aspectos básicos de que consta una ecuación de estado, es decir, los fundamentos teóricos y las aplicaciones. Al principio se trata lo que es una ecuación de estado cúbica, el modelo del gas ideal, las propiedades termodinámicas y expresiones para calcularlas en función de la temperatura y el volumen, y por último con base en una ecuación de estado cúbica se resuelven problemas de equilibrio líquido-vapor.

Las propiedades termodinámicas que se obtienen son el coeficiente de fugacidad, la entalpía y la entropía, ya que el primero es útil para resolver problemas de equilibrio y las otras dos propiedades son las que más se emplean en el análisis de problemas relacionados con la Ingeniería Química.

A lo largo del trabajo, en todas las ecuaciones en que aparece el volumen, éste es el volumen molar, a excepción de la sección 7.5.2.3, en donde se especifica que es el volumen total.

Se aclara que para usar una ecuación de estado es indispensable contar con una computadora, puesto que hay que efectuar un sinnúmero de cálculos y no es eficiente hacerlos con una calculadora común.

Sin embargo, el objetivo de esta tesis no es ser un trabajo de computación, ni de comparación de ecuaciones de estado, sino mostrar a los alumnos y profesores de las materias que se relacionan con estos temas, qué es, para qué sirve y cómo se utiliza una ecuación de estado cúbica, mediante la presentación de un material didáctico que cubre dichos propósitos.

---

## 2 LA ECUACION DE ESTADO.

---

## 2.1 Generalidades.

Una ecuación de estado expresa en forma analítica la relación que existe entre las propiedades medibles de un sistema. Funcionalmente esta relación es (18):

$$f(P,V,T) = 0$$

Con una ecuación de estado se pueden manejar datos P-V-T, y puesto que tiene un estrecho vínculo con las ecuaciones que provienen de las leyes de la Termodinámica, con ella se puede evaluar cualquiera de las propiedades termodinámicas que caracterizan al sistema (8).

Con una ecuación de estado se obtienen propiedades como:

- Presiones de vapor
- Calores latentes de vaporización
- Cambios de entalpía y entropía
- Densidades
- Temperaturas, presiones y composiciones en los puntos de burbuja y rocío

Para el cálculo de propiedades termodinámicas con ecuaciones de estado cúbicas, la información que se necesita es la temperatura y presión críticas, el factor acéntrico, la capacidad calorífica como gas ideal y en el caso de mezclas, la energía libre de Gibbs y entalpía de formación normales, para cada componente (4).

## 2.2 Relación con las propiedades de los fluidos.

Existen muchas fuentes de información acerca de las propiedades de los fluidos, pero no siempre se dispone de estos datos para todos los compuestos de interés. En muchas situaciones no hay valores experimentales de las propiedades requeridas y entonces se deben estimar de alguna manera (17).



Las zonas marcadas con S, L y G corresponden a estados de una fase, ya sea sólido, líquido o gas. Las porciones señaladas con un par de letras, S-L, S-V y L-V son regiones en donde coexisten dos fases en equilibrio. La curva que pasa por los puntos A, B y C, delimita la región de equilibrio líquido-vapor. El punto C, que es el punto crítico, marca el final de esta región. La línea que pasa por los puntos A y B indica la intersección de las tres zonas de dos fases, y es la línea del punto triple, a lo largo de la cual coexisten en equilibrio las fases sólida, líquida y vapor.

Las regiones S-L, S-V y V-L de la figura 2.1 corresponden a las curvas de saturación de la figura 2.2, denominadas como curvas de fusión, sublimación y vaporización, respectivamente.

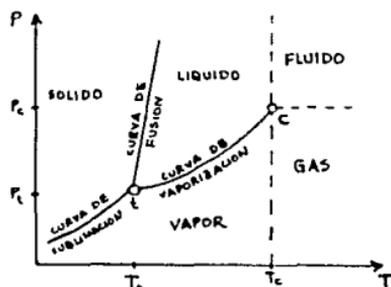


FIGURA 2.2

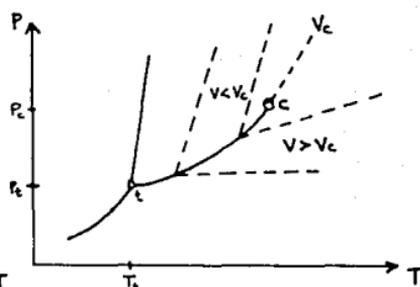


FIGURA 2.3

El punto triple y el punto crítico definen los límites de la curva de vaporización. A diferencia de esta curva que termina en el punto crítico, la curva de fusión continúa hacia arriba indefinidamente o hasta que se topa con otra curva de saturación sólido-sólido o sólido-líquido. Debido a la terminación repentina de la curva de vaporización en el punto crítico, existe algo de arbitrariedad para asignar un nombre a las fases de una sustancia que no sean sólidas.

Un vapor es una fase gaseosa que se condensa tanto por un aumento isotérmico de la presión, como por una disminución isobárica de la temperatura. Con el término fluido se designa a toda fase que no sea sólida y, en especial, se usa para la región que cumple las condiciones  $T > T_c$  y  $P > P_c$ . Las líneas discontinuas de la figura 2.3 son isocoras o líneas de volumen constante. Las isocoras que intersectan a la curva de vaporización por arriba ( $V < V_c$ ), pertenecen a la fase líquida; las que lo hacen por abajo ( $V > V_c$ ), son de la fase vapor. La línea que se indica como  $V_c$  es la isocora crítica y es colineal con la curva de vaporización en el punto crítico.

El área que corresponde al equilibrio líquido-vapor en la figura 2.4 se separa de las regiones de una fase mediante una curva en forma de domo. El segmento izquierdo de esta curva (para  $V < V_c$ ), representa condiciones de líquido saturado y el segmento derecho (para  $V > V_c$ ), condiciones de vapor saturado. Ambos se juntan en el punto crítico.

De la figura 2.4 se pueden sacar las conclusiones siguientes:

- A una  $T$  menor que  $T_c$  le corresponde una determinada presión de vapor; existe un líquido subenfriado si  $P$  es mayor que la presión de vapor a dicha  $T$ .
- A una  $T$  menor que  $T_c$  le corresponde una determinada presión de vapor; se presenta un vapor sobrecalentado si  $P$  es menor que la presión de vapor a dicha  $T$ .
- Se habla de la región de un gas si  $T$  es mayor que  $T_c$  y  $P$  es menor que  $P_c$ .
- Un fluido es cuando  $T > T_c$  y  $P > P_c$ .

En la figura 2.5 las líneas discontinuas son isotermas. Las isotermas subcríticas ( $T < T_c$ ), consisten en tres ramas: la izquierda corresponde a condiciones de líquido subenfriado, y como los líquidos son relativamente incompresibles, esta rama casi es vertical; la rama derecha representa condiciones de vapor sobrecalentado; la tercer sección de esta isoterma que une a las ramas anteriores, es una línea horizontal en la que están las condiciones de equilibrio líquido-vapor. La intersección del segmento horizontal con las líneas de líquido y vapor de la isoterma, definen los estados de líquido y vapor saturados. La presión correspondiente a esta línea horizontal se conoce como presión

de vapor. En ciertas condiciones se puede mantener a un líquido puro a una temperatura mayor que su temperatura de saturación, o a un vapor puro a una temperatura menor que su temperatura de saturación; estos estados son metaestables. En la figura 2.5 se observan las condiciones de un líquido sobrecalentado en el segmento DG y un vapor subenfriado en la línea EF.

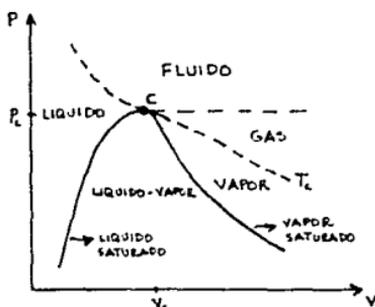


FIGURA 2.4

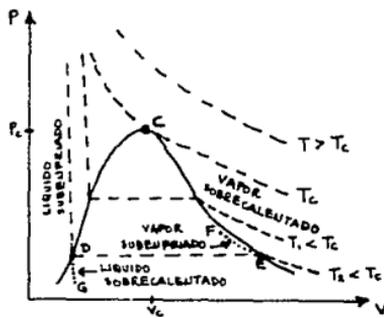


FIGURA 2.5

### 2.3.2 Mezclas.

Las figuras 2.6, 2.7 y 2.8 muestran la relación P-V-T de una mezcla (6); en ellas se destacan algunas diferencias importantes en el comportamiento de fases de una mezcla y de un componente puro.

El cambio de fase isotérmico de un componente puro se efectúa en forma isobárica, mientras que en una mezcla se realiza con un cambio en la presión (la presión disminuye para una vaporización y aumenta para una condensación), como se nota en la figura 2.6. En la figura 2.7 también se observa una característica parecida en un cambio de fase isobárico.

Otra distinción notable resalta de la figura 2.8. La presión de vapor de un componente puro se localiza en la curva de vaporización (figura 2.2), y continúa en la isocora crítica (figura 2.3), mientras que para una mezcla, la curva se separa en dos: la curva de los

puntos de burbuja para el líquido, y la curva de los puntos de rocío para el vapor; ambas curvas no continúan en la isocora crítica.

FIGURA 2.6

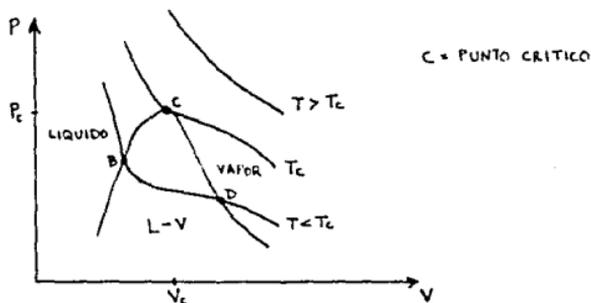


FIGURA 2.7

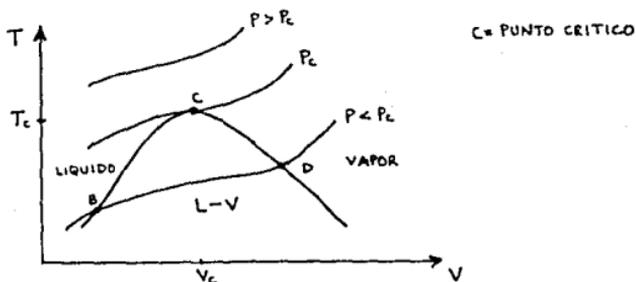
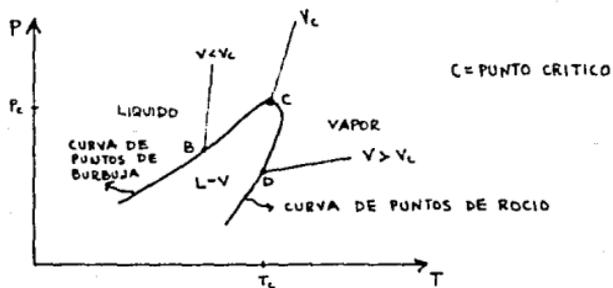


FIGURA 2.8



## 2.4 Ecuaciones de estado cúbicas tipo van der Waals.

Segun Peng-Robinson (16) y Kolasinska (9), las ecuaciones de estado cúbicas tipo van der Waals expresan la presión como la suma de dos términos:

$$P = P_R + P_A$$

donde:

$$P_R = \frac{RT}{V-b}$$

$$P_A = - \frac{a}{g(V)}$$

$g(V)$  = una función del volumen molar

$a, b, R$  = constantes de la ecuación

La ecuación de estado más simple y útil, que se expresa en forma de polinomio, es la cúbica en el volumen o factor de compresibilidad. Esta expresión se reduce a la ecuación del gas ideal a medida que  $V \rightarrow \infty$ , y además predice los volúmenes del líquido y vapor, aunque con cierta imprecisión (1).

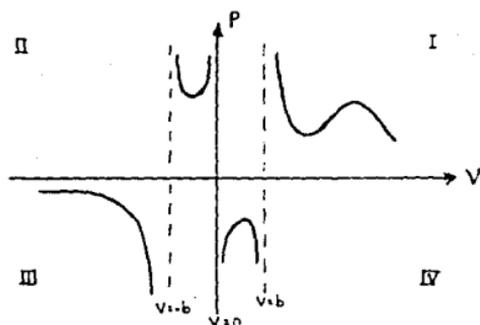
Las ecuaciones de estado cúbicas tipo van der Waals han recibido mucha atención en los últimos años debido a su simplicidad y resultados prácticos satisfactorios, aun cuando se sabe que con dichas ecuaciones no se pueden reproducir simultáneamente todas las funciones termodinámicas con la precisión deseada; de cualquier modo, se ha comprobado que estas ecuaciones son muy valiosas para predecir el equilibrio de fases (9). Al considerar la ecuación (32):

$$V^3 + \lambda V^2 + \mu V - \nu = 0$$

para valores de temperatura y presión determinados, los coeficientes del volumen están fijos y la ecuación tiene tres raíces del volumen, cuya naturaleza varía de acuerdo con los valores de temperatura y presión. Sin embargo, sólo hay dos posibilidades:

- 1) las tres raíces son reales (quizás dos o incluso las tres sean iguales);
- 2) dos de las raíces son complejas y la otra es real.

FIGURA 2.9



Al fijar la temperatura  $y$ , en el caso de mezclas, la composición, la ecuación de estado cúbica proporciona una relación entre la presión y el volumen que define una curva en el diagrama  $P$  vs  $V$ . Para una temperatura menor que la crítica, la curva isotérmica tiene cuatro ramas distintas que se muestran en la figura 2.9.

De las cuatro ramas, la única que tiene significado físico es la del primer cuadrante. En la figura 2.10 se agranda dicha rama. Como se verá más adelante, "b" es una constante de la ecuación de estado. Para valores pequeños de  $V$ , la isoterma tiene una gran inclinación con  $P \rightarrow \infty$  a medida que  $V \rightarrow b$ . Si a partir de "b" se aumenta  $V$ ,  $P$  disminuye con rapidez hasta que la curva alcanza un mínimo en el punto 2. Un aumento de  $V$  viene acompañado por un incremento de  $P$ , hasta que la curva llega a un máximo local en el punto 4. Después de este punto,  $P$  disminuye con el aumento de  $V$  y se aproxima a cero a medida que  $V \rightarrow \infty$ .

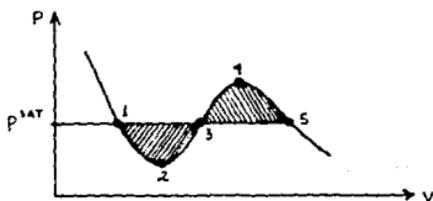


FIGURA 2.10

También en esta figura se observa que hay un intervalo de presiones para el cual la ecuación de estado da tres raíces reales positivas. La más pequeña de ellas corresponde

al volumen del líquido y la mayor al volumen del vapor. La raíz intermedia no tiene significado físico debido a que se encuentra en la porción de la isoterma para la cual  $(\partial P/\partial V)_T > 0$ , y el criterio de estabilidad termodinámica requiere que esta derivada sea negativa.

Nada más un par de valores de las raíces, de los muchos que puede haber, es el que representa el equilibrio líquido-vapor para una determinada presión de saturación.

Para una sustancia pura únicamente hay una presión de saturación a una temperatura dada, y es la presión a la cual la fugacidad del líquido es igual a la fugacidad del vapor. Dicha presión también se puede hallar con el método gráfico de construcción de áreas iguales de Maxwell (32).

Este método requiere que la línea horizontal que representa  $P = P^{SAT}$  en la figura 2.10, se dibuje de modo que las áreas 1-3-2-1 y 3-4-5-3, definidas por la intersección de la isobara con la isoterma, sean iguales en magnitud.

Los segmentos 1-2 y 4-5 representan estados metaestables de un líquido sobrecalentado y un vapor subenfriado, respectivamente. La ecuación de estado no predice correctamente el segmento 2-3-4 de la isoterma, ya que  $(\partial P/\partial V)_T$  es positivo en todo el intervalo de  $V$  y se sabe que dicho valor debe ser negativo.

## 2.5 Ecuación de estado de van der Waals.

Para un gas ideal se supone que:

- las moléculas son muy pequeñas en comparación con el volumen del gas y
- no existen fuerzas de atracción ni repulsión entre las moléculas del gas.

Este comportamiento del gas se representa por la ecuación,

$$PV = RT$$

Para corregir este comportamiento van der Waals postuló que (14),

- las moléculas en el gas ocupan una fracción pequeña y finita del volumen total;

2) existen fuerzas de atracción entre las moléculas, las cuales se incrementan al reducirse la distancia entre ellas, es decir, cuando disminuye el volumen del gas.

J. D. van der Waals propuso la ecuación:  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ .

Esta ecuación tiene varias características importantes (30):

- también se aplica al líquido, con el uso de las mismas constantes "a" y "b"
- predice la existencia del punto crítico
- a medida que  $P \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow b$
- "a" y "b" tienen significado físico
- es de tercer grado en el volumen

La ecuación de van der Waals es la primer ecuación de estado capaz de expresar la continuidad del estado gaseoso al líquido (6). A pesar de que no es muy precisa, ya que no predice correctamente el comportamiento de los fluidos además de que da una predicción errónea al igual que toda ecuación cúbica como se vio en el análisis de la figura 2.10, merece una mención especial debido a su enorme contribución al principio de los estados correspondientes y al desarrollo posterior de ecuaciones de estado similares. Se considera que la constante "a" da cuenta de la fuerza de atracción entre las moléculas y la constante "b", al que se conoce como covolumen, representa el volumen de las moléculas. Para determinarlos sólo se necesitan las propiedades críticas. La deducción de la ecuación de van der Waals (5) comienza por superar un defecto evidente de la ley del gas ideal, que es predecir a cualquier presión el volumen del gas es cero a una temperatura de cero absoluto, es decir, a medida que  $T \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow 0$  si la presión es constante:

$$V = \frac{RT}{P}$$

que significa que la masa desaparece, lo cual es imposible.

Al entrar un gas se condensa, y por último se solidifica; después de la condensación el volumen no cambia considerablemente, puesto que tanto los líquidos como los sólidos son de hecho incompresibles.

