



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MEXICO

# UNAM

## Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

### Material didáctico de la primera unidad de la asignatura de Termodinámica Química



Tesis que para obtener el título de  
Ingeniero Químico presenta:

**Luz Arianna Cárdenas Matus**

**Director de Tesis: Miguel José  
Flores Galaz**

20/06/2014



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.



## AGRADECIMIENTOS:



Agradezco a Dios por darme vida, salud e inteligencia, y por permitirme terminar de la mejor manera la carrera. A mi papa y hermana, a mis niños, por las noches de desvelo en que me acompañaron. A mi mamá que me brindo más que amor durante toda su vida.

A mis profesores que me brindaron sus conocimientos, desde ciclo básico hasta el ciclo terminal. A Sara y Mauricio, mis compañeros, que más que acompañarme, me brindaron su amistad, los quiero mucho, y a todas las personas que me han apoyado durante esta etapa de mi vida. A mis asesores Juvenal, Néstor, Dominga y Rafael, que me brindaron su apoyo en mi tesis.

Y un reconocimiento especial por ser más que un tutor y guiarme en el proceso para obtener mi título, por todo el apoyo y comprensión, que me dio durante el tiempo que lo he conocido, muchas gracias al profesor Miguel José Flores Galaz

A todos, gracias.



## RESUMEN:



En el presente documento se desarrollan apuntes didácticos con el fin de apoyar a cualquier persona en la mejor comprensión de la primera unidad temática de la asignatura de Termodinámica Química que se imparte en la FES Zaragoza.

Se busca la integración de estos apuntes con los tomados en clase, a fin de que se pueda analizar de mejor manera la aplicación práctica de estos temas en la vida académica del lector, o en un posible ámbito profesional.

Consta de seis capítulos, cada uno tiene objetivos específicos y cuenta con un resumen al final del mismo que permite al lector poder identificar fácilmente los temas que puede encontrar en ellos. Se plantea de la misma manera un conjunto de problemas que puedan ayudar a mejorar la comprensión de los temas. Si bien los primeros cinco son el soporte teórico del trabajo, el último capítulo tiene como objetivo principal mostrar algunas maneras de resolución de los problemas utilizando funciones de Excel, con el fin de hacer menos tediosos algunos cálculos que de hacerse “manualmente” (con calculadora) resultarían excesivamente largos.





## INDICE DE CONTENIDOS



### Agradecimientos

### Resumen

### Índice

### Objetivo, alcance y justificación del proyecto

### Introducción

### Capítulo 1: Propiedades termodinámicas de los sistemas gaseosos ideales

- 1.1 Propiedades de un sistema gaseoso que se comporta idealmente.
- 1.2 Cálculo de la masa molar de un sistema gaseoso que se comporta idealmente.
- 1.3 Cálculo de la presión y el volumen de una mezcla gaseosa multicomponente.
- 1.4 Cálculo de la entalpía y entropía de un sistema gaseoso ideal.
- 1.5 Cálculo de otras propiedades termodinámicas de un sistema gaseoso ideal.
- 1.6 Desviaciones de la idealidad y el factor de compresibilidad Z.

### Capítulo 2: Ecuaciones de Estado

- 2.1 Ecuación de van der Waals.
- 2.2 Ecuación de los estados reducidos.
- 2.3 Ecuación de Redlich-Kwong.
- 2.4 Ecuación de los estados correspondientes.
- 2.5 Ecuación de Giorgio Soave.
- 2.6 Modificación de Mathias a la ecuación de Soave.
- 2.7 Ecuación de Peng-Robinson.
- 2.8 Ecuación de Beattie Bridgeman.
- 2.9 Ecuación de Benedict-Webb-Rubin.

### **Capítulo 3: Ecuación de estado virial: correlaciones utilizadas para su cálculo**

- 3.1 Correlación de los factores de compresibilidad.
- 3.2 Ecuación virial de estado.
- 3.3 Correlación empírica para los coeficientes viriales.

### **Capítulo 4: Propiedades termodinámicas residuales**

- 4.1 Desarrollo de la ecuación para el cálculo de la entalpía y entropía residual con Redlich-Kwong.
- 4.2 Desarrollo de la ecuación para el cálculo de la entalpía y entropía residual con Soave.
- 4.3 Aplicación de la ecuación de Soave para el cálculo de la entalpía y entropía residual en una mezcla gaseosa.
- 4.4 Uso de datos experimentales para calcular la entalpía y entropía residual.
- 4.5 Cálculo de la entalpía y entropía residual utilizando la correlación generalizada de los coeficientes viriales.
- 4.6 Aplicación de la correlación generalizada de los coeficientes viriales a mezclas gaseosas para el cálculo de la entalpía y entropía residuales.
- 4.7 Cálculo de la entalpía y entropía residual de mezclas gaseosas utilizando la correlación de los factores de compresibilidad.

### **Capítulo 5: Fugacidad**

- 5.1 Cálculo de la fugacidad de un gas puro utilizando ecuaciones de estado.
- 5.2 Cálculo de la fugacidad de un gas puro utilizando la correlación de los factores de compresibilidad.
- 5.3 Cálculo de la fugacidad de un gas puro utilizando datos experimentales.
- 5.4 Cálculo de la fugacidad de los componentes de una mezcla gaseosa y de la mezcla utilizando la ecuación virial trunca al segundo coeficiente.

## Capítulo 6: Resolución de problemas

### 6.1 Resolución de problemas utilizando el programa Excel.

#### Conclusiones

#### Bibliografía

#### Anexos

A Factores de conversión y valores de la constante R.

B Tablas de propiedades de diversos gases.

C Correlación generalizada de Lee Kesler para  $Z^0$  y  $Z^1$ .

D Correlación generalizada de Lee Kesler para  $(H^R)^0$ ,  $(H^R)^1$ ,  $(S^R)^0$  y  $(S^R)^1$ .

E Correlación generalizada de Lee Kesler para  $\phi^0$  y  $\phi^1$ .

#### Nomenclatura



## OBJETIVO, ALCANCE Y JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO



### Objetivo general:

Elaborar apuntes didácticos y problemas de la primera unidad temática del programa de la asignatura de Termodinámica Química de la FES Zaragoza.

### Objetivos particulares:

- I.- Aplicar los conocimientos adquiridos en el transcurso de la carrera en la elaboración de material didáctico para la asignatura de Termodinámica Química de la FES Zaragoza.
- II.- Resolver problemas para la primera unidad temática del programa de la asignatura, considerando las notas de clase y los apuntes realizados para tal fin.
- III.- Resolver algunos problemas utilizando Excel, y asimismo mostrar cómo se utilizan algunas funciones del mismo.

### Alcance:

El alcance de este proyecto es llevar a cabo la elaboración de material didáctico que consiste en apuntes, el planteamiento y la resolución de problemas de los temas de la primera unidad temática de la asignatura Termodinámica Química.

