



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COEFICIENTES TERMODINAMICOS Y
PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARTIN RIVERA TOLEDO



MEXICO, D. F.

FEBRERO DE 1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente	Prof. Antonio Reyes Chumacero.
Vocal	Prof. Reynaldo Sandoval González.
Secretario	Prof. Antonio Guadalupe Medina López.
1er. Suplente	Prof. María Eugenia Costas Basín.
2do. Suplente	Prof. José Antonio Arcos Casarrubias.

Sitio donde se desarrolló

el tema:

Facultad de Química.

Nombre completo y firma

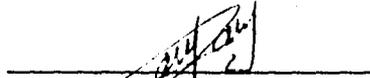
del asesor del tema:



M. Antonio Medina López.

Nombre completo y firma

del sustentante:



Martín Rivera Toledo.

A mis padres

Por su dedicación, amor y principios para formar mi persona.

A mis hermanos

Por su ayuda, comprensión y compañía.

A Alejandro,

Marco y Fernando

Por su amistad, apoyo y confianza...

¡Muchas gracias!

A Margarita

Por su amor, comprensión y apoyo.

A mis amigos

Oscar, Martha, Raúl, Mariana, Agustín, Rocio, Eva, Ricardo, Horacio, Irma, Dante, Angélica, Lidia... Por su apoyo, estímulo y confianza durante la carrera.

Al M. Antonio Medina

Por su amable atención y tiempo otorgado para la realización de este trabajo que me permitió conjuntar los conocimientos adquiridos durante la licenciatura y aprender todavía más.

Agradezco a Lidia y Margarita por su ayuda en la conclusión de éste trabajo.

INDICE.

	Página.
Introducción.	1
Capítulo 1. Determinación experimental de dos coeficientes termodinámicos.	
1. Determinación experimental de la velocidad del sonido.	3
2. La capacidad calorífica isobárica.	10
3. Métodos experimentales para la determinación de la capacidad calorífica en líquidos.	11
Capítulo 2. La capacidad calorífica isobárica.	
1. Introducción.	16
2. El modelo de la capacidad calorífica isobárica.	17
3. Determinación de la entalpía y la entropía.	21
4. Obtención de la ecuación fundamental.	25
5. Aplicación del método al caso del metanol líquido.	31
Capítulo 3. La velocidad termodinámica del sonido.	
1. Introducción.	44
2. Descripción del modelo.	45
3. Método de resolución.	50
4. Algoritmo de resolución.	52
5. Aplicación del método al metanol líquido.	60
Conclusiones.	72
Bibliografía.	76
Apéndice 1. Programas para el cálculo de propiedades.	79
Apéndice 2. Relaciones matemáticas entre derivadas parciales.	94

INTRODUCCION

El apoyo que han proporcionado las matemáticas a la termodinámica ha sido tal que se ha llegado a decir que la termodinámica es mejor vista como un modelo que como un tipo de descripción de los procesos naturales, y una de las razones principales es que utiliza propiedades físicas como variables matemáticas. Además, la formulación de funciones deben cumplir con las restricciones de ser continuas, diferenciables, integrables, o dicho de otra manera, "bien comportadas".

Las funciones matemáticas son generales y al representar un caso particular de la realidad son un límite de la situación física posible, así cuando una función es evaluada bajo un valor determinado de sus variables, el resultado que proporciona será igual en este momento o mañana, lo cual la restringe a ser aplicada a un estado de equilibrio, es decir, las variables o propiedades del sistema no varían con el tiempo.

La termodinámica puede ser vista como un modelo matemático representado por líneas y superficies en espacios de estados termodinámicos que utiliza propiedades físicas como variables.

INTRODUCCION

El apoyo que han proporcionado las matemáticas a la termodinámica ha sido tal que se ha llegado a decir que la termodinámica es mejor vista como un modelo que como un tipo de descripción de los procesos naturales, y una de las razones principales es que utiliza propiedades físicas como variables matemáticas. Además, la formulación de funciones deben cumplir con las restricciones de ser continuas, diferenciables, integrables, o dicho de otra manera, "bien comportadas".

Las funciones matemáticas son generales y al representar un caso particular de la realidad son un límite de la situación física posible, así cuando una función es evaluada bajo un valor determinado de sus variables, el resultado que proporciona será igual en este momento o mañana, lo cual la restringe a ser aplicada a un estado de equilibrio, es decir, las variables o propiedades del sistema no varían con el tiempo.

La termodinámica puede ser vista como un modelo matemático representado por líneas y superficies en espacios de estados termodinámicos que utiliza propiedades físicas como variables.

Cuando un sistema real está en equilibrio, sus propiedades están relacionadas por el modelo y los cambios posteriores en las propiedades del sistema real al pasar de un estado de equilibrio a otro también estarán descritas por el modelo, ya que las funciones pueden ser integradas entre los estados de equilibrio sin importar la naturaleza del proceso real entre esos estados. Esto se ajusta a la definición de estado de equilibrio (que siempre se tiene el mismo valor para las propiedades en un estado dado), de variable de estado (que siempre forma una diferencial exacta) y de integrales de diferenciales exactas (que siempre dan el mismo resultado independientemente de la trayectoria que se siga).

Estas ideas son las que han permitido desarrollar el presente trabajo de formulación de métodos matemáticos para la determinación de coeficientes termodinámicos y con estos, otros coeficientes y propiedades termodinámicas, puesto que la termodinámica (el modelo) nos permite relacionar todas estas variables como ya se mencionó anteriormente.

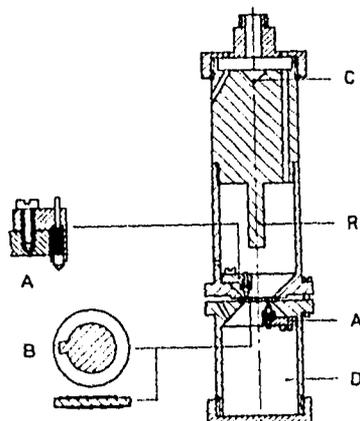
CAPITULO 1

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE DOS COEFICIENTES TERMODINAMICOS

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO

Descripción del equipo para la determinación de la velocidad del sonido.

El aparato ultrasónico utilizado para la medición de la velocidad del sonido para líquidos está basado en el método de coincidencia pulso-eco descrito originalmente por Pellam y Galt (1946) y es operado a una frecuencia de 2 MHz. Un bosquejo de la celda es mostrado en la figura 1.



APARATO ULTRASONICO PARA MEDICION DE VELOCIDAD
DEL SONIDO BASADO EN EL METODO DE COINCIDENCIA PULSO-ECO

FIGURA 1

El aparato está hecho de un cilindro de aluminio al vacío en el cual un transductor (B) de cuarzo corte-X está fijo por grapas a los extremos. Un reflector de cobre sólido (R) tiene una cavidad cónica (C), a la parte posterior del plano está fijada a una distancia de aproximadamente 2 cm del transductor. A fin de eliminar perturbaciones de la dirección opuesta, un depósito de aceite (D) con una longitud total de 4.5 cm esta localizada a un lado del transductor. El diseño de la celda ultrasónica es tal que los ecos no deseados provenientes de otras direcciones alcanzan a llegar al transductor después de la llegada del segundo eco.

Cada una de las caras del transductor está provista de un electrodo de aluminio evaporado y el contacto eléctrico con el sistema electrónico está hecho para tener el contacto necesario, el electrodo está firmemente presionada por un resorte (ver detalle en la figura 1.)

Cuando un pulso eléctrico es aplicado a los electrodos, el transductor es excitado en una forma densa de vibración, el cual produce un pulso sónico en el líquido. El pulso viaja a través del líquido y después se refleja en el reflector, regresa al transductor, produciendo una señal detectable: un eco.

El ajuste de la frecuencia del disparador se basa en un osciloscopio, esto es necesario para hacer que dos ecos sucesivos coincidan en la pantalla del osciloscopio. El tiempo de transito, el cual es el tiempo necesario para que el pulso viaje del transductor al

reflector, puede ser encontrado por la medición de la frecuencia del disparador y de la velocidad del sonido que fácilmente puede ser determinada.

El método de coincidencia pulso-eco tiene la desventaja de que al haber un pequeño cambio de fase sobre la longitud del pulso, como un resultado de la distorsión del pulso sónico cuando es reflejado al frente y al lado opuesto del transductor. Esto puede causar una incertidumbre en la medición de la frecuencia de disparo y fallar en el tiempo de tránsito.

Para evitar esto, se creó un segundo aparato que está basado en el método de comparación de fase pulso-eco primeramente desarrollado por Williams y Lamb (1958). Una especial característica del presente aparato es el uso de dos reflectores localizados a diferente distancia del transductor de cuarzo como se muestra en la figura 2.

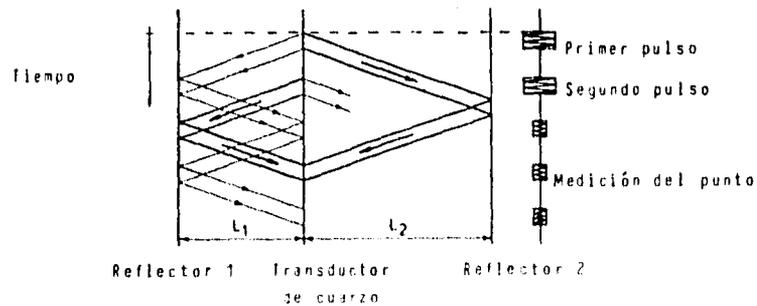


FIGURA 2

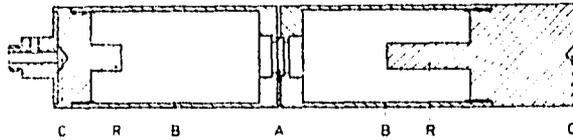
Al principio del ciclo, un pulso está sujeto a la señal continua de un oscilador a 2 MHz por medio de un sistema puente, presente en el medio. El pulso es reflejado por ambos reflectores. Después de un tiempo apropiado, un segundo pulso se sujeta a la señal continua y se introduce al medio tal que el eco del primer pulso cruza el largo de la trayectoria y el eco del segundo pulso cruce la trayectoria corta, coincidiendo en la llegada al transductor de cuarzo. Además, cuando las amplitudes de los pulsos son apropiadas, los dos pulsos pueden eliminarse uno con otro completamente a cierta frecuencia y la señal resultante desplegada en un osciloscopio será cero.

Por la medición de esta frecuencia con un contador, es posible determinar el tiempo de tránsito y por otra parte la velocidad del sonido.

Se muestra un bosquejo de la celda en la figura 3. El transmisor-receptor es un cristal de cuarzo corte-X (A), el cual está sujeto de los extremos en un cilindro de cobre al vacío (B). Dos reflectores de cobre sólido (R) están fijos en la celda a la distancia de 4 y de 6 cm, respectivamente, del transductor. Se eligió el cobre para este propósito por que tiene una impedancia acústica y sobre todo por la buena conductividad térmica, lo cual minimiza gradientes de temperatura en la celda, además se conocen muy bien la expansión térmica y la compresibilidad para hacer las correcciones necesarias durante la determinación de la velocidad del sonido.

Las longitudes de los reflectores han sido elegidas de tal manera que las reflexiones no deseadas lleguen al transductor sólo despues de la llegada del segundo eco. También ambos planos finales de los reflectores contienen cavidades cónicas (C), así que parte de la señal, la cual es llevada hasta el material del reflector, cambia su dirección hacia y desde el metal.

El contacto eléctrico entre el sistema electrónico y el electrodo de aluminio evaporado en cada una de las caras del transductor está hecha de manera similar a la de la celda anteriormente descrita.



Aparato ultrasónico para la medición de la velocidad del sonido basado en el método de comparación de fase

FIGURA 3

DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO

La velocidad del sonido es determinada del tiempo de tránsito de un pulso ultrasónico que cruza el líquido y la correspondiente longitud de la trayectoria acústica. En el método ultrasónico con dos reflectores, se aplican dos pulsos electricos sucesivamente con un intervalo de tiempo tal que el eco del primer pulso reflejado del reflector distante y el eco del segundo pulso reflejado del reflector más cercano coincidan a su llegada al transductor de cuarzo. La diferencia de fase entre los ecos es igual a:

$$\Delta \phi = 2 \pi f \tau \quad (1)$$

donde f es la frecuencia y τ es la diferencia en el tiempo de transito de los ecos. La amplitud inicial de los pulsos son tales que sus intensidades son iguales a su llegada al transductor. La determinación del tiempo de transito involucra la medición de un punto de frecuencias nulas en el cual los dos pulsos se cancelan completamente uno con otro y la diferencia de fase satisfase la relación:

$$\Delta \phi = (2n + 1) \pi \quad (2)$$

donde n es entero y es el orden de interferencia. Un valor aproximado de n es encontrado de la relación:

$$n = (f_n / \Delta f_n) - 1/2 \quad (3)$$

derivado de (1) y de (2), $\Delta f_n = f_{n+1} - f_n$ siendo la diferencia en las frecuencias nulas sucesivas. El valor exacto de n es entonces establecido por el redondeo del valor aproximado. Subsecuentemente, τ es encontrado fácilmente de (1) y de (2). La correspondiente longitud de la trayectoria acústica l es determinada por el uso de un comparador con una precisión de 0.005 %. Esto es logrado al hacer un gran número de mediciones y tomando el promedio.

La medición en el tiempo de transito puede ser corregida en un orden mayor al considerar el efecto de difracción.

Para determinar las velocidades del sonido a diferentes temperaturas y presiones, se introducen correcciones para la medición de la longitud de la trayectoria utilizando la relación siguiente:

$$l(P,T) = l(0,0) [1 + \alpha(T) \Delta T] [1 + \beta(T) \Delta P]$$

donde $\alpha(T)$ y $\beta(T)$ son los coeficientes de expansión térmica y compresibilidad, respectivamente, para el material de construcción.

LA CAPACIDAD TERMICA

La termodinámica define tres tipos de capacidades térmica: isocórica, isobárica y saturación. Mientras que la primera es poco frecuente determinada en líquidos, es sobretodo de interés teórico, los datos para las otras dos capacidades son reportadas en la literatura.

La capacidad térmica isobárica esta definida como:

$$C_p = T (\partial S / \partial T)_P = (\partial H / \partial T)_P$$

y la capacidad térmica a saturación es:

$$C_{sat} = T (\partial S / \partial T)_{sat}$$

donde el subíndice *sat* denota que cambia la presión con la temperatura a lo largo de la curva de saturación líquido-vapor.

En determinaciones experimentales, una muestra bajo investigación es calentada o enfriada; la cantidad de calor intercambiado y el correspondiente cambio de temperatura son medidos.

Cuando el proceso es llevado a cabo a presión constante, se obtiene la capacidad térmica isobárica, C_p . Si el cambio de temperatura se presenta bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor, el valor experimental corresponde a la capacidad térmica de saturación, C_{sat} . En este caso, es determinada la capacidad térmica de un sistema de dos fases.

METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS PARA LA DETERMINACION DE LA
CAPACIDAD TERMICA DE LIQUIDOS

Las determinaciones se llevan a cabo en un calorímetro, existen varios tipos, como son:

I. Calorímetro adiabático.

El calorímetro adiabático es colocado en un recipiente calorimétrico (provisto con un termómetro y un calentador) el cual está completamente rodeado por una chaqueta de calentamiento.

Su temperatura sigue exactamente aquella del recipiente en mayor orden para evitar alguna transferencia de calor entre el recipiente y sus alrededores.

La capacidad térmica se calcula de la medición de la cantidad de energía eléctrica suministrada al recipiente y el correspondiente incremento en su temperatura.

No es necesaria la calibración, pero las correcciones por pequeñas desviaciones del régimen estrictamente adiabático son generalmente necesarias.

II. Medición de la curva de enfriamiento.

Una muestra se calienta y entonces se coloca en un termostato cuya temperatura (mucho menor que de la sustancia) se mantiene constante. El tiempo que toma para enfriar la muestra es proporcional a la capacidad térmica de la muestra. El método es comparativo, medido con una sustancia de capacidad térmica bien definida tendrá que ser tratada bajo las mismas condiciones.

III. Calorímetro del tipo Calvet-Tian.

Dos recipientes idénticos (llenos con las sustancias de referencia y de estudio) son conectadas con termopiles y colocando internamente un bloque macizo metálico.