Al volumen predicho por la ley del gas ideal se le añade una constante positiva que se espera que sea casi igual al volumen del líquido o sólido, para que cuando la temperatura tienda a cero, el volumen que prediga la ecuación tenga un valor límite:

$$V = RT / P + b$$

De aquí se nota que,

$$\text{si } T \rightarrow 0, V \rightarrow b$$

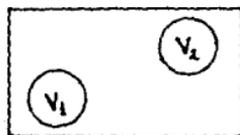
$$\text{si } P \rightarrow \infty, V \rightarrow b$$

Un segundo efecto es la fuerza de atracción entre las moléculas que ocasiona que la presión observada sea menor que la presión que predice la ley del gas ideal.

Una molécula en el interior del gas es atraída por igual en todas direcciones, pero una molécula de la superficie del gas está sometida a una atracción desbalanceada hacia el interior, ya que disminuye su cantidad de movimiento al chocar con las paredes del recipiente que la contiene.

Esta reducción en la presión es proporcional a la fuerza de atracción entre las moléculas del gas.

FIGURA 2.12



Considérese dos pequeños elementos de volumen  $V_1$  y  $V_2$  en un recipiente de gas, figura 2.12, y supóngase que cada elemento de volumen contiene una molécula y que la fuerza de atracción entre los dos elementos de volumen es algún valor  $h$ . Si se añade otra molécula a  $V_2$ , la fuerza que actúa entre los dos elementos es  $2h$ ; otra molécula en  $V_2$  aumentaría la fuerza a  $3h$  y así sucesivamente. Por lo tanto, la fuerza de atracción entre los dos elementos es proporcional a  $c_2$ , la concentración de moléculas en  $V_2$ . Si en cualquier momento el número de moléculas en  $V_2$  se mantiene constante y se añaden moléculas a  $V_1$ , entonces la fuerza será doble, triple, etc. Por consiguiente la fuerza es proporcional a  $c_1$ , la concentración de moléculas en  $V_1$ . De este modo, la fuerza que actúa entre los dos elementos se puede expresar como:  $h \propto c_1 c_2$  pero la

concentración en un gas es uniforme, por lo que,  $c_1 = c_2 = c$  y  $h \propto c^2$ . La concentración es el número de moléculas por unidad de volumen, o sea, el inverso del volumen molar,  $1 / V$ , en consecuencia,  $h \propto 1 / V^2$ . La disminución en la presión es proporcional a esta fuerza de atracción,  $P_{DISM} \propto 1 / V^2$ , de donde se obtiene,  $P_{DISM} = a / V^2$ , "a" es la constante de proporcionalidad.

Si se despeja la presión de la ecuación que se obtuvo para corregir el volumen, se tiene que  $P = RT / (V - b)$ , y al introducir el término debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas, la presión disminuirá una cantidad  $a / V^2$ :

$$P = RT / (V - b) - a / V^2$$

Esta es la ecuación de estado de van der Waals, la cual toma en cuenta el efecto del tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares.

Los datos del punto crítico se pueden usar para calcular los valores de las constantes "a" y "b" de la ecuación de van der Waals (10). A lo largo de una línea horizontal dentro de la región de dos fases líquido-vapor, como la de la figura 2.5, la isoterma tiene una pendiente nula, por lo tanto,  $(\partial P / \partial V)_T = 0$ , a través de toda esta parte de la isoterma. El punto crítico es el que limita todo un conjunto de tales líneas horizontales de dos fases, por lo cual en él se cumple también que:

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$$

Cualquier punto con pendiente nula debe ser un máximo, un mínimo o un punto de inflexión horizontal. Claramente se nota que el punto crítico no es un máximo o un mínimo en la isoterma crítica y por lo tanto debe ser un punto de inflexión. Para cualquier punto de inflexión la segunda derivada es cero. El punto crítico es un punto de inflexión horizontal, con la primer y segunda derivadas iguales a cero:

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

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

Cuando se aplican este par de condiciones junto con la ecuación de van der Waals en el punto crítico, forman un sistema de tres ecuaciones simultáneas cuya solución es:

$$V_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

Las dos constantes también se pueden determinar por otro método. Para ello hay que expresar la ecuación de van der Waals como un polinomio cúbico del volumen:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

Para cualquier par de valores de P y T, esta ecuación tiene tres raíces para V que es posible expresarlas como  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$ . Entonces la ecuación cúbica se puede escribir como:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

En el punto crítico las tres raíces son iguales,  $V_1 = V_2 = V_3 = V_c$  y la ecuación se convierte en:

$$(V - V_c)^3 = 0$$

o

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0$$

y de la ecuación:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0$$

al igualar los coeficientes de los términos de V con los mismos exponentes de estas dos ecuaciones:

$$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c$$

$$\frac{a}{P_c} = 3V_c^2$$

$$\frac{ab}{P_c} = V_c^3$$

cuya solución es:

$$V_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

que son las mismas expresiones que se obtuvieron con el otro procedimiento.

De la ecuación para  $V_c$ :

$$\frac{P_c V_c}{R T_c} = \frac{3}{8}$$

que es el factor de compresibilidad que predice la ecuación de van der Waals en el punto crítico para todos los fluidos:

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$$

Si los valores de  $a$ ,  $b$  y  $R$  se sustituyen en la ecuación de van der Waals, y si se definen las propiedades reducidas como:

$$P_R = \frac{P}{P_c}$$

$$V_R = \frac{V}{V_c}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

la ecuación se transforma en:

$$P_R = \frac{8T_R}{3V_R - 1} - \frac{3}{V_R^2}$$

El aspecto importante acerca de esta ecuación es que no contiene constantes que sean particulares a la naturaleza del gas, por lo tanto, está en condiciones de analizar el comportamiento de todos los gases.

Este es el llamado principio de los estados correspondientes (5), el cual establece que dos gases a la misma temperatura reducida y a la misma presión reducida, se encuentran en estados correspondientes y según este principio, deben ocupar el mismo volumen reducido.

---

### 3. PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

---

### 3.1 Introducción.

El objetivo principal de este capítulo es expresar las propiedades termodinámicas más usadas en términos de la presión, del volumen y de la temperatura.

### 3.2 Ecuaciones fundamentales de la Termodinámica.

Para el análisis de un sistema, la Termodinámica emplea las propiedades mecánicas  $P$  y  $V$ , las propiedades fundamentales definidas por las leyes de la Termodinámica  $T$ ,  $U$  y  $S$ , y las propiedades compuestas  $H$ ,  $A$  y  $G$  (5).

Todas estas variables están relacionadas mediante las ecuaciones diferenciales que se conocen comúnmente como ecuaciones fundamentales de la Termodinámica, que se presentan a continuación:

|     | ECUACION FUNDAMENTAL | PROPIEDAD | VARIABLES NATURALES |
|-----|----------------------|-----------|---------------------|
| 3.1 | $dU = TdS - PdV$     | $U$       | $S$ y $V$           |
| 3.2 | $dH = TdS + VdP$     | $H$       | $S$ y $P$           |
| 3.3 | $dA = -PdV - SdT$    | $A$       | $V$ y $T$           |
| 3.4 | $dG = VdP - SdT$     | $G$       | $P$ y $T$           |

donde:

$U$  = energía interna

$H$  = entalpía

$A$  = energía libre de Helmholtz

$G$  = energía libre de Gibbs

$P$ ,  $V$ ,  $T$  = presión, volumen y temperatura, respectivamente

La ecuación 3.1 relaciona las variaciones de  $U$  con cambios de  $S$  y  $V$ , la ecuación 3.2 relaciona las variaciones de  $H$  con cambios de  $S$  y  $P$ , la ecuación 3.3 relaciona las

variaciones de A con cambios de T y V, y la ecuación 3.4 relaciona las variaciones de G con cambios de T y P.

S y V son las variables naturales de la energía interna, S y P son las variables naturales de la entalpía, T y V son las variables naturales de la energía libre de Helmholtz y T y P son las variables naturales de la energía libre de Gibbs.

Estas ecuaciones sólo contienen propiedades del sistema, las cuales dependen únicamente del estado y no del tipo de proceso que produce el estado (20). Por lo tanto, las ecuaciones 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se aplican a un sistema de masa constante que se someta a cualquier tipo de proceso que se realice entre estados de equilibrio.

### 3.3 Relaciones de Maxwell.

Las relaciones de Maxwell se obtienen a partir de las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica (5), y relacionan a la presión, al volumen, a la temperatura y a la entropía de un sistema. Dichas ecuaciones se expresan mediante derivadas, y como se sabe, una derivada mide el cambio de una propiedad con respecto al cambio de otra propiedad. Entonces, las relaciones de Maxwell relacionan los cambios de estas variables en un sistema, y son:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad 3.5$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad 3.6$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad 3.7$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad 3.8$$

Las dos primeras son poco prácticas ya que incluyen condiciones isocentrópicas, es decir, cambios de estado adiabáticos reversibles, que son muy difíciles de cuantificar ya que no se dispone de aparatos que midan la entropía. Las otras dos son muy útiles puesto que relacionan a los cambios de entropía con variables medibles.

### 3.4 Ecuaciones fundamentales en sistemas donde cambia la composición.

A medida que se realiza una reacción química o hay transferencia de masa, varía la composición de un sistema abierto, y por consiguiente, cambian las propiedades termodinámicas. En consecuencia se debe introducir en las ecuaciones termodinámicas la dependencia de la composición (20):

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s,v,n_j} dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{s,p,n_j} dn_i$$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{v,T,n_j} dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} dn_i$$

donde:

$nc$  = número de componentes del sistema.

$i$  = componente  $i$ .

Las derivadas parciales dentro de la suma son todas iguales, por definición, al potencial químico,  $\mu_i$ .

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s,v,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{s,p,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{v,T,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \bar{G}_i \quad 3.9$$

El potencial químico es de gran importancia en el equilibrio químico y de fases.

Entonces, las ecuaciones fundamentales para un sistema abierto son,

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad 3.10$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad 3.11$$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad 3.12$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad 3.13$$

Estas ecuaciones se aplican a cualquier sistema homogéneo abierto (o cerrado) para todo proceso que se efectúe entre estados de equilibrio.

### 3.5 Valores convencionales de las propiedades termodinámicas.

La Termodinámica clásica proporciona cambios de las propiedades termodinámicas, pero no sus valores absolutos (4,5,10). Para calcular el cambio en dichas propiedades se les asigna un valor en un estado de referencia que se elige arbitrariamente, de acuerdo a los intereses particulares del caso.

Por ejemplo, para un gas puro se acostumbra emplear el estado de referencia normal, que es aquél en donde a una temperatura  $T$ , el gas se comporta como ideal a la presión de 1 atmósfera.

Por conveniencia, en esta tesis se utiliza el siguiente estado de referencia:

a) Componentes puros.

i) A 25°C la entalpía de acuerdo con el modelo del gas ideal es cero:

$$H_o^* = 0.$$

ii) A 25°C y 1 atm la entropía de acuerdo con el modelo del gas ideal es cero:

$$S_o^* = 0.$$

b) Mezclas.

i) A 25°C y 1 atm la entalpía normal de los elementos en su forma estable es cero:

$$\bar{H}^{\circ} = 0.$$

ii) A 25°C y 1 atm la entropía normal de los elementos en su forma estable es cero:

$$\bar{S}^{\circ} = 0.$$

Aquí se necesita hacer una aclaración muy importante. La tercera ley de la Termodinámica establece que la entropía de una sustancia pura, perfectamente cristalina, es cero en el cero absoluto de temperatura,

$$S = 0$$

Por lo tanto, esto no concuerda con los valores de entropía de los estados de referencia escogidos para este trabajo; sin embargo, ya se dijo que la Termodinámica sólo proporciona información sobre cambios de entropía, y, además, puesto que los procesos que se relacionan con la Ingeniería Química en donde interviene la entropía, únicamente requieren del cambio de entropía, se puede escoger de modo arbitrario un estado de referencia para la entropía que se ajuste a las necesidades particulares, sin violar la tercera ley de la Termodinámica.

### 3.6 Propiedades del gas ideal.

El modelo del gas ideal considera que (5,6,20):

- a) las moléculas son muy pequeñas, puntuales, en comparación con el volumen del gas y,
- b) no existen fuerzas de atracción ni repulsión entre las moléculas de gas.

La ecuación que cumple con este modelo es,

$$P V = R T \quad 3.14$$

La ley del gas ideal es más precisa cuanto más alta sea la temperatura con respecto a la temperatura crítica de la sustancia y cuanto más baja sea la presión en relación con la presión crítica de la sustancia. Los experimentos demuestran que el comportamiento de un gas real se aproxima al de un gas ideal cuando la presión tiende a cero.

Si la ecuación del gas ideal se expresa como,

$$V = R T / P$$

se observa que si la presión tiende a cero, el volumen tiende a infinito,

$$P \rightarrow 0$$

$$V \rightarrow \infty$$

que son las condiciones límite que predice la ley del gas ideal.

### 3.6.1 Componentes puros.

#### 3.6.1.1 Entalpía.

Para evaluar la entalpía de un componente puro se parte de un estado de referencia (4): a  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , la entalpía de acuerdo con el modelo del gas ideal es cero,

$$H_0^* = 0.$$

Si se integra la forma diferencial de la definición de capacidad calorífica,  $dH = C_p dT$ , desde la entalpía de acuerdo con el modelo del gas ideal a  $T_0$ , hasta la entalpía de acuerdo con el modelo del gas ideal a  $T$ ,

$$H^* = \int_{T_0}^T C_p^* dT \quad 3.15$$

donde,

$H^*$  = entalpía de acuerdo con el modelo del gas ideal a  $T$ .

$C_p^*$  = capacidad calorífica de acuerdo al modelo del gas ideal.

### 3.6.1.2 Entropía.

Para evaluar la entropía de un componente puro se parte de un estado de referencia (4): a  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , la entropía de acuerdo con el modelo del gas ideal es cero,

$$S_0^* = 0.$$

A partir de las ecuaciones 3.2 y 3.8, y al tener en cuenta que el cambio de entropía se puede expresar como la suma de las contribuciones del cambio de entropía al variar la temperatura a presión constante, más el cambio de entropía al variar la presión a temperatura constante, se tiene que,

$$S^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad 3.16$$

donde,

$S^*$  = entropía de acuerdo con el modelo del gas ideal a  $P$  y  $T$ .

$C_p^*$  = capacidad calorífica de acuerdo al modelo del gas ideal.

### 3.6.2 Mezclas.

#### 3.6.2.1 Entalpía.

Para evaluar la entalpía de una mezcla se parte de un estado de referencia (4): a  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , la entalpía normal de los elementos en su forma estable es cero,

$$\bar{H}^* = 0.$$

Debido al estado de referencia que se escogió, la entalpía de formación normal de un compuesto es igual a su entalpía molar normal a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ,

$$(\Delta H_f^\circ)_i = \bar{H}_i^*$$

donde el subíndice  $i$  representa a un compuesto determinado.

Para una mezcla de gases ideales,

$$H_{mez}^* = \sum_{i=1}^{nc} y_i H_i^*$$

o,

$$H_{mez}^* = \sum_{i=1}^{nc} y_i \left[ (\Delta H_f^*)_i + \int_{T_0}^T C_{p,i}^* dT \right] \quad 3.17$$

donde,

$H_{mez}^*$  = entalpía de la mezcla de acuerdo con el modelo del gas ideal a T y P.

$C_{p,i}^*$  = capacidad calorífica de acuerdo al modelo del gas ideal del componente i.

### 3.6.2.2 Entropía.

Para evaluar la entropía de una mezcla se parte de un estado de referencia (4): a  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  y  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , la entropía normal de los elementos en su forma estable es cero,

$$\bar{S}^0 = 0.$$

De acuerdo al estado de referencia que se escogió, la entropía de formación normal de un compuesto es igual a su entropía molar normal a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm,

$$(\Delta S_f^*)_i = \bar{S}_i^0$$

donde el subíndice i representa a un compuesto determinado.

Para una mezcla de gases ideales,

$$S_{mez}^* = \sum_{i=1}^{nc} y_i (S_i^* - R \ln y_i)$$

o,

$$S_{mez}^* = \sum_{i=1}^{nc} y_i S_i^* - \sum_{i=1}^{nc} y_i R \ln y_i \quad 3.18$$

donde,

$S_{mez}^*$  = entropía de la mezcla de acuerdo con el modelo del gas ideal a T y P.

$C_{pi}$  = capacidad calorífica de acuerdo al modelo del gas ideal del componente  $i$ .

-  $R \ln y_i$  = término correspondiente al aumento de entropía debido al mezclado.

### 3.7 Propiedades termodinámicas en función de T y V.

En esta sección se deducen las expresiones de algunas propiedades termodinámicas en función de T y V que serán útiles cuando se tengan que evaluar mediante una ecuación de estado.

#### 3.7.1 Entalpía en función de T y V.

Si la ecuación 3.2 se deriva con respecto a la presión a temperatura constante, se combina con la ecuación 3.8, y se expresa en forma diferencial,

$$dH = VdP - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Si esta ecuación se combina con las expresiones,

$$VdP = d(PV) - PdV$$

y,

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad \left[ \text{se obtiene de la diferencial total de } V=V(T,P) \right]$$

se tiene que,

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

Si esta ecuación se integra desde el comportamiento de gas ideal, hasta las condiciones deseadas, teniendo en cuenta que,

$$PV = ZRT$$

$$(PV)^* = RT$$

se tiene,

$$H - H^* = (ZRT - RT) + \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

o bien,

$$\frac{H - H^*}{RT} = (Z - 1) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad 3.19$$

donde,

$H$  = entalpía del componente puro a  $T$  y  $P$ .

$Z$  = factor de compresibilidad del componente puro a  $T$  y  $P$ .

### 3.7.2 Entropía en función de $T$ y $V$ .

A partir de las ecuaciones 3.1 y 3.7, y de la diferencial total de  $S = S(T, V)$  con  $dT = 0$ , se tiene,

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

Ahora se empleará la siguiente identidad matemática:

$$-\int_{V_r}^{V_p} \frac{R}{V} dV = -\int_{V_{r_0}}^{V_{p^*}} \frac{R}{V} dV - \int_{V_{p^*}}^{V_p} \frac{R}{V} dV$$

donde,

$V_p$  = volumen a la presión  $P$ .