### Justificación:

En muchas ocasiones la aplicación de conocimientos adquiridos en las diferentes asignaturas, se queda únicamente para dicha asignatura, no se le ve relación con las demás, es por ello que su aplicación resulta en ocasiones complicada para el alumno. Una de las mejores herramientas para poder solucionar esta problemática es la elaboración de material didáctico para que el alumno pueda aprovecharlo y de esa manera resolver sus dudas para un mejor entendimiento y vinculación de la asignatura.



## INTRODUCCIÓN



El plan de estudios de la carrera de Ingeniería Química de la FES Zaragoza, tiene muchos años de haber sido aprobado (1976), pero no ha sido actualizado de manera integral; a pesar de los cambios técnicos y tecnológicos, sociales y culturales, sigue siendo vigente en su contenido temático, pero en muchas ocasiones la falta de material didáctico impide al alumno una correcta aplicación de los conocimientos adquiridos en las asignaturas, por lo que su visión de la asignatura se ve reducido en cuanto su aplicación. Esta problemática se ve reflejada en los diferentes componentes de la carrera, por lo que la creación de este material apoyará al alumno para tener una buena cimentación en cuanto a conocimientos y aplicación de las asignaturas en un campo de trabajo.

El ciclo terminal de la carrera comprende del 7° al 9° semestre. El módulo “Procesos de Separación” se encuentra ubicado en el 7° semestre, el cual está conformado por las asignaturas: Transferencia de Masa, Termodinámica Química, Diseño de Equipo de Separación y Laboratorio y Taller de Proyectos, de éstas, Termodinámica Química proporciona las bases teóricas para las otras, pero su aplicación en problemas que puedan asimilar los alumnos, muchas veces se ve reducida por la falta de material actualizado que se ajuste a los conocimientos que se van a adquirir.

La finalidad detrás de este proyecto es la elaboración de material didáctico para uso de los alumnos, y éste busca proporcionar a los estudiantes los conocimientos y habilidades para que puedan comprender las bases teóricas de la Termodinámica Química de una mezcla, así como todos los aspectos que permitan la vinculación práctica de los diferentes componentes de la carrera, con

el fin de aumentar la visión de que la asignatura está en contacto íntimo con las demás del módulo, y su correcta aplicación es de gran utilidad, no solo con las del semestre, sino en el resto de la carrera.

Siendo Termodinámica Química la base teórica del séptimo semestre, se pretende aplicar los diferentes contenidos temáticos de manera práctica, ya que en muchas ocasiones durante el semestre, existen diversos factores que no permiten ahondar de manera más completa con esta función, lo cual provoca en el alumno un desarrollo limitado de habilidades, que se ve reflejado en la poca comprensión de la correcta aplicación de los conocimientos en el contexto de la carrera.

Éste documento consiste en seis unidades; las primeras cinco unidades conforman los apuntes, la teoría, y están divididas de acuerdo a los temas manejados en el programa de la asignatura, cada capítulo empieza con antecedentes del tema a tratar y termina con un resumen de lo más importante del mismo junto a problemas propuestos relacionados. El último capítulo está dedicado a los problemas, con los cuales se busca que el alumno aprenda a utilizar la herramienta de Excel, y se muestra cómo es que se resuelven este tipo de problemas con ella.

# 1

## Propiedades termodinámicas de los sistemas gaseosos ideales



I $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ Espontáneas a todas las temperaturas	II $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ Espontáneas a temperaturas altas
III $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ Espontáneas a temperaturas bajas	IV $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ No espontáneas

### Objetivos:

Se pretende que el lector pueda:

- 1.- Explicar las diferentes propiedades termodinámicas de un sistema.
- 2.- Aplicar las leyes que rigen el comportamiento de los sistemas gaseosos que se comportan idealmente.
- 3.- Calcular presión, volumen, entalpía y entropía de un sistema gaseoso con comportamiento ideal.
- 4.- Explicar las desviaciones de la idealidad y la importancia del factor de compresibilidad Z.

## SISTEMAS TERMODINÁMICOS GASEOSOS, COMPORTAMIENTO IDEAL

Durante cualquier estudio, es necesario delimitar la porción del universo que va a ser analizada. Para ello se definirán los siguientes conceptos (ver figura 1.1):

**Sistema termodinámico:** es la parte del universo que es objeto de estudio.

**Entorno:** es la parte del universo que no se va a estudiar, pero que puede o no interactuar con el sistema.

**Pared:** es la parte que separa al sistema del entorno y es aquí donde ocurren las interacciones de materia y energía entre el sistema y el entorno.

**Frontera:** es el límite, la separación real o imaginaria que existe entre el sistema y el universo a fin de delimitar el sistema.

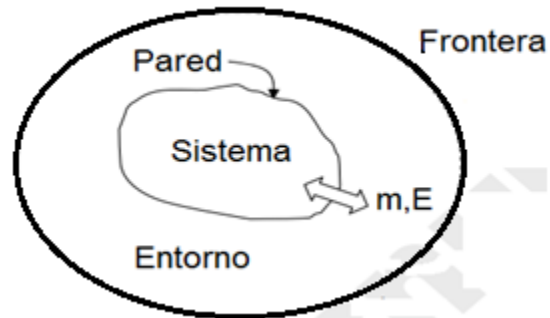


Figura 1.1 Conceptos de sistema, entorno, pared y frontera



Los sistemas termodinámicos se pueden clasificar en sistemas abiertos, cerrados o aislados (ver figura 1.2).

**Sistemas abiertos:** son los que tienen intercambio de materia y energía con el entorno.

**Sistemas cerrados:** son los que tienen intercambio únicamente de energía con su entorno.

**Sistemas aislados;** son los que no tienen ningún tipo de intercambio con los alrededores.

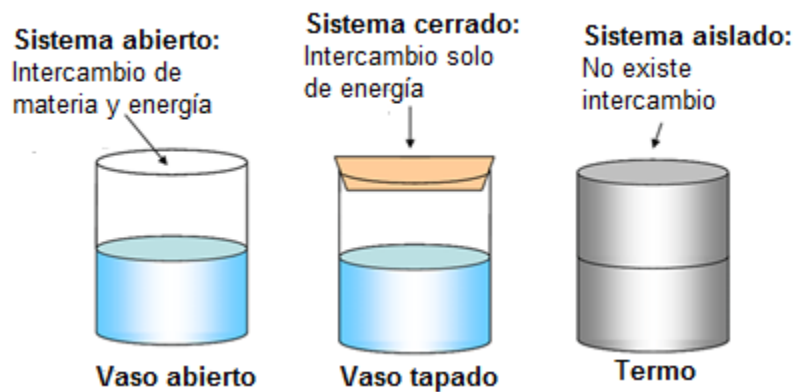


Figura 1.2 Ejemplos de diferentes tipos de sistemas

Estos sistemas son estudiados para observar los cambios que tienen debido a algún proceso que haya tenido lugar en el.