Cuando la misma cantidad de calor se introduce en ambos recipientes, se presenta un desequilibrio térmico entre ellos debido a la diferencia en sus capacidades térmicas entre las sustancias. El resultado de la diferencia de temperaturas se elimina mediante un flujo térmico a través de las termopilas que se refleja en una señal eléctrica la cual es proporcional a la diferencia de capacidades térmicas de las muestras. Los instrumentos más comunes de este tipo son los calorímetros comerciales Franceses fabricados por SETARAM.

IV. Calorímetro diferencial.

La misma cantidad de calor se introduce a dos calorímetros Dewar llenos con el material de estudio y uno de referencia. La capacidad térmica es calculada de la diferencia de temperaturas de los recipientes.

El calorímetro Calvet-Tian es un tipo especial de estos aparatos.

V. Calorímetro de gota.

La muestra, generalmente contenido en una capsula sellada, es equilibrada a la misma temperatura inicial conocida. Es entonces colocada en el calorímetro, el cual está inicialmente a una temperatura menor o mayor que la muestra. La muestra más el calorímetro alcanzan una temperatura final de equilibrio. El calor adicionado o removido de la mezcla se puede calcular de la temperatura final o inicial conocida del calorímetro y la capacidad térmica efectiva del calorímetro. El calorímetro puede consistir de un bloque de material (generalmente cobre o plata) y puede tener la chaqueta tipo adiabática o isoperibolica. Este procedimiento es tambien llamado el método de mezclas. Sin embargo, la designación, calorímetro de mezclado indicaría que la muestra es mezclada directamente con el agua en el calorímetro. este tipo de calorímetro necesariamente siempre da una capacidad calorífica promedio sobre un intervalo considerable de temperatura.

El calorímetro de hielo Bunsen es un caso especial, en el cual el receptáculo para la muestra es rodeada por una capa de hielo en equilibrio con el agua líquida. Si la temperatura inicial de la mezcla está por arriba de los 0°C el calor removido de la mezcla es identificado en el calorímetro por la pequeña fusión del hielo.

La cantidad de hielo fundido es medido por observación del cambio en el volumen del sistema solido-líquido del agua. El cambio de volumen es proporcional a el calor liberado por la muestra.

VI. Calorímetro diferencial de barrido.

Es un tipo especial de calorímetro diferencial con ambos recipientes (conteniendo uno la muestra y otro la sustancia de referencia) se calientan continuamente; la alimentación eléctrica a los calentadores de los recipientes se ajusta automáticamente para conservar una rapidez de incremento de temperatura constante en ambos recipientes. La diferencia en la potencia suministrada a los recipientes es proporcional a la diferencia en las capacidades caloríficas.

VII. Calorímetro de flujo.

Un líquido bajo investigación fluye a una rapidez constante a través de un tubo calentado y el incremento en temperatura de la sustancia es medido.

La capacidad térmica volumétrica es obtenida de la rapidez de flujo, la alimentación eléctrica y la diferencia en temperatura del líquido antes y después del calentamiento. La densidad de la muestra deberá estar disponible para la conversión a la capacidad calorífica por mol o por unidad de masa.

Este principio es utilizado en el calorímetro diferencial de flujo de Picker el cual es comercialmente disponible (SETARAM, SODEV).

El instrumento trabaja en el principio de un balance térmico. El líquido estudiado y el de referencia entran a la celda de medición a temperatura idéntica y la alimentación térmica es automáticamente

ajustada para dar el mismo incremento de temperatura. La conexión serial de las celdas provee reducción de ruido de las fluctuaciones de la rapidez de flujo.

VIII. Calorímetro isoperibolico.

El recipiente calorimétrico (provisto por un calentador y un termómetro) es aislado de los alrededores los cuales se mantienen a una temperatura constante -un frasco Dewar en una cámara termostática es el arreglo más simple. La cantidad de energía eléctrica necesaria para incrementar la temperatura del recipiente por varios grados es medida. La calibración con un material de referencia es necesario en mayor orden para dar una precisión razonable.

IX. Técnica de pulso regular.

Un recipiente calorimétrico cilíndrico se llena completamente con una muestra. Un tubo estrecho con una resistencia de calentamiento en su centro pasa a través del recipiente a lo largo de su eje.

Periódicamente se suministra pulsos eléctricos para calentar o el agente de enfriamiento se pasa a través del tubo.

La capacidad térmica y la conductividad térmica pueden ser obtenidas de las oscilaciones medidas de la temperatura en el recipiente. Este es un método rapido pero no tan preciso (error experiemental de 2 a 3 %) fué utilizado por primera vez en los laboratorios soviéticos.

CAPITULO 2

LA CAPACIDAD TERMICA ISOBARICA

1. Introducción.

A partir de datos experimentales reportados de la capacidad térmica isobárica a diferentes condiciones de temperatura y presión para un líquido (correlacionadas por un modelo polinomial), así como de valores de entalpia y entropía a diferentes presiones y una sola temperatura, T_0 , se describe un método para formular una ecuación fundamental de la forma $G = G(T,P)$, de la cual se pueden derivar con cierta facilidad todas las otras propiedades termodinámicas tales como entalpia, entropía, volumen, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de compresibilidad isotérmica, la capacidad térmica isocórica, nuevamente la capacidad térmica isobárica, el coeficiente de Joule-Thomson, la velocidad termodinámica del sonido, entre otros.

De la relación entre todas estas propiedades y coeficientes termodinámicos se comprueba la consistencia termodinámica de la ecuación fundamental formulada a partir del modelo de capacidades térmicas y de datos de entalpia y entropía a diferentes presiones y a T_0 .

2. EL MODELO DE LA CAPACIDAD TERMICA ISOBARICA

A partir de datos de capacidades térmicas (experimentales o reportadas en la literatura) a difentes temperaturas y presiones, se usó un modelo polinomial para correlacionar los datos reportados por medio de mínimos cuadrados.

El polinomio $C_p(T,P)$ es de la forma siguiente:

$$C_p = C_p^{\circ}(T) + A(T)P + B(T)P^2 + C(T)P^3 + D(T)P^4$$

donde el C_p° y los coeficientes de la presión son función de la temperatura, una vez que se desarrolla el producto de cada uno de los términos de los coeficientes que son función de la temperatura por el término de presión elevado a la correspondiente potencia, se puede escribir la expresión como:

$$C_p(T,P) = \sum_i^n \sum_j^m A_{ij} T^{j-1} P^i \quad \dots(1)$$

El método para la determinación de los coeficientes del modelo polinomial es el siguiente:

1. Se comienza con la selección de datos de capacidad térmica a distintas temperaturas y presiones.

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₁	Cp ₁₁	Cp ₂₁	Cp ₃₁	Cp ₄₁	Cp ₅₁
T ₂	Cp ₁₂	Cp ₂₂	Cp ₃₂	Cp ₄₂	Cp ₅₂
T ₃	Cp ₁₃	Cp ₂₃	Cp ₃₃	Cp ₄₃	Cp ₅₃
T ₄	Cp ₁₄	Cp ₂₄	Cp ₃₄	Cp ₄₄	Cp ₅₄
T ₅	Cp ₁₅	Cp ₂₅	Cp ₃₅	Cp ₄₅	Cp ₅₅

2. Ahora considerar el conjunto de capacidades térmicas a T₁ y a las diferentes presiones, esto es

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₁	Cp ₁₁	Cp ₂₁	Cp ₃₁	Cp ₄₁	Cp ₅₁

para ajustar un polinomio que describirá el valor de la capacidad térmica como función de la presión a la temperatura T₁, es decir

$$C_{P1}(P) = C_{P^0_1} + A_1P + B_1P^2 + C_1P^3 + D_1P^4$$

3. Repetir el mismo procedimiento del punto 2 para los siguientes conjuntos de datos, de manera que se obtengan los modelos de capacidad térmica como función de la presión a la temperatura correspondiente, así que se tendrá:

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₂	Cp ₁₂	Cp ₂₂	Cp ₃₂	Cp ₄₂	Cp ₅₂

$$C_{PT2}(P) = CP^0_2 + A_2P + B_2P^2 + C_2P^3 + D_2P^4$$

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₃	Cp ₁₃	Cp ₂₃	Cp ₃₃	Cp ₄₃	Cp ₅₃

$$C_{PT3}(P) = CP^0_3 + A_3P + B_3P^2 + C_3P^3 + D_3P^4$$

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₄	Cp ₁₄	Cp ₂₄	Cp ₃₄	Cp ₄₄	Cp ₅₄

$$C_{PT4}(P) = CP^0_4 + A_4P + B_4P^2 + C_4P^3 + D_4P^4$$

	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
T ₅	Cp ₁₅	Cp ₂₅	Cp ₃₅	Cp ₄₅	Cp ₅₅

$$C_{PT5}(P) = CP^0_5 + A_5P + B_5P^2 + C_5P^3 + D_5P^4$$

4. De los resultados de las ecuaciones anteriores se tiene el siguiente juego de datos:

$$[Cp(P)]_{T_i} = Cp_i^0 + A_i P + B_i P^2 + C_i P^3 + D_i P^4$$

o bien

T ₁	Cp ₁ ⁰	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
T ₂	Cp ₂ ⁰	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂
T ₃	Cp ₃ ⁰	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃
T ₄	Cp ₄ ⁰	A ₄	B ₄	C ₄	D ₄
T ₅	Cp ₅ ⁰	A ₅	B ₅	C ₅	D ₅

al tomar la primera columna de coeficientes Cp₁⁰ y correlacionar los valores con la temperatura se obtendrá una función Cp⁰(T) de la capacidad térmica como una función de la temperatura. Este será el primer coeficiente

$$Cp^0(T) = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + d_1 T^3 + e_1 T^4$$

de la ecuación $Cp = Cp^0(T) + A(T) P + B(T) P^2 + C(T) P^3 + D(T) P^4$

Si se procede de la misma manera con las otras columnas de coeficientes, también se obtendrán expresiones del mismo tipo.

$$A(T) = a_2 + b_2 T + c_2 T^2 + d_2 T^3 + e_2 T^4$$

$$B(T) = a_3 + b_3 T + c_3 T^2 + d_3 T^3 + e_3 T^4$$

$$C(T) = a_4 + b_4 T + c_4 T^2 + d_4 T^3 + e_4 T^4$$

$$D(T) = a_5 + b_5 T + c_5 T^2 + d_5 T^3 + e_5 T^4$$

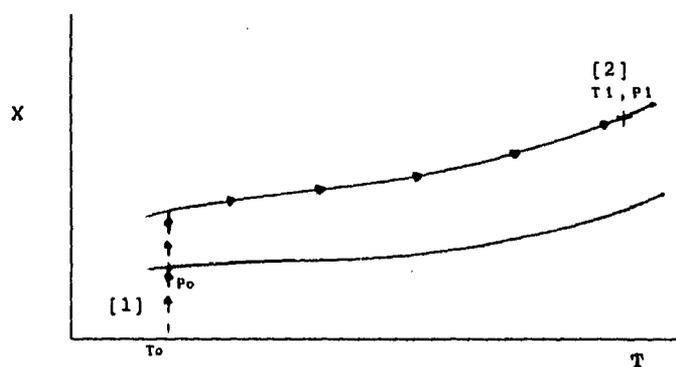
y todos ellos conformarán el modelo polinomial.

3. DETERMINACION DE ENTALPIA Y ENTROPIA

El cambio de cualquier propiedad en un sistema se sabe que es independiente de la trayectoria (proceso) que siga.

Por ejemplo, de acuerdo al diagrama X vs T, si se desea calcular el valor de la propiedad X en el punto [2] referido al estado [1], se puede seguir la siguiente trayectoria:

1. Partir del Estado de referencia [1] a (T_0, P_0) en forma isotérmica T_0 , hasta P_1 .



2. A continuación desplazarse en forma isobárica a P_1 desde T_0 hasta T_1 .

El resultado será:

$$\int_{X_0}^X dX = X - X_0 = \int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T_0} dP + \int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P_1} dT$$

$$X - X_0 = [X(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} + [X(T)]_{P_1} \Big|_{T_0}^{T_1}$$

Para la determinación de la entalpia a T y P aplicando la expresión anterior, esto es haciendo $X = H$:

$$\int_{H_0}^H dH = H - H_0 = \int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_0} dP + \int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_1} dT \dots (2)$$

$$H - H_0 = [H(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} + [H(T)]_{P_1} \Big|_{T_0}^{T_1}$$

La derivada correspondiente al segundo término de la derecha es la definición de la capacidad térmica isobárica C_p , esta una vez integrada describirá los cambios de entalpia de T_0 hasta T_1 a P_1 , donde T_0 corresponde a la temperatura del estado de referencia.

$$\int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_1} dT = \int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} C_{p_1}(T) dT = \int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m A_{ij} T^{j-1} P_1^i dT \quad \dots (3)$$

El otro término proporciona los cambios de entalpia como función de la presión a la temperatura T_0 , en este trabajo fué determinada usando valores de entalpia a diferentes presiones a T_0 . Estos valores se ajustaron a un polinomio de la forma siguiente:

$$\int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_0} dP = [H(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} = \sum_{i=0}^4 B_i P^i \quad \dots (4)$$

Finalmente se tiene la siguiente expresión para la entalpia una vez integrada la diferencial dH :

$$H(T, P) = H_0 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m A_{ij} P^i \left(\frac{T^j - T_0^j}{j} \right) + \sum_{k=0}^r B_k P^k \quad \dots (5)$$

donde H_0 es el valor de la entalpia a T_0 y P_0 .

Para deducir la expresión de la entropía se hace algo semejante, haciendo $X = S$

$$\int_{T_0}^{T_0} dS = S - S_0 = \int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_0} dP + \int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_1} dT \quad \dots (6)$$

$$S - S_0 = [S(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} + [S(T)]_{P_1} \Big|_{T_0}^{T_1}$$

Ahora, el segundo término de la derecha es el CP/T y describe los cambios de la entropía desde T_0 hasta T_1 a P_1 constante, el primer término determina el cambio de entropía con la presión a T_0 constante. Si nuevamente, se aproxima un polinomio usando datos reportados de entropías a diferentes presiones y a T_0 se tiene:

$$\int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_0} dP = [S(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} = \sum_1^n C_i P^i \quad \dots (7)$$

una vez integrada toda la expresión se obtiene

$$S(T, P) = S_0 + \sum_1^n \sum_j^m A_{ij} P^j \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1} \right) + \ln \frac{T}{T_0} \sum_1^n A_{i1} P^i + \sum_1^n C_i P^i \quad \dots (8)$$

donde S_0 es el valor de la entropía a T_0 y P_0 .

4. OBTENCION DE LA ECUACION FUNDAMENTAL

Con el procedimiento descrito arriba se pueden expresar los valores de entalpia y entropia en el intervalo de temperaturas y presiones que describe la ecuación de la capacidad térmica y las ecuaciones de entalpia [H(P)]_{T₀} y entropia [S(P)]_{T₀}.