$V_{p_0}$  = volumen a la presión de referencia  $P_0$  en la trayectoria de gas ideal.

$V_{p^*}$  = volumen a la presión muy baja  $P^*$  a la cual el gas real se aproxima al comportamiento de gas ideal.

El primer término de la derecha de la igualdad da cuenta de una trayectoria de gas ideal y el segundo de una trayectoria de gas real. Entonces,

$$-\int_{V_r}^{V_p} \frac{R}{V} dV = R \ln \left( \frac{P}{2P_0} \right)$$

ya que,

$$V_p = Z R T / P$$

$$V_{p_0} = R T / P_0$$

por lo tanto,

$$R \cdot \ln\left(\frac{P}{Z P_0}\right) = - \int_{V_{p_0}}^{V_p} \frac{R}{V} dV - \int_{V_{p_0}}^{V_p} \frac{R}{V} dV$$

Regresando a la ecuación diferencial,

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

si se integra de las condiciones de gas ideal, hasta las condiciones deseadas con los mismos límites de integración que hay en la identidad matemática, y se le suma ésta,

$$S - S_p^* + R \cdot \ln\left(\frac{P}{Z P_0}\right) = \underbrace{\int_{V_{p_0}}^{V_p} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right] dV}_{\text{TRAYECTORIA GAS IDEAL}} + \underbrace{\int_{V_{p_0}}^{V_p} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right] dV}_{\text{TRAYECTORIA GAS REAL}}$$

por consiguiente, el primer término del lado derecho de la igualdad es cero, y además,

$$V_{p_0} = \infty$$

$$V_p = V$$

$$S^* = S_p^* - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

por lo que,

$$\frac{S - S^*}{R} = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right] dV \quad 3.20$$

donde,

S = entropía del componente puro a T y P.

Z = factor de compresibilidad del componente puro a T y P.

### 3.7.3 Fugacidad en función de T y V.

Aquí sólo se dirá que la fugacidad es una propiedad termodinámica muy útil para el análisis del equilibrio de fases, ya que proporciona el criterio de equilibrio. Además, para evaluarla no se requiere conocer ninguna propiedad del gas ideal como es el caso de las otras propiedades termodinámicas.

Si la temperatura es constante en la ecuación 3.4,

$$dG = VdP$$

y para un gas ideal,

$$dG^{\circ} = R T d \ln P$$

Para un fluido real la última ecuación se puede expresar si se sustituye P por una nueva propiedad, llamada fugacidad, que se denota por f:

$$dG = R T d \ln f$$

Esta ecuación sólo define el cambio de la fugacidad, y no su valor absoluto. La siguiente ecuación completa la definición:

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P$$

entonces, para un gas ideal,

$$f = P$$

La relación  $f / P$  se conoce como coeficiente de fugacidad y para un gas ideal,

$$f / P = 1$$

Al igualar las ecuaciones diferenciales,  $dG = VdP$  y  $dG = R T d \ln f$ , y de la relación,  $VdP = d(PV) - PdV$ , se obtiene,

$$d \ln f = \frac{1}{RT} [d(PV) - PdV]$$

sumándole  $d \ln V$  y acomodándola,

$$d \ln \left( \frac{f}{P} \right) + d \ln (PV) = \frac{d(PV)}{RT} + \left( \frac{1}{V} - \frac{P}{RT} \right) dV$$

Al integrar esta ecuación desde las condiciones de gas ideal, hasta las condiciones deseadas, y si,

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

$$\ln \Phi = (Z - 1) - \int_n Z + \frac{1}{RT} \int_{-\infty}^V \left( \frac{RT}{V} - P \right) dV \quad 3.21$$

donde,

$\Phi$  = coeficiente de fugacidad del componente puro a T y P.

Z = factor de compresibilidad del componente puro a T y P.

### 3.7.4 Fugacidad de un componente en una mezcla en función de T y V.

Si la ecuación 3.12 se deriva con respecto a V, a T y n constantes, y el resultado se deriva con respecto a  $n_i$ , a T, V y  $n_j$  constantes, se tiene de acuerdo con el criterio de las segundas derivadas cruzadas (5) y la ecuación 3.9 que,

$$d\bar{G}_i = - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dV$$

donde:

$\bar{G}_i$  = energía libre de Gibbs molar parcial del componente i.

Para una mezcla,

$$d\bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i$$

donde,

$\hat{f}_i$  = fugacidad del componente i en la mezcla.

Esta expresión define el cambio de fugacidad de un componente en una mezcla, y no su valor absoluto. La ecuación que completa la definición es,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i = y_i P$$

Para un gas ideal,

$$\hat{f}_i = y_i P$$

o sea, la fugacidad de un componente en una mezcla es igual a la presión parcial del componente.

La relación,

$$\frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

se conoce como coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla, y para un gas ideal es igual a 1.

Al igualar las dos últimas expresiones para  $d\hat{G}_i$ , y sumar  $d \ln V$ ,

$$d \ln \hat{f}_i + d \ln V = \frac{1}{RT} \left[ \frac{RT}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV$$

pero,

$$V = Z R T / P$$

cuyo logaritmo natural es,

$$\ln V = \ln Z + \ln(RT) - \ln P$$

en forma diferencial,

$$d \ln V = d \ln Z + d \ln(RT) - d \ln P$$

y como  $T$  es constante,

$$d \ln V = d \ln Z - d \ln P$$

al sustituir esta expresión en la ecuación diferencial, e integrando desde las condiciones de gas ideal, hasta las condiciones deseadas, y si,

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ \frac{RT}{V} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - \ln Z \quad 3.22$$

donde,

$\hat{\Phi}_i$  = coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla a  $T$  y  $P$ .

$Z$  = factor de compresibilidad de la mezcla a  $T$  y  $P$ .

#### 4. PLANTEAMIENTO DE LOS PROBLEMAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

#### 4.1 Criterio para el equilibrio de fases.

En Termodinámica el equilibrio se refiere a la ausencia de un cambio o a la ausencia de cualquier tendencia hacia el cambio de las propiedades macroscópicas de un sistema (20,32). Hay muchos tipos de fuerzas impulsoras o potenciales que provocan un cambio: fuerzas mecánicas como la presión sobre un pistón, la diferencia de temperatura que origina un flujo de calor y los potenciales químicos que causan que una sustancia reaccione o se transfiera de una fase a otra. En el equilibrio estas fuerzas están balanceadas. El estado de equilibrio de un sistema es aquél en donde la energía libre de Gibbs total es mínima con respecto a todos los cambios posibles de propiedades macroscópicas, es decir,

$$dG = 0$$

Considérese un sistema cerrado de dos fases en equilibrio. Cada fase es capaz de transferir masa hacia la otra y además, la temperatura y presión son las mismas en ambas fase. A partir de la ecuación 3.13 se tiene,

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP + \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I$$
$$dG^{II} = -S^{II} dT + V^{II} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II}$$

donde los superíndices I y II denotan las dos fases.

Del criterio de equilibrio,

$$dG = dG^I + dG^{II} = 0$$

o,

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0$$

ya que T y P son constantes. Al efectuar el álgebra respectiva (35), se llega a,

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

que es la condición de equilibrio entre las dos fases. También hay otra condición equivalente para el equilibrio de fases (18) que se usa más:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^K$$

Esta igualdad se cumple para cualquier número de fases:

$$4.1 \quad \hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^n \quad (I, II, \dots, n \text{ es el número de fases})$$

Este criterio establece que para que múltiples fases a la misma temperatura y presión estén en equilibrio, se debe cumplir que la fugacidad de cada componente sea igual en todas las fases.

#### 4.1.1 Componentes puros.

##### 4.1.1.1 Presión de vapor.

Para el caso del equilibrio líquido-vapor, con un componente puro, lo que se desea hallar es la presión de vapor. La presión de vapor es aquella a la cual el líquido y vapor coexisten en equilibrio a una determinada temperatura. En el equilibrio,

$$f^{LIQ} = f^{VAP}$$

y en este caso es equivalente la ecuación,

$$\phi^{LIQ} = \phi^{VAP}$$

que es la igualdad que se debe satisfacer.

#### 4.1.2 Mezclas.

Muchos de los problemas de equilibrio líquido-vapor están en una de las siguientes clasificaciones:

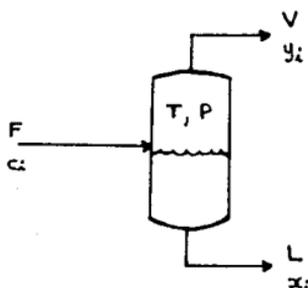
1. Cálculo de T y y\_i's, a P y x\_i's especificadas.
2. Cálculo de P y y\_i's, a T y x\_i's especificadas.
3. Cálculo de T y x\_i's, a P y y\_i's especificadas.

4. Cálculo de  $P$  y  $x_i$ 's, a  $T$  y  $y_i$ 's especificadas.

5. Cálculo de  $y_i$ 's,  $x_i$ 's y  $\theta$ , a  $T$  y  $P$  especificadas.

Los dos primeros casos se refieren a la evaluación del punto de burbuja, los siguientes dos al punto de rocío y el último a una vaporización súbita. Enseguida se da un planteamiento general para todos estos casos.

Considérese el tanque siguiente:



donde:

$F$  = flujo molar que se alimenta al separador.

$V$  = flujo molar de vapor que sale del separador.

$L$  = flujo molar de líquido que sale del separador.

$c_i$  = composición de la corriente alimentada.

$y_i$  = composición del vapor.

$x_i$  = composición del líquido.

De los balances de masa total y por componente,

$$c_i = y_i \frac{V}{F} + x_i \left(1 - \frac{V}{F}\right)$$

$$\text{si } \theta = \frac{V}{F} \text{ y } K_i = \frac{y_i}{x_i},$$

se tiene que,

$$x_i = \frac{c_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad 4.2$$

$$y_i = \frac{K_i c_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad 4.3$$

Ahora,

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{1 + \theta(K_i - 1)} \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N \frac{K_i c_i}{1 + \theta(K_i - 1)}$$

pero,

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1$$

por lo que,

$$\sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i = 0$$

o bien,

$$f(\theta) = \sum_{i=1}^N \frac{c_i(K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} = 0 \quad 4.4$$

donde:

$\theta$  = fracción evaporada.

$K_i$  = relación de equilibrio líquido-vapor.

A partir de la definición de coeficiente de fugacidad para el componente  $i$  en una mezcla,

$$\hat{f}_i^{\text{LQ}} = x_i \hat{\Phi}_i^{\text{LQ}} P \quad \text{para el líquido}$$

$$\hat{f}_i^{\text{VAP}} = y_i \hat{\Phi}_i^{\text{VAP}} P \quad \text{para el vapor}$$

El criterio de equilibrio de fases es:

$$\hat{f}_i^{\text{LQ}} = \hat{f}_i^{\text{VAP}}$$

por lo que,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^{LH}}{\hat{\Phi}_i^{VH}} \quad 4.5$$

#### 4.1.2.1 Punto de burbuja.

En el punto de burbuja aparece la primer burbuja de vapor, por lo que toda la mezcla es líquido y así,

$$V=0, \quad \Theta=0 \quad \text{y} \quad c_i = x_i$$

De  $f(\Theta)$  se tiene,

$$f(\Theta) = f(0) = \sum_{i=1}^N \frac{x_i (K_i - 1)}{1 + \Theta (K_i - 1)} = 0$$

o,

$$\sum_{i=1}^N K_i x_i - \sum_{i=1}^N x_i = 0$$

pero  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ , por lo que,

$$\sum_{i=1}^N K_i x_i = 1 \quad 4.6$$

que es la ecuación que se debe satisfacer. La composición de la fase vapor se obtiene de,

$$y_i = K_i x_i \quad 4.7$$

#### 4.1.2.2 Punto de rocío.

En el punto de rocío aparece la primer gota de líquido, y entonces toda la mezcla es vapor, por lo tanto,

$$V=1, \quad \Theta=1 \quad \text{y} \quad c_i = y_i$$

De  $f(\theta)$  se tiene,

$$f(\theta) = f(1) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i(K_i-1)}{1+1(K_i-1)} = 0$$

o,

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i - \sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i}{K_i} = 0$$

pero  $\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1$ , por lo que,

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad 4.8$$

que es la ecuación que se debe satisfacer. La composición de la fase líquida se obtiene de,

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad 4.9$$

#### 4.1.2.3 Vaporización súbita ( flash ).

En la vaporización súbita o flash, existe una mezcla líquido-vapor en equilibrio, por lo tanto,

$$0 < \theta < 1$$

Las ecuaciones para su resolución son la 4.4, 4.2 y 4.3.

---

5. ALGORITMOS PARA RESOLVER PROBLEMAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR  
CON UNA ECUACION DE ESTADO CUBICA.

---

### 5.1 Solución analítica de una ecuación cúbica.

Se emplea el método de Tartaglia-Cardano para resolver la ecuación cúbica (31).

Sea:

$$Z^3 + 12Z^2 + dZ + n = 0$$

si,

$$Z = J - 1/3$$

la ecuación cúbica se transforma en,

$$J^3 + sJ + q = 0$$

que es la nueva ecuación a resolver, donde,

$$s = d - \bar{r}^2/3$$

$$q = n - d/3 + 2\bar{r}^3/27$$

ahora,

$$\Delta = 4s^3 + 27q^2$$

Caso I)  $\Delta > 0$ . La ecuación tiene una raíz real y dos raíces complejas.

$$E = -\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{\Delta}{108}}$$

$$F = -\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{\Delta}{108}}$$

$$J_1 = \sqrt[3]{E} + \sqrt[3]{F}$$

$J_2, J_3$  son complejas conjugadas

y regresando a la variable original,

$$Z_1 = J_1 - 1/3$$

Caso II)  $\Delta = 0$ . La ecuación tiene tres raíces reales, dos de ellas iguales.

$$E = F = -\frac{q}{2}$$

$$J_1 = 2\sqrt[3]{E}$$

$$J_2, J_3 = \sqrt[3]{-E}$$

y en términos de la variable original,

$$Z_1 = J_1 - \sqrt{3}$$

$$Z_2 = Z_3 = J_2 - \sqrt{3}$$

Caso III)  $\Delta < 0$ . La ecuación tiene tres raíces reales diferentes.

$$\Psi = \cos^{-1}\left(\frac{\sqrt{27} \pm 4}{25\sqrt{-5}}\right)$$

$$J_1 = 2\sqrt{\frac{-5}{3}} \cos\left(\frac{\Psi}{3}\right)$$

$$J_2 = 2\sqrt{\frac{-5}{3}} \cos\left(\frac{\Psi}{3} + 120^\circ\right)$$

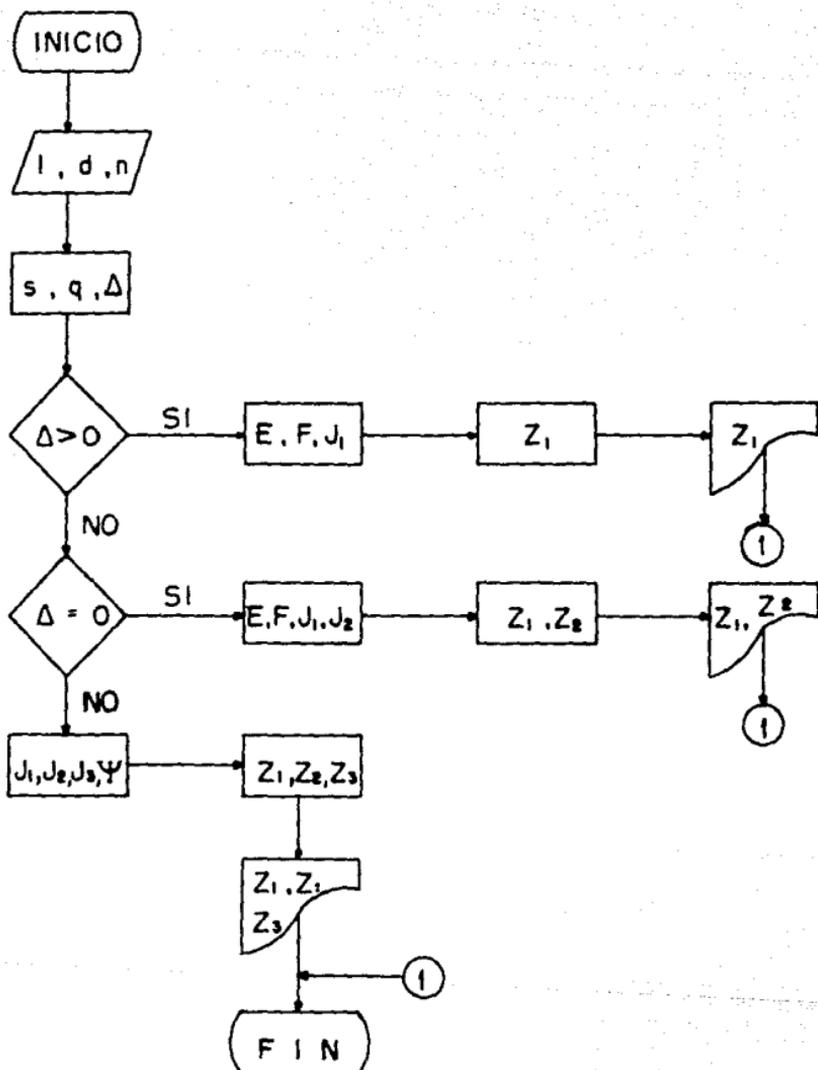
$$J_3 = 2\sqrt{\frac{-5}{3}} \cos\left(\frac{\Psi}{3} + 240^\circ\right)$$

y en términos de la variable original:

$$Z_1 = J_1 - \sqrt{3}$$

$$Z_2 = J_2 - \sqrt{3}$$

$$Z_3 = J_3 - \sqrt{3}$$



SOLUCION ANALITICA DE UNA ECUACION CUBICA.