**Proceso:** son los cambios que sufre el sistema, esto es que sus propiedades van desde unas condiciones iniciales hasta otras condiciones finales, estas pueden ser las mismas o no y son debidas a alguna alteración de ellas.

## 1.1 Propiedades de un sistema gaseoso que se comporta idealmente

Son las características observables y medrables de un sistema, que permiten definirlo sin ambigüedad y de manera integral.

Existen dos tipos de propiedades, las intensivas y las extensivas. Las intensivas son aquellas cuyo valor no depende de la cantidad de materia, como la temperatura; mientras que las extensivas, su valor sí depende de la cantidad de materia, como el volumen.

Las propiedades termodinámicas de estado a usar para caracterizar mejor un sistema son:

Presión (P): Es la fuerza por unidad de área ejercida por un fluido sobre una superficie real o imaginaria<sup>5</sup> (ver Figura 1.3).

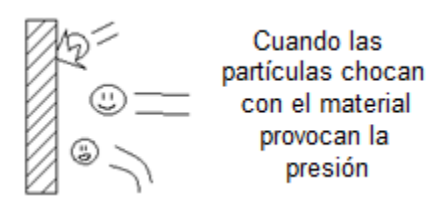


Figura 1.3 Explicación de la presión en el caso de gases

Temperatura (T): Determina la capacidad de un sistema para intercambiar calor<sup>5</sup> (ver figura 1.4)

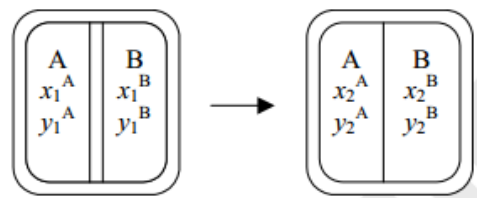


Figura 1.4 Equilibrio térmico

Volumen molar ( $\bar{V}$ ): Es el volumen que ocupa el sistema por unidad de mol, matemáticamente es el volumen total (V) entre el número de moles (n).

$$\bar{V} = \frac{V}{n}$$

En este documento se describirá el comportamiento de los sistemas gaseosos y el cálculo de sus propiedades termodinámicas; primero de sistemas que se comportan idealmente y luego de los que no se comportan idealmente.

Un gas ideal es aquel que su comportamiento se describe con las ecuaciones empíricas de los gases ideales, tales como Boyle-Mariotte y Gay-Lussac.

Si se toma en cuenta que las principales propiedades que caracterizan a un sistema son presión, temperatura y volumen ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ), el objetivo será entonces encontrar la relación entre ellas.

Considerando que:

$$V = f(P, T) \dots (1.0)$$

Diferenciando (1.0) se obtiene que:

$$d\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \dots (1.1)$$

Si el sistema está en fase gaseosa y tiene masa y temperatura constantes, de observaciones experimentales se sabe que el volumen mantiene una relación inversamente proporcional con la presión. Matemáticamente se sabe que para quitar la proporcionalidad se necesita una constante y esta primer constante permite llegar a la denominada ley de Boyle-Mariotte, es decir:

$$\text{Si } T = \text{cte} \quad m = \text{cte}$$

$$V \propto 1/P$$

$$V = k_1/P \therefore (1.2)$$

$$PV = k_1 (1.3)$$

$$\text{Ley de Boyle-Mariotte: } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Si ahora se considera una masa y una presión constantes, el volumen tiene una relación directamente proporcional con la temperatura, para quitar la proporcionalidad se obtiene una segunda constante, lo que permite obtener la ley de Gay-Lussac:

$$\text{Si } P = \text{cte} \quad m = \text{cte}$$

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T \quad (1.4)$$

$$V/T = k_2 \quad (1.5)$$

$$\text{Ley de Gay-Lussac } V_1/T_1 = V_2/T_2$$

Considerando las ecuaciones (1.2) y (1.4), se sustituyen en la ecuación (1.1), dando como resultado la siguiente ecuación:

$$dV = \left[ \frac{\partial \left( \frac{k_1}{P} \right)}{\partial P} \right]_T dP + \left[ \frac{\partial (k_2 T)}{\partial T} \right]_P dT \quad \dots (1.6)$$

Derivando la ecuación (1.6) se obtiene:

$$dV = - \frac{k_1}{P^2} dP + k_2 dT \quad \dots (1.7)$$

Sustituyendo los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos de las ecuaciones (1.3) y (1.5) en la ecuación (1.7):

$$dV = - \frac{PV}{P^2} dP + \frac{V}{T} dT \quad \dots (1.8)$$

Dividiendo la ecuación (1.8) entre  $V$ , acomodándola e integrándola:

$$\int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = \int \frac{dT}{T} \quad \dots (1.9)$$

$$\ln V + \ln P = \ln C + \ln T \quad \dots (1.10)$$

$$\ln(VP) = \ln(CT) \quad \dots (1.11)$$

$$e^{\ln(VP)} = e^{\ln(CT)} \quad \dots (1.12)$$

$$VP = CT \quad \dots (1.13)$$

En condiciones normales ( $P= 1 \text{ atm}$ ,  $V= 22.4 \text{ L}$ ,  $T= 273.15 \text{ K}$ ) despejando  $C$  de (1.13) y sustituyendo las condiciones dadas, se obtiene la llamada constante de los gases ( $R$ ):

$$C = R = \frac{PV}{T} = 0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{k}}$$

Ya con esto y recordando la definición de volumen molar se llega a la expresión de la ecuación general de los gases:

$$PV = nRT \quad \dots A$$

La ecuación A es la ecuación general que rige el comportamiento de los sistemas gaseosos y se conoce como ley general de los gases ideales.

Hay diferentes parámetros tales como la temperatura o presión del sistema que permiten saber si el comportamiento se acerca a la idealidad o no, si cumple con esas condiciones se puede utilizar esta ecuación. Cuenta con ventajas, pero también con limitaciones, de las que se hablará más adelante cuando se vean las desviaciones de la idealidad.