Para obtener la función de Gibbs, es suficiente con usar

$$G(T,P) = H(T,P) - T S(T,P)$$

esto da, sustituyendo las expresiones ya determinadas anteriormente para H(T,P) Y S(T,P)

$$\begin{aligned} G(T,P) = & H_0 - T S_0 + \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} p^j \left(\frac{T - T_0}{j} \right) - \\ & - T \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} p^j \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1} \right) - T \ln \frac{T}{T_0} \sum_1^n A_{11} p^1 + \\ & + \sum_k^r B_k p^k - T \sum_1^m C_1 p^1 \quad \dots (9) \end{aligned}$$

Esta expresión es la ecuación fundamental y de ella se pueden derivar todas las otras propiedades y coeficientes termodinámicos, como por ejemplo las siguientes:

$$V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \qquad S(T,P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$H(T,P) = - T^2 \left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P$$

como $U = G - P V + T S$ se puede expresar

$$U(T,P) = G(T,P) - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

de $G = A + P V$ se puede obtener $A(T,P) = G(T,P) - P V(T,P)$

$$A(T,P) = G(T,P) - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Para calcular el C_p

$$C_p(T,P) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

De la siguiente expresión se puede obtener la relación de la capacidad térmica isocórica.

$$C_v = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = T \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \right]$$

Otros coeficientes de interés son los siguientes:

- COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P}{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T}$$

- COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T}{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T}$$

- VELOCIDAD DEL SONIDO [C]

$$c^2 = \frac{C_p V}{C_v \beta_T} = \frac{-T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T}{T \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \right] \left[-\frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T}{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T} \right]}$$

al simplificar la expresión se llega a:

$$c = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T^2}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P^2 - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T} \right]^{1/2}$$

- COEFICIENTE DE JOULE - THOMSON

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\mu_J = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P}{T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P}$$

Las expresiones de las derivadas son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j T^{j-1} - S_0 - T \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j T^{j-2}$$

$$- \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1} \right) - \left(1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) \sum_1^n A_{11} P^1$$

$$- \sum_1^m C_1 P^1$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j (j-1) T^{j-2} - T \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j (j-2) T^{j-3}$$

$$- 2 \sum_1^n \sum_j^m A_{1j} P^j T^{j-2} - \frac{1}{T} \sum_1^n A_{11} P^1$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= \sum_1^n \sum_j^m A_{1j}(i) P^{j-1} \left(\frac{T^j - T_0^j}{j}\right) + \sum_k^r B_k(k) P^{k-1} \\
&- T \sum_1^n \sum_j^m A_{1j}(i) P^{j-1} \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1}\right) \\
&- T \ln \frac{T}{T_0} \sum_{i=0}^n A_{11}(i) P^{i-1} - T \sum_1^m C_1(i) P^{i-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T &= \sum_1^n \sum_j^m A_{1j}(i)(i-1) P^{i-2} \left(\frac{T^j - T_0^j}{j}\right) + \sum_k^r B_k(k)(k-1) P^{k-2} \\
&- T \sum_1^n \sum_j^m A_{1j}(i)(i-1) P^{i-2} \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1}\right) \\
&- T \ln \frac{T}{T_0} \sum_1^n A_{11}(i)(i-1) P^{i-2} - T \sum_1^m C_1(i)(i-1) P^{i-2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P &= \sum_i^n \sum_j^m A_{ij}(i) P^{i-1} T^{j-1} - T \sum_i^n \sum_j^m A_{ij}(i) P^{i-1} T^{j-2} \\
&- \sum_i^n \sum_j^m A_{ij}(i) P^{i-1} \left(\frac{T^{j-1} - T_0^{j-1}}{j-1} \right) \\
&- \left(1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) \sum_i^n A_{i1}(i) P^{i-1} + \sum_i^m c_i(1) P^{i-1}
\end{aligned}$$

5. APLICACION DEL METODO AL CASO DEL METANOL LIQUIDO

5.1 Determinación del modelo de capacidad térmica isobárica.

Para los datos reportados de Goodwin (1987) de capacidad térmica isobárica siguientes:

CAPACIDAD TERMICA, Cp [J/molK]

T[K] P[bar]	210	270	330	390	450
1	71.04	76.64	87.39	---	---
6	71.03	76.63	87.34	101.36	---
10	71.03	76.62	87.31	101.23	---
20	71.02	76.59	87.22	100.93	---
50	41.01	76.51	86.97	100.11	121.67
100	70.99	76.40	86.60	98.96	116.22
250	70.94	76.12	85.74	96.54	107.94
400	70.91	75.93	85.14	94.96	103.76
600	70.90	75.75	84.57	93.55	100.47
700	70.90	75.69	84.36	93.04	99.33

se aplicó el método descrito en la sección 1 del presente capítulo para la determinación de los coeficientes del modelo polinomial de la forma:

$$C_p(T, P) = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij} T^{i-1} P^j \quad \dots (10)$$

obteniendose los valores siguientes:

TABLA DE COEFICIENTES Aij

j	i				
	0	1	2	3	4
1	-2.78751E+03	2.89963E+01	9.45711E-02	-2.15462E-04	1.54182E-07
2	6.85735E+01	-6.94260E-01	-1.93518E-03	4.39820E-06	-3.14326E-09
3	-6.93605E-01	7.05779E-03	1.63028E-05	-3.69503E-08	2.63694E-11
4	3.83760E-03	-3.94967E-05	-7.23912E-08	1.63562E-10	-1.16537E-13
5	-1.25725E-05	1.31444E-07	1.78763E-10	-4.02463E-13	2.86229E-16
6	2.44641E-08	-2.60243E-10	-2.32886E-13	5.221172E-16	-3.70596E-19
7	-2.62343E-11	2.83975E-13	1.25143E-16	-2.79258E-19	1.97721E-22
8	1.19825E-14	-1.31847E-16	---	---	---

El intervalo de aplicación puede manejarse de la siguiente manera:

1. Para $210 \leq T \leq 330$ y $1 \leq P \leq 700$
2. Para $210 \leq T \leq 450$ y $50 \leq P \leq 700$

Con $T = [K]$ y $P = [\text{bar}]$.

Esto es debido a que no existen valores de C_p para las condiciones fuera de este intervalo puesto que corresponde a la fase líquida (ver tabla de datos reportados).

5.2 Obtención de la entalpia y entropia para el metanol líquido

Para la determinación de la expresión de la entalpia de acuerdo a la expresión (2) es necesario determinar, primeramente, el segundo término del lado derecho sustituyendo la expresión de la capacidad térmica (10) en la ecuación 3 como sigue:

$$\int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_1} dT = \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) \quad \dots(11)$$

y para el primer término del lado derecho de ecuación 2, que es la expresión 4, se obtuvieron los valores de los coeficientes del polinomio que correlacionan los valores de entalpia a diferentes presiones a la temperatura $T_0 = 298.15$ K (valores tomados de Goodwin -1987-) con los valores para B_k siguientes:

k	0	1	2	3	4
B_k	-2.62524	2.61717	2.65366×10^{-4}	-2.17159×10^{-7}	8.24599×10^{-11}

esto es

$$\int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_0} dP = \sum_{l=0}^4 B_l P^l \quad \dots(12)$$

donde $P_0 = 1$ bar.

Al sustituir 11 y 12 en la ecuación 2 se tiene

$$H(T,P) = H_0 + \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) + \sum_{l=0}^4 B_l P^l \dots (13)$$

Para el metanol líquido a 298.15 K y 1 bar $H_0 = 19283.57$ J/mol si el estado de referencia seleccionado es el cristal perfecto a 0 K.

En forma análoga, para la entropía, haciendo el ajuste del modelo polinomial para los valores de entropía a diferentes presiones a la temperatura $T_0 = 298.15$ K (valores tomados de Goodwin -1987) se tiene

$$\int_{T_0, P_0}^{T_0, P_1} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_0} dP = [S(P)]_{T_0} \Big|_{P_0}^{P_1} = \sum_{l=0}^4 C_l P^l \dots (14)$$

Y el valor de los coeficientes es el siguiente:

l	0	1	2	3	4
C_l	6.00845×10^{-3}	-4.98594×10^{-3}	2.61359×10^{-6}	-3.2181×10^{-9}	1.8366×10^{-12}

y haciendo uso de la ecuación 10 se obtiene

$$\int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_1} dT =$$

$$\int_{P_1, T_0}^{P_1, T_1} \frac{C_p}{T} dT = \sum_{l=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{lj} p^l \left(\frac{T^{j-1} 298.15^{j-1}}{j-1} \right) \dots (15)$$

al sustituir 14 y 15 en 6 finalmente se obtiene

$$S(T, P) = S_0 + \sum_{l=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{lj} p^l \left(\frac{T^{j-1} 298.15^{j-1}}{j-1} \right) + \\ + \ln \frac{T}{298.15} \sum_{l=0}^4 A_{1l} P^{-l} + \sum_{l=0}^4 C_l P^l \dots (16)$$

Para el metanol líquido a 298.15 K y 1 bar $S_0 = 128.8976 \text{ J/mol K}$ si el estado de referencia seleccionado es el cristal perfecto a 0 K. Esto es, $S(T, P)$ es la entropía absoluta.

5.3 Obtención de la ecuación fundamental

Al hacer uso de la expresión 9 de la sección 4, y sustituyendo las ecuaciones 13 y 16 se tiene

$$\begin{aligned}
 G(T,P) = & H_0 - T S_0 + \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) - \\
 & - T \sum_{l=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1} \right) - T \ln \frac{T}{298.15} \sum_{l=0}^4 A_{1l} P^l + \\
 & + \sum_{l=0}^4 B_l P^l - T \sum_{l=0}^4 C_l P^l \quad \dots (17)
 \end{aligned}$$

Esta expresión 17 es, entonces, la ecuación fundamental del metanol líquido y de ella se pueden determinar todas las otras propiedades termodinámicas derivandola en forma adecuada.

Las expresiones de las derivadas presentadas en la sección 4 son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = & \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l T^{j-1} - S^* - T \sum_{l=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{lj} P^l T^{j-2} \\
 & - \sum_{l=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1} \right) - \left(1 + \ln \frac{T}{298.15} \right) \sum_{l=0}^4 A_{1l} P^l \\
 & - \sum_{l=0}^4 C_l P^l
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij} P^i (j-1) T^{j-2} - T \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij} P^i (j-2) T^{j-3}$$

$$- 2 \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij} P^i T^{j-2} - \frac{1}{T} \sum_{i=0}^4 A_{i1} P^i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij}(i) P^{i-1} \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j}\right) + \sum_{i=0}^4 B_i(i) P^{i-1}$$

$$- T \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij}(i) P^{i-1} \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1}\right)$$

$$- T \ln \frac{T}{298.15} \sum_{i=0}^4 A_{i1}(i) P^{i-1} - T \sum_{i=0}^4 C_i(i) P^{i-1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij}(i)(i-1) P^{i-2} \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j}\right) + \sum_{i=0}^4 B_i(i)(i-1) P^{i-2}$$

$$- T \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij}(i)(i-1) P^{i-2} \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1}\right)$$

$$- T \ln \frac{T}{298.15} \sum_{i=0}^4 A_{i1}(i)(i-1) P^{i-2} - T \sum_{i=0}^4 C_i(i)(i-1) P^{i-2}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_P &= \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij}(i) P^{i-1} T^{j-1} - T \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij}(i) P^{i-1} T^{j-2} \\
&- \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij}(i) P^{i-1} \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1} \right) \\
&- \left(1 + \ln \frac{T}{298.15} \right) \sum_{i=0}^4 A_{i1}(i) P^{i-1} + \sum_{i=0}^4 C_i(i) P^{i-1}
\end{aligned}$$

6. Resultados.

A continuación se presentan algunos de los resultados del cálculo de propiedades usando la representación de la función de Gibbs de la ecuación fundamental $G(T,P)$:

CAPACIDAD TERMICA, C_p [J/molK]

P[bar] T[K]	1	10	50	100	250	400	700
210	71.02	71.02	71.01	71.01	71.01	70.96	70.64
240	72.88	72.88	72.87	72.86	72.84	72.73	71.92
270	76.60	76.59	76.55	76.51	76.47	76.28	75.04
300	81.56	81.54	81.43	81.31	80.95	80.42	77.99
330	87.27	87.23	87.07	86.89	86.50	85.85	82.48
360	---	93.67	93.32	93.00	92.46	91.53	87.10
390	---	101.15	100.11	99.66	98.34	96.82	90.10
420	---	---	109.12	107.45	98.34	102.50	94.39
450	---	---	122.23	117.95	112.28	109.12	96.65

De la tabla de valores de entalpia se tiene una desviación máxima de 1.18%, la cual se presenta a 210 K y 700 bar, que corresponde al límite de la ecuación fundamental, dado que los valores de capacidad térmica están acotados en este intervalo.

TABLA 2. ENTALPIA H[J/mol]
PRESION[bar]

T[K]	1	10	50	100	250	400	700
210	2545.2	2569.6	2678.9	2815.8	3228.2	3663.2	4592.8
240	4699.7	4724.0	4832.8	4968.5	5378.5	5804.5	6721.6
270	6937.9	6962.0	7069.8	7205.2	7615.8	8038.4	8927.8
300	9308.1	9331.7	9437.2	9570.3	9975.3	10386.0	11215.6
330	11839.3	11861.9	11963.4	12091.9	12485.5	12876.3	13619.6
360		14573.3	14667.3	14788.4	15171.9	15538.7	16173.7
390		17494.1	17592.2	17679.3	18035.7	18371.8	18847.7
420			20707.2	20779.9	21072.1	21354.8	21612.2
450			24163.9	24152.2	24323.4	24534.6	24455.2

Con respecto a la entropía y la densidad, se tienen desviaciones de 0.6% y 5% respectivamente, las cuales también corresponde al límite de temperatura y presión de 210 K y 700 bar.

TABLA 3. ENTROPIA S[J/molK]
PRESION[bar]

T[K]	1	10	50	100	250	400	700
210	102.686	102.644	102.461	102.239	101.610	101.071	100.345
240	112.271	112.229	112.044	111.818	111.173	110.616	109.780
270	121.054	121.011	120.823	120.596	119.958	119.377	118.416
300	129.375	129.330	129.134	128.899	128.238	127.618	126.450
330	137.411	137.363	137.154	136.904	136.214	135.524	134.074
360		145.222	144.992	144.723	144.001	143.244	141.474
390		153.005	152.706	152.428	151.639	150.802	148.600
420			160.490	160.101	159.152	158.204	155.403
450			166.419	167.845	166.634	165.495	161.981

TABLA 4. DENSIDAD [mol/l]
PRESION[bar]

T[K]	1	10	50	100	250	400	700
210	27.01284	27.05136	27.21077	27.36174	227.58076	27.61912	27.70609
240	26.00192	26.04449	26.22065	26.38120	226.71699	26.74540	27.00652
270	25.10311	25.14765	25.33331	25.51928	225.87051	25.99060	26.66160
300	24.18826	24.23772	24.43787	24.64615	225.03889	25.22592	25.79039
330	23.30384	23.35962	23.58156	23.82100	224.23530	24.42878	25.13215
360		22.44457	22.69137	22.95602	223.35154	23.54105	23.61003
390		21.63788	21.79654	22.26787	222.86004	22.75913	22.99926
420			20.97960	21.32932	221.94615	21.69611	21.88650
450			20.15635	20.76551	221.42484	21.51629	21.44090

Se debe hacer notar que los valores de entalpia y entropia que aparecen en las tablas, fueron referidos al punto triple del metanol (175.59 K y 1.835×10^{-6} bar), con objeto de compararlos con los datos reportados en la literatura.

El cambio de estado de referencia del cristal perfecto a 0 K al punto triple del metanol se hizo de la manera siguiente:

Para la entalpia se tiene que referida al cristal perfecto a 0 K

$$(H(T,P) - H_0) = \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) + \sum_{l=0}^4 B_l P^l$$

al restar $(H_{pt} - H_0)$ en ambos lados de la ecuación, es decir

$$(H(T,P) - H_0) - (H_{pt} - H_0) = -(H_{pt} - H_0) + \sum_{l=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{lj} P^l \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) + \sum_{l=0}^4 B_l P^l$$

En donde H_{pt} es el valor de la entalpia a T_0 y P_0 referido al nuevo estado de referencia (metanol líquido en el punto triple).

El valor de $(H_{pt} - H_0)$ se obtuvo a partir de los datos reportados de entalpia referidos al punto triple para el metanol líquido por medio de

$$(H_{pt} - H_0) = (H(T,P) - H_0) - (H(T,P) - H_{pt})$$

puesto que se conoce ($H(T,P) - H_0$) de la expresión integrada de la diferencial dH y de los datos reportados se tiene ($H(T,P) - H_{pt}$).

La expresión final es

$$H(T,P) = H_{pt} + \sum_{i=0}^4 \sum_{j=1}^8 A_{ij} P^i \left(\frac{T^j - 298.15^j}{j} \right) + \sum_{i=0}^4 B_i P^i$$

donde $H_{pt} = 9158.46$ J/mol.

Para la entropía se hizo el mismo tratamiento, así que la expresión final es

$$S(T,P) = S_{pt} + \sum_{i=0}^4 \sum_{j=2}^8 A_{ij} P^i \left(\frac{T^{j-1} - 298.15^{j-1}}{j-1} \right) + \ln \frac{T}{298.15} \sum_{i=0}^4 A_{i1} P^i + \sum_{i=0}^4 C_i P^i$$

donde $S_{pt} = 128.866$ J/mol K.