## 5.2 Cálculo de propiedades termodinámicas.

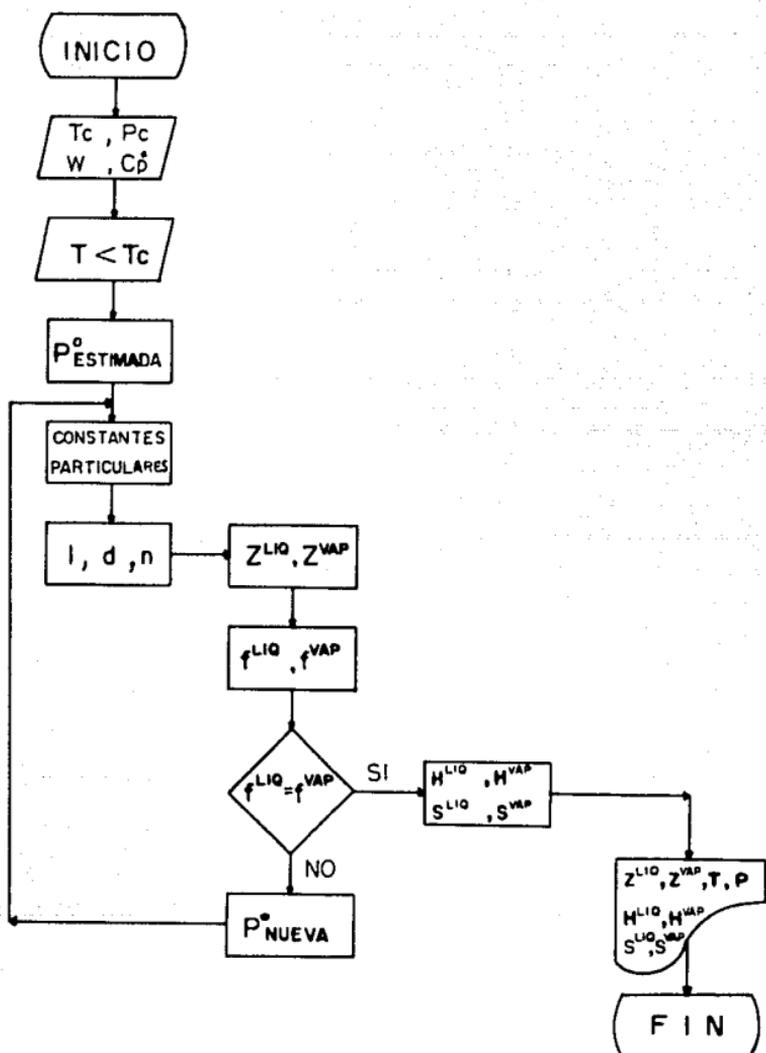
En esta sección se presentan los algoritmos para resolver problemas de equilibrio líquido-vapor de componentes puros y mezclas usando una ecuación de estado cúbica. Aquí se destaca que para obtener las incógnitas del problema por medio de una ecuación de estado cúbica, dichas incógnitas deben tener un valor inicial, es decir, un valor estimado; de no ser así, no se podría emplear la ecuación de estado. Por ello en cada algoritmo en particular se pide el valor estimado de la incógnita. En el siguiente capítulo se dan criterios para la estimación de tales valores.

### 5.2.1 Componentes puros.

#### 5.2.1.1 Presión de vapor.

Para el cálculo de la presión de vapor de un componente puro usando una ecuación de estado cúbica se sigue el procedimiento siguiente:

- 1) Proporcionar la temperatura crítica, la presión crítica, el factor acéntrico y la capacidad calorífica de acuerdo con el modelo del gas ideal.
- 2) Dar la temperatura a la cual se desea conocer la presión de vapor. Dicha temperatura debe ser menor que la temperatura crítica.
- 3) Proporcionar una presión de vapor estimada.
- 4) Calcular las constantes particulares de la ecuación cúbica (por ejemplo, para la ecuación de Soave las constantes serían  $m$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $A$  y  $B$ ).
- 5) Evaluar los coeficientes de la ecuación cúbica.
- 6) Resolver la ecuación cúbica de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1. La raíz más pequeña corresponde a la fase líquida y la mayor a la fase vapor.



PRELION DE VAPOR. DE UN COMPONENTE PURO.

- 7) Calcular las fugacidades del líquido y vapor. Si las fugacidades son diferentes, evaluar una nueva presión de vapor y regresar al paso 4; si son iguales, continuar con el procedimiento.
- 8) Evaluar la entalpía y entropía del líquido y vapor, respectivamente.

#### 5.2.1.2 Condiciones de líquido subenfriado.

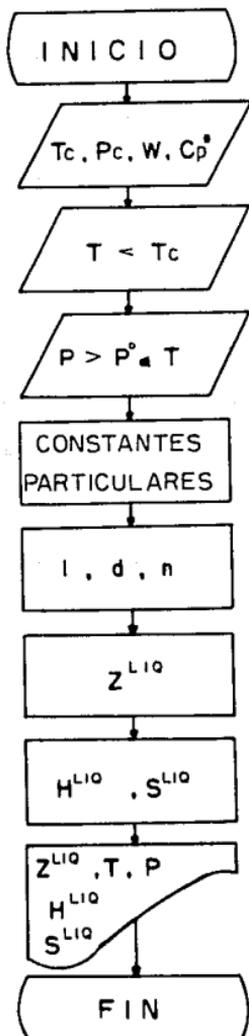
Para determinar las condiciones en las que se encuentra un líquido subenfriado se efectúa el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir el paso 1 de la sección 5.2.1.1.
- 2) Dar una temperatura menor que la crítica.
- 3) Si se conoce la presión de vapor a dicha temperatura, dar una presión mayor que ella, en caso contrario, calcularla con el procedimiento de la sección 5.2.1.1.
- 4) Continuar con los pasos 4 y 5 de la sección 5.2.1.1.
- 5) Resolver la ecuación cúbica de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1. La raíz más pequeña es la que interesa en este caso.
- 6) Evaluar la entalpía y entropía del líquido subenfriado.

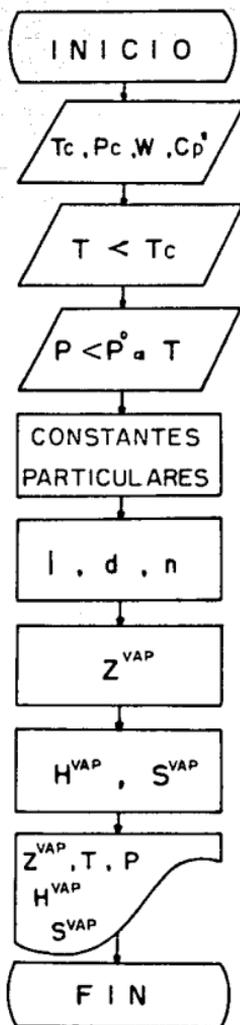
#### 5.2.1.3 Condiciones de vapor sobrecalentado.

Para determinar las condiciones a las que se encuentra un vapor sobrecalentado se realiza el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir los pasos 1 y 2 de la sección 5.2.1.2.
- 2) Si se conoce la presión de vapor a la temperatura deseada, dar una presión menor que ella, en caso contrario, calcularla con el procedimiento de la sección 5.2.1.1.
- 3) Continuar con los pasos 4 y 5 de la sección 5.2.1.1.



CONDICIONES DE UN LIQUIDO SUBENFRIADO.



CONDICIONES DE UN VAPOR SOBREALENTADO.

- 4) Resolver la ecuación cúbica de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1. La raíz mayor es la que interesa en este caso.
- 5) Evaluar la entalpía y entropía del vapor sobrecalentado.

#### 5.2.1.4 Condiciones de gas.

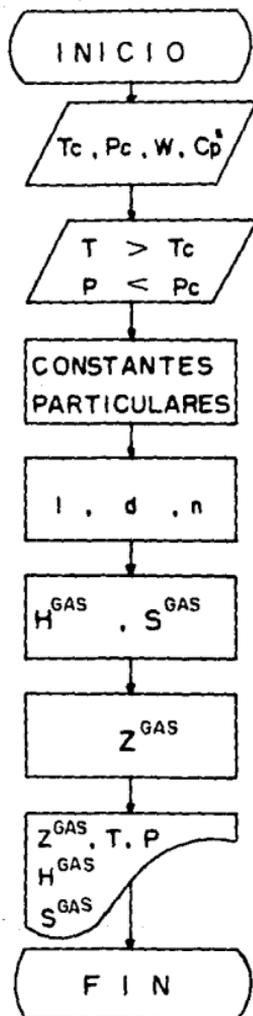
Para determinar las condiciones a las que se encuentra un gas, se efectúa el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir el paso 1 de la sección 5.2.1.1.
- 2) Dar una temperatura mayor que la crítica y una presión menor que la crítica.
- 3) Continuar con los pasos 4 y 5 de la sección 5.2.1.1.
- 4) Resolver la ecuación cúbica de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1.
- 5) Evaluar la entalpía y entropía del gas.

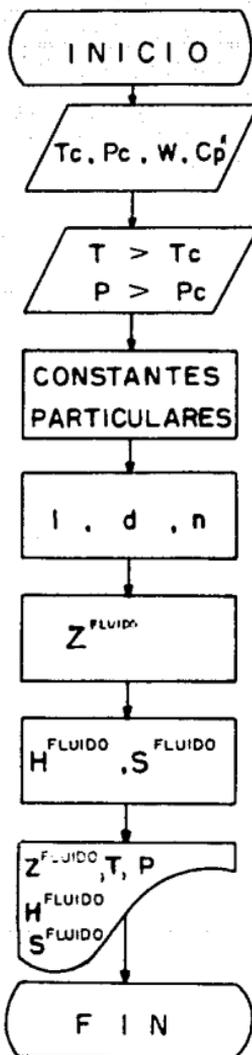
#### 5.2.1.5 Condiciones de fluido ( $T > T_c$ y $P > P_c$ ).

Para determinar las condiciones a las que se encuentra un fluido, se realiza el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir el paso 1 de la sección 5.2.1.1.
- 2) Dar una temperatura mayor que la crítica y una presión mayor que la crítica.
- 3) Continuar con los pasos 4 y 5 de la sección 5.2.1.1.
- 4) Resolver la ecuación cúbica de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1.
- 5) Evaluar la entalpía y entropía de fluido.



CONDICIONES DE GAS.



CONDICIONES DE FLUIDO ( $T > T_c$  Y  $P > P_c$ ).

## 5.2.2 Mezclas.

### 5.2.2.1 Punto de burbuja.

Para determinar el punto de burbuja de una mezcla, se realiza lo siguiente:

- 1) Para cada componente proporcionar la temperatura crítica, la presión crítica, el factor acéntrico, la capacidad calorífica de acuerdo al modelo del gas ideal, la composición y la entalpía y energía libre de Gibbs de formación normales. Si se desea, dar también la constante de interacción binaria del componente  $i$  con el componente  $j$ .
- 2) Dar la temperatura a la cual se desea conocer la presión de burbuja o dar la presión a la cual se desea saber la temperatura de burbuja.
- 3) Si se proporcionó la temperatura, dar las composiciones del vapor y la presión estimadas en el punto de burbuja. Si se dio la presión, proporcionar las composiciones del vapor y la temperatura estimadas en el punto de burbuja.
- 4) Calcular las constantes particulares de la ecuación cúbica para cada componente (por ejemplo, para la ecuación de Soave las constantes serían  $m_i$ ,  $a_i$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $A_i$  y  $B_i$ ).
- 5) Evaluar las constantes de la ecuación cúbica para la fase líquida con las composiciones del líquido (por ejemplo, para la ecuación de Soave serían  $A_{LQ}$  y  $B_{LQ}$ ).
- 6) Calcular los coeficientes de la ecuación cúbica para el líquido.
- 7) Resolver la ecuación cúbica para el líquido de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1. La raíz más pequeña corresponde a la fase líquida.
- 8) Evaluar el coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase líquida.
- 9) Calcular las constantes de la ecuación cúbica para la fase vapor con las

composiciones del vapor (por ejemplo, para la ecuación de Soave serían  $A_{VAP}$  y  $B_{VAP}$ ).

- 10) Evaluar los coeficientes de la ecuación cúbica para el vapor.
- 11) Resolver la ecuación cúbica para el vapor de acuerdo al procedimiento de la sección 5.1. La raíz mayor corresponde a la fase vapor.
- 12) Calcular el coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase vapor.
- 13) Evaluar la relación de equilibrio líquido-vapor para cada componente.
- 14) Calcular las composiciones de la fase vapor.
- 15) Calcular la función:  $\sum_{i=1}^N K_i x_i$ .

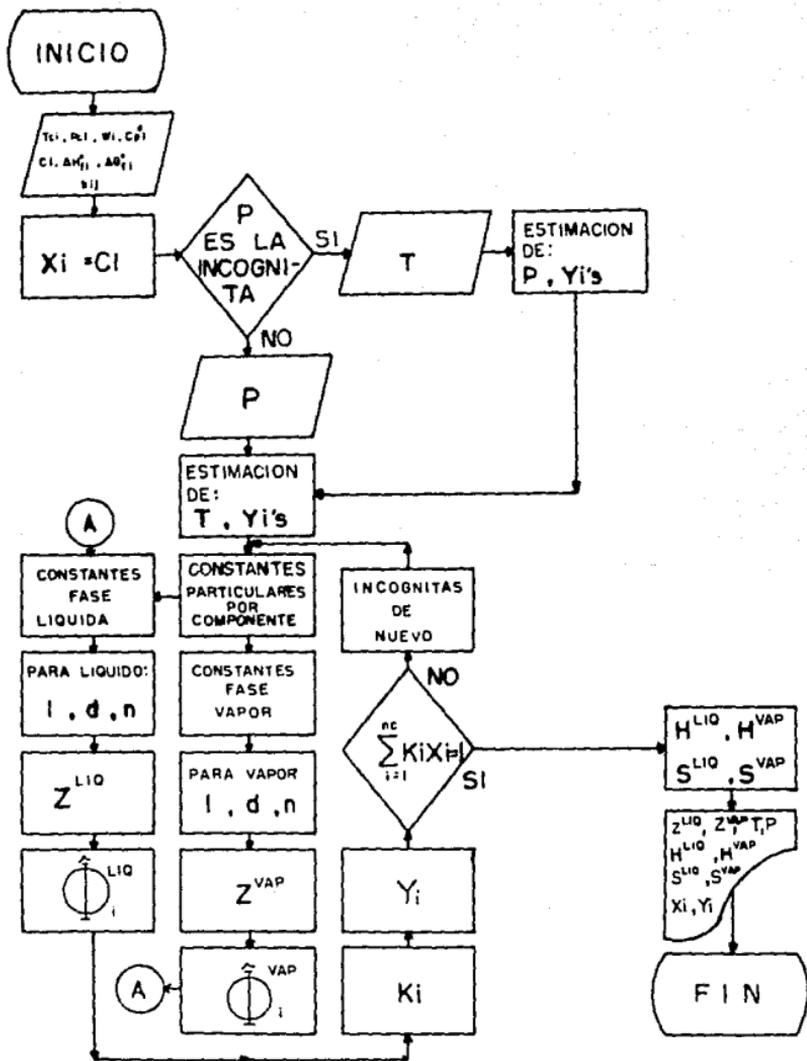
$$\text{Si } \sum_{i=1}^N K_i x_i \neq 1,$$

calcular de nuevo las incógnitas y regresar al paso 4;

$$\text{si } \sum_{i=1}^N K_i x_i \approx 1,$$

continuar con el procedimiento.

- 16) Calcular la entalpía y entropía del líquido y vapor, respectivamente.



PUNTO DE BURBUJA.

### 5.2.2.2 Punto de rocío.

Para determinar el punto de rocío de una mezcla, se efectúa el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir el paso 1 de la sección 5.2.2.1.
- 2) Dar la temperatura a la cual se desea conocer la presión de rocío o dar la presión a la cual se desea saber la temperatura de rocío.
- 3) Si se proporcionó la temperatura, dar las composiciones del líquido y la presión estimadas en el punto de rocío. Si se dio la presión, dar las composiciones del líquido y la temperatura estimadas en el punto de rocío.
- 4) Continuar con los pasos del 4 al 13 de la sección 5.2.2.1.
- 5) Calcular las composiciones de la fase líquida.
- 6) Calcular la función:  $\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i}$

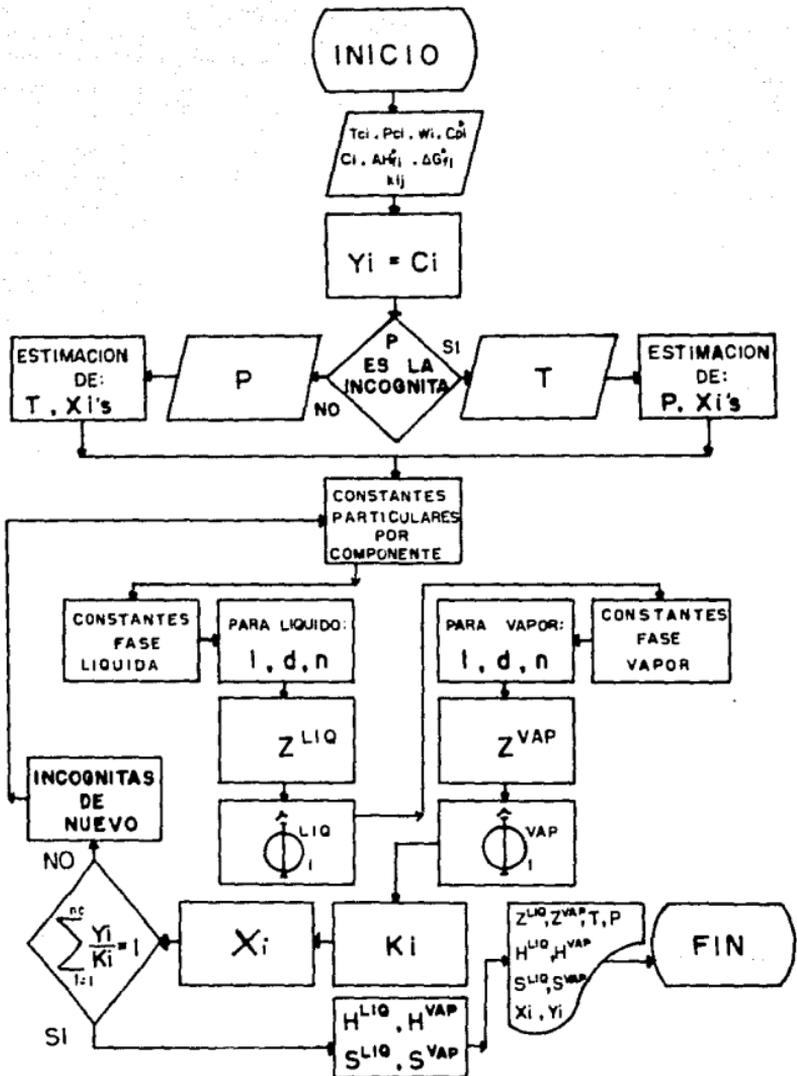
$$\text{Si } \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i} \neq 1,$$

calcular de nuevo las incógnitas y regresar al paso 4;

$$\text{si } \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i} \approx 1,$$

continuar con el procedimiento.