## 1.2

## Cálculo de la masa molar de un sistema gaseoso que se comporta idealmente

La masa molar es la masa por unidad de mol de un sistema. Para calcular la masa molar de un sistema se tiene:

$$\bar{M} = \frac{m}{n} \quad \dots (1.14)$$

Dónde:

$\bar{M}$  = masa molar

$m$  = masa de la sustancia

$n$  = moles de la sustancia

En el caso de una mezcla  $m$  y  $n$  se definen de la siguiente manera:

$$m = m_i + m_j + m_k + \dots + m_n \quad \dots (1.15)$$

$m_i$  = masa del componente  $i$

$$n = n_i + n_j + n_k + \dots + n_n \quad \dots (1.16)$$

$n_i$  = moles del componente  $i$

Sustituyendo (1.15) y (1.16) en la ecuación (1.14)

$$\bar{M} = \frac{m_i + m_j + m_k + \dots + m_n}{n_i + n_j + n_k + \dots + n_n} \quad \dots (1.17)$$

Despejando  $m$  de la ecuación (1.14) y expresándola para el componente  $i$  queda de la siguiente manera:

$$m_i = n_i \bar{M}_i \quad \dots (1.18)$$

Sustituyendo (1.18) y (1.16) en (1.17):

$$\bar{M} = \frac{n_i \bar{M}_i + n_j \bar{M}_j + \dots + n_n \bar{M}_n}{n} = \frac{n_i \bar{M}_i}{n} + \frac{n_j \bar{M}_j}{n} + \dots + \frac{n_n \bar{M}_n}{n} \quad \dots (1.19)$$

Considerando que  $n_i/n = y_i$  la ecuación (1.19) queda:

$$\bar{M} = y_i \bar{M}_i + y_j \bar{M}_j + y_k \bar{M}_k + \dots + y_n \bar{M}_n \quad \dots (1.20)$$

La ecuación (1.20) es la expresión para calcular la masa molar de una mezcla, se expresa generalmente de la siguiente manera:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{M}_i \quad \dots (1.21)$$

### 1.3 Cálculo de la presión y el volumen de una mezcla gaseosa multicomponente

Cuando se tiene un sistema de “c” componentes, el cálculo de su presión es la suma de sus presiones parciales:

$$P = p_i + p_j + p_k + \dots + p_c \quad \dots (1.22)$$

Donde

P= presión total del sistema

$p_{i-c}$  = presión parcial del componente

Despejando P de la ecuación A y sustituyendo n de la ecuación (1.16) en A:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{n_iRT}{V} + \frac{n_jRT}{V} + \frac{n_kRT}{V} + \dots + \frac{n_nRT}{V} \quad (1.23)$$

Reacomodando:

$$P = \frac{RT}{V} (n_i + n_j + n_k + \dots + n_n) \quad (1.24)$$

Además se tiene que:

$$\frac{n}{n} = \frac{n_i}{n} + \frac{n_j}{n} + \frac{n_k}{n} + \dots + \frac{n_n}{n} \quad 1 = y_i + y_j + y_k + \dots + y_n$$
$$\frac{P}{P} = \frac{p_i}{P} + \frac{p_j}{P} + \frac{p_k}{P} + \dots + \frac{p_n}{P} \quad 1 = y_i + y_j + y_k + \dots + y_n$$

Considerando estas relaciones se establece lo siguiente:

$$\frac{p_i}{P} = y_i \quad (1.25)$$

*despejando  $p_i$  se obtiene la expresión de la ley de Dalton  $p_i = y_i P$*

La ley de Dalton permite calcular las presiones parciales de los componentes de un sistema. En el caso del cálculo del volumen se utiliza la ley de Amagat cuya deducción es similar a la de Dalton y se establece que:

$$\text{Ley de Amagat } V_i = y_i V$$

Hay que tener en mente que estas leyes aplican únicamente a sistemas gaseosos que se comportan idealmente.

## 1.4 Cálculo de la entalpía y entropía de un sistema gaseoso ideal

### Cálculo de la entalpía (H)

La entalpía es una propiedad termodinámica cuya variación expresa la cantidad de calor absorbido o cedido por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de calor que un sistema intercambia con el entorno a una presión constante<sup>6</sup>.

Para su cálculo se establece que:

$$dH = C_p dT \quad \dots (1.26)$$

$$\int_{H_0^{ID}}^{H^{ID}} dH = \int_{T_0}^T C_p dT \quad \dots (1.27)$$

$$H^{ID} - H_0^{ID} = \int_{T_0}^T C_p dT \quad \dots (1.28)$$

Si  $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$  y se sustituye en (1.28)

$$H^{ID} - H_0^{ID} = \int_{T_0}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3) dT \quad \dots (1.29)$$

$$H^{ID} - H_0^{ID} = \left( \alpha T + \frac{\beta}{2} T^2 + \frac{\gamma}{3} T^3 + \frac{\delta}{4} T^4 \right) \Big|_{T_0}^T \quad \dots (1.30)$$

$$H^{ID} - H_0^{ID} = \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4) \quad \dots (1.31)$$

$$H^{ID} = H_0^{ID} + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4) \quad \dots B$$

Dónde:

$H^{ID}$ = entalpía del gas en estado ideal

$H_0^{ID}$ = entalpía del gas al estado de referencia

$T$ = temperatura absoluta del sistema

$T_0$ = temperatura absoluta de referencia (25°C es ampliamente usada)

La ecuación B es la que se utiliza para calcular la entalpía de un gas que se comporta idealmente, a una temperatura diferente a la estándar.



## Cálculo de la entropía (S)

La entropía es otra de las propiedades termodinámicas muy importantes de un sistema. Para su cálculo se establece que:

$$dH = TdS + VdP \quad \dots (1.32)$$

Despejando dS de (1.32) y sustituyendo en ella dH de la ecuación (1.26) y la ecuación A en esta forma  $\left(\frac{\bar{V}}{T} = \frac{R}{P}\right)$  se tiene:

$$dS = \frac{Cp dT}{T} - \frac{RdP}{P} \quad \dots (1.33)$$

Con la definición de  $Cp = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$ , sustituyendo en (1.33) e integrando:

$$\int_{S_0^{ID}}^{S^{ID}} dS = \int_{T_0}^T \frac{(\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3) dT}{T} - R \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} \quad \dots (1.34)$$

$$S^{ID} - S_0^{ID} = \left[ \alpha \ln T + \beta T + \frac{\gamma}{2} T^2 + \frac{\delta}{3} T^3 \right] \Big|_{T_0}^T - R \ln P \Big|_{P_0}^P \quad \dots (1.35)$$

$$S^{ID} = \alpha \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3) - R \ln \frac{P}{P_0} + S_0^{ID} \quad \dots C$$

Dónde:

$S^{ID}$ = entropía del gas en estado ideal

$S_0^{ID}$ = entropía del gas al estado de referencia

T= temperatura absoluta del sistema

$T_0$ = temperatura absoluta de referencia (25°C es ampliamente usada)

La ecuación C es la que se utiliza para calcular la entropía a una temperatura diferente a la estándar.

Tanto para la entalpía como para la entropía se utilizan las variables  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ , las cuales son constantes que únicamente dependen de la naturaleza del gas y se encuentran en diferentes bibliografías. En el documento se utilizará como base de datos los reportados en el apéndice A (Reid and Sherwood, 1958)<sup>1</sup> y las tablas del anexo B.1.