Este método de determinación de propiedades y coeficientes termodinámicos a través de la correlación de datos experimentales de uno de los coeficientes termodinámicos, como lo es la capacidad térmica a diferentes temperaturas y presiones, también puede ser aplicado para la fase vapor y describir cualquier propiedad como las que se determinaron para el metanol líquido a partir de la ecuación fundamental.

CAPITULO 3

LA VELOCIDAD TERMODINAMICA DEL SONIDO

1. Introducción.

En este capítulo se presenta un procedimiento para calcular las propiedades termodinámicas de un líquido usando datos de velocidad del sonido a diferentes temperaturas y presiones, la capacidad térmica isobárica y la densidad, ambas como función de la temperatura a la presión de 1 bar, esto es:

$$\begin{aligned} [C_p(T)]_{P_0} &= A + B T + C T^2 + D T^3 \\ [\rho(T)]_{P_0} &= a + b T + c T^2 \end{aligned}$$

Se plantean las ecuaciones que permitirán describir los cambios en la densidad y la capacidad térmica isobárica con la presión a una temperatura dada, las cuales al ser resueltas por un método numérico usando pequeños incrementos en la presión se llega hasta las condiciones a las cuales se desea el valor de las propiedades. El método es aplicado al caso del metanol líquido usando dos artículos diferentes en donde se publican datos de la velocidad del sonido para dicho componente. Con el fin de comparar los resultados obtenidos con los de la literatura, se determinó el valor de las propiedades específicas y molares en los intervalos de 273.15 a 333.15 K desde 1 bar hasta 2800 bar, y 270 a 330 K desde 1 bar hasta 700 bar, respectivamente.

2. DESCRIPCION DEL MODELO

La termodinámica permite relacionar propiedades aparentemente no relacionadas, tal es el caso de la velocidad del sonido con otras propiedades termodinámicas. La velocidad termodinámica del sonido esta relacionada por la siguiente expresión:

$$c^2 = - \frac{C_p}{C_v} \frac{v^2}{M} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

en donde

- C Velocidad del sonido.
- C_p Capacidad térmica isobárica.
- C_v Capacidad térmica isocórica.
- M Masa molecular.
- P Presión.
- V Volumen específico.

o tambien $c^2 = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ (1)

En esta última expresión (1) aparece un término que relaciona los cambios de la presión cuando varia el volumen a entropía constante, así que por propiedades de las derivadas parciales (ver apéndice 2) se puede llegar a expresar el cambio de volumen con la presión a temperatura constante por

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \dots\dots\dots (2)$$

Esta ecuación (2), una vez integrada, describirá al volumen como una función de la presión a una temperatura dada, esto es $V = V(P,T)$, que es la ecuación de estado. Para poder obtener cualquier propiedad termodinámica es necesario conocer la capacidad térmica isobárica a las mismas condiciones de temperatura y presión, así que también será necesario encontrar una expresión para los cambio de la capacidad calorífica térmica con la presión a una temperatura dada, semejante a la expresión (2).

De (1) se tiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = - \frac{V^2}{C^2}$$

que es el primer término del lado derecho de la ecuación (2), también se sabe que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{V \alpha_p}{\frac{C_p}{T}} \dots\dots\dots (3)$$

Y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \alpha_p V \dots\dots\dots (4)$$

donde α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárico.

Esta ecuación (2), una vez integrada, describirá al volumen como una función de la presión a una temperatura dada, esto es $V = V(P,T)$, que es la ecuación de estado. Para poder obtener cualquier propiedad termodinámica es necesario conocer la capacidad térmica isobárica a las mismas condiciones de temperatura y presión, así que también será necesario encontrar una expresión para los cambio de la capacidad calorífica térmica con la presión a una temperatura dada, semejante a la expresión (2).

De (1) se tiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = - \frac{V^2}{C^2}$$

que es el primer término del lado derecho de la ecuación (2), también se sabe que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{V \alpha_p}{\frac{C_p}{T}} \dots\dots\dots (3)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \alpha_p V \dots\dots\dots (4)$$

donde α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárico.

Al sustituirse (1), (3) y (4) en (2) y considerando que $V = 1/\rho$ se obtiene

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_p^2}{C_p} \dots\dots\dots (5)$$

El primer término del lado derecho de esta expresión es el inverso del cuadrado de la velocidad del sonido. Para poder determinar este valor, se propone correlacionar los datos de la velocidad del sonido a diferentes temperaturas y presiones como un polinomio de la forma $C = A(T) + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + E(T) P^4 + F(T) P^5$, cuyos coeficientes han sido calculados por el método descrito en la sección anterior para la capacidad térmica isobárica, esto es

$$C = \sum_i^n \sum_j^m a_{ij} P^i T^j$$

En el segundo término del lado derecho de la expresión (5) se tiene la temperatura T a la cuál se desea calcular el valor de la densidad.

El término α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárico que esta definido por

$$\alpha_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots (6)$$

Al sustituirse (1), (3) y (4) en (2) y considerando que $V = 1/\rho$ se obtiene

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_p^2}{c_p} \dots\dots\dots (5)$$

El primer término del lado derecho de esta expresión es el inverso del cuadrado de la velocidad del sonido. Para poder determinar este valor, se propone correlacionar los datos de la velocidad del sonido a diferentes temperaturas y presiones como un polinomio de la forma $C = A(T) + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + E(T) P^4 + F(T) P^5$, cuyos coeficientes han sido calculados por el método descrito en la sección anterior para la capacidad térmica isobárica, esto es

$$C = \sum_i^n \sum_j^m a_{ij} P^i T^j$$

En el segundo término del lado derecho de la expresión (5) se tiene la temperatura T a la cuál se desea calcular el valor de la densidad.

El término α_p es el coeficiente de expansión térmica isobárico que esta definido por

$$\alpha_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots (6)$$

como se puede ver, α_p es función de ρ y esta a su vez lo es de la temperatura para una presión dada, por lo cual se propone que la densidad quede descrita por un polinomio de tipo parabólico de la forma siguiente

$$\rho (T) = a + b T + c T^2 \dots\dots\dots(7)$$

para cualquier presión.

El último término también incluye la capacidad térmica, y como se desean expresar los cambios de ésta con la presión se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T$$

que se puede también escribir como

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P$$

por las propiedades de las derivadas (ver apéndice 2).

De $dH = T dS + 1/\rho dP$ se tiene

$$(\partial H/\partial P)_T = 1/\rho (1 - T \alpha_p) \dots\dots\dots(8)$$

y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho} (1 - T \alpha_p) \right) \right]_P$$

$$= - \frac{1}{\rho} \left[T \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_P + \alpha_p \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{\rho^2} (1 - T \alpha_p) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$= - \frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_P - \frac{\alpha_p}{\rho} + \frac{\alpha_p}{\rho} (1 - T \alpha_p)$$

finalmente

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = - \frac{T}{\rho} \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_P \right] \dots\dots\dots (9)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (5), (7) y (9) y además conociendo las expresiones para

$$[\rho(T)]_{P_0} = a + b T + c T^2 \dots\dots\dots (10)$$

y para

$$[C_p(T)]_{P_0} = A + B T + C T^2 + D T^3 \dots\dots\dots (11)$$

como condiciones de frontera, se podrá obtener el valor de cualquier propiedad termodinámica deseada.

3. METODO DE SOLUCION

Se tiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales parciales

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_p^2}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = - \frac{T}{\rho} \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\alpha_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

y con las respectivas condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} [\rho (T)]_{P_0} &= a + b T + c T^2 \\ [C_p (T)]_{P_0} &= A + B T + C T^2 + D T^3 \end{aligned}$$

Como se puede observar es un sistema no lineal, así que para resolverlo se propone desarrollar una serie de Taylor para la densidad ρ , y la capacidad térmica isobárica C_p en el punto P_0, T_0 :

$$\rho(P, T_0) = \rho(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T_0, P_0} \frac{(P - P_0)}{1!} + \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial P^2} \right)_{T_0, P_0} \frac{(P - P_0)^2}{2!} + \dots$$

$$C_p(P, T_0) = C_p(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_{T_0, P_0} \frac{(P - P_0)}{1!} + \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial P^2} \right)_{T_0, P_0} \frac{(P - P_0)^2}{2!} + \dots$$

Si se considera que las diferencias de presión son pequeñas, se podrán despreciar los términos de orden superior a uno debido a que esas diferencias de presión serán todavía más pequeñas al elevarse a una potencia entera, así que el sistema es de la siguiente forma:

$$\rho(P, T_0) = \rho(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T_0, P_0} (P - P_0)$$

$$C_p(P, T_0) = C_p(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_{T_0, P_0} (P - P_0)$$

y claramente se ve que este es el método de Euler.

Al generalizarlo para cualquier punto P_i, T_j se tendrá:

$$\rho(P_{i+1}, T_j) = \rho(P_i, T_j) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T_j, P_i} (P_{i+1} - P_i)$$

$$C_p(P_{i+1}, T_j) = C_p(P_i, T_j) + \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_{T_j, P_i} (P_{i+1} - P_i)$$

4. ALGORITMO DE RESOLUCION

1. Calcular ρ y C_p a tres temperaturas diferentes, T_j (donde $j=0,1,2$ y T_1 es igual a la temperatura a la cual se desea realizar el calculo. T_0 y T_2 son puntos vecinos, los cuales permitirán el calculo de los coeficientes de la ecuación (7) para presiones subsecuentes) debido a que solo se conocen los coeficientes a la presión inicial P_0 .

$$\begin{array}{ll} \rho(T_0, P_0) & C_p(T_0, P_0) \\ \rho(T_1, P_0) & C_p(T_1, P_0) \\ \rho(T_2, P_0) & C_p(T_2, P_0) \end{array}$$

2. Calcular

- El valor de la velocidad del sonido a T_j y P_i por medio de la ecuación polinomial $C = \sum_i^n \sum_j^m a_{ij} P^i T^j$

y también el coeficiente de expansión térmica así como su derivada usando las ecuaciones

$$\begin{array}{l} - \alpha_p (P_i, T_j) = -(b + 2c T_j) / \rho(P_i, T_j) \\ - (\partial \alpha_p / \partial T)_p = \alpha_p^2 - 2c / \rho(P_i, T_j) \end{array}$$

con lo cual se obtienen las cantidades siguientes

$$\begin{array}{lll} C (P_0, T_0) & \alpha_p (P_0, T_0) & (\partial \alpha_p / \partial T)_p (P_0, T_0) \\ C (P_0, T_1) & \alpha_p (P_0, T_1) & (\partial \alpha_p / \partial T)_p (P_0, T_1) \\ C (P_0, T_2) & \alpha_p (P_0, T_2) & (\partial \alpha_p / \partial T)_p (P_0, T_2) \end{array}$$

3. Incrementar la presión a P_{i+1} y calcular $\rho(P_{i+1}, T_j)$ y $C_p(P_{i+1}, T_j)$ empleando el método de Euler para resolver las ecuaciones diferenciales (5) y (9), esto es

$$\rho(P_{i+1}, T_j) = \rho(P_i, T_j) + \left[\frac{1}{C^2(P_i, T_j)} + \frac{T_j \alpha_p^2(P_i, T_j)}{C_p(P_i, T_j)} \right] (P_{i+1} - P_i)$$

$$C_p(P_{i+1}, T_j) = C_p(P_i, T_j) -$$

$$- \frac{T_j}{\rho(P_i, T_j)} \left[\alpha_p^2(P_i, T_j) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p (P_i, T_j) \right] (P_{i+1} - P_i)$$

así que para el primer incremento

$$\rho(P_1, T_0) = \rho(P_0, T_0) + \left[\frac{1}{C^2(P_0, T_0)} + \frac{T_0 \alpha_p^2(P_0, T_0)}{C_p(P_0, T_0)} \right] (P_1 - P_0)$$

$$C_p(P_1, T_0) = C_p(P_0, T_0) -$$

$$- \frac{T_0}{\rho(P_0, T_0)} \left[\alpha_p^2(P_0, T_0) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p (P_0, T_0) \right] (P_1 - P_0)$$

$$\rho(P_1, T_1) = \rho(P_0, T_1) + \left[\frac{1}{C^2(P_0, T_1)} + \frac{T_1 \alpha_p^2(P_0, T_1)}{C_p(P_0, T_1)} \right] (P_1 - P_0)$$

$$C_p(P_1, T_1) = C_p(P_0, T_1) -$$

$$- \frac{T_1}{\rho(P_0, T_1)} \left[\alpha_p^2(P_0, T_1) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p (P_0, T_1) \right] (P_1 - P_0)$$

$$\rho(P_1, T_2) = \rho(P_0, T_2) + \left[\frac{1}{c^2(P_0, T_2)} + \frac{T_2 \alpha_p^2(P_0, T_2)}{C_p(P_0, T_2)} \right] (P_1 - P_0)$$

$$C_p(P_1, T_2) = C_p(P_0, T_2) -$$

$$- \frac{T_2}{\rho(P_0, T_2)} \left[\alpha_p^2(P_0, T_2) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p (P_0, T_2) \right] (P_1 - P_0)$$

4. Con los nuevos valores de $\rho(P_{i+1}, T_i)$ determinar el valor de los coeficientes de la ecuación (7) resolviendo el sistema de tres ecuaciones [$\rho_0(T_0, P_{i+1}), \rho_1(T_1, P_{i+1})$ y $\rho_2(T_2, P_{i+1})$] con tres incógnitas (a, b y c), esto es

$$\begin{bmatrix} 1 & T_0 & T_0^2 \\ 1 & T_1 & T_1^2 \\ 1 & T_2 & T_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_0 \\ \rho_1 \\ \rho_2 \end{bmatrix}$$

por lo tanto, los coeficientes de la densidad serán diferentes a cada presión y se pueden escribir como

$$[\rho(T)]_{P_1} = a_{P_1} + b_{P_1}T + c_{P_1}T^2$$

y para el primer incremento de presión será

$$[\rho(T)]_{P_1} = a_{P_1} + b_{P_1}T + c_{P_1}T^2$$

5. Repetir el paso 2, pero ahora considerar el nuevo valor de los coeficientes de la ecuación (7) calculados en el punto 4

$$\alpha_p(P_1, T_1) = -(b_{P_1} + 2c_{P_1}T_1) / \rho(P_1, T_1)$$

$$(\partial\alpha_p/\partial T)_p = \alpha_p^2 - 2c_{P_1} / \rho(P_1, T_1)$$

así que se tendrán para el primer incremento de presión, P1:

C (P1, T0)	$\alpha_p (P_1, T_0)$	$(\partial\alpha_p/\partial T)_p (P_1, T_0)$
C (P1, T1)	$\alpha_p (P_1, T_1)$	$(\partial\alpha_p/\partial T)_p (P_1, T_1)$
C (P1, T2)	$\alpha_p (P_1, T_2)$	$(\partial\alpha_p/\partial T)_p (P_1, T_2)$

continuar con los puntos 3

$$\rho(P_2, T_0) = \rho(P_1, T_0) + \left[\frac{1}{c^2(P_1, T_0)} + \frac{T_0 \alpha_p^2(P_1, T_0)}{C_p(P_1, T_0)} \right] (P_2 - P_1)$$

$$C_p(P_2, T_0) = C_p(P_1, T_0) - \frac{T_0}{\rho(P_1, T_0)} \left[\alpha_p^2(P_1, T_0) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p(P_1, T_0) \right] (P_2 - P_1)$$

$$\rho(P_2, T_1) = \rho(P_1, T_1) + \left[\frac{1}{C^2(P_1, T_1)} + \frac{T_1 \alpha_p^2(P_1, T_1)}{C_p(P_1, T_1)} \right] (P_2 - P_1)$$

$$C_p(P_2, T_1) = C_p(P_1, T_1) - \frac{T_1}{\rho(P_1, T_1)} \left[\alpha_p^2(P_1, T_1) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p(P_1, T_1) \right] (P_2 - P_1)$$

$$\rho(P_2, T_2) = \rho(P_1, T_2) + \left[\frac{1}{C^2(P_1, T_2)} + \frac{T_2 \alpha_p^2(P_1, T_2)}{C_p(P_1, T_2)} \right] (P_2 - P_1)$$

$$C_p(P_2, T_2) = C_p(P_1, T_2) - \frac{T_2}{\rho(P_1, T_2)} \left[\alpha_p^2(P_1, T_2) \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p(P_1, T_2) \right] (P_2 - P_1)$$

y 4

$$[\rho(T)]_{P_2} = a_{P_2} + b_{P_2} T + c_{P_2}^2 T^2$$

hasta llegar usando pequeños incrementos de presión al valor de la presión a la cual se desea hacer el cálculo.