- 7) Calcular la entalpía y entropía del líquido y vapor, respectivamente.



PUNTO DE ROCIO.

### 5.2.2.3 Vaporización súbita.

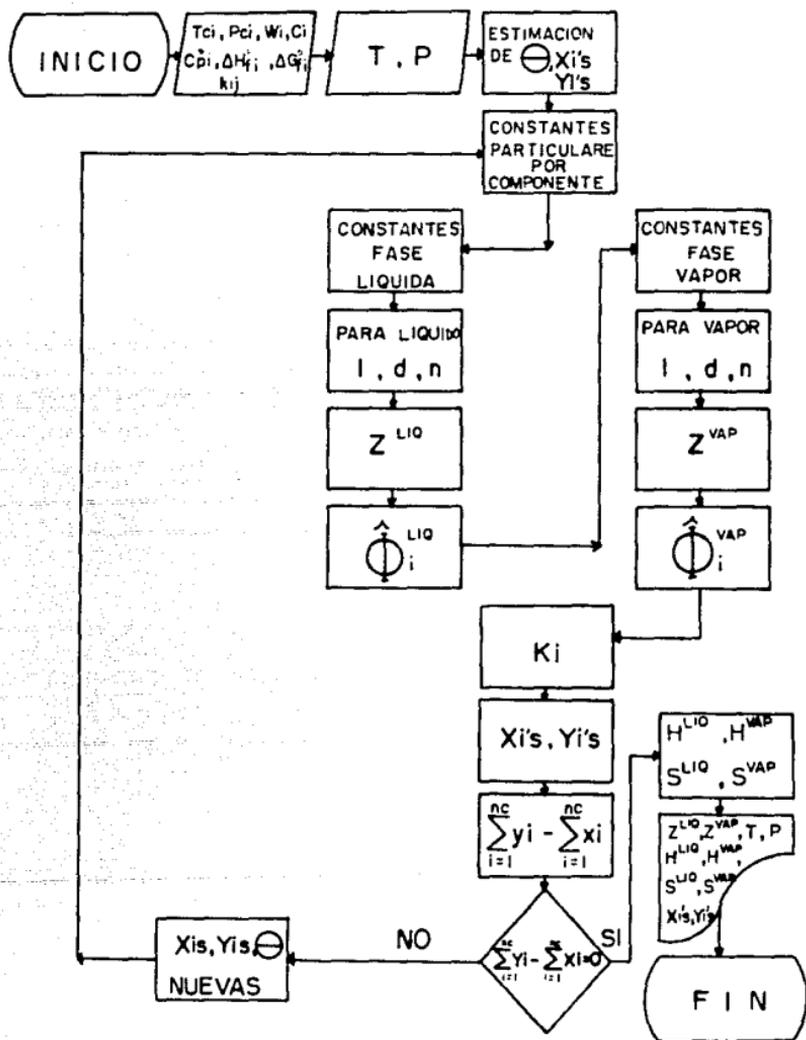
Para determinar las condiciones de una vaporización súbita, se realiza el siguiente procedimiento:

- 1) Seguir el paso 1 de la sección 5.2.2.1.
- 2) Dar la temperatura y presión a las cuales se desea conocer la vaporización súbita.
- 3) Proporcionar los valores estimados de la fracción vaporizada y las composiciones de las fases líquida y vapor.
- 4) Continuar con los pasos del 4 al 13 de la sección 5.2.2.1.
- 5) Calcular las composiciones del líquido y vapor para cada componente.
- 6) Evaluar la resta:

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i - \sum_{i=1}^{nc} x_i .$$

Si la resta es diferente de cero, evaluar de nuevo las incógnitas y regresar al paso 4; si es igual a cero, continuar con el procedimiento.

- 7) Calcular la entalpía y entropía del líquido y vapor, respectivamente.



VAPORIZACION SUBITA (FLASH).

---

## 6. CRITERIOS PARA LA ESTIMACION DE INCOGNITAS.

---

## 6.1 Introducción.

La estimación de las incógnitas es básica, ya que si no se tuviera un valor para las variables desconocidas al inicio del procedimiento, no se podría realizar ningún cálculo. Para componentes puros sólo se necesita un estimado de la presión de vapor que se dará en forma de ecuación, mientras que para mezclas se usará la ley de Raoult para estimar todas las incógnitas.

## 6.2 Componentes puros.

Hay muchas ecuaciones que predicen la presión de vapor de un componente, como la de Antoine o la de Hurlacher. Aquí se empleará la siguiente ecuación:

$$P^{\circ} = P_c \cdot \exp \left[ 5.3727 (1 + \omega) \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right) \right] \quad 6.1$$

donde:

$P_c$  = presión crítica

$T_c$  = temperatura crítica

$P^{\circ}$  = presión de vapor

$\omega$  = factor acéntrico

## Mezclas.

Las incógnitas de los equilibrios líquido-vapor multicomponentes se evaluarán por medio de la ley de Raoult, que considera que la fase vapor es un gas ideal y la fase líquida es una solución ideal (20). La ecuación que se usará para estimar la relación de equilibrio líquido-vapor es,

$$K_i = \frac{P_{ci} \cdot \exp \left[ 5.3727 (1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]}{P} \quad 6.2$$

### 6.3.1 Temperatura y composición en los puntos de burbuja y rocío.

Debido a que la temperatura es una incógnita y como la relación de equilibrio líquido-vapor es función de la temperatura, hay que estimarla iterativamente. El algoritmo es,

- 1) Calcular una temperatura con:

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{nc} T_{ci}}{nc}$$

$T_{ci}$  =  $T$  crítica de  $i$

$nc$  = número de componentes

- 2) Evaluar  $K_i$ .

- 3) Calcular las composiciones desconocidas.

- 3.1) Para el punto de burbuja con:

$$y_i = K_i x_i$$

- 3.2) Para el punto de rocío con:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

- 4) Evaluar la suma de las composiciones.

- 4.1) Para el punto de burbuja con:

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = \sum_{i=1}^{nc} K_i x_i$$

- 4.2) Para el punto de rocío con:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = \sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i}{K_i}$$

- 5) Comprobar las sumas,

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \quad \text{o} \quad \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1$$

Si esto se cumple, la temperatura y las composiciones son los valores estimados para las incógnitas. De no ser así, continuar con el algoritmo.

- 6) Calcular,

$$K'_i \text{ a } T + \Delta T$$

donde,

$$\Delta T = 1 \text{ K}$$

7) Evaluar las composiciones desconocidas.

7.1) Para el punto de burbuja con:

$$y_i' = K_i' x_i$$

7.2) Para el punto de rocío con:

$$x_i' = \frac{y_i}{K_i}$$

8) Calcular la suma de las composiciones.

8.1) Para el punto de burbuja con:

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i'$$

8.2) Para el punto de rocío con:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i'$$

9) Evaluar la cantidad Err.

9.1) Para el punto de burbuja con:

$$Err = \sum_{i=1}^{nc} y_i' \quad \text{y} \quad Err' = \sum_{i=1}^{nc} y_i'^2$$

9.2) Para el punto de rocío con:

$$Err = \sum_{i=1}^{nc} x_i' \quad \text{y} \quad Err' = \sum_{i=1}^{nc} x_i'^2$$

donde Err es una medida de la desviación de la suma con respecto a 1, y es función de  $1/T$ .

10) Calcular la temperatura nueva por el método del Newton-Raphson:

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{\text{NUEVA}} = \left(\frac{1}{T}\right)_{\text{RECIBITE}} - \frac{Err}{\frac{Err' - Err}{\frac{1}{T} + \Delta T} - \frac{1}{T}}$$

11) Regresar al paso 2.

### 6.3.2 Presión y composición en los puntos de burbuja y rocío.

A partir de la ley de Raoult se obtiene que en el punto de burbuja la presión se calcula con la expresión,

$$P = \sum_{i=1}^{nc} x_i P_i^o \quad (6.3)$$

y las composiciones con,

$$y_i = \frac{x_i P_i^o}{P} \quad 6.4$$

la presión de vapor del componente  $i$  se calcula con la ecuación 6.1.

En el punto de rocío la presión y las composiciones se calculan con las expresiones,

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{P_i^o}} \quad 6.5$$

$$x_i = \frac{y_i P}{P_i^o} \quad 6.6$$

la presión de vapor del componente  $i$  se evalúa con la ecuación 6.1.

### 6.3.3 Incógnitas de la vaporización súbita.

Puesto que en una vaporización súbita,

$$0 < \Theta < 1,$$

para empezar el procedimiento se escoge un valor de la fracción vaporizada de:

$$\Theta = 0.5$$

y se aplica el método del Newton-Raphson para determinar  $\Theta_{\text{NUEVA}}$ .

La función es,

$$f(\Theta) = \sum_{i=1}^{nc} \frac{c_i (K_i - 1)}{1 + \Theta (K_i - 1)}$$

y la derivada de la función es,

$$f'(\Theta) = - \sum_{i=1}^{nc} \frac{c_i (K_i - 1)^2}{[1 + \Theta (K_i - 1)]^2}$$

entonces,

$$\Theta_{\text{NUEVA}} = \Theta_{\text{ANTERIOR}} - \frac{f(\Theta)}{f'(\Theta)}$$

y el procedimiento termina hasta que ambos valores de  $\Theta$  sean casi iguales.

La relación de equilibrio líquido-vapor se estima con la ecuación 6.2, y las composiciones del líquido y vapor con las ecuaciones 4.2 y 4.3.

---

7. EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS CON UNA ECUACION  
DE ESTADO CUBICA.

---

## 7.1 Introducción.

En este capítulo se presentan las expresiones finies para evaluar las propiedades termodinámicas con una ecuación de estado cúbica. Para tal fin se eligió arbitrariamente la ecuación de Soave (21). El mismo procedimiento que se sigue con la ecuación de Soave, se aplica a cualquier otra ecuación de estado cúbica.

## 7.2 Ecuación de estado de Soave.

La ecuación de Soave es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad 7.1$$

expresándola en forma cúbica en el volumen y en el factor de compresibilidad,

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \left( \frac{a}{P} - \frac{bRT}{P} - b^2 \right) V - \frac{ab}{P} = 0 \quad 7.2$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad 7.3$$

donde:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

## 7.3 Obtención de las constantes particulares de la ecuación.

En el punto crítico se cumple que,

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0$$

y al comparar con la ecuación 7.2, se obtiene,

$$3V_c = \frac{RT_c}{P_c}$$

$$3V_c^2 = \frac{a_c}{P_c} - \frac{b_c RT_c}{P_c} - b_c^2$$

$$V_c^3 = \frac{a_c b_c}{P_c}$$

que mediante álgebra se reducen a,

$$bc^3 + 3V_c bc^2 + 3V_c^2 bc - V_c^3 = 0$$

$$(bc + V_c)^3 = 2V_c^3$$

$$b_c = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a_c = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$V_c = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

De la expresión para  $V_c$  se observa que el valor predicho por la ecuación de Soave para el factor de compresibilidad crítico de todo fluido es,

$$Z_c = \frac{1}{3} \quad 7.4$$

La constante " a " es función de la temperatura y se obtiene de,

$$a = a_c \propto$$

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \propto \quad 7.5$$

donde,

$$\propto = \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad 7.6$$

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad 7.7$$

La constante " b " no es función de la temperatura y entonces,

$$b = b_c = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad 7.8$$

También se tiene,

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} = 0.42748 \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 \left( \frac{P}{P_c} \right) \propto \quad 7.9$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \left( \frac{T_c}{T} \right) \left( \frac{P}{P_c} \right) \quad 7.10$$

además, para mezclas,

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad 7.11$$

$$b = \sum_{i=1}^N b_i c_i \quad 7.12$$

o,

$$A_{mez} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad 7.13$$

$$B_{mez} = \sum_{i=1}^N B_i c_i \quad 7.14$$

donde:

$k_{ij}$  = constante de interacción binaria.

#### 7.4 Obtención de la derivada $(\partial a / \partial T)_v$ .

##### 7.4.1 Componentes puros.

La derivada,  $(\partial a / \partial T)_v$  se necesita para calcular las propiedades termodinámicas. Al derivar la ecuación 7.5 con respecto a T, a V constante,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -0.42748 \frac{(R T_c)^4}{P_c} \cdot \frac{m}{(T T_c)^{1.5}} \left[ 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]$$

o,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -a_c \frac{m}{(T T_c)^{0.5}} \propto T_c^{-1/2} \quad 7.15$$

##### 7.4.2 Mezclas.

Al derivar la ecuación 7.11 con respecto a T, a V constante,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j (0.5) (a_i a_j)^{0.5} \left[ a_i \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_v + a_j \left(\frac{\partial a_j}{\partial T}\right)_v \right] (1 - k_{ij})$$

y al sustituir la ecuación 7.15 para el componente  $i$  y  $j$ , respectivamente,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j (a_i a_j)^{-0.5} \left[ a_i a_j \frac{m_j}{(T T_{c_j})^{0.5}} \alpha_j^{-1/4} + a_j a_i \frac{m_i}{(T T_{c_i})^{0.5}} \alpha_i^{-1/4} \right] (1 - k_{ij})$$

pero,

$$a_{c_j} = \frac{a_j}{\alpha_j} \quad \text{y} \quad a_{c_i} = \frac{a_i}{\alpha_i}$$

por lo que,

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j (a_i a_j)^{-0.5} \left[ \frac{m_j}{(\alpha_j T T_{c_j})^{0.5}} + \frac{m_i}{(\alpha_i T T_{c_i})^{0.5}} \right] (1 - k_{ij}) \quad 7.16$$

## 7.5 Propiedades termodinámicas.

### 7.5.1 Componentes puros.

#### 7.5.1.1 Entalpía.

La entalpía se evalúa a partir de la ecuación 3.19. De la ecuación 7.1 se tiene,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{1}{V(V+b)} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V \quad 7.17$$

por lo que,

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{T}{V(V+b)} \left[ \frac{a}{T} - \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V \right]$$

sustituyéndola en la ecuación 3.19,

$$\frac{H-H^*}{RT} = (Z-1) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \frac{T}{V(V+b)} \left[ \frac{a}{T} - \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V \right] dV \quad 7.18$$

y al integrar y sustituir en ella la ecuación 7.15, y notando que,

$$\frac{a_c}{a} = \frac{1}{\alpha} \quad , \quad \frac{a}{bRT} = \frac{A}{B} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{B}{Z}$$

y,

$$\frac{A}{B} = \frac{0.42748}{0.08664} \cdot \frac{T_c}{T} \propto$$

por lo tanto,

$$H - H^* = RT \left[ (z-1) + (4.93398_m \alpha^{1/2} \sqrt{\frac{T_c}{T}} - \frac{A}{B}) \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad 7.19$$

### 7.5.1.2 Entropía.

La entropía se calcula a partir de la ecuación 3.20. Si a la ecuación 7.17 se le multiplica por  $1/R$ , se le resta  $1/V$  y se sustituye en la ecuación 3.20,

$$\frac{S - S^*}{R} = \int \ln z + \int_{\infty}^V \frac{dV}{V-b} - \int_{\infty}^V \frac{dV}{V} - \frac{1}{RT} T \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_V \frac{1}{b} \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{V+b} \right] dV \quad 7.20$$

Al integrar, sustituir la ecuación 7.15 y teniendo en cuenta que,

$$a_c = \frac{a}{\alpha}, \quad \frac{a}{bRT} = \frac{A}{B} = \frac{0.42748}{0.08664} \cdot \frac{T_c}{T} \propto \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{B}{z},$$

$$S - S^* = R \left[ \int \ln(z-B) - 4.93398_m \alpha^{1/2} \sqrt{\frac{T_c}{T}} \cdot \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad 7.21$$

### 7.5.1.3 Coeficiente de fugacidad.

El coeficiente de fugacidad se evalúa a partir de la ecuación 3.21. Si en ésta se sustituye la ecuación de Soave en el integrando, se integra y se tiene en cuenta que,

$$\frac{a}{bRT} = \frac{A}{B} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{B}{z},$$

$$\ln \left( \frac{f}{P} \right) = (z-1) - \int \ln(z-B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \quad 7.22$$

### 7.5.2 Mezclas.

#### 7.5.2.1 Entalpía.

Al igual que en el caso de componentes puros, la entalpía de una mezcla se calcula a partir de la ecuación 3.19. Al integrar la ecuación 7.18, y teniendo en cuenta que,

$$\frac{a}{bRT} = \frac{A}{B} \quad \text{y} \quad \frac{b}{V} = \frac{B}{z},$$

$$\frac{H-H^*}{RT} = (z-1) - \frac{A}{B} \left[ 1 - \frac{T}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_V \right] \cdot I_n \left( 1 + \frac{B}{z} \right)$$

Si en esta expresión se sustituye la ecuación 7.18, y se considera que,

$$\frac{A}{a} = \frac{P}{(RT)^2} \quad \text{y} \quad (a_i a_j)^{0.5} = (A_i A_j)^{0.5} \frac{(RT)^2}{P}$$

$$H-H^* = RT \left[ (z-1) - \left\{ \frac{A}{B} + \frac{1}{2B} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m c_i c_j (A_i A_j)^{0.5} (1-k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{T_i} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{T_j} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right\} I_n \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad 7.23$$

### 7.5.2.2 Entropía.

La entropía se evalúa a partir de la ecuación 3.20. Al integrar la ecuación 7.20 y teniendo en cuenta que,

$$\frac{b}{v} = \frac{B}{z} \quad \text{y} \quad \frac{a}{bRT} = \frac{A}{B}$$

$$\frac{S-S^*}{R} = I_n(z-B) + \frac{A}{B} \cdot \frac{T}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_V I_n \left( 1 + \frac{B}{z} \right)$$

si en esta expresión se sustituye la ecuación 7.16 y se considera que,

$$\frac{A}{a} = \frac{P}{(RT)^2} \quad \text{y} \quad (a_i a_j)^{0.5} = (A_i A_j)^{0.5} \frac{(RT)^2}{P}$$

$$S-S^* = R \left[ I_n(z-B) - \frac{1}{2B} \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m c_i c_j (A_i A_j)^{0.5} (1-k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{T_i} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{T_j} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right] I_n \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad 7.24$$

### 7.5.2.3 Coeficiente de fugacidad.

El coeficiente de fugacidad del componente *i* en una mezcla se obtiene a partir de la ecuación 3.22,

$$I_n \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{v^*}^{v_{tot}} \left[ \frac{RT}{v_{tot}} - \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v_{tot}, n_j} \right] dv_{tot} - I_n z \quad 7.25$$

donde:

$v_{TOT}$  = volumen total de la mezcla.