**Ejemplo 1.4.1** Calcular la entropía del anhídrido carbónico en estado gaseoso a una temperatura de 85°C y una presión de 90 atm.

Lo primero es identificar lo que nos pide calcular, que es la entropía, así que se procede a poner la ecuación C:

$$S^{ID} = \alpha \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3) - R \ln \frac{P}{P_0} + S_0^{ID}$$

Una vez visto eso se procede a obtener los datos para poder resolver, algunos vienen dados en el problema, tales como temperatura y presión del sistema, los que no vienen especificados son buscados en las referencias bibliográficas y de aquí en adelante se referenciarán de acuerdo a la bibliografía del documento.

Datos:

$$S_0^{ID(B.1)} = 213.8 \text{ kJ/kmolK} = 51.061 \text{ cal/mol K} \quad T_0 = 25 \text{ °C} = 298.15 \text{ K}$$

$$\alpha^1 = 4.728 \quad T = 85 \text{ °C} = 358.15 \text{ K}$$

$$\beta^1 = 1.7544 \times 10^{-2} \quad P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$\gamma^1 = -1.338 \times 10^{-5} \quad P = 90 \text{ atm}$$

$$\delta^1 = 4.097 \times 10^{-9} \quad S^{ID} = ?$$

Solución: se procede a sustituir los valores en la ecuación C.

$$S^{ID} = 4.728 \ln \left( \frac{358.15}{298.15} \right) + 1.754 \times 10^{-2} (358.15 - 298.15) + \frac{-1.338 \times 10^{-5}}{2} (358.15^2 - 298.15^2) \\ + \frac{4.097 \times 10^{-9}}{3} (358.15^3 - 298.15^3) - 1.987 \ln \left( \frac{90}{1} \right) + 51.061$$

$$S^{ID} = 44.0629 \text{ cal/mol K}$$

El valor de la entropía representa la cantidad de energía que pierde el sistema sin que este realice un trabajo si tiene un valor positivo, o la cantidad que necesita para realizar un cambio si se trata de un valor negativo.

## 1.5 Cálculo de otras propiedades termodinámicas de un sistema gaseoso ideal

### Energía Interna (E)

Es la suma de la energía cinética de las diferentes moléculas del sistema en ausencia de cambios en la temperatura o el volumen. Es una función de estado que solo depende del estado inicial y final del sistema. En el caso de un gas ideal depende únicamente de la temperatura y para la variación entre dos estados, A y B, se utiliza la siguiente expresión:

$$\Delta E_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$$

Dónde:

n= número de moles

C<sub>v</sub>= capacidad calorífica a volumen constante

T= temperatura en kelvins

### Energía de Gibbs (G)

La energía de Gibbs es la energía liberada del sistema al realizar un trabajo útil a una presión y una temperatura constantes.

$$G^{ID} = H^{ID} - TS^{ID}$$

Su variación se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Se trata de una función de estado extensiva, tiene unidades de energía, y el valor obtenido de  $\Delta G$  puede tener los siguientes significados:

La condición de equilibrio  $\Delta G=0$

Condición de espontaneidad  $\Delta G<0$

Condición de no espontaneidad  $\Delta G>0$

## Energía de Helmholtz (A)

La energía de Helmholtz es la energía del sistema a un volumen y una temperatura constantes.

$$A^{ID} = E^{ID} - TS^{ID}$$

Como es difícil calcular los valores absolutos, se calculan las variaciones, por lo que queda:

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S$$

Dónde:

$\Delta A$ = al cambio en la energía libre de Helmholtz

$\Delta E$ = al cambio en la energía interna

$\Delta S$ = al cambio de la entropía

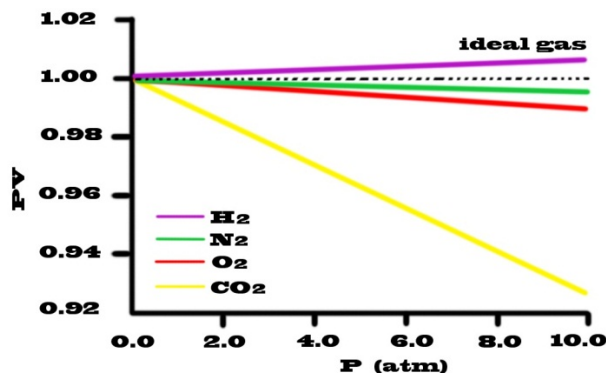
T= temperatura y debe ser expresada en unidades de Kelvin

Las propiedades termodinámicas que se han mencionado se encuentran expresadas por mol de especie química.

Hay que tener en cuenta que todas estas ecuaciones son válidas y aplicables para sistemas que siguen el comportamiento ideal, esto es a bajas presiones y a altas temperaturas ( $P \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow \infty$ ), en la sección 1.6 y los capítulos 2 y 3 se analizarán los sistemas que no se comportan idealmente.

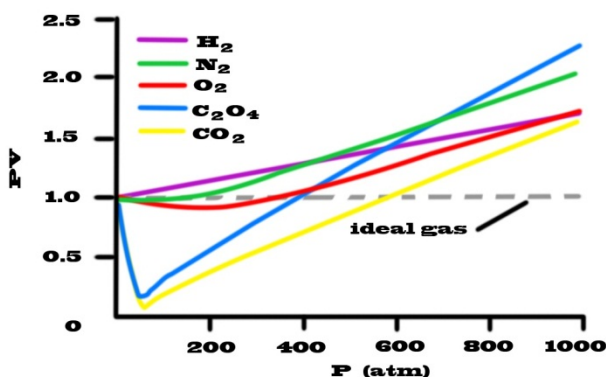
## 1.6 Desviaciones de la idealidad y el factor de compresibilidad Z

El modelo del gas ideal funciona para predecir el comportamiento de sistemas gaseosos que se comportan de manera ideal, pero cuando los sistemas son sometidos a un nivel experimental se tienen como resultado las gráficas 1.1 y 1.2 que muestran la variación del producto de la presión y el volumen vs la presión de diferentes gases a una temperatura constante.



Gráfica 1.1 P vs PV a bajas presiones a 0 °C<sup>5</sup>.

En la gráfica 1.1, que va de cero a diez atmósferas, se observa que mientras más cercano se encuentra el gas a una presión de cero ( $P \rightarrow 0$ ), más se ajusta al modelo ideal, el cual está representado por la línea punteada y tiene el valor de uno. Esto indica que el valor límite del producto presión-volumen es independiente del gas cuando la presión tiende a cero, en otras palabras, sin importar la naturaleza química del gas, éste se comportará idealmente a presiones bajas y a una temperatura constante.