Con las propiedades calculadas de densidad $\rho(P,T)$, capacidad calorífica isobárica $C_p(P,T)$, el coeficiente de expansión térmica $\alpha_p(P,T)$ y la derivada $(\partial\rho/\partial P)_T$ se pueden determinar más propiedades, como por ejemplo:

- El coeficiente de compresibilidad isotérmica $\beta_T = 1/\rho (\partial\rho/\partial P)_T$ como se conoce la expresión de la derivada se puede escribir

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left[-\frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_p^2}{C_p} \right]$$

- La capacidad calorífica isocórica, si se parte de la siguiente relación

$$C_p = C_v - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{1}{1 + \frac{T V^2 [1/V(\partial V/\partial T)_P]^2}{C_p V [1/V(\partial V/\partial P)_T]}} = \frac{1}{1 - \frac{T \alpha_p^2}{C_p} \frac{1}{\rho \beta_T}}$$

se puede escribir $T\alpha_p^2 / C_p = \rho \beta_T - 1/c^2$ entonces

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{1}{1 - 1 + \frac{1}{\rho \beta_T c^2}} = \rho \beta_T c^2 = \left[\frac{1}{c^2} + \frac{T \alpha_p^2}{C_p} \right] c^2$$

la expresión final será

$$C_v = \frac{C_p}{1 + \frac{T \alpha_p^2 c^2}{C_p}}$$

- La entalpia

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

de la expresión (8), la definición de la capacidad térmica isobárica , con los límites correspondientes y un estado de referencia se tendrá

$$H(T, P) = H^0 + \int_{P_0, T_0}^{P_0, T} C_p^0 dT + \int_{T, P_0}^{T, P} \frac{1}{\rho} (1 - T \alpha_p) dP$$

- La entropía de forma semejante

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

con la expresión (4)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \alpha_P V$$

la definición de C_p

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

límites correspondientes y estado de referencia

$$S(T, P) = S^0 + \int_{P_0, T_0}^{P, T} \frac{C_p^0}{T} dT - \int_{T, P_0}^{T, P} \frac{\alpha_P}{\rho} dP$$

5. APLICACION DEL METODO PARA EL METANOL LIQUIDO

La primera fuente de datos de velocidad de sonido para el metanol líquido que se usó fué Tongfan Sun, Samirendra N. Biswas, Nestor trappeniers y Cornelis A. Ten Seldam (1988)

Los datos experimentales reportados son los siguientes

VELOCIDAD DEL SONIDO [m/seg] MEDIDA EN METANOL LIQUIDO
[J. Chem. Eng. Data 1988, 33, 395-398]

TEMPERATURA [K]

Presión [bar]	274.74	283.17	293.15	303.15	313.11	323.05	332.95
1.0	1183.4	1154.1	1121.0	1087.1	1054.6	1022.3	990.3
199.8	1283.1	1257.6	1228.4	1199.1	1171.1	1143.7	1116.8
399.3	1368.6	1345.1	1318.6	1292.1	1267.0	1242.4	1218.5
597.5	1443.5	1421.4	1396.9	1372.1	1349.0	1326.5	1304.6
799.5	1512.1	1491.3	1466.2	1445.0	1423.5	1402.5	1381.9
1000.6	1574.5	1554.6	1532.8	1510.9	1490.3	1470.5	1450.2
1200.9	1632.0	1612.7	1591.8	1570.9	1551.3	1532.6	1514.3
1400.0	1685.2	1666.5	1646.5	1626.4	1607.5	1589.7	1572.0
1601.1	1735.7	1717.5	1698.2	1678.8	1660.6	1643.4	1626.4
1803.3	1783.7	1765.9	1747.2	1728.5	1710.9	1694.2	1677.7
2004.9	1829.0	1811.5	1793.4	1775.0	1758.1	1741.9	1726.0
2202.2	1871.3	1853.7	1836.2	1818.4	1802.1	1786.2	1770.7
2401.6	1912.2	1895.0	1877.7	1860.5	1844.4	1829.1	1814.0
2603.1	1951.8	1934.8	1918.1	1901.1	1885.3	1870.7	1855.7
2758.5	1981.3	1964.5	1948.1	1931.4	1915.9	1901.6	1886.8

Se ajustó un modelo polinomial de la forma

$$C = A(T) + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + E(T) P^4 + F(T) P^5$$

o también, escrito de otra forma

$$C = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^4 a_{ij} P^i T^j$$

donde $P = \text{bar}$

$T = K$

$a_{ij} = m \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-i} K^{-j}$

a continuación se da la tabla de los valores de los coeficientes

Coeficientes Aij del modelo polinomial
 $C = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + E(T)P^4 + F(T)P^5$
 para la velocidad del sonido en el metanol líquido

		Aij			
i		j			
		0	1	2	3
0		2.66187E03	-8.32903E00	1.44407E-02	-1.35297E-05
1		-2.58804E00	2.86009E-02	-9.28498E-05	1.09821E-07
2		9.14016E-03	-9.17819E-05	3.05659E-07	-3.47903E-10
3		-9.16535E-06	9.16485E-08	-3.05517E-10	3.44279E-13
4		3.80007E-09	-3.79325E-11	1.26295E-13	-1.41540E-18
5		-5.51021E-13	5.49359E-15	-1.82673E-17	2.04031E-20

Se ajustó un modelo polinomial de la forma

$$C = A(T) + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3 + E(T) P^4 + F(T) P^5$$

o también, escrito de otra forma

$$C = \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^4 a_{ij} P^i T^j$$

donde P = bar

T = K

$a_{ij} = m \ s^{-1} \ bar^{-1} \ K^{-j}$

a continuación se da la tabla de los valores de los coeficientes

Coeficientes Aij del modelo polinomial
 $C = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + E(T)P^4 + F(T)P^5$
 para la velocidad del sonido en el metanol líquido

		Aij		
i		j		
	0	1	2	3
0	2.66187E03	-8.32903E00	1.44407E-02	-1.35297E-05
1	-2.58804E00	2.86009E-02	-9.28498E-05	1.09821E-07
2	9.14016E-03	-9.17819E-05	3.05659E-07	-3.47903E-10
3	-9.16535E-06	9.16485E-08	-3.05517E-10	3.44279E-13
4	3.80007E-09	-3.79325E-11	1.26295E-13	-1.41540E-18
5	-5.51021E-13	5.49359E-15	-1.82673E-17	2.04031E-20

La densidad como función de la temperatura será

$$\rho(T) = 1032.594 - 0.704285 T - 4.050949 T^2$$

y la capacidad calorífica también como función de la temperatura

$$C_p^0 = 2438.75 - 1.572755 T - 7.027293 \times 10^{-3} T^2 + 4.446968 \times 10^{-5} T^3$$

ambas a la presión de 1 bar.

Al resolver las ecuaciones (5), (7) y (9) por el método de Euler se obtuvieron los siguientes resultados

Densidad [Kg/m³]

Presión	Temperatura				
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	809.99	800.69	781.86	762.70	753.00
200	825.62	817.17	800.15	783.00	774.39
600	851.05	843.67	828.87	814.02	806.59
1000	871.59	864.92	851.53	838.06	831.32
1400	889.06	882.93	870.58	858.09	851.83
1800	904.37	898.66	887.11	875.41	869.53
2000	911.40	905.87	894.68	883.31	877.58
2400	924.42	919.23	908.67	897.89	892.44
2800	936.30	931.42	921.42	911.16	905.95

Capacidad Térmica Isobárica, Cp [J/(Kg K)]

Presion			Temperatura	[K]	
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	2391.1	2439.5	2555.0	2697.3	2779.1
200	2370.8	2417.8	2530.2	2669.4	2749.6
600	2343.9	2389.4	2499.3	2636.5	2716.3
1000	2324.5	2369.2	2478.0	2615.3	2695.8
1400	2307.9	2352.0	2460.6	2599.3	2681.5
1800	2292.4	2336.1	2444.9	2585.9	2670.4
2000	2284.9	2328.4	2437.9	2579.8	2665.5
2400	2269.6	2312.9	2422.7	2568.5	2657.2
2800	2253.7	2297.0	2408.3	2558.4	2650.9

Coefficiente de expansión térmica, $\beta \cdot 10^4$ [1/K]

Presión			Temperatura	[K]	
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	11.43	11.66	12.15	12.67	12.94
200	10.21	10.37	10.68	10.99	11.14
600	8.65	8.75	8.95	9.14	9.22
1000	7.64	7.73	7.90	8.07	8.14
1400	6.89	6.98	7.16	7.33	7.40
1800	6.30	6.40	6.60	6.79	6.87
2000	6.05	6.15	6.36	6.56	6.65
2400	5.60	5.71	5.95	6.17	6.28
2800	5.20	5.33	5.60	5.85	5.97

Capacidad Térmica Isocórica, Cv [J/(Kg K)]

Presión			Temperatura	[K]	
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	1974.7	2015.4	2116.5	2246.0	2322.3
200	1977.1	2016.6	2115.2	2241.9	2316.8
600	1981.0	2018.4	2112.0	2233.6	2306.0
1000	1985.5	2020.7	2110.1	2228.4	2299.9
1400	1989.2	2022.4	2108.2	2224.2	2295.5
1800	1991.7	2023.1	2105.6	2219.7	2291.0
2000	1992.6	2023.1	2104.1	2217.5	2288.9
2400	1994.0	2022.7	2101.0	2213.7	2286.1
2800	1994.1	2021.0	2096.9	2209.5	2283.3

Coefficiente de compresibilidad Isotérmica, $\beta_T \cdot 10^3$ [1/bar]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	10.570	11.340	13.050	15.060	16.210
200	8.761	9.283	10.410	11.650	12.330
600	6.624	6.931	7.565	8.224	8.564
1000	5.394	5.609	6.043	6.482	6.704
1400	4.577	4.742	5.070	5.395	5.556
1800	3.989	4.122	4.384	4.640	4.767
2000	3.751	3.873	4.112	4.344	4.459
2400	3.357	3.463	3.667	3.864	3.961
2800	3.039	3.131	3.309	3.479	3.562

Entalpia, H [J/Kg] referida a 273.15 K y 1 bar

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	0.0	24148.3	74051.5	126529.1	153905.3
200	17160.4	41098.6	90536.0	142484.6	203155.7
600	52641.4	76298.7	125129.1	176415.8	203155.7
1000	88770.1	112220.7	160607.6	211420.0	237917.1
1400	125201.9	148471.2	196469.2	246870.8	273161.8
1800	161772.0	184873.8	232498.6	282504.1	308597.0
2000	180090.8	203101.4	250539.3	300344.6	326335.7
2400	216739.7	239574.7	286629.7	336023.0	361804.9
2800	253396.1	276045.6	322697.5	371658.7	397222.0

Entropia, S [J/(Kg K)] referida a 273.15 K y 1 bar

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	273.15	283.15	303.15	323.15	333.15
1	0.00	86.82	257.07	424.66	508.09
200	-26.24	59.82	228.49	394.39	425.99
600	-70.94	14.12	180.72	344.50	425.99
1000	-108.64	-24.32	140.76	303.04	383.79
1400	-141.58	-57.91	105.85	266.82	346.95
1800	-170.96	-87.91	74.58	234.30	313.83
2000	-184.56	-101.82	60.04	219.13	298.36
2400	-209.91	-127.80	32.77	190.57	269.17
2800	-233.11	-151.66	7.56	164.01	241.97

los valores de densidad, ρ , presentan una desviación hasta del 0.23 %, la cual se da a 333.15 K y 2800 bar.

El error en la capacidad térmica isobárica, C_p , fué hasta 1.5 %, también presente en el límite de presión para la ecuación velocidad del sonido .

Para el coeficiente de expansión térmica, α_p , se presentó una desviación hasta del 2.5 %.

El coeficiente de compresibilidad isotérmica, β_T , tuvo una desviación menor que la del coeficiente anterior, pues fué del 0.168%.

Para la capacidad térmica isocórica se tuvo hasta 1.4% de error y esto es debido a que su valor se estima a partir del valor del C_p , como este presenta desviación, repercute directamente.

Los valores de entalpia y entropia fueron referidos a 273.15 K y 1 bar con el motivo de poder hacer una comparación directa de los valores reportados, presentando hasta 0.9% y 1.38% de error, respectivamente.

A continuación se presentan los datos de velocidad del sonido para el metanol líquido reportados por Robert D. Goodwin (1987).

VELOCIDAD DEL SONIDO [m/seg] REPORTADA PARA METANOL LIQUIDO
[J. Phys. Chem. Ref. Data 1987, Vol 16, No. 4]

TEMPERATURA [K]

Presión [bar]	270	280	290	300	310	320	330
1	1174	1150	1125	1100	1073	1045	1016
4	1176	1152	1128	1102	1075	1048	1019
10	1180	1157	1132	1107	1080	1053	1024
20	1187	1164	1139	1114	1088	1061	1033
30	1194	1171	1147	1121	1096	1069	1041
50	1207	1184	1160	1136	1110	1084	1056
75	1223	1200	1177	1152	1127	1101	1071
100	1238	1215	1192	1168	1143	1118	1092
150	1265	1243	1220	1197	1173	1149	1124
200	1290	1269	1247	1224	1201	1177	1153
300	1336	1315	1294	1272	1250	1228	1204
400	1376	1356	1335	1315	1294	1272	1250
500	1413	1393	1373	1353	1333	1312	1291
600	1447	1427	1408	1388	1369	1349	1329
700	1478	1459	1440	1421	1402	1383	1363

La siguiente tabla presenta los valores de los coeficientes para el polinomio de la velocidad del sonido.

Coeficientes Aij del modelo polinomial
 $C = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + E(T)P^4 + F(T)P^5$
 para la velocidad del sonido en el metanol líquido

i	Aij			
	0	1	2	3
0	1.78165E03	-3.10920E00	6.67971E-03	-1.30072E-05
1	2.28827E00	-1.54050E-02	4.447420E-05	-3.36087E-08
2	-3.22897E-02	3.31317E-04	-1.14991E-06	1.30620E-09
3	7.95204E-05	-9.01828E-07	3.38774E-09	-4.14333E-12
4	-9.52593E-10	2.50978E-10	-1.68058E-12	2.76366E-15
5	-7.06708E-11	5.42189E-13	-1.23239E-15	7.41830E-19

La densidad como función de la temperatura será

$$\rho(T) = 31.8996 - 0.0196983 T - 1.6581 \times 10^{-5} T^2$$

$$\rho = \text{mol} / \text{l} \quad T = \text{K}$$

y la capacidad térmica también como función de la temperatura

$$C_p^0 = 147.974 - 0.893995 T + 3.14071 \times 10^{-3} T^2 - 2.99367 \times 10^{-6} T^3$$

$$C_p^0 = \text{J} / (\text{mol K}) \quad T = \text{K}$$

ambas a la presión inicial de 1 bar y para el intervalo de temperatura de 270 a 330 K.