Si la ecuación de Soave se expresa en términos del volumen total,

$$P = \frac{nRT}{v_{tot} - nb} - \frac{n^2 a}{v_{tot}(v_{tot} + nb)}$$

entonces,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j} = \frac{RT}{V_{tot} - nb} + \left[ \frac{nRT}{(V_{tot} - nb)^2} + \frac{n^2 a}{V_{tot}(V_{tot} + nb)^2} \right] \left(\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j} - \frac{1}{V_{tot}(V_{tot} + nb)} \left(\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j}$$

Si se multiplica la ecuación 7.12 por el número de moles, y se tiene en cuenta que la composición es  $c_i = \frac{n_i}{n}$ ,

$$nb = \sum_{i=1}^m n_i b_i$$

y,

$$\left(\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j} = b_i$$

Si ahora se multiplica la ecuación 7.11 por el cuadrado del número de moles y se tiene en cuenta que la composición es  $c_i = \frac{n_i}{n}$ ,

$$n^2 a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m n_i n_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

y,

$$\left(\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j} = 2 n a_i^{0.5} \sum_{j=1}^m c_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij})$$

entonces,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V_{tot}, n_j} = \frac{RT}{V_{tot} - nb} + \left[ \frac{nRT}{(V_{tot} - nb)^2} + \frac{n^2 a}{V_{tot}(V_{tot} + nb)^2} \right] b_i - \frac{1}{V_{tot}(V_{tot} + nb)} \left[ 2 n a_i^{0.5} \sum_{j=1}^m c_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right]$$

al sustituir esta derivada en la ecuación 7.25 y realizar la integración indicada teniendo

en cuenta que,  $V = \frac{V_{tot}}{n}$ ,  $b = \frac{B}{Z}$ ,  $\frac{a}{bRT} = \frac{A}{B}$ ,  $\frac{b_i}{b} = \frac{B_i}{B}$  y  $\frac{(a_i a_j)^{0.5}}{a} = \frac{(A_i A_j)^{0.5}}{A}$ ,

$$\ln \hat{\Phi}_i = - \ln(z - B) + \frac{A}{B} \left\{ \frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_{j=1}^m c_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij})}{A} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) + \frac{B_i}{B} \left[ \frac{b}{v - b} - \frac{a}{RT(v + b)} \right]$$

Si la ecuación de Soave se expresa en la forma,  $Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RT(v + b)}$

se tiene que,

$$Z - 1 = \frac{b}{v - b} - \frac{a}{RT(v + b)}$$

por lo tanto,

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{B} \left\{ \frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_{j=1}^m c_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij})}{A} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) \quad 7.26$$

---

**8. EJERCICIOS RESUELTOS CON LA ECUACION DE ESTADO DE SOAVE.**

---

Ejercicio 1.

Calcular la presión de vapor, entalpía y entropía del oxígeno a una temperatura de 90K con la ecuación de estado de Soave.

1) Datos. La información se obtuvo de la referencia 17.

$$T_c = 154.6K$$

$$P_c = 49.8 \text{ atm}$$

$$\omega = 0.021$$

$$C_p \text{ de la forma: } \lambda + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$$

$$\lambda = 6.713$$

$$\beta = -0.879 \times 10^{-6}$$

$$\gamma = 4.17 \times 10^{-6}$$

$$\delta = -2.544 \times 10^{-9}$$

2) Temperatura a la cual se desea conocer la presión de vapor: 90K.

3) La presión de vapor se estima con la ecuación 6.1:

$$P^o = 0.97105 \text{ atm}$$

4) Constantes particulares. Se obtienen con las ecuaciones 7.7, 7.6, 7.9 y 7.10:

$$m = 0.51298$$

$$\alpha = 1.25795$$

$$A = 0.03094$$

$$B = 0.00290$$

5) Coeficientes de la ecuación cúbica.

$$A - B - B^2 = 0.02803$$

$$AB = 0.00009$$

6) Resolución de la ecuación cúbica.

$$l = -1$$

$$d = 0.02803$$

$$n = -0.00009$$

$$s = -0.30530$$

$$q = 0.06482$$

$\Delta = -0.00038$ , por lo tanto hay tres raíces.

$$\psi = 3.32768$$

$$J_1 = 0.63790$$

$$J_2 = -0.32965$$

$$J_3 = -0.30825$$

$$Z_1 = 0.97123$$

$$Z_2 = 0.00368$$

$$Z_3 = 0.02508$$

de donde,

$$Z^{\text{VAP}} = 0.97123$$

$$Z^{\text{LIQ}} = 0.00368$$

7) Fugacidades del líquido y vapor. Se obtienen con la ecuación 7.22:

$$\ln (f/P)^{\text{LIQ}} = (Z^{\text{LIQ}} - 1) - \ln (Z^{\text{LIQ}} - B) - A/B \cdot \ln (1 + B/Z^{\text{LIQ}})$$

$$f^{\text{LIQ}} = 0.93620$$

$$\ln (f/P)^{\text{VAP}} = (Z^{\text{VAP}} - 1) - \ln (Z^{\text{VAP}} - B) - A/B \cdot \ln (1 + B/Z^{\text{VAP}})$$

$$f^{\text{VAP}} = 0.94367$$

como  $f^{\text{VAP}} = f^{\text{LIQ}}$ , entonces la nueva presión de vapor a probar es:

$$P_{\text{NUEVA}}^{\circ} = \left( \frac{f^{\text{LIQ}}}{f^{\text{VAP}}} \right) P^{\circ} = 0.96316$$

Con esta nueva presión de vapor se regresa al paso 4 y se repite otra vez el procedimiento hasta que se obtiene la convergencia deseada. Con una precisión de:

$|f^{\text{LIQ}} - f^{\text{VAP}}| \leq 1 \times 10^{-5}$  se llega a los resultados finales:

$$T = 90\text{K}$$

$$P^{\circ} = 0.96291 \text{ atm}$$

$$f^{\text{LIQ}} = 0.93617 \text{ atm}$$

$$f^{\text{VAP}} = 0.93618 \text{ atm}$$

$$Z^{\text{LIQ}} = 0.00365$$

$$Z^{VAP} = 0.97148$$

B) Entalpía y entropía del líquido y vapor. Se calculan con las ecuaciones 7.10 y 7.21:

$$H^* = \lambda (T - T_0) + \beta/2 (T^2 - T_0^2) + \gamma/3 (T^3 - T_0^3) + \delta/4 (T^4 - T_0^4)$$

$$H^* = -1427.08578 \text{ cal/mol}$$

$$H^{LIQ} - H^* = R T \{ (Z^{LIQ} - 1) + [4.93398 m \alpha^{0.5} (T_c/T)^{0.5} - A/B] \ln(1 + B/Z^{LIQ}) \}$$

$$H^{LIQ} - H^* = -699.4557 \text{ cal/mol}$$

$$H^{LIQ} = -2326.52148 \text{ cal/mol}$$

$$H^{VAP} - H^* = R T \{ (Z^{VAP} - 1) + [4.93398 m \alpha^{0.5} (T_c/T)^{0.5} - A/B] \ln(1 + B/Z^{VAP}) \}$$

$$H^{VAP} - H^* = -8.77104 \text{ cal/mol}$$

$$H^{VAP} = -1435.8368 \text{ cal/mol}$$

$$S^* = \lambda \ln(T/T_0) + \beta (T - T_0) + \gamma/2 (T^2 - T_0^2) + \delta/3 (T^3 - T_0^3) - R \ln(P/P_0)$$

$$S^* = -8.10853 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^{LIQ} - S^* = R \{ \ln(Z^{LIQ} - B) - 4.93398 m \alpha^{0.5} (T_c/T)^{0.5} \ln(1 + B/Z^{LIQ}) \}$$

$$S^{LIQ} - S^* = -18.5295 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^{LIQ} = -26.63803 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^{VAP} - S^* = R \{ \ln(Z^{VAP} - B) - 4.93398 m \alpha^{0.5} (T_c/T)^{0.5} \ln(1 + B/Z^{VAP}) \}$$

$$S^{VAP} - S^* = -0.08525 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^{VAP} = -8.19378 \text{ cal/mol-K}$$

## Ejercicio 2.

Calcular la temperatura de burbuja, entalpía y entropía de una mezcla con 28.5% de etano(C2) y 73.5% de heptano(C7) a una presión de 13.6 atm con la ecuación de estado de Soave.

1) Datos. Se sacaron de la referencia 17.

|         | $T_c, K$ | $P_c, atm$ | $\omega$ | fracción mol |
|---------|----------|------------|----------|--------------|
| Etano   | 305.4    | 48.2       | 0.098    | 0.265        |
| Heptano | 540.2    | 27.0       | 0.351    | 0.735        |

$C_p$  de la forma:  $C_p = \lambda + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$

|         | $\lambda$ | $\beta$                | $\gamma$                | $\delta$               | $\Delta H_f^\circ, \frac{cal}{mol}$ | $\Delta G_f^\circ, \frac{cal}{mol}$ |
|---------|-----------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Etano   | 1.292     | $4.254 \times 10^{-2}$ | $-1.657 \times 10^{-5}$ | $2.081 \times 10^{-9}$ | -20240                              | -7870                               |
| Heptano | -1.229    | $1.815 \times 10^{-1}$ | $-8.72 \times 10^{-5}$  | $1.829 \times 10^{-8}$ | -44880                              | 1910                                |

2) Presión e burbuja: 13.8 atm.

3) Las incógnitas se estiman con el procedimiento de la sección 6.3.1:

$$T = \sum_{i=1}^n T_{ci} / n_c$$

$$T = 422.8 \text{ K}$$

$$K_i = P_{ci} \cdot \exp [ 5.3727 ( 1 + \omega_i ) ( 1 - T_{ci}/T ) ] / P$$

$$K_{C2} = 18.235$$

$$K_{C7} = 0.265$$

$$y_i = K_i x_i$$

$$y_{C2} = 4.832$$

$$y_{C7} = 0.195$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 5.027$$

Como  $\sum_{i=1}^n y_i \neq 1$ , la nueva temperatura a probar se calcula mediante el método numérico del Newton-Raphson:

$T = T + 1 = 423.8 \text{ K}$ , y se vuelven a calcular todas las variables

$$K'_{C2} = 18.419$$

$$K'_{C7} = 0.198$$

$$y'_{C2} = 4.881$$

$$y'_{C7} = 0.198$$

$$\sum_{i=1}^n y'_i = 5.079$$

Ahora se tiene,

$$\text{Err} = \ln \left( \sum_{i=1}^k y_i \right) = 1.615$$

$$\text{Err}' = \ln \left( \sum_{i=1}^k y_i' \right) = 1.625$$

$$\left( \frac{1}{T} \right)_{\text{NUEVA}} = \frac{1}{T} - \frac{\text{Err}}{\frac{\text{Err}' - \text{Err}}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}}}$$

$$T_{\text{NUEVA}} = 306.14 \text{ K}$$

Con esta nueva temperatura se repite todo el procedimiento hasta que  $\sum_{i=1}^k y_i = 1$ .

Con una precisión de  $\sum_{i=1}^k y_i - 1 \leq 1 \times 10^{-5}$  se obtiene que las incógnitas estimadas son:

$$T = 306.353 \text{ K}$$

$$y_{C2} = 0.99378$$

$$y_{C7} = 0.00622$$

4) Constantes particulares. Se obtienen con las ecuaciones 7.7, 7.6, 7.9 y 7.10:

$$m_{C2} = 0.63258$$

$$m_{C7} = 1.01079$$

$$a_{C2} = 0.99391$$

$$a_{C7} = 1.5553$$

$$A_{C2} = 0.11759$$

$$A_{C7} = 1.02782$$

$$B_{C2} = 0.02421$$

$$B_{C7} = 0.07645$$

5) Constantes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$A_{LQ} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i x_j (A_{ij})^{0.6} (1 - k_{ij})$$

$$k_{ij} = 0$$

$$A_{LQ} = 0.69664$$

$$B_{LQ} = \sum_{i=1}^k x_i B_i$$

$$B_{LQ} = 0.06261$$

6) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$A_{LIQ} - B_{LIQ} - B_{LIQ}^2 = 0.63241$$

$$A_{LIQ} B_{LIQ} = 0.04376$$

7) Resolución de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$l = -1$$

$$d = 0.63241$$

$$n = -0.04376$$

$$s = 0.29908$$

$$q = 0.08297$$

$\Delta = 0.34038$ , por lo tanto hay una raíz real.

$$E = 0.00965$$

$$F = -0.10262$$

$$J_1 = -0.25525$$

$$z^{LIQ} = 0.07808$$

8) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase líquida.

$$\ln \hat{\phi}_i^{Liq} = \frac{B_i}{B_{LIQ}} (z^{LIQ} - 1) - \ln(z^{LIQ} - B_{LIQ}) + \frac{A_{LIQ}}{B_{LIQ}} \left\{ \frac{B_i}{B_{LIQ}} - \frac{2 \sum_{j=1}^n x_j (A_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij})}{A_{LIQ}} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{LIQ}}{z^{LIQ}} \right)$$

$$k_{ij} = 0$$

$$\hat{\phi}_{C2}^{Liq} = 2.61594$$

$$\hat{\phi}_{C7}^{Liq} = 0.00765$$

9) Constantes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$A_{VAP} = \sum_{i=1}^n y_i (A_i)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$k_{ij} = 0$$

$$A_{VAP} = 0.12048$$

$$B_{VAP} = \sum_{i=1}^n y_i B_i$$

$$B_{VAP} = 0.02454$$

10) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$A_{VAP} - B_{VAP} - B_{VAP}^2 = 0.08534$$

$$A_{VAP} B_{VAP} = 0.00296$$

11) Resolución de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$l = -1$$

$$d = 0.09534$$

$$n = -0.00298$$

$$e = -0.23799$$

$$q = -0.04525$$

$\Delta = 0.00136$ , por lo tanto hay una raíz real.

$$E = 0.02618$$

$$F = 0.01907$$

$$J_1 = 0.56410$$

$$z^{VAP} = 0.89744$$

12) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase vapor.

$$\ln \hat{\phi}_i^{VAP} = \frac{B_i}{B_{vap}} (z^{vap} - 1) - \ln(z^{vap} - B_{vap}) + \frac{A_{vap}}{B_{vap}} \left\{ \frac{B_i}{B_{vap}} - \frac{2 \sum_{j=1}^2 y_j (A_j A_i)^{0.5} (1 - k_{ij})}{A_{vap}} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{vap}}{z^{vap}} \right)$$

$$K_{ij} = 0$$

$$\hat{\phi}_{C2}^{vap} = 0.90821$$

$$\hat{\phi}_{C7}^{vap} = 0.58004$$

13) Relación de equilibrio líquido-vapor.

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^{liq}}{\hat{\phi}_i^{vap}}$$

$$K_{C2} = 2.88033$$

$$K_{C7} = 0.01320$$

14) Composiciones calculadas del vapor,  $y_i = K_i x_i$ :

$$y_{C2} = 0.78329$$

$$y_{C7} = 0.00970$$

15) Evaluación de la función  $\sum_{i=1}^2 K_i x_i$ .

$$\sum_{i=1}^2 K_i x_i = 0.77299$$

Como  $\sum_{i=1}^2 K_i x_i \neq 1$ , hay que probar otra temperatura, y para ello se usará el método numérico del Newton-Raphson, tal como se hizo en el paso de estimación de incógnitas.