Gráfica 1.2 P vs PV a altas presiones a 0 °C<sup>5</sup>

En la gráfica 1.2 se tienen diferentes gases a presiones altas (de cero a mil atmósferas). En esta es más notoria la desviación de la idealidad conforme aumenta la presión. Existen dos tipos de desviaciones de la idealidad, las positivas (valor de  $PV > 1$ ) y las negativas (valor de  $PV < 1$ ); como se ve en la gráfica 1.2 hay gases como el  $H_2$  que su desviación siempre es positiva porque el valor obtenido experimentalmente es mayor que el calculado para el comportamiento ideal, mientras que en el  $CO_2$  el valor es más pequeño que el ideal y va incrementando su valor hasta llegar a valores característicos de una desviación positiva, por ello siempre es importante definir la temperatura y presión del sistema, porque no siempre siguen la misma tendencia.

Debido a estas desviaciones se hicieron ajustes para poder utilizar las ecuaciones en otras circunstancias; con este fin se introduce un nuevo factor de corrección, este nuevo factor de corrección es llamado factor de compresibilidad ( $Z$ ), el cual muestra qué tanto se desvía el sistema del comportamiento ideal.

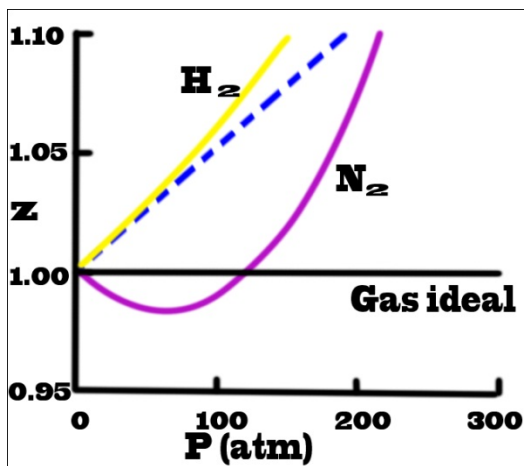
El valor de  $Z$  es el resultado del cociente del producto de la presión y el volumen experimental entre el producto de la presión y el volumen ideal.

$$Z = \frac{(P\bar{V})_{exp}}{(P\bar{V})_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad \dots D$$

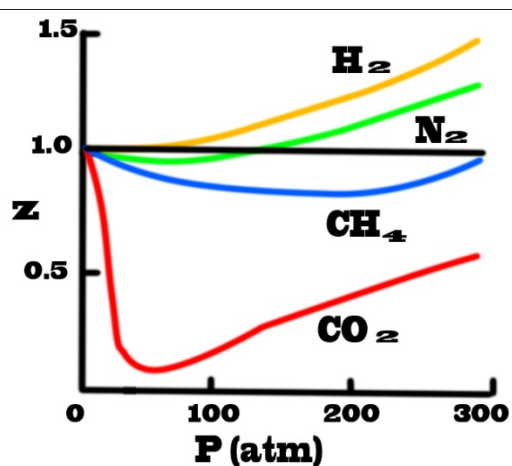
Este nuevo factor  $Z$  ayuda a corregir la desviación de la idealidad. El valor de  $Z$  en la idealidad es de uno, por lo que existen valores mayores a uno y menores a uno, los cuales representan una desviación positiva o una negativa respectivamente.

$$PV^{exp} > PV^{id} \quad Z > 1 \quad PV > RT \quad \text{desviación positiva}$$

$$PV^{exp} < PV^{id} \quad Z < 1 \quad PV < RT \quad \text{desviación negativa}$$



Gráfica 1.3 Z(0.95-1.10) vs P a 0 °C



Gráfica 1.4 Z(0-1.5) vs P a 0 °C

En las gráficas 1.3 y 1.4 se ve la representación de  $Z$  vs  $P$ , se nota que hay algunos gases que siempre tienen un factor de compresibilidad mayor a uno (como el  $H_2$ ) en todo el rango de presiones, mientras que otros tienen una desviación negativa (como es el  $CO_2$ ) y unos más como el  $N_2$  primero tienen tendencia negativa y luego positiva.

## Resumen

Este resumen está organizado de acuerdo con los objetivos establecidos al principio del capítulo.

1.- Existen diferentes propiedades termodinámicas, las cuales pueden ser intensivas y extensivas, estas sirven para definir un sistema de manera integral y sin ambigüedad; las propiedades termodinámicas de estado que se utilizan para la mejor caracterización del sistema son: presión ( $P$ ), volumen ( $V$ ) y temperatura ( $T$ ).

2.- Las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac son útiles para deducir la ley de los gases ideales ( $PV=nRT$ ), la cual permite hacer el cálculo de presión, volumen y temperatura de un sistema que sigue el comportamiento ideal.

3.- La ley de Dalton y la ley de Amagat son útiles para calcular la presión parcial y el volumen parcial, respectivamente, de los componentes de un sistema gaseoso ideal, mientras que las ecuaciones deducidas de entalpía y entropía permiten calcular los valores de las mismas de manera ideal, pero a temperaturas diferentes a la estándar.

4.-Se establecieron las ecuaciones para calcular las propiedades de un sistema ideal, y se analizó brevemente que los gases no siguen ese comportamiento, sino que se desvían de él, es por ello que se definió un factor de corrección (factor de compresibilidad "Z"), con el fin de poder explicar esta desviación y que se pudiera tener un mejor cálculo del mismo.

### Problemas Propuestos

1.- Encuentre el volumen molar del vapor saturado de etileno a 60 °F y 700 Psia.

2.- Se ha sugerido el uso de metano en cilindros a presión como combustible de emergencia para el sistema de calefacción de una planta que normalmente usa gas natural (compuesto en gran parte por metano).Se ha de mantener en reserva una cantidad suficiente de cilindros de gas para suministrar 25200 Kcal/hr durante 24 horas. Si el metano produce 97200 Kcal/Kmol al quemarse y se entrega en cilindros de 56.62 l a 204 atm y 21 °C ¿Cuántos cilindros deben ser mantenidos en reserva?

3.- Calcular la entalpía y entropía de la acetona en estado gaseoso a 100 °C y 40 atm.

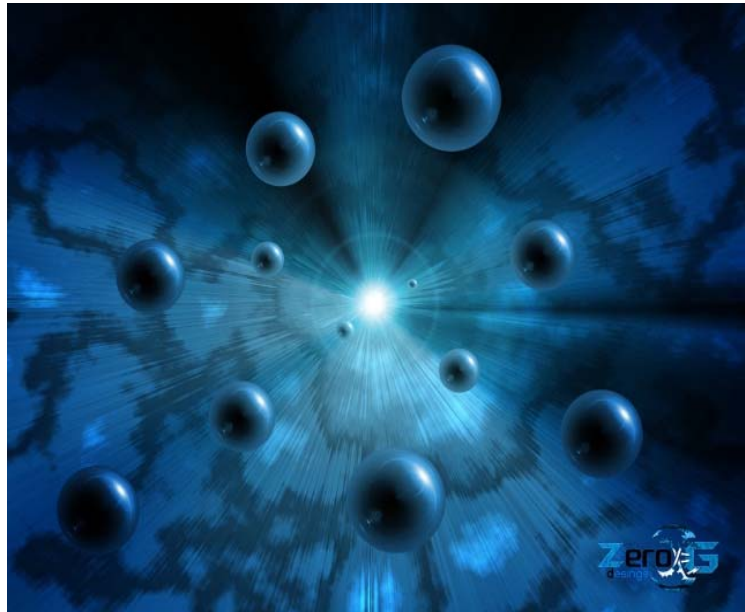
4.- Calcular el volumen molar y la densidad de una mezcla aire (50) propano (50) a 60 atm y 350 K.