Los resultados al resolver el sistema descrito por el mismo método que en el planteamiento anterior son los siguientes

Densidad [mol/l]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	25.37342	25.08288	24.49776	23.89937	23.59225
10	25.39785	25.10832	24.52623	23.93034	23.62509
50	25.50347	25.21821	24.64561	24.06308	23.76550
100	25.62955	25.34911	24.78778	24.21929	23.93004
250	25.97712	25.70857	24.17481	24.63986	24.37003
400	26.29052	26.03121	25.51883	25.00901	24.75359
500	26.48495	26.23087	25.73001	25.23418	24.98659
600	26.66977	26.42046	25.92997	25.44604	25.20517
700	26.84629	26.60135	26.12016	25.64671	25.41170

Capacidad Térmica Isobárica, C_p [J/(mol K)]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	76.64	78.20	81.62	85.40	87.39
10	76.62	78.16	81.57	85.33	87.31
50	76.51	78.04	81.38	85.05	86.98
100	76.40	77.89	81.16	84.74	86.61
250	76.12	77.53	80.61	83.97	85.72
400	75.91	77.25	80.19	83.38	85.04
500	75.79	77.10	79.95	83.05	84.67
600	75.69	76.97	79.75	82.77	84.35
700	75.60	76.85	79.56	82.52	84.08

Coefficiente de expansión térmica, $\beta \cdot 10^4$ [1/K]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	11.448	11.594	12.046	12.724	13.155
10	11.399	11.534	11.975	12.634	13.052
50	11.192	11.311	11.688	12.265	12.630
100	10.958	11.051	11.367	11.860	12.173
250	10.368	10.404	10.581	10.898	11.106
400	9.897	9.892	9.972	10.171	10.313
500	9.625	9.600	9.633	9.773	9.879
600	9.372	9.335	9.335	9.427	9.504
700	9.139	9.093	9.067	9.122	9.175

Capacidad Térmica Isocórica, C_v [J/(Kg K)]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	63.66	64.95	67.64	70.43	71.85
10	63.61	64.90	67.58	70.37	71.78
50	63.42	64.69	67.36	70.12	71.51
100	63.23	64.49	67.14	69.87	71.25
250	62.86	64.11	66.72	69.40	70.75
400	62.66	63.90	66.49	69.14	70.48
500	62.58	63.82	66.39	69.03	70.37
600	62.55	63.78	66.33	68.96	70.30
700	62.54	63.75	66.27	68.91	70.26

Coefficiente de compresibilidad Isotérmica, $\beta_T \cdot 10^3$ [1/bar]

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	10.750	11.330	12.710	14.490	15.570
10	10.620	11.190	12.540	14.270	15.320
50	10.130	10.650	11.860	13.400	14.320
100	9.603	10.070	11.150	12.500	13.300
250	8.429	8.786	9.604	10.590	11.160
400	7.595	7.883	8.533	9.302	9.739
500	7.149	7.408	7.978	8.641	9.016
600	6.765	7.003	7.513	8.092	8.417
700	6.434	6.647	7.105	7.625	7.913

Entalpia, H [J/mol] referida al punto triple*.

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	6919.3	7693.3	9290.8	10960.5	11824.3
10	6943.8	7717.6	9314.4	10982.9	11846.0
50	7053.3	7826.1	9419.9	11084.2	11944.6
100	7191.3	7963.0	9554.0	11214.1	12071.9
250	7609.5	7379.8	9966.0	11618.6	12471.6
400	8031.4	8801.6	10386.7	12036.6	12887.7
500	8313.7	9084.4	10669.7	12319.6	13170.4
600	8596.9	9387.9	10954.0	12604.4	13455.5
700	8880.5	9652.0	11239.0	12890.4	13742.2

*Punto triple: 175.59 K y $1.835 \cdot 10^{-5}$ bar.

Entropia, S [J/(mol K)] referida al punto triple*.

Presión	Temperatura [K]				
[bar]	270	280	300	320	330
1	120.912	123.727	129.236	134.623	137.281
10	120.872	123.686	129.192	134.575	137.231
50	120.697	123.507	129.004	134.373	137.021
100	120.489	123.295	128.782	134.138	136.777
250	119.918	122.719	128.190	133.522	136.146
400	119.410	122.211	127.677	133.000	135.619
500	119.099	121.901	127.368	132.690	135.308
600	118.807	121.611	127.080	132.404	135.022
700	118.532	121.338	126.810	132.137	134.757

A continuación se presenta la tabla de errores máximos identificados todos ellos en el límite de presión así como de temperatura , 700bar y 330 K, que es justificable debido a que conforme aumenta la presión el error aumenta por que los incrementos en la resolución de las ecuaciones diferenciales es sobre la presión.

TABLA DE ERRORES.

	X ERROR
VELOCIDAD DEL SONIDO, C	0.018
DENSIDAD, ρ	0.005
CAPACIDAD CALORIFICA ISOBARICA, C_p	0.330
COEF. EXPANSION TERMICA, α_p	0.700
CAPACIDAD CALORIFICA ISOCDRICA, c_v	0.140
COEF. COMPRESIBILIDAD ISOT., β_T	0.061
ENTALPIA	0.320
ENTROPIA	0.300

Estos errores pueden ser disminuidos si el incremento es cada vez más pequeño. El incremento de presión fué de 1 bar para ambos casos.

Ambos casos solo pueden ser comparados hasta el límite del segundo caso, que son los 700 bar, y los errores son de la misma magnitud, así que si se pudiera llegar hasta los 2800 bar se tendría un error semejante.

CONCLUSIONES.

EL presente trabajo ha mostrado la relación entre variables aparentemente no relacionadas, como es el caso de la densidad con la velocidad del sonido, pero lo más significativo es la semejanza entre los dos métodos expuestos para la determinación de propiedades termodinámicas.

Como se puede ver en el cuadro siguiente

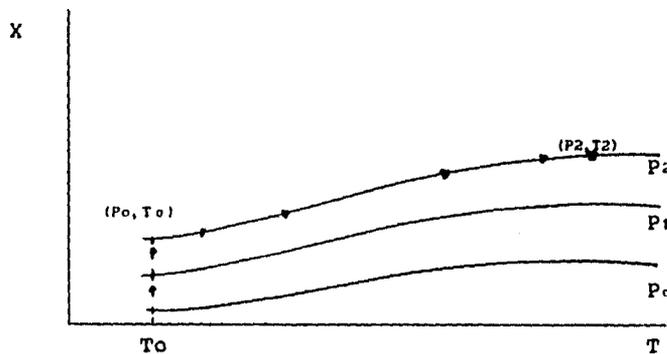
$C_p = \sum_1^n \sum_j^m a_{ij} P^i T^{j-1}$	$C = \sum_1^n \sum_j^m a_{ij} P^i T^j$
[H(P)] _{T₀}	[ρ(T)] _{P₀}
[S(P)] _{T₀}	[C _p (T)] _{P₀}

Ambos métodos hacen uso de un coeficiente termodinámico (la capacidad térmica isobárica, C_p, y la velocidad del sonido, C) para los cuales se propuso un modelo polinomial para la correlación de datos reportados en la literatura, tal vez se puede preguntar ¿porqué se utilizó un modelo polinomial para dichos coeficientes?, bueno, este tipo de modelo es empírico y fué resultado de observar la forma de las curvas al trazar gráficas de los datos experimentales o reportados (ya sea de C_p o C) contra temperatura o presión.

Ambos métodos requieren de conocer un par de propiedades como los son:

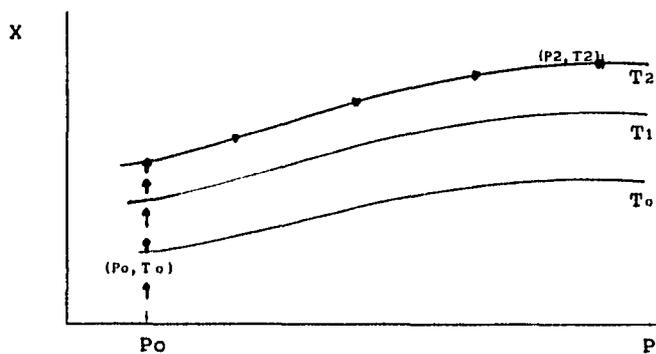
- La entropía y la entalpia como función de la presión a la temperatura de referencia T_0 (para el caso descrito en capítulo 2), así que si se desea conocer el valor de las propiedades de un sistema a las condiciones (P_2, T_2) referidas al estado (P_0, T_0) , ver gráfica 1, el primer cambio de la trayectoria es isotérmico de (P_0, T_0) a (P_2, T_0) , por lo tanto, estará dado por la propiedad $[H(P)]_{T_0}$ o $[S(P)]_{T_0}$, según sea el caso, y el segundo cambio de (P_2, T_0) a (P_2, T_2) lo proporcionará el uso del coeficiente termodinámico expresado en forma adecuada (ecuación 3 y segundo término de ec.6 del capítulo 2).

GRAFICA 1.



- Y la densidad y la capacidad térmica isobárica, ambos como función de la temperatura a la presión de referencia P_0 (para el caso del método del capítulo 3) y aquí también cuando se quiere conocer el valor de las propiedades de un sistema a las condiciones (P_2, T_2) referidas a (P_0, T_0) , ver la gráfica 2, el primer cambio es de (P_0, T_0) a (P_0, T_2) el cual es descrito por la propiedad $[\rho(T)]_{P_0}$ o $[C_p(T)]_{P_0}$ según sea el caso y el último cambio de (P_0, T_2) a (P_2, T_2) será determinado con la ayuda del coeficiente termodinámico (velocidad del sonido).

GRAFICA 2.



La magnitud de los errores en el cálculo de las propiedades termodinámicas para el metanol líquido es aceptable y dependen fuertemente de la precisión con la cual se puedan correlacionar los datos reportados o experimentales.

Los métodos fueron aplicados al metanol líquido debido a que existen trabajos previos que reportan sus resultados obtenidos y ello facilitaba la comparación de los valores calculados.

El método utilizado en el capítulo 2 también puede ser aplicado a la fase vapor o gas, puesto que existe una manera confiable de calcular la capacidad calorífica para la fase gaseosa; pero no es así para el cálculo de la densidad en la fase gaseosa, que es necesaria para el método del capítulo 3. Entonces éste método solamente se puede aplicar a la fase líquida.

BIBLIOGRAFIA.

1. L. A. Davis & R. B. Gordon. (1967)
Compression of Mercury at High Pressure.
J. Chem. Phys. 46, 7, 2650-2660.
2. R. D. Goodwin. (1987)
Methanol Thermodynamic Properties From 176 to 673 K at
Pressures to 700 Bar.
J. Phys. Chem. Ref. Data. 16, 4, 799-892.
3. B. W. Kernighan & D. M. Ritchie.
El lenguaje de programación C. 2^a ed. Prentice Hall. 1991.
4. J. R.S Machado & W. B. Streett. (1983)
Equation of State and Thermodynamic Properties of Liquid
Methanol from 298 to 489 K and Pressures to 1040 bar.
J. Chem. Eng. Data. 28, 218-223.
5. A. Medina L.
Manual para la resolución de problemas. Termodinámica clásica.
1^a ed. 1994.

6. M. J. P. Muringer, N. J. Trappeniers & S. N. Biswas. (1985)
The Effect of Pressure on the Sound Velocity and Density of Toluene and n-hetane up to 2600 bar.
Phys. Chem. Liq. 14, 273-296.
7. J. R. Fellam & J. K. Galt. (1946)
Ultrasonic Propagation in Liquids: I. Application of Pulse Technique to Velocity and Absortion Measurements at 15 Megacycles.
J. Chem. Phys. 14, 608-624.
8. T. F. Sun, S. N. Biswas, N. J. Trappeniers & C. A. Ten Seldam. (1988).
Acoustic and Thermodynamic Properties of Methanol from 273 to 333 K and at Pressures to 280 MPa.
J. Chem. Eng. Data. 33, 395-398.
9. T. F. Sun, P. J. Kortbeek, S. N. Biswas & N. J. Trappeniers. (1987)
Acoustic and Thermodynamic Properties of Benzene and Cyclohexane as a Function of Pressure and Temperature.
Phys. Chem. Liq. 16, 163-178.
10. T. F. Sun, C. A. Ten Seldam, P. J. Kortbeek, S. N. Biswas & N. J. Trappeniers. (1988)
Acoustic and Thermodynamic Properties of Ethanol from 273.15 to 333.15 K and at Pressures to 280 MPa. Pa.

Phys. Chem. Liq. 18, 107-116.

11. Wilhoit, Chao & Hall. (1985)

Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds.

J. Phys. Chem. Ref. Data. 14, 1, 1-72.

12. M. Zabransky & V. Ruzicka Jr. (1990)

Heat Capacities of Organic Compounds in the Liquid State I.

C₁ to C₁₈ 1-Alkanols.

J. Phys. Chem. Ref. Data. 19, 3, 719-762.

APENDICE 1.

PROGRAMAS PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES

Programa 1, correspondiente al capítulo 2

```
/* ESTE PROGRAMA CALCULA PROPIEDADES TERMODINAMICAS UTILIZANDO */  
/* LOS MODELO DE CAPACIDAD TERMICA ISOBARICA, Cp(T,P) Y DE ENTALPIA  
*/  
/* Y ENTROPIA A DIFERENTES PRESIONES A T0, [ H(P) ] Y [ S(P) ] @ T0  
*/  
/* FUENTE DE DATOS GOODWIN (1988) */
```

```
#include<math.h>
```

```
main()
```

```
{  
  long float t,p,cp,g0,g1,g2,g3,g4,g5,g,vh,vs,vls,vsl,vlh;  
  long float v,hp,hc,h,sp,sc,s0,s,ro;  
  long float a[5][9],b[5],c[5];  
  int i,j;  
  char aa;  
  /* Declaracion de los coeficientes para la Capacidad térmica  
  isobarica */  
  a[0][1]=-2787.51;          a[0][2]=68.5735;          a[0][3]=-0.693605;  
  a[0][4]=0.0038376;  
  a[0][5]=-1.25725e-5;      a[0][6]=2.44641e-8;  
  a[0][7]=-2.62343e-11;    a[0][8]=1.19825e-14;  
  a[1][1]=28.9963;          a[1][2]=-0.69426;      a[1][3]=7.05779e-3;  
  a[1][4]=-3.94967e-5;  
  a[1][5]=1.31444e-7;      a[1][6]=-2.60243e-10;  a[1][7]=2.83975e-13;  
  a[1][8]=-1.31847e-16;  
  a[2][1]=0.0945711;        a[2][2]=-1.93518e-3;  a[2][3]=1.63028e-5;  
  a[2][4]=-7.23912e-8;  
  a[2][5]=1.78763e-10;    a[2][6]=-2.32886e-13;  a[2][7]=1.25143e-16;  
  a[2][8]=0.0;  
  a[3][1]=-2.15462e-4;      a[3][2]=4.3982e-6;      a[3][3]=-3.69603e-8;  
  a[3][4]=1.63562e-10;  
  a[3][5]=-4.02463e-13;    a[3][6]=5.22172e-16;  
  a[3][7]=-2.79258e-19;    a[3][8]=0.0;  
  a[4][1]=1.54182e-7;      a[4][2]=-3.14326e-9;    a[4][3]=2.63694e-11;  
  a[4][4]=-1.16537e-13;  
  a[4][5]=2.86229e-16;    a[4][6]=-3.70596e-19;  a[4][7]=1.97721e-22;  
  a[4][8]=0.0;
```

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Continuación del programa 1.

```
/* Declaracion de los coeficientes del modelo H(P)@298.15 K */
b[0]=-2.62524;b[1]=2.61717;b[2]=2.65366e-4;b[3]=-2.17159e-7;b[4]=8.245
99e-11;

/* Declaracion de los coeficientes del modelo S(P)@298.15 K */
c[0]=6.00845e-3;c[1]=-4.98594e-3;c[2]=2.61359e-6;c[3]=-3.2181e-9;c[4]=
1.8366e-12;

/* inicio del programa */
clrscr();
gotoxy(15,1);
printf("CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS");
printf("\n\nCONDICIONES DE CALCULO:");
printf("\n\nTEMPERATURA [ K ]:");
scanf("%lf",&t);
printf("\n\nPRESION [ bar]:");
scanf("%lf",&p);
/* inicializacion de variables */
cp=0.0;sc=0.0;hp=0.0;s0=0.0,sp=0.0;hc=0.0;sc=0.0;
/* declaracion del estado de referencia */
hr=19276.23-10117.77;
sr=128.8976-.031; /* NOTA:este estado de referencia es el del punto
triple debido a la necesidad de comparar con el caso reportado */

for(i=0;i<=4;i++){ /* abre llave ciclo i */
  for(j=1;j<=8;j++){ /* abre llave ciclo j */
    /* calculo de Cp(T,P) H y S */
    cp=cp+a[i][j]*pow(t,(j-1))*pow(p,i);
    hc=hc+a[i][j]*(pow(t,j)-pow(298.15,j))/j*pow(p,i);
    if(j==1) sc=sc+a[i][j]*pow(p,i)*log(t/298.15);
    else
sc=sc+a[i][j]*(pow(t,(j-1))-pow(298.15,(j-1)))/(j-1)*pow(p,i);
  } /* cierra llave ciclo j */
} /* cierra llave ciclo i */

/* calculo de H( P,298.15 K ) y S( P,298.15 K ) */
for(i=0;i<=4;i++){ /* abre llave ciclo i */
  hp=hp+b[i]*pow(p,i);
  sp=sp+c[i]*pow(p,i);
} /* cierra llave ciclo i */
/* calculo de H(T,P) Y S(T,P) */
h=hc+hp+hr;
s=sc+sp+sr;
/* calculo de G */
g=0.0;g0=0.0;g1=0.0;g2=0.0;g3=0.0;g4=0.0;g5=0.0;
for(i=0;i<=4;i++){ /* abre llave ciclo i */
  g1=g1+c[i]*pow(p,i);
  g2=g2+a[i][1]*pow(p,i);
  g5=g5+b[i]*pow(p,i);
```