$T' = T + 1 = 309.353 \text{ K}$ , y se vuelve a calcular todo con la ecuación de estado

A esta temperatura se obtiene que:

$$\text{Err} = \ln \left( \sum_{i=1}^2 K_i x_i \right) = -0.25749$$

$$\text{Err}' = \ln \left( \sum_{i=1}^2 K_i x_i' \right) = -0.24419$$

de donde,

$$\left( \frac{1}{T} \right)_{\text{NUEVA}} = \frac{1}{T} - \frac{\text{Err}}{\frac{\text{Err}'}{T'} - \frac{\text{Err}}{T}}$$

y  $T_{\text{NUEVA}} = 328.936 \text{ K}$ . Las nuevas composiciones son:

$$y_i^{\text{NUEVA}} = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^2 K_i x_i}$$

$$y_{C_2}^{\text{NUEVA}} = 0.98745$$

$$y_{C_7}^{\text{NUEVA}} = 0.01255$$

Ahora se regresa al paso 4 y se repite de nuevo todo el procedimiento hasta alcanzar la convergencia al problema deseada. Con una precisión de  $\sum_{i=1}^2 K_i x_i - 1 \leq 1 \times 10^{-5}$  se obtienen los resultados finales que son:

$$T_{\text{BURBUJA}} = 329.54 \text{ K}$$

$$y_{C_2} = 0.97829$$

$$y_{C_7} = 0.02171$$

$$z_{LQ} = 0.07557$$

$$z_{VAP} = 0.91223$$

16) Entalpía y entropía de la mezcla. Se calculan con las ecuaciones 7.23 y 7.24:

$$H^*_i = (\Delta H^*_f)_i + x_i (T - T_0) + \beta_i/2 (T^2 - T_0^2) + \gamma_i/3 (T^3 - T_0^3) + \delta_i/4 (T^4 - T_0^4)$$

$$H^*_{C_2} = -19827.73 \text{ cal/mol}$$

$$H^*_{C_7} = -43573.64 \text{ cal/mol}$$

$$H^*_{\text{MEZ}} = \sum_{i=1}^2 y_i H^*_i$$

$$H^*_{\text{MEZ}} = -20343.18 \text{ cal/mol}$$

$$H_{liq} - H_{mez}^* = RT \left[ (z^{liq} - 1) - \left\{ \frac{A_{liq}}{B_{liq}} + \frac{1}{2B_{liq}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{z^{liq}} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{z^{liq}} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{liq}}{2z^{liq}} \right) \right]$$

$$H_{LIQ} - H^*_{MEZ} = -16353.89 \text{ cal/mol}$$

$$H_{LIQ} = -36697.07 \text{ cal/mol}$$

$$H_{vap} - H_{mez}^* = RT \left[ (z^{vap} - 1) - \left\{ \frac{A_{vap}}{B_{vap}} + \frac{1}{2B_{vap}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{z^{vap}} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{z^{vap}} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{vap}}{2z^{vap}} \right) \right]$$

$$H_{VAP} - H^*_{MEZ} = -184.4019 \text{ cal/mol}$$

$$H_{VAP} = -20527.58 \text{ cal/mol}$$

Entropía de formación:

$$(\Delta S_f^*)_i = \frac{(\Delta H_f^*)_i - (\Delta G_f^*)_i}{T_0}$$

$$(\Delta S^*)_C2 = -41.51007 \text{ cal/mol-K}$$

$$(\Delta S^*)_C7 = -157.0134 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^*_i = (\Delta S^*)_i + \ln(T/T_0) + \beta_i (T - T_0) + \gamma_i/2 (T^2 - T_0^2) + \delta_i/3 (T^3 - T_0^3) - R \ln(P/P_0)$$

$$S^*_{C2} = -45.3821 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^*_{C7} = -158.0357 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^*_{MEZ} = \sum_{i=1}^2 y_i S^*_i - \sum_{i=1}^2 y_i R \ln y_i$$

$$\sum_{i=1}^2 y_i S^*_i = -47.82748 \text{ cal/mol-K}$$

$$\sum_{i=1}^2 y_i R \ln y_i = -0.20786 \text{ cal/mol-K}$$

$$S^*_{MEZ} = -47.61962 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{liq} - S_{mez}^* = R \left[ \ln(z^{liq} - B_{liq}) - \frac{1}{2B_{liq}} \left\{ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{z^{liq}} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{z^{liq}} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{liq}}{2z^{liq}} \right) \right]$$

$$S_{LIQ} - S^*_{MEZ} = -44.46483 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{LIQ} = -92.08455 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{vap} - S_{mez}^* = R \left[ \ln(z^{vap} - B_{vap}) - \frac{1}{2B_{vap}} \left\{ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j (A_i A_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{z^{vap}} \left( \frac{T}{T_i} \right) + \frac{m_j}{z^{vap}} \left( \frac{T}{T_j} \right) \right] \right\} \ln \left( 1 + \frac{B_{vap}}{2z^{vap}} \right) \right]$$

$$S_{VAP} - S^*_{MEZ} = -0.38667 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{VAP} = -48.00629 \text{ cal/mol-K}$$

### Ejercicio 3.

Calcular la presión de rocío, entalpía y entropía de una mezcla con 33.55% de metano(C1), 48.15% de etileno(C2) y 18.30% de isobutano(IC4) a una temperatura de 311 K con la ecuación de estado de Soave.

1) Datos. Se obtuvieron de la referencia 17.

|           | $T_c, K$ | $P_c, atm$ | $\omega$ | fracción mol |
|-----------|----------|------------|----------|--------------|
| Metano    | 190.6    | 45.4       | 0.008    | 0.3355       |
| Etileno   | 282.4    | 49.7       | 0.085    | 0.4815       |
| Isobutano | 408.1    | 36.0       | 0.176    | 0.1830       |

$C_p$  de la forma:  $\lambda + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$

|           | $\lambda$ | $\beta$                | $\gamma$                | $\delta$                | $\Delta H_{f,i}^{\circ}, \frac{cal}{mol}$ | $\Delta G_{f,i}^{\circ}, \frac{cal}{mol}$ |
|-----------|-----------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---|---|
| Metano    | 4.598     | $1.245 \times 10^{-2}$ | $2.86 \times 10^{-6}$   | $-2.703 \times 10^{-9}$ | -17890                                    | -12150                                    |
| Etileno   | 0.909     | $3.74 \times 10^{-2}$  | $-1.99 \times 10^{-5}$  | $4.182 \times 10^{-9}$  | 12500                                     | 16280                                     |
| Isobutano | -0.332    | $9.189 \times 10^{-2}$ | $-4.409 \times 10^{-5}$ | $6.915 \times 10^{-9}$  | -32150                                    | -4990                                     |

2) Temperatura de rocío: 311 K.

3) Estimación de incógnitas. Se realiza con el procedimiento de la sección 6.3.2:

$$P^{\circ}i = P_{ci} \cdot \exp \left[ 5.3727 (1 + a_{ii}) \left( 1 - T_{ci}/T \right) \right]$$

$$P^{\circ}C1 = 369.5 \text{ atm}$$

$$P^{\circ}C2 = 85 \text{ atm}$$

$$P^{\circ}iC4 = 5 \text{ atm}$$

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{y_i}{P_i}}$$

$$P = 23.18638 \text{ atm}$$

$$x_i = y_i P / P_i$$

$$x_{C1} = 0.02106$$

$$x_{C2} = 0.13143$$

$$x_{iC4} = 0.84751$$

4) Constantes particulares.

$$m_{C1} = 0.48258$$

$$m_{C2} = 0.81252$$

$$m_{iC1} = 0.75157$$

$$a_{C1} = 0.74541$$

$$a_{C2} = 0.84038$$

$$a_{iC1} = 1.20007$$

$$A_{C1} = 0.06113$$

$$A_{C2} = 0.15465$$

$$A_{iC1} = 0.56899$$

$$B_{C1} = 0.02712$$

$$B_{C2} = 0.03671$$

$$B_{iC1} = 0.07323$$

5) Constantes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$k_{ij} = 0$$

$$A_{LIQ} = 0.48487$$

$$B_{LIQ} = 0.06746$$

6) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$A_{LIQ} - B_{LIQ} - B_{LIQ}^2 = 0.41266$$

$$A_{LIQ} B_{LIQ} = 0.03269$$

7) Resolución de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$l = -1$$

$$d = 0.41266$$

$$n = -0.03269$$

$$s = 0.07932$$

$$q = 0.03078$$

$\Delta = 0.02758$ , por lo tanto hay una raíz real.

$$E = 0.000689$$

$$F = -0.03137$$

$$J_1 = -0.23155$$

$$Z^{LQ} = 0.10178$$

8) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase líquida.

$$\hat{\phi}_{C1}^{LQ} = 6.58456$$

$$\hat{\phi}_{C2}^{LQ} = 2.10389$$

$$\hat{\phi}_{C4}^{LQ} = 0.21140$$

9) Constantes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$A_{VAP} = 0.16838$$

$$B_{VAP} = 0.04017$$

10) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$A_{VAP} - B_{VAP} - B_{VAP}^2 = 0.12659$$

$$A_{VAP} B_{VAP} = 0.00676$$

11) Resolución de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$l = -1$$

$$d = 0.12659$$

$$n = -0.00676$$

$$s = -0.20674$$

$$q = -0.03864$$

$\Delta = 0.00497$ , por lo tanto hay una raíz real.

$$E = 0.02610$$

$$F = 0.01254$$

$$J_1 = 0.52896$$

$$Z^{VAP} = 0.86229$$

12) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase vapor.

$$\hat{\phi}_{C1}^{VAP} = 1.00176$$

$$\hat{\phi}_{C2}^{VAP} = 0.88569$$

$$\hat{\phi}_{C4}^{VAP} = 0.68435$$

13) Relación de equilibrio líquido-vapor.

$$K_{C1} = 6.57301$$

$$K_{C2} = 2.37542$$

$$K_{C4} = 0.31821$$

14) Composiciones calculadas de la fase líquida.

$$x_i = y_i / K_i$$

$$x_{C1} = 0.05104$$

$$x_{C2} = 0.20270$$

$$x_{C4} = 0.57509$$

15) Evaluación de la función  $\sum_{i=1}^3 y_i / K_i$ .

$$\sum_{i=1}^3 y_i / K_i = \sum_{i=1}^3 x_i = 0.82684$$

Puesto que  $\sum_{i=1}^3 y_i / K_i \neq 1$ , hay que probar otra presión y para ello se usará el método numérico del Newton-Raphson.

$P' = 1.01 P = 23.42027$  atm, y todo se vuelve a calcular con esta presión. Se obtiene,

$$\left( \sum_{i=1}^3 y_i / K_i \right)' = 0.83346, \text{ entonces:}$$

$$\text{Err} = \sum_{i=1}^3 y_i / K_i - 1 = -0.17118$$

$$\text{Err}' = \left( \sum_{i=1}^3 y_i / K_i \right)' - 1 = -0.16654, \text{ y}$$

$$P_{\text{NUEVA}} = P - \frac{\text{Err}}{\frac{\text{Err}' - \text{Err}}{\Delta P}}$$

donde  $\Delta = 0.01 P$

Por lo tanto los nuevos valores para las incógnitas son,

$$P_{\text{NUEVA}} = 31.77853 \text{ atm}$$

$$x_i^{\text{NUEVA}} = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^3 x_i}$$

$$x_{C1}^{\text{NUEVA}} = 0.06158$$

$$x_{C2}^{\text{NUEVA}} = 0.24456$$

$$x_{C4}^{\text{NUEVA}} = 0.69386$$

Ahora se regresa al paso 4 y se repite de nuevo todo el procedimiento hasta alcanzar la convergencia deseada. Con una precisión de  $\sum_{i=1}^3 y_i / K_i - 1 \leq 1 \times 10^{-5}$  se obtienen los resultados finales que son:

$$P_{ROCIO} = 34.51927 \text{ atm}$$

$$x_{C1} = 0.08315$$

$$x_{C2} = 0.28782$$

$$x_{C4} = 0.62903$$

$$z^{LIQ} = 0.14597$$

$$z^{VAP} = 0.78600$$

16) Entalpía y entropía de la mezcla.

$$H^*_{MEZ} = -5706.728 \text{ cal/mol}$$

$$H_{LIQ} - H^*_{MEZ} = -10545.11 \text{ cal/mol}$$

$$H_{LIQ} = -16251.83 \text{ cal/mol}$$

$$H_{VAP} - H^*_{MEZ} = -446.5124 \text{ cal/mol}$$

$$H_{VAP} = -6153.24 \text{ cal/mol}$$

$$S^*_{MEZ} = -33.71521 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{LIQ} - S^*_{MEZ} = -31.98346 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{LIQ} = -65.69867 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{VAP} - S^*_{MEZ} = -1.03552 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{VAP} = -34.75073 \text{ cal/mol-K}$$

Ejercicio 4.

Una mezcla de 30% de etano(C2), 30% de butano(C4) y 40% de pentano(C5), se somete a vaporización súbita en un separador a 311 K y 7 atm. ¿ Qué fracción de la corriente alimentada deja el separador como vapor y cuáles son las composiciones de equilibrio? Calcular también la entalpía y entropía del líquido y vapor.

1) Datos.

|         | Tc,K  | Pc,atm | $\omega_i$ | fracción mol |
|---------|-------|--------|------------|--------------|
| Etano   | 305.4 | 48.2   | 0.098      | 0.3          |
| Butano  | 425.2 | 37.5   | 0.193      | 0.3          |
| Pentano | 469.6 | 33.3   | 0.251      | 0.4          |

Cp de la forma:  $\lambda + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$

|         | $\lambda$ | $\beta$                | $\gamma$                | $\delta$                | $\Delta H_f^0$ , cal/mol | $\Delta G_f^0$ , cal/mol |
|---------|-----------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Etano   | 1.292     | 4.254X10 <sup>-2</sup> | -1.657X10 <sup>-5</sup> | 2.081X10 <sup>-9</sup>  | -20240                   | -7870                    |
| Butano  | 2.266     | 7.913X10 <sup>-2</sup> | -2.647X10 <sup>-5</sup> | -0.674X10 <sup>-9</sup> | -30150                   | -4100                    |
| Pentano | -0.866    | 1.164X10 <sup>-1</sup> | -6.163X10 <sup>-5</sup> | 1.267X10 <sup>-8</sup>  | -35000                   | -2000                    |

2) Temperatura y presión de la vaporización súbita: 311 K y 7 atm.

3) Estimación de incógnitas. Se emplea el procedimiento de la sección 6.3.3:

$$K_i = P_{ci} \cdot \exp \left[ 5.3727 \left( 1 + \omega_i \right) \left( 1 - T_{ci}/T \right) \right] / P$$

$$K_{C2} = 7.6574$$

$$K_{C4} = 0.5091$$

$$K_{C5} = 0.1544$$

Ahora se hallará la fracción evaporada por el método del Newton-Raphson.

$$\theta = 0.5$$

$$f(\theta) = -0.31977$$

$$f'(\theta) = -1.69498$$

$$\theta_{NUEVA} = 0.31134$$

Como  $\theta \neq \theta_{NUEVA}$ , ésta será la nueva  $\theta$  a probar. Con una precisión de:

$|\theta - \theta_{NUEVA}| \leq 1 \times 10^{-5}$ , se obtiene,

$$\theta = 0.31979$$

por lo tanto,

$$x_i = \frac{c_i}{1 + \theta(K_i - 1)}$$

$$x_{C2} = 0.09588$$

$$x_{C4} = 0.35587$$

$$x_{C5} = 0.54825$$

$$y_i = K_i x_i$$

$$y_{C2} = 0.73417$$

$$y_{C4} = 0.18118$$

$$y_{C5} = 0.08467$$

4) Constantes particulares.

$$m_{C2} = 0.63256$$

$$m_{C4} = 0.77723$$

$$m_{C5} = 0.86399$$

$$a_{C2} = 0.98849$$

$$a_{C4} = 1.23770$$

$$a_{C5} = 1.34763$$

$$A_{C2} = 0.05918$$

$$A_{C4} = 0.18461$$

$$A_{C5} = 0.27611$$

$$B_{C2} = 0.01236$$

$$B_{C4} = 0.02211$$

$$B_{C5} = 0.02750$$

5) Constantes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$A_{LQ} = 0.21559$$

$$B_{LQ} = 0.02413$$

6) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$A_{LQ} - B_{LQ} - B_{LQ}^2 = 0.19087$$

$$A_{LQ} B_{LQ} = 0.00520$$

7) Resolución de la ecuación cúbica para la fase líquida.

$$l = -1$$

$$d = 0.19087$$

$$n = -0.00520$$

$$s = -0.14246$$

$$q = -0.01565$$

$\Delta = -0.00495$ , por lo tanto hay tres raíces.

$$\Psi = 40.86339$$

$$J_1 = 0.42357$$

$$J_2 = -0.30067$$

$$J_3 = -0.12289$$

$$Z_1 = 0.75690$$

$$Z_2 = 0.03266$$

$$Z_3 = 0.21044$$

$$Z_{LQ} = 0.03266$$

8) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase líquida.

$$\hat{\phi}_{C_2}^{LQ} = 5.05689$$

$$\hat{\phi}_{C_4}^{LQ} = 0.47680$$

$$\hat{\phi}_{C_8}^{LQ} = 0.15072$$

9) Constantes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$A_{VAP} = 0.09056$$

$$B_{VAP} = 0.01541$$

10) Coeficientes de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$AVAP - BVAP - B^2_{VAP} = 0.07491$$

$$AVAP BVAP = 0.00139$$

11) Resolución de la ecuación cúbica para la fase vapor.

$$l = -1$$

$$d = 0.07491$$

$$n = -0.00139$$

$$s = -0.25842$$

$$q = -0.05050$$

$\Delta = -0.000178$ , por lo tanto hay tres raíces.

$$\Psi = 2.91652$$

$$J_1 = 0.58691$$

$$J_2 = -0.30208$$

$$J_3 = -0.28482$$

$$Z_1 = 0.92024$$

$$Z_2 = 0.03125$$

$$Z_3 = 0.04851$$

$$Z^{VAP} = 0.92024$$

12) Coeficiente de fugacidad para cada componente en la fase vapor.

$$\hat{\phi}_{C2}^{VAP} = 0.95745$$

$$\hat{\phi}_{C4}^{VAP} = 0.85806$$

$$\hat{\phi}_{C5}^{VAP} = 0.81141$$

13) Relación de equilibrio líquido-vapor.

$$K_{C2} = 5.28160$$

$$K_{C4} = 0.55568$$

$$K_{C5} = 0.18575$$

14) Composiciones calculadas del líquido y vapor.

$$x_i = \frac{c_i}{1 + \theta (K_i - 1)}$$

$$x_{C2} = 0.12662$$

$$x_{C4} = 0.34969$$

$$x_{C5} = 0.54083$$

$$y_i = K_i x_i$$

$$y_{C2} = 0.66877$$

$$y_{C4} = 0.19431$$

$$y_{C5} = 0.10046$$

15) Cálculo de la resta  $\sum_{i=1}^3 y_i - \sum_{i=1}^3 x_i$ .

$$\sum_{i=1}^3 y_i - \sum_{i=1}^3 x_i = 0.05359$$

Como la resta no es igual a cero, se calculan nuevos valores para las incógnitas con el mismo método que se usó para estimarlas.

$$\theta = 0.31979$$

$$f(\theta) = -0.05359$$

$$f'(\theta) = -1.54503$$

$$\theta_{\text{NUEVA}} = 0.28511$$

Como  $\theta = \theta_{\text{NUEVA}}$ , ésta será la nueva  $\theta$  a probar. Con una precisión de:

$$|\theta - \theta_{\text{NUEVA}}| \leq 1 \times 10^{-5} \text{ se obtiene,}$$

$$\theta = 0.28609$$

y también,

$$x_{C2} = 0.13484$$

$$x_{C4} = 0.34369$$

$$x_{C5} = 0.52147$$

$$y_{C2} = 0.71215$$

$$y_{C4} = 0.19068$$

$$y_{C5} = 0.09687$$

que junto con  $f$ , son los valores nuevos de las incógnitas. Entonces se regresa al paso 4 y se vuelve a repetir todo el procedimiento. Con una precisión de:  $|\sum y_i - \sum x_i| \leq 1 \times 10^{-5}$  se obtienen los resultados finales.

$$f = 0.28530$$

$$x_{C2} = 0.13566$$

$$x_{C4} = 0.34347$$

$$x_{C8} = 0.52087$$

$$y_{C2} = 0.71170$$

$$y_{C4} = 0.18110$$

$$y_{C8} = 0.08720$$

$$z^{LIQ} = 0.03224$$

$$z^{VAP} = 0.91679$$

#### 16) Entalpía y entropía de la mezcla.

$$H^{MEZ} = -23354.11 \text{ cal/mol}$$

$$H_{LIQ} - H^{MEZ} = -32458.97 \text{ cal/mol}$$

$$H_{LIQ} = -55813.08 \text{ cal/mol}$$

$$H_{VAP} - H^{MEZ} = -153.2607 \text{ cal/mol}$$

$$H_{VAP} = -23507.37 \text{ cal/mol}$$

$$S^{MEZ} = -58.61466 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{LIQ} - S^{MEZ} = -102.34234 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{LIQ} = -160.957 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{VAP} - S^{MEZ} = -0.33276 \text{ cal/mol-K}$$

$$S_{VAP} = -58.94742 \text{ cal/mol-K}$$

---

## 9. ANALISIS DE RESULTADOS Y RECOMENDACIONES.

---

En todos los ejercicios resueltos se sigue el mismo procedimiento para hallar las propiedades requeridas: <sup>a)</sup> dar los datos, <sup>b)</sup> estimar incógnitas, <sup>c)</sup> resolver la ecuación cúbica, <sup>d)</sup> comprobar criterios de convergencia, y a partir de aquí ya sea repetir los cálculos, o bien, evaluar las propiedades termodinámicas para finalizar el problema.