5.- Un tanque de 10 pies cúbicos para almacenar propano tiene una presión de explosión de 400 psia absolutos. Las medidas de seguridad exigen que el tanque no se cargue con más propano que el que ejercería una presión equivalente a la mitad del valor de explosión a una temperatura de 260 °F ¿Cuántas libras masa de propano se pueden cargar a dicho tanque?



# 2

# Ecuaciones de Estado



## Objetivos:

Se pretende que el lector pueda:

- 1.- Identificar las diferentes ecuaciones de estado, sus características principales y usos.
- 2.- Utilizar de manera apropiada las ecuaciones de estado cúbicas.
- 3.- Calcular las propiedades de los gases que tienen un comportamiento no ideal, la elección de la ecuación a utilizar dependerá de la naturaleza del gas.

## ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación de estado es la representación matemática de la relación que existe entre dos o más propiedades termodinámicas. En sistemas de un componente y de una fase, la ecuación de estado incluirá tres propiedades, dos de las cuales deben ser independientes.

Aunque en principio se podrían plantear relaciones funcionales en que intervengan tres propiedades termodinámicas cualesquiera, las expresiones analíticas más usadas utilizan las propiedades de estado elementales que son la presión, el volumen y la temperatura.

Debido a la incompleta comprensión de las interacciones intermoleculares, han sido utilizados métodos empíricos para desarrollar las ecuaciones de estado de uso general. La elección de la ecuación a usar en una aplicación dada depende principalmente de la precisión deseada.

Las ecuaciones de estado son útiles para describir las propiedades de los fluidos puros o formando mezclas. Una de las ecuaciones de estado más simples es la ecuación de estado del gas ideal, de la cual se habló anteriormente, y que para ampliar su utilidad y aplicación se utilizó el factor de compresibilidad  $Z$ . A raíz de este factor se desarrollaron diferentes ecuaciones empíricas, entre las que sobresalen las ecuaciones cúbicas de estado por su amplio uso y que van a ser abarcadas en el presente capítulo.

## 2.1 Ecuación de van der Waals

La ecuación de van der Waals es la ecuación de estado más simple, fue propuesta en 1873. Para ello primero se plantearon las hipótesis del comportamiento ideal:

Hipótesis 1: A temperaturas altas, tendiendo a infinito y presiones bajas, tendiendo a cero, no existen fuerzas de interacción entre las partículas del gas.

Hipótesis 2: A temperaturas altas y presiones bajas, el volumen de las partículas del gas es despreciable porque se encuentran demasiado alejadas.

Cuando van der Waals realizó sus experimentos, llegó a diferentes hipótesis para poder explicar las desviaciones que observó.

Hipótesis 1 de van der Waals: Si la temperatura es muy alta y la presión muy baja, entre las partículas del gas sí hay fuerzas de interacción (ver Figura 2.1).

Hipótesis 2 de van der Waals: A altas temperaturas y bajas presiones, el volumen de las partículas del gas no es despreciable.

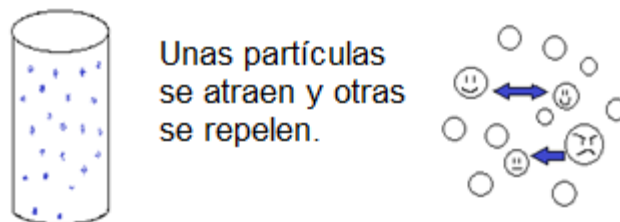


Figura 2.1 Interacción entre las partículas del gas.

Para van der Waals existen fuerzas de atracción (denotadas como a) y fuerzas de repulsión (denotadas como b)(ver Figura 2.2).

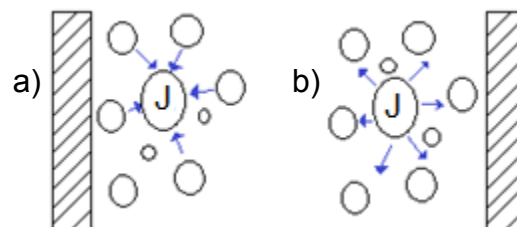


Figura 2.2 a) Fuerzas de atracción b) Fuerzas de repulsión

$$\text{fuerza neta sobre } J = 0 \therefore \frac{F}{A} = P^{ID}$$

$$\text{fuerza neta sobre } J \neq 0 \therefore \frac{F}{A} = P^{exp}$$

$$P^{ID} > P^{exp} \quad \dots (2.0)$$

$$P^{ID} = P^{exp} + \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \dots (2.1)$$

Combinando la ecuación (2.1) con la ecuación A:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) \bar{V}^{ID} = RT \quad \dots (2.2)$$

Hasta este punto la ecuación no está completa porque solo se ha tomado en cuenta las fuerzas de atracción por lo que:

$$\bar{V}^{ID} = \bar{V} - b \quad \dots (2.3) \text{ fuerzas de repulsión}$$

Se agrega el término b para tomar en cuenta el volumen de las partículas y queda:

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

La ecuación (2.4) es particular porque las variables que representan las fuerzas de atracción (a) y las de repulsión (b) dependen de la naturaleza del gas. Se va obtener la ecuación cúbica del volumen a partir de la ecuación implícita (2.4):

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

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a\bar{V}}{\bar{V}^2} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT$$

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT$$

$$\left(P\bar{V} + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT + Pb\right) \bar{V}^2$$

$$P\bar{V}^3 + a\bar{V} - ab = (RT + Pb)\bar{V}^2$$

$$P\bar{V}^3 - (RT + Pb)\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab = 0$$

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

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

La ecuación E sirve para calcular el volumen molar, las soluciones o raíces dependen de la presión y temperatura del sistema, en el equilibrio de fases la raíz de menor valor corresponde al valor del líquido saturado y la de mayor valor al vapor saturado.