Continuación del programa 1.

```
for(j=1;j<=8;j++){ /* abre llave ciclo j */
    g3=g3+a[i][j]*pow(p,i)*(pow(t,j)-pow(298.15,j))/j;
if(j>=2)g4=g4+a[i][j]*pow(p,i)*(pow(t,(j-1))-pow(298.15,(j-1)))/(j-1);
    } /* cierra llave ciclo j */
} /* cierra llave ciclo i */

g=g3+g5+19276.23-10117.77-t*log(t/298.15)*g2-t*g4-t*g1-t*(128.8976-0.3
1);

/* calculo del volumen especifico */
v=0.0;vs=0.0;vls=0.0;vsl=0.0;vlh=0.0;
for(i=0;i<=4;i++){ /* abre llave ciclo i */
    vh=vh+b[i]*i*pow(p,(i-1));
    vs=vs+c[i]*i*pow(p,(i-1));
    vls=vls+a[i][1]*i*pow(p,(i-1));
    for(j=1;j<=8;j++){ /* abre llave ciclo j */
        vlh=vlh+a[i][j]*i*pow(p,(i-1))*(pow(t,j)-pow(298.15,j))/j;
if(j>=2)vsl=vsl+a[i][j]*i*pow(p,(i-1))*(pow(t,(j-1))-pow(298.15,(j-1))
)/(j-1);
    } /* cierra llave ciclo j */
} /* cierra llave ciclo i */
v=vlh+vh-t*(vsl+log(t/298.15)*vls+vs);
ro=100/v;
/* impresion de resultados */
gotoxy(13,15);
printf("RESULTADOS:");
printf("\n\nCp[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol K",p,t,cp);
printf("\nH[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol",p,t,h);
printf("\nS[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol K",p,t,s);
printf("\nDENSIDAD[%4.11f,%4.21f]=%4.41f l/mol",p,t,ro);
printf("\ng[%4.41f,%4.11f]=%4.41f J/mol",p,t,g);
printf("\n\nESTADO DE REFERENCIA CRISTAL PERFECTO O K");
aa=getch();
} /* llave de la funcion main */
```

Fin del programa 1.

Continuación del programa 1.

```
for(j=1;j<=8;j++){ /* abre llave ciclo j */
    g3=g3+a[i][j]*pow(p,i)*(pow(t,j)-pow(298.15,j))/j;
if(j>=2)g4=g4+a[i][j]*pow(p,i)*(pow(t,(j-1))-pow(298.15,(j-1)))/(j-1);
} /* cierra llave ciclo j */
} /* cierra llave ciclo i */

g=g3+g5+19276.23-10117.77-t*log(t/298.15)*g2-t*g4-t*g1-t*(128.8976-0.3
1);

/* calculo del volumen especifico */
v=0.0;vs=0.0;vls=0.0;vsl=0.0;vlh=0.0;
for(i=0;i<=4;i++){ /* abre llave ciclo i */
    vh=vh+b[i]*i*pow(p,(i-1));
    vs=vs+c[i]*i*pow(p,(i-1));
    vls=vls+a[i][1]*i*pow(p,(i-1));
    for(j=1;j<=8;j++){ /* abre llave ciclo j */
        vlh=vlh+a[i][j]*i*pow(p,(i-1))*(pow(t,j)-pow(298.15,j))/j;
if(j>=2)vsl=vsl+a[i][j]*i*pow(p,(i-1))*(pow(t,(j-1))-pow(298.15,(j-1))
)/(j-1);
} /* cierra llave ciclo j */
} /* cierra llave ciclo i */
v=vlh+vh-t*(vsl+log(t/298.15)*vls+vs);
ro=100/v;
/* impresion de resultados */
gotoxy(13,15);
printf("RESULTADOS:");
printf("\n\ncp[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol K",p,t,cp);
printf("\nH[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol",p,t,h);
printf("\nS[%4.11f,%4.21f]=%4.41f J/mol K",p,t,s);
printf("\nDENSIDAD[%4.11f,%4.21f]=%4.41f l/mol",p,t,ro);
printf("\nG[%4.41f,%4.11f]=%4.41f J/mol",p,t,g);
printf("\n\nESTADO DE REFERENCIA CRISTAL PERFECTO 0 K");
aa=getch();
} /* llave de la funcion main */
```

Fin del programa 1.

PROGRAMA 2, CORRESPONDIENTE AL CAPITULO 3.

```

/* PROGRAMA PARA EL CALCULO DE COEFICIENTES Y PROPIEDADES
   TERMODINAMICAS*/
/* UTILIZANDO LA VELOCIDAD DEL SONIDO */
/* DATOS UTILIZADOS DE SUN (1988) */

#include<math.h>
main()
{
    long float pf,tf,tr,p,t[3],a[6][4];
    long float AI,BI,CI,DI,RA,RB,RC,RD,sum;
    long float u[3],ro[3],cp[3],alfa[3],dalfa[3],dro[3],dcp[3],dhp[3],dsp[3];
    long float deltap,htp,hpt[3],h0,h,stp,spt[3],s0,s,beta,cv;
    long float fi1,fi2,fi3,fi4;
    int i,j,k,ki,kj;
    char aa,bb;

    /* coeficientes de la ecuacion de velocidad del sonido */
    a[0][0]=2661.87;          a[0][1]=-8.32903;          a[0][2]=1.44407e-2;
    a[0][3]=-1.35297e-5;
    a[1][0]=-2.588040;        a[1][1]=.0286009;          a[1][2]=-9.28498e-5;
    a[1][3]=1.098210e-7;
    a[2][0]=9.140160e-3;      a[2][1]=-9.17819e-5;      a[2][2]=3.056590e-7;
    a[2][3]=-3.47903e-10;
    a[3][0]=-9.16535e-6;      a[3][1]=9.16485e-8;        a[3][2]=-3.05517e-10;
    a[3][3]=3.44279e-13;
    a[4][0]=3.800070e-09;     a[4][1]=-3.79325e-11;     a[4][2]=1.262950e-13;
    a[4][3]=-1.4154e-16;
    a[5][0]=-5.51021e-13;     a[5][1]=5.49359e-15;      a[5][2]=-1.82673e-17;
    a[5][3]=2.04031e-20;

    clrscr();
    /* lectura de los datos */
    gotoxy(15,1);
    printf("CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y COEFICIENTES");
    gotoxy(17,2);
    printf("TERMODINAMICOS UTILIZANDO LA VELOCIDAD DEL SONIDO");
    printf("\n\n");
    printf("TEMPERATURA [ K ]=");
    scanf("%lf",&tf);
    printf("PRESION [ bar ]=");
    scanf("%lf",&pf);
    printf("DELTA DE PRESION [ bar ]=");
    scanf("%lf",&deltap);
}

```

Continuación del programa 2.

```
p=1.0;i=0;
/* coeficientes de la ecuacion de densidad */
RD=1032.594;RC=-0.7042850;RB=-4.050949e-4;RA=0.0;
/* coeficientes de la ecuacion de capacidad térmica isobarica */
AI=2438.75;BI=-1.572755;CI=-7.027293E-3;DI=4.446968E-5;

/* inicializacion de variables */
hpt[0]=0.0;spt[0]=0.0;hpt[1]=0.0;spt[1]=0.0;hpt[2]=0.0;spt[2]=0.0;

/* estado de referencia */
tr=273.15; h0=0; s0=0;

for(j=0;j<=2;j++) ( /* llave ciclo j para temperatura*/

switch(j) { /*llave switch casos de temperatura*/
case 0: t[0]=tf-.5;
break;
case 1: t[1]=tf;
break;
case 2: t[2]=tf+.5;
break;
} /*cierra llave switch */

/* calculo de ro y cp a Po y Tj */
ro[j]=1032.594-.704285*t[j]-4.050949e-4*pow(t[j],2);
cp[j]=2438.75-1.572755*t[j]-7.027293e-3*pow(t[j],2)+4.446968e-5*pow(t[
j],3);

/* calculo de la velocidad del sonido */
sum=0;
for(ki=0;ki<=5;ki++) (
for(kj=0;kj<=3;kj++) (
sum=sum+a[ki][kj]*pow(p,ki)*pow(t[j],kj);
)
)
u[j]=sum;
/* termina calculo de la velocidad del sonido */

/* inicia calculo de los coeficientes termodinamicos */

/* calculo del coeficiente de expansion trmica isobarico */
alfa[j]=-((3*RA*pow(t[j],2)+2*RB*t[j]+RC)/ro[j]);
/* calculo de la derivada de alfa con respecto a Tj a presion
constante */
dalfa[j]=(pow((3*RA*t[j]*t[j]+2*RB*t[j]+RC),2)-2*ro[j]*(3*RA*t[j]+RB))
/pow(ro[j],2);
```

Continuación del programa 2.

```
/* calculo de la derivada de la densidad con respecto a la presion
a temperatura constante */
dro[j]=1e5/pow(u[j],2)+1e5*pow(alfa[j],2)*t[j]/cp[j];
/* calculo de la derivada del Cp con respecto a la presion a
temperatura constante */
dcp[j]=-t[j]*(pow(alfa[j],2)+dalfa[j])/ro[j]*1e5;
/* calculo de la derivada de la entalpia con respecto a la presion
a temperatura constante */
dhp[j]=(1-t[j]*alfa[j])/ro[j]*1e5;
/* calculo de la derivada de la entropia con respecto a la presion
a temperatura constante */
dsp[j]=-alfa[j]/ro[j]*1e5;

} /*cierra llave j casos de temperatura*/

/* calculo de las propiedades con incrementos deltap en la presion */
while(p<pf) { /* llave ciclo i para presion*/
i++;
p=p+deltap;
for(j=0;j<=2;j++) { /* llave ciclo j para temperatura*/
/* calculo de la densidad, capacidad calorifica isobarica, entalpia
y entropia por el mtodo de Euler */
ro[j]=ro[j]+dro[j]*deltap;
cp[j]=cp[j]+dcp[j]*deltap;
hpt[j]=hpt[j]+dhp[j]*deltap;
spt[j]=spt[j]+dsp[j]*deltap;

/* calculo de la velocidad del sonido */
sum=0;
for(ki=0;ki<=5;ki++) {
for(kj=0;kj<=3;kj++) {
sum=sum+a[kj][ki]*pow(p,ki)*pow(t[j],kj);
}
}
u[j]=sum;
/* termina calculo de la velocidad del sonido */
} /*cierra llave j casos de temperatura*/

/* calculo de los coeficientes de la densidad a partir de ro(Pi,Tj)
*/
fi1=pow(t[0],2)*t[1]+pow(t[1],2)*t[2]+pow(t[2],2)*t[0]-(pow(t[2],2)*t[
1]+pow(t[0],2)*t[2]+pow(t[1],2)*t[0]);
fi2=ro[0]*t[1]+ro[1]*t[2]+ro[2]*t[0]-(ro[2]*t[1]+ro[0]*t[2]+ro[1]*t[0]
);
```

Continuación del programa 2.

```

fi3=pow(t[0],2)*ro[1]+pow(t[1],2)*ro[2]+pow(t[2],2)*ro[0]-(pow(t[2],2)
*ro[1]+pow(t[0],2)*ro[2]+pow(t[1],2)*ro[0]);

fi4=pow(t[0],2)*t[1]*ro[2]+pow(t[1],2)*t[2]*ro[0]+pow(t[2],2)*t[0]*ro[
1]-(pow(
t[2],2)*t[1]*ro[0]+pow(t[0],2)*t[2]*ro[1]+pow(t[1],2)*t[0]*ro[2]);

/* nuevos valores de los coeficientes del polinomial de densidad como
funcion de la temperatura para la presion Pi */
RA=0; RB=fi2/fi1; RC=fi3/fi1; RD=fi4/fi1;

for(j=0;j<=2;j++) { /* llave ciclo j para temperatura*/

    /* inicia calculo de los coeficientes termodinamicos */
    /* calculo del coeficiente de expansion termica isobarico */
    alfa[j]=-((3*RA*pow(t[j],2)+2*RB*t[j]+RC)/ro[j]);
    /* calculo de la derivada de alfa con respecto a Tj a presion
    constante */

dalfa[j]=(pow((3*RA*t[j]*t[j]+2*RB*t[j]+RC),2)-2*ro[j]*(3*RA*t[j]+RB))
/pow(ro[j],2);

    /* calculo de la derivada de la densidad con respecto a la presion
a temperatura constante */
    dro[j]=1e5/pow(u[j],2)+1e5*pow(alfa[j],2)*t[j]/cp[j];
    /* calculo de la derivada del Cp con respecto a la presion a
temperatura constante */
    dcp[j]=-t[j]*(pow(alfa[j],2)+dalfa[j])/ro[j]*1e5;
    /* fin calculo de los coeficientes termodinamicos */

    /* calculo de la derivada de la entalpia con respecto a la presion a
temperatura constante */
    dhp[j]=(1-t[j]*alfa[j])/ro[j]*1e5;
    /* calculo de la derivada de la entropia con respecto a la presion a
temperatura constante */
    dsp[j]=-alfa[j]/ro[j]*1e5;

    if(j==1){
        printf("\n\n\nPROGRAMA CALCULANDO [%i][%i]",i,j);
        clrscr();
    } /* cierra llave del if*/

    } /*cierra j llave de calculo temperatura*/
} /*cierra llave ciclo i de presion*/

/* calculo de H S beta Cv */

```

Continuación del programa 2.

```
/* calculo del cambio de entalpia a presion constante y a Tf */
htp=AI*(tf-tr)+BI/2.0*(pow(tf,2)-pow(tr,2))+CI/3.0*(pow(tf,3)-pow(tr,3)
)+DI/4.0*(pow(tf,4)-pow(tr,4));
/* calculo de la entalpia a Pf y Tf referida a h0 */
h=h0+htp+hpt[1];

/* calculo del cambio de entropia a presion constante a Tf */
stp=AI*log(tf/tr)+BI*(tf-tr)+CI/2.0*(pow(tf,2)-pow(tr,2))+DI/3.0*(pow(
tf,3)-pow(tr,3));
/* calculo de la entropia a Pf y Tf referida a s0 */
s=s0+stp+spt[1];

/* calculo del coeficiente de compresibilidad isotermica */
beta=dro[1]/ro[1];
/* calculo de la capacidad calorifica isocorica */
cv=cp[1]/(1+tf*pow(alfa[1],2)*pow(u[1],2)/cp[1]);

/*imprime resultados*/
gotoxy(15,1);
printf("CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y COEFICIENTES");
gotoxy(17,2);
printf(" TERMODINAMICOS UTILIZANDO LA VELOCIDAD DEL SONIDO");
printf("\n\n");
printf("\n\n\r[bar][%i]=%4.3lf", i, p);
printf("\nT[K][%i]=%4.2lf", j, t[1]);
printf("\nro[Kg/m3][%i][%i]=%3.6lf", i, j, ro[1]);
printf("\nCp[J/Kg K][%i][%i]=%3.6lf", i, j, cp[1]);
printf("\ndro[Kg/m3 bar][%i][%i]=%1.6E", i, j, dro[1]);
printf("\ndCp[J/Kg K bar][%i][%i]=%1.6E", i, j, dcp[1]);
printf("\nalfa[K-1][%i][%i]=%1.6E", i, j, alfa[1]);
printf("\ndalfa[K-2][%i][%i]=%1.6E", i, j, dalfa[1]);
printf("\nVsonido[m/seg][%i][%i]=%5.3lf", i, j, u[1]);
printf("\nentapia[J/Kg]=%7.3lf", h);
printf("\nentropia[J/Kg K]=%5.3lf", s);
printf("\nbeta[bar-1]=%1.4E", beta);
printf("\nCV[J/Kg K]=%5.2lf", cv);

aa=getch();
bb=getch();

}/*llave main*/
```

Fin del programa 2.