La ecuación de Soave que se utiliza en los ejercicios resueltos es acertada para predecir equilibrios de fases de compuestos y mezclas no polares o escasamente polares (21). En los ejemplos se eligieron compuestos no polares, por ello en el caso de mezclas no se dieron las constantes de interacción binarias,  $k_{ij}$ , ya que es una buena aproximación considerar que son cero si se trata de hidrocarburos.

Los resultados obtenidos en los ejercicios son congruentes, es decir, las presiones, temperaturas y composiciones son acordes con la realidad física. Esto se debe en parte a que las incógnitas se estimaron con bastante precisión, sus valores estimados son cercanos al valor que predice la ecuación de estado.

Otro aspecto que destaca es que por medio de la ecuación se obtienen las propiedades termodinámicas de una manera sencilla.

Según Peng y Robinson (16), la ecuación de Soave ha tenido una gran aceptación en la industria de los hidrocarburos debido a su relativa simplicidad en comparación con la más complicada ecuación de BWRS, y también por su capacidad para dar relaciones de equilibrio bastante precisas en cálculos de equilibrio líquido-vapor. Tanto la ecuación de Soave como la de Peng-Robinson se diseñaron para predecir con precisión presiones de vapor de sustancias puras no polares. No obstante, esta última lo hace mejor de acuerdo con datos experimentales para hidrocarburos,  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2S$ . Por lo general, estas dos ecuaciones no predicen correctamente la densidad de un líquido puro saturado, pero sí la de un vapor puro saturado, siendo más precisa la ecuación de Peng-Robinson para tal propósito.

Mathias (11) modificó la ecuación de Soave e introdujo un parámetro que toma en cuenta la polaridad de la sustancia, y obtuvo muy buenas predicciones para presiones

de vapor de compuestos polares como el agua, la acetona, el metanol, el etanol y el 1-pentanol.

Stryjek y Vera (22) modificaron la ecuación de Peng-Robinson y también informan que mejoraron las predicciones de la presión de vapor de sustancias puras polares, pues en los parámetros ajustados incluyeron datos de compuestos como cetonas, éteres, alcoholes, agua y aromáticos polares.

La predicción del equilibrio líquido-vapor se determina principalmente por dos factores (30): la presión de vapor del componente puro, y las reglas de mezclado; de estas últimas, las más comunes emplean solo una constante de interacción binaria,  $k_{ij}$ , que según Stryjek y Vera (23), es suficiente para sistemas no polares. Otros investigadores han informado (2,9,23) que se obtienen resultados aceptables si se usa más de una constante de interacción binaria. Otra tendencia para mejorar las reglas de mezclado es el concepto de fracción mol local (30), que toma en cuenta el mezclado no aleatorio, aunque cuando la densidad tiende a cero, esta teoría falla. Otro concepto, el de reglas de mezclado que dependen de la densidad (13,34), soluciona esta desventaja, aunque tiene el inconveniente de que cuando se aplica a las ecuaciones de estado cúbicas, éstas pierden su carácter cúbico.

Entre los estudios más recientes sobre comparación de ecuaciones de estado están el de Adachi, Sugie y Lu (2), y el de Trebble y Bishnoi (26). Los primeros compararon valores experimentales de propiedades de sustancias puras con las predicciones de once ecuaciones de estado, nueve de las cuales eran cúbicas tipo van der Waals, y concluyeron lo siguiente: para volúmenes específicos las mejores ecuaciones son Adachi-Sugie-Lu, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel, Peng-Robinson y Soave; para presiones de vapor, volúmenes de líquido y vapor saturados, y entalpías de vaporización son Schmidt-Wenzel, Adachi-Sugie-Lu, Harmens-Knapp, Peng-Robinson y Soave.

Trebble y Bishnoi efectuaron un trabajo de comparación de predicciones P-V-T de diez ecuaciones de estado cúbicas usando una gran base de datos que contenía 75 componentes puros. Los resultados de estas comparaciones indicaron que la predicción del

comportamiento de fases de compuestos polares sólo se mejoró ligeramente en la década pasada. La conclusión más obvia a partir de su estudio fue que una falla en el desarrollo de ecuaciones de estado era usar bases de datos insuficientes. Muchos investigadores no consideraron regiones completas P-V-T, y generalizaron sus resultados sin tomar en cuenta los efectos de la extrapolación. Otros incluyeron muy pocas sustancias o sólo no polares, por lo que las ecuaciones daban resultados inadecuados para muchos tipos de compuestos. También señalaban que muy pocos investigadores evaluaron propiedades termodinámicas en el curso de su trabajo, y dos de las ecuaciones comparadas daban capacidades caloríficas negativas a ciertas condiciones. Trebble y Bishnoi concluyeron que las ecuaciones más precisas eran las de Patel-Teja y Adachi-Sugie-Lu, a la vez que eran termodinámicamente consistentes, y propusieron una ecuación de cuatro parámetros a partir de una base de datos de 75 compuestos puros que incluía alcoholes, aldehidos, alcanos, alquenos, alquinos, aminas, éteres, cetonas, nitrilos, sulfuros, etc. a lo largo de todo tipo de regiones y diversos intervalos de temperatura y presión. Según estos investigadores (27), su ecuación es muy superior a todas las demás que consideraron en todos aspectos.

---

## 10. CONCLUSIONES.

---

Las ecuaciones de estado sirven para evaluar propiedades termodinámicas y volumétricas de los fluidos.

Hay dos características muy importantes que presentan las ecuaciones de estado cúbicas: se aplican con facilidad a los planteamientos de los problemas de equilibrio de fases, y además, dan resultados satisfactorios.

Por lo general, una ecuación de estado cúbica proporciona valores confiables del comportamiento de compuestos y mezclas que no sean polares, y conforme aumenta la polaridad, los resultados que se obtienen son menos precisos.

El algoritmo que se usó para determinar el factor de compresibilidad analíticamente es simple y proporciona de modo directo tal raíz.

Con respecto a los valores estimados para las incógnitas, se puede decir que entre más cerca estén del valor que predice la ecuación de estado, el problema converge más pronto, y entre más diferentes sean a dicho valor, el problema puede diverger.

Se concluye que se cumplió con el objetivo de la tesis, puesto que en base al trabajo desarrollado se demostró que las ecuaciones de estado cúbicas sirven para evaluar propiedades termodinámicas y volumétricas de los fluidos; por este motivo dichas ecuaciones no quedaron como una cosa abstracta, sino como algo tangible y útil para toda aquella persona, a cualquier nivel, que trabaje con temas relacionados con ecuaciones de estado.

---

## 11. APENDICES.

---

Apéndice 1. Cálculo de la suma:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j (A_i A_j)^{n-1} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{\rho_{ij}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} + \frac{m_j}{\rho_{ij}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{cj}}} \right]$$

Para evaluar la doble suma es útil ayudarse con la siguiente tabla:

|                  |          |          |          |     |          |
|------------------|----------|----------|----------|-----|----------|
| $i \backslash j$ | 1        | 2        | 3        | ... | nc       |
| 1                | 1        | 1        | 1        | ... | 1        |
| 2                | 2        | 2        | 2        | ... | 2        |
| 3                | 3        | 3        | 3        | ... | 3        |
| $\vdots$         | $\vdots$ | $\vdots$ | $\vdots$ |     | $\vdots$ |
| nc               | nc       | nc       | nc       | ... | nc       |

De acuerdo al número de componentes, nc, que se tengan, hay que colocarse en dicho valor tanto para i como para j, y donde ambos se crucen se forma un cuadro grande, dentro del que hay cuadros más pequeños y los cuales indican los subíndices que hay que sustituir en la expresión de la doble suma.

Asimismo se tiene que:

$$k_{ij} = k_{ji}$$

$$k_{ii} = k_{jj} = 0$$

Por ejemplo, si nc = 3, entonces,

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_i c_j (A_i A_j)^{n-1} (1 - k_{ij}) \left[ \frac{m_i}{\rho_{ij}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} + \frac{m_j}{\rho_{ij}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{cj}}} \right] =$$

$$2c_1^2 A_1 \left( \frac{m_1}{\rho_{11}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c1}}} \right) + 2c_1 c_2 (A_1 A_2)^{n-1} (1 - k_{12}) \left[ \frac{m_1}{\rho_{12}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c1}}} + \frac{m_2}{\rho_{12}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c2}}} \right]$$

$$+ 2c_1^2 A_2 \left( \frac{m_2}{\rho_{22}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c2}}} \right) + 2c_1 c_3 (A_1 A_3)^{n-1} (1 - k_{13}) \left[ \frac{m_1}{\rho_{13}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c1}}} + \frac{m_3}{\rho_{13}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c3}}} \right]$$

$$+ 2c_2^2 A_2 \left( \frac{m_2}{\rho_{22}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c2}}} \right) + 2c_2 c_3 (A_2 A_3)^{n-1} (1 - k_{23}) \left[ \frac{m_2}{\rho_{23}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c2}}} + \frac{m_3}{\rho_{23}^2} \sqrt{\frac{T}{T_{c3}}} \right]$$

## Apéndice 2. Sucesos importantes en la historia de la Termodinámica.

1662. Se consolida la ley de Boyle:  $PV$  es constante para una temperatura y masa especificadas.
1787. Charles establece su ley:  $\Delta V$  es proporcional a  $\Delta T$  si la presión es constante.
1798. El conde Rumford (Benjamín Thompson), inicia el estudio cuantitativo de la conversión de trabajo en calor, mediante experimentos con un taladro enfriado por agua utilizado en la manufactura de cañones.
1799. Sir Humphry Davy estudia la conversión de trabajo en calor al raspar hielo.
1801. Dalton formula la ley de las presiones parciales que dice que en una mezcla, cada gas se comporta como lo haría si estuviera solo ocupando el volumen total del recipiente que lo contiene.
1802. Gay-Lussac verifica la ley de Charles.
1822. Cagniard de la Tour descubre el fenómeno crítico.
1824. Sadi Carnot publica su obra "Reflexiones acerca de la potencia motriz del fuego", que incluye el concepto de ciclo termodinámico y el principio de que la operación de una máquina en un ciclo reversible entre dos depósitos de calor depende solamente de la temperatura de ambos depósitos y no de la naturaleza de la sustancia de trabajo empleada en el ciclo.
1834. Clapeyron combina la ley de Boyle y la de Charles en la forma:
- $$PV = R ( T + 267 ).$$
1842. Mayer postula el principio de conservación de la energía.
1843. James Prescott Joule da las bases experimentales de la primera ley de la Termodinámica al efectuar experimentos que permitieron establecer la equivalencia del trabajo y calor.
1847. Helmholtz formula el principio de la conservación de la energía independientemente de Mayer.
1848. Lord Kelvin ( William Thomson) define una escala de temperatura absoluta basán-

dose en el ciclo de Carnot.

1863. Andrews realiza una investigación extensa acerca del fenómeno crítico.

1865. Clausius enuncia la primera y segunda leyes de la Termodinámica en los términos siguientes:

La energía del Universo es constante.

La entropía del Universo tiende hacia un máximo.

1873. J. D. van der Waals presenta su tesis doctoral acerca de la continuidad del estado líquido y gaseoso, propone una ecuación de estado que da cuenta de este hecho y establece el principio de los estados correspondientes.

1875. Josiah Willard Gibbs publica su obra: "Acerca del equilibrio de las sustancias heterogéneas", que incluye el concepto de potencial químico.

1880. Amagat establece que el volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes de cada componente a la temperatura y presión de la mezcla.

1897. Max Planck enuncia la segunda ley de la Termodinámica como:

"Es imposible construir una máquina que, al operar en un ciclo completo, produzca como único efecto la elevación de un peso y el enfriamiento de una fuente de calor."

1901. Onnes propone una ecuación virial.

1901. G. N. Lewis introduce el concepto de fugacidad.

1940. Benedict, Webb y Rubin proponen una ecuación de estado multiparamétrica.

1940. Redlich y Kwong proponen una ecuación mejorada de dos parámetros.

1955. Pitzer introduce al factor acéntrico como un tercer parámetro en la teoría de los estados correspondientes.

---

## 12. BIBLIOGRAFIA

---

1. Abbott, M.M. : Cubic equations of state: an interpretive review. *Advances in Chemistry Series 182*, Chao, K.C. and Robinson Jr., R.L., Equations of state in engineering and research, pp. 47-70, 1979.
2. Adachi, Y., Sugie, H. and Lu, B.C.-Y. : Evaluation of cubic equations of state. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 17, No.6, pp. 624-631, 1984.
3. Balzhiser, R.E. y Samuels, M.R. : *Termodinámica para Ingenieros*. Prentice Hall Internacional, 1979.
4. Bazúa Rueda, Enrique : *Apuntes de Termodinámica Química*. Editado por la Facultad de Química de la UNAM, 1966, y apuntes personales de las clases de Fisicoquímica IV y Termodinámica Química.
5. Castellan, Gilbert W. : *Fisicoquímica*. Fondo Educativo Interamericano S.A., 1978.
6. Edmister, W. C. and Lee, B. L. : *Applied hydrocarbon thermodynamics*. Vol. I, 2nd.ed., Gulf Publishing Company, 1984.
7. Huang, Francis F. : *Ingeniería Termodinámica, fundamentos y aplicaciones*. CECSA, 1976.
8. Knapp, Helmut : *Physical properties in process design - past, present and future*. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 29, pp. 1-21, 1986.
9. Kolasinska, G. : *Correlation and prediction of VLE and LLE by empirical EOS*. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 27, pp. 289-308, 1986.
10. Levine, Ira N. : *Fisicoquímica*. McGraw-Hill, 1981.
11. Mathias, P.M. : A versatile phase equilibrium equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, No.3, pp. 385-391, 1983.
12. Mathias, P.M., Boston, J.F. and Watanasiri, S. : *Effective utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation*. *AIChE Journal*, Vol. 30, No.2, pp. 182-186, 1984.
13. Mathias, P.M. and Copeman, T.W. : *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local*

- composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 13, pp. 91-108, 1983.
14. Partington, J. R. : An advanced treatise on physical chemistry. Vol.1, Longmans, 1949.
  15. Patel, N.C. and Teja, A.S. : A new cubic equation of state for fluids and fluids mixtures. *Chemical Engineering Science*, Vol. 37, No.3, pp. 463-473, 1982.
  16. Peng, Ding-Yu and Robinson, Donald B. : A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, Vol. 15, No.1, pp. 59-64, 1978.
  17. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. : The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Book Company, 1977.
  18. Reyes Chumacero, Antonio : Termodinámica fenomenológica en sistemas cerrados y abiertos. Trillas, 1976.
  19. Schmidt, G. and Wenzel, H. : A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Engineering Science*, Vol. 35, No.7, pp.1503-1502, 1980.
  20. Smith, J. M. and Van Ness, H. C. : Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1975.
  21. Soave, Giorgio : Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.
  22. Stryjek, R. and Vera, J.H. : PRSV : An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, pp. 323-333, 1986.
  23. Stryjek, R. and Vera, J.H. : PRSV : An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, pp. 334-340, 1986.
  24. Stryjek, R. and Vera, J.H. : PRSV2 : A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculations. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 64, pp. 820-826, 1986.

25. Swokowski, Earl W. : Cálculo con geometría analítica. Wadsworth Internacional Iberoamérica, 1982.
26. Trebble, M.A. and Bishnoi, P.R. : Accuracy and consistency comparisons of ten cubic equations of state for polar and nonpolar compounds. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 29 pp. 465-474, 1986.
27. Trebble, M.A. and Bishnoi, P.R. : Development of a new four parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 35, pp. 1-18, 1987.
28. Trebble M.A. and Bishnoi, P.R. : Thermodynamic property predictions with the Trebble-Bishnoi equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 38, pp. 111-128, 1988.
29. Trebble, M.A. and Bishnoi, P.R. : Extension of the Trebble-Bisnoi equation of state to fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 40. pp. 1-21, 1988.
30. Tsonopoulos, C. and Heidman, J. L. : From Redlich-Kwong to the present. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 24, pp. 1-23, 1985.
31. Uspensky, J. V. : *Theory of equations*. McGraw-Hill Book Company, 1948.
32. Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. : *Classical Thermodynamics of non-electrolyte solutions: with applications to phase equilibria*. McGraw-Hill Book Company, 1982.
33. Walas, Stanley M. : *Phase equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers, 1985.
34. Whiting, W.B. and Prausnitz, J.M. : Equations of state for strongly nonideal fluid mixtures: application of local compositions toward density-dependent mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 34, pp. 119-147, 1982.
35. Zill, Dennis G. : *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones*. Grupo Editorial Iberoamérica, 1982.