PROGRAMA 3, CORRESPONDIENTE AL CAPITULO 3

```

/* ESTE PROGRAMA CALCULA LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS MOLARES DEL */
/* METANOL LIQUIDO UTILIZANDO LA VELOCIDAD DEL SONIDO */
/* DATOS REPORTADOS DE GOODWIN (1987) */

#include<math.h>
main()
(
    long float pf,tf,tr,p,t[3],a[6][4];
    long float AI,BI,CI,DI,RA,RB,RC,RD,sum;
    long float u[3],ro[3],cp[3],alfa[3],dalfa[3],dro[3],dcp[3];
    long float htp[3],hpt[3],h0,h[3],stp[3],spt[3],s0,s[3],beta,cv;
    long float fi1,fi2,fi3,fi4,dhp[3],dsp[3];
    int i,j,k,ki,kj;
    char aa,bb;

    /* coeficientes del modelo polinomial para la velocidad del sonido
    */
a[0][0]=1781.65;          a[0][1]=-3.10920;          a[0][2]=6.67971e-3;
a[0][3]=-1.30072e-5;
a[1][0]=2.288270;          a[1][1]=-0.015405;          a[1][2]=4.474200e-5;
a[1][3]=-3.36087e-8;
a[2][0]=-0.03228970;          a[2][1]=3.313170e-4;          a[2][2]=-1.14991e-6;
a[2][3]=1.3062e-9;
a[3][0]=7.952040e-5;          a[3][1]=-9.01828e-7;          a[3][2]=3.38774e-9;
a[3][3]=-4.14333e-12;
a[4][0]=-9.52593e-10;          a[4][1]=2.509780e-10;          a[4][2]=-1.68058e-12;
a[4][3]=2.76366e-15;
a[5][0]=-7.06708e-11;          a[5][1]=5.42189e-13;          a[5][2]=-1.23239e-15;
a[5][3]=7.41830e-19;

    clrscr();
    /* lectura de los datos */
    printf("TEMPERATURA [ K ]=");
    scanf("%lf",&tf);
    printf("PRESION [ bar ]=");
    scanf("%lf",&pf);
    printf("DELTA DE PRESION [ bar ]=");
    scanf("%lf",&deltap);

    p=1.0;i=0;
    /* coeficientes de la ecuación cúbica de densidad */
    RD=37.1831;RC=-.0728102;RB=1.60919e-4;RA=-1.97222e-7;
    /* coeficientes de la ecuación de capacidad calorífica isobárica*/
    AI=111.848;BI=-.532190;CI=1.93810e-3;DI=-1.66667e-6;

```

Continuación del programa 3.

```
/* estado de referencia */
tr=270; h0=6936.20; s0=121.0560;

for(j=0;j<=2;j++) { /* llave ciclo j para temperatura*/

    switch(j) { /*llave switch casos de temperatura*/
        case 0: t[0]=tf-.5;
                break;
        case 1: t[1]=tf;
                break;
        case 2: t[2]=tf+.5;
                break;
    } /*cierra llave switch */

    /* calculo de ro y cp a Po y Tj*/
ro[j]=37.1831-.0728102*t[j]+1.60919e-4*pow(t[j],2)-1.97222e-7*pow(t[j],3);
cp[j]=111.848-.532190*t[j]+1.93810e-3*pow(t[j],2)-1.66667e-6*pow(t[j],3);

    /* calculo de la velocidad del sonido a Po y Tj */
sum=0;
for(ki=0;ki<=5;ki++) {
    for(kj=0;kj<=3;kj++) {
        sum=sum+a[ki][kj]*pow(p,ki)*pow(t[j],kj);
    }
}
u[j]=sum;
/* termina calculo de la velocidad del sonido */

/* inicia calculo de los coeficientes termodinamicos */

/* calculo de coeficiente de expansión térmica isobárica*/
alfa[j]=-((3*RA*pow(t[j],2)+2*RB*t[j]+RC)/ro[j]);
/* calculo de la derivada de alfa con respecto a la temperatura a
presión constante */
dalfa[j]=(pow((3*RA*t[j]*t[j]+2*RB*t[j]+RC),2)-2*ro[j]*(3*RA*t[j]+RB))/
pow(ro[j],2);
/* calculo de la derivada de ro con respecto a la presión a
temperatura constante */
dro[j]=1e5/(32.0424*pow(u[j],2))+100*pow(alfa[j],2)*t[j]/cp[j];
/* calculo de la derivada de cp con respecto a la presión a
temperatura constante */
dcp[j]=-t[j]*(pow(alfa[j],2)+dalfa[j])/ro[j]*100;
/* calculo de la derivada de la entalpia con respecto a la
presión a temperatura constante */
dhp[j]=(1-t[j]*alfa[j])/ro[j]*100;
```

Continuación del programa 3.

```

/* calculo de la derivada de la entropia con respecto a la
presión a temperatura constante */
dsp[j]=-alfa[j]/ro[j]*100;
if(j==1){ /* impresion de resultados para la T deseada */
/*imprime resultados*/

/* calculo de H S beta Cv */
/* calculo del cambio de entalpia a presión constante */
htp[j]=AI*(t[j]-tr)+BI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+CI/3.0*(pow(t[j],3)
-pow(tr, 3))+DI/4.0*(pow(t[j],4)-pow(tr,4));
/* calculo del cambio de entalpia a temperatura constante */
hpt[j]=dhp[j]*(p-1);
/* calculo de la entalpia a Tj y Pi referido a h0 */
h[j]=h0+htp[j]+hpt[j];

/* calculo del cambio de entropia a presión constante */
stp[j]=AI*log(t[j]/tr)+BI*(t[j]-tr)+CI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+DI/
3.0*(pow (t[j],3)-pow(tr,3));
/* calculo del cambio de entropia a temperatura constante */
spt[j]=dsp[j]*(p-1);
/* calculo de la entropia a Tj y Pi referido a s0 */
s[j]=s0+stp[j]+spt[j];
/* calculo del coeficiente de compresibilidad isotérmica */
beta=dro[1]/ro[1];
/* calculo de la capacidad calorifica isocórica */
cv=cp[1]/(1+32.0424*tf*pow(alfa[1],2)*pow(u[1],2)/(1000*cp[1]));

/*imprime resultados*/
clrscr();
printf("\n\np[bar][%i]=%4.3lf",i,p);
printf("\nT[K][%i]=%4.2lf",j,t[1]);
printf("\nro[mol/l][%i][%i]=%3.6lf",i,j,ro[1]);
printf("\nCp[ J/mol K ][%i][%i]=%3.6lf",i,j,cp[1]);
printf("\ndro[mol/l bar][%i][%i]=%1.6E",i,j,dro[1]);
printf("\ndCp[ J/mol K bar ][%i][%i]=%1.6E",i,j,dcp[1]);
printf("\nalfa[K-1][%i][%i]=%1.6E",i,j,alfa[1]);
printf("\ndalfa[K-2][%i][%i]=%1.6E",i,j,dalfa[1]);
printf("\nVsonido[m/seg][%i][%i]=%5.3lf",i,j,u[1]);
printf("\nentropia[ J/mol ]=%7.3lf",h[1]);
printf("\nentropia[ J/ mol K]=%5.3lf",s[1]);
printf("\nbeta[bar-1]=%1.4E",beta);
printf("\nCv [ J/ mol K]=%5.2lf",cv);
printf("\n\nPARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA");

aa=getch();

} /* LLAVE DEL IF DE IMPRESION */

```

```

} /*cierra llave j casos de temperatura*/

Continuación del programa 3.

while(p<pf) { /* llave ciclo i para presión*/
/* se inicia el calculo de propiedades para valores de presión
con incrementos deltap */
i++;
p=p+deltap;
for(j=0;j<=2;j++) { /* llave ciclo j para temperatura*/

/* calculo de la densidad y la capacidad calorífica isobrica por
el mtodo de Euler */
ro[j]=ro[j]+dro[j]*deltap;
cp[j]=cp[j]+dcp[j]*deltap;

/* calculo de la velocidad del sonido */
sum=0;
for(ki=0;ki<=5;ki++) {
for(kj=0;kj<=3;kj++) {
sum=sum+a[ki][kj]*pow(p,ki)*pow(t[j],kj);
}
}
u[j]=sum;
/* termina calculo de la velocidad del sonido */
} /*cierra llave j casos de temperatura*/

/* calculo de los coeficientes del modelo de desidad */

fi1=pow(t[0],2)*t[1]+pow(t[1],2)*t[2]+pow(t[2],2)*t[0]-(pow(t[2],2)*t[1]+pow(t[0],2)*t[2]+pow(t[1],2)*t[0]);

fi2=ro[0]*t[1]+ro[1]*t[2]+ro[2]*t[0]-(ro[2]*t[1]+ro[0]*t[2]+ro[1]*t[0]);

fi3=pow(t[0],2)*ro[1]+pow(t[1],2)*ro[2]+pow(t[2],2)*ro[0]-(pow(t[2],2)*ro[1]+pow(t[0],2)*ro[2]+pow(t[1],2)*ro[0]);

fi4=pow(t[0],2)*t[1]*ro[2]+pow(t[1],2)*t[2]*ro[0]+pow(t[2],2)*t[0]*ro[1]-(pow(t[2],2)*t[1]*ro[0]+pow(t[0],2)*t[2]*ro[1]+pow(t[1],2)*t[0]*ro[2]);

/* nuevos coeficientes de densidad para la presión P(i) para el
modelo cúbico de la densidad */ /*
RA=0; RB=fi2/fi1; RC=fi3/fi1; RD=fi4/fi1;

for(j=0;j<=2;j++) { /* llave ciclo j para temperatura*/

/* inicia calculo de los coeficientes termodinamicos */

/* calculo de coeficiente de expansión trmica isobrica*/
alfa[j]=-(3*RA*pow(t[j],2)+2*RB*t[j]+RC)/ro[j];

```

Continuación del programa 3.

```
/* calculo de la derivada de alfa con respecto a la temperatura a
presión constante */
dalfa[j]=(pow((J*RA*t[j]*t[j]+2*RB*t[j]+RC),2)-2*ro[j]*(J*RA*t[j]+RB))
/pow(ro[j],2);
/* calculo de la derivada de ro con respecto a la presión a
temperatura constante */
dro[j]=1e5/(32.0424*pow(u[j],2)+100*pow(alfa[j],2)*t[j]/cp[j]);
/* calculo de la derivada de cp con respecto a la presión a
temperatura constante */
dcp[j]=-t[j]*(pow(alfa[j],2)+dalfa[j])/ro[j]*100;

/* calculo de la derivada de la entalpia con respecto a la presión
a temperatura constante */
dhp[j]=(1-t[j]*alfa[j])/ro[j]*100;
/* calculo de la derivada de la entropia con respecto a la presión
a temperatura constante */
dsp[j]=-alfa[j]/ro[j]*100;
/* fin calculo de los coeficientes termodinamicos */

if(j==1){ /* impresion de resultados para la T deseada */
/*imprime resultados*/
/* calculo de H S beta Cv */

/* calculo del cambio de entalpia a presión constante */
htp[j]=AI*(t[j]-tr)+BI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+CI/3.0*(pow(t[j],3)
-pow(tr,3))+DI/4.0*(pow(t[j],4)-pow(tr,4));
/* calculo del cambio de entalpia a temperatura constante */
hpt[j]=dhp[j]*(p-1);
/* calculo de la entalpia a Tj y Pi referido a h0 */
h[j]=h0+htp[j]+hpt[j];

/* calculo del cambio de entropia a presión constante */
stp[j]=AI*log(t[j]/tr)+BI*(t[j]-tr)+CI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+DI/
3.0*(pow(t[j],3)-pow(tr,3));
/* calculo del cambio de entropia a temperatura constante */
spt[j]=dsp[j]*(p-1);
/* calculo de la entropia a Tj y Pi referido a s0 */
s[j]=s0+stp[j]+spt[j];

/* calculo del coeficiente de compresibilidad isotérmica */
beta=dro[1]/ro[1];
/* calculo de la capacidad calorífica isocórica */
cv=cp[1]/(1+32.0424*tf*pow(alfa[1],2)*pow(u[1],2)/(1000*cp[1]));
```

Continuación del programa 3.

```

/*imprime resultados*/
clrscr();
printf("\n\np[bar]{i}=%4.3lf",i,p);
printf("\nT[K]{i}=%4.2lf",j,t[1]);
printf("\nro[mol/l]{i}{i}=%3.6lf",i,j,ro[1]);
printf("\nCp[ J/mol K ]{i}{i}=%3.6lf",i,j,cp[1]);
printf("\ndro[mol/l bar]{i}{i}=%1.6E",i,j,dro[1]);
printf("\ndCp[ J/mol K bar ]{i}{i}=%1.6E",i,j,dcp[1]);
printf("\nalfa[K-1]{i}{i}=%1.6E",i,j,alfa[1]);
printf("\ndalfa[K-2]{i}{i}=%1.6E",i,j,dalfa[1]);
printf("\nVsonido[m/seg]{i}{i}=%5.3lf",i,j,u[1]);
printf("\nentalpia[ J/mol ]=%7.3lf",h[1]);
printf("\nentropia[ J/ mol K]=%5.3lf",s[1]);
printf("\nbeta[bar-1]=%1.4E",beta);
printf("\nCv [ J/ mol K]=%5.2lf",cv);
printf("\n\nPARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA");
aa=getch();

} /* cierra llave del if*/

} /*cierra j llave de calculo temperatura*/
} /*cierra llave ciclo i de presion*/

/* calculo de H, S, beta, Cv */
htp[j]=AI*(t[j]-tr)+BI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+CI/3.0*(pow(t[j],3)
-pow(tr,3))+DI/4.0*(pow(t[j],4)-pow(tr,4));
hpt[j]=dhp[j]*(p-1);
h[j]=h0+htp[j]+hpt[j];

stp[j]=AI*log(t[j]/tr)+BI*(t[j]-tr)+CI/2.0*(pow(t[j],2)-pow(tr,2))+DI/
3.0*(pow(t[j],3)-pow(tr,3));
spt[j]=dsp[j]*(p-1);
s[j]=s0+stp[j]+spt[j];

beta=dro[1]/ro[1];
cv=cp[1]/(1+32.0424*tf*pow(alfa[1],2)*pow(u[1],2)/(1000*cp[1]));

/*imprime resultados*/
clrscr();
printf("\n\np[bar]{i}=%4.3lf",i,p);
printf("\nT[K]{i}=%4.2lf",j,t[1]);
printf("\nro[mol/l]{i}{i}=%3.6lf",i,j,ro[1]);
printf("\nCp[ J/mol K ]{i}{i}=%3.6lf",i,j,cp[1]);
printf("\ndro[mol/l bar]{i}{i}=%1.6E",i,j,dro[1]);
printf("\ndCp[ J/mol K bar ]{i}{i}=%1.6E",i,j,dcp[1]);

```

Continuación del programa 3.

```
printf("\nalfa[K-1][%i][%i]=%1.6E",i,j,alfa[1]);
printf("\ndalfa[K-2][%i][%i]=%1.6E",i,j,dalfa[1]);
printf("\nVsonido[m/seg][%i][%i]=%5.3lf",i,j,u[1]);
printf("\nentalpia[ J/mol ]=%7.3lf",h[1]);
printf("\nentropia[ J/ mol K]=%5.3lf",s[1]);
printf("\nbeta[bar-1]=%1.4E",beta);
printf("\nCv [ J/ mol K]=%5.2lf",cv);
printf("\n\nPARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA");

aa=getch();

}/*llave main*/
```

APENDICE 2.

RELACIONES MATEMATICAS ENTRE DERIVADAS PARCIALES.

Sea la función $x = x(y, z)$

su diferencial será

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

si $M = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$ y $N = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$

entonces se puede escribir $dx = M dy + N dz$

y por criterio de exactitud

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right]_z = \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \right]_y$$

que también es

$$\left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_y$$

Relaciones entre derivadas parciales

relación recíproca

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

relación cíclica

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_B = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial B}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y}$$