Si bien con la ecuación E ya se puede calcular, esta se necesita en función de Z, para ello se utiliza la ecuación D en función de  $\bar{V}$ :

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$$

Esta relación se sustituye en la ecuación E y se obtiene:

$$\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + \frac{a}{P}\left(\frac{ZRT}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0 \quad \dots (2.5)$$

$$Z^3 \left(\frac{RT}{P}\right)^3 - Z^2 \left(\frac{RT}{P} + b\right)\left(\frac{RT}{P}\right)^2 + Z \left(\frac{aRT}{P^2}\right) - \frac{ab}{P} = 0 \quad \dots (2.6)$$

$$Z^3 - Z^2 \left(1 + \frac{bP}{RT}\right) + Z \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right) - \frac{abP^2}{R^3T^3} = 0 \quad \dots (2.7)$$

Considerando las relaciones para calcular "A" y "B", y sustituyéndolas en (2.7):

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

$$Z^3 - Z^2(1 + B) + ZA - AB = 0 \quad \dots F$$

Para el cálculo de "a" y "b" se utilizan las ecuaciones encontradas por van der Waals:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

### Reglas de mezclado para la ecuación de van der Waals

Cuando se tiene una mezcla se deben utilizar las reglas de mezclado, las cuales se denotan con el subíndice M en las diferentes expresiones de cálculo.

$$\bar{V}_M^3 - \left(\frac{RT}{P} + b_M\right)\bar{V}_M^2 + \frac{a_M \bar{V}_M}{P} - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

$$Z_M^3 - Z_M^2(1 + B_M) + Z_M A_M - A_M B_M = 0$$

$$B_M = \frac{b_M P}{RT} \quad y \quad A_M = \frac{a_M P}{(RT)^2}$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} * a_{jj}}$$

El valor de  $k_{ij}$  se saca de tablas, en el documento se utiliza la del anexo B2; cuando se trata del mismo tipo de moléculas  $k_{ij}$  tiene un valor de cero.  $k_{ij} = k_{ji}$

**Ejemplo 2.1.1** ¿Cuál es la densidad del cloroformo a 410°C y 11,700 kPa

Para poder calcular la densidad de un fluido se tiene la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{V}}$$

Si bien  $\bar{M}$  (la masa molar) se obtiene de tablas<sup>1</sup> el valor del volumen es el que se necesita calcular, para ello se usara la ecuación D:

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

Para poder calcular  $\bar{V}$  se debe calcular primero los parámetros a y b con sus fórmulas correspondientes:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad y \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Ya con estas y viendo que solo se debe sustituir, se buscan los datos correspondientes y se procede a sustituir las variables.

Datos:

$$T = 410 \text{ °C} = 683.15 \text{ K}$$

$$M^1 = 119.378 \text{ g/mol}$$

$$P = 11700 \text{ kPa} = 11700000 \text{ Pa}$$

$$P = 115.4696 \text{ atm}$$

$$T_c^1 = 536.4 \text{ K}$$

$$R = 0.082 \text{ L atm/mol K}$$

$$P_c^1 = 54.0 \text{ atm}$$

$$a = \frac{27 \left(0.082 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}}\right)^2 (536.4\text{K})^2}{64(54\text{atm})} = 15.1146 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2$$

$$b = \frac{(0.082 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(536.4\text{K})}{8(54 \text{ atm})} = 0.1018 \text{ L/mol}$$

Ya con esto datos, se sustituye en la ecuación E:

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

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{(0.082 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}})(683.15 \text{ K})}{115.4696 \text{ atm}} + 0.1018 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)\bar{V}^2 + \frac{15.1146 \frac{\text{L}^2\text{atm}}{\text{mol}^2}\bar{V}}{115.4696 \text{ atm}} - \frac{(15.1146 \frac{\text{L}^2\text{atm}}{\text{mol}^2})(0.1018 \frac{\text{L}}{\text{mol}})}{115.4696 \text{ atm}} = 0$$

$$\bar{V}^3 - \left(0.5869 \frac{L}{mol}\right) \bar{V}^2 + \left(0.1309 \frac{L^2}{mol^2}\right) \bar{V} - 0.0133 \frac{L^3}{mol^3} = 0$$

$$\bar{V} = 0.2975 L/mol$$

Ya con el valor del volumen se sustituye en el de la densidad:

$$\rho = \frac{119.378 g/mol}{0.2975 L/mol}$$

$$\rho = 401.2706 \frac{g}{L} = 401.2706 \frac{kg}{m^3}$$

### Algunas consideraciones sobre la ecuación de van der Waals

La ecuación de van der Waals tiene ventajas y limitaciones, de las cuales se deben tener en cuenta las siguientes:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT \quad \dots (2.8)$$

$$P\bar{V} - Pb + \frac{a}{\bar{V}} - \frac{ab}{\bar{V}^2} = RT \quad \dots (2.9)$$

$$\frac{P\bar{V}}{RT} - \frac{Pb}{RT} + \frac{a}{RT\bar{V}} - \frac{ab}{RT\bar{V}^2} = 1 \quad \dots (2.10)$$

$$Z = 1 + \frac{Pb}{RT} - \frac{a}{RT\bar{V}} + \frac{ab}{RT\bar{V}^2} \quad \dots (2.11)$$

En la ecuación (2.11) se observa que existen diferentes maneras de predecir el valor de Z sin necesidad de calcular, esto es:

1.- Cuando la presión es tan pequeña que tiende a cero y la temperatura es tan grande que pueda considerarse infinita, los valores de los tres cocientes se consideran cero, entonces Z tiene valor de 1.

$$P \rightarrow 0 \quad T \rightarrow \infty \quad \therefore Z = 1$$

2.- Cuando la presión tiene un valor moderado, Z tiene un valor entre cero y uno, que decrece hasta llegar a un mínimo.

3.- Cuando la presión es alta, el valor de Z será mayor a 1, para todos los gases.

## 2.2 Ecuación de los estados reducidos

Un estado reducido es un estado termodinámico en el cual la temperatura, presión y volumen del sistema son divididos por sus correspondientes valores críticos.

Temperatura reducida,  $T_r$

$$T_r = T/T_c \quad \dots(2.12)$$

Presión reducida,  $P_r$

$$P_r = P/P_c \quad \dots(2.13)$$

Volumen reducido,  $V_r$

$$V_r = V/V_c \quad \dots(2.14)$$

Dónde:

$T_c$ = Es la temperatura en la cual no hay distinción entre líquido y vapor, teniendo ambos la misma densidad y constituyendo un sistema homogéneo.

$P_c$ = Es la presión de vapor a la temperatura crítica.

$V_c$ = Es el volumen ocupado por el gas a la temperatura y la presión críticas.

Recordando la ecuación general de van der Waals, la (2.4):

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

Despejando la temperatura, presión y volumen de las ecuaciones (2.12), (2.13) y (2.14) respectivamente, y sustituyendo en (2.4) se tiene:

$$\left(P_r P_c + \frac{a}{(\bar{V}_r \bar{V}_c)^2}\right)(\bar{V}_r \bar{V}_c - b) = RT_r T_c \quad \dots(2.15)$$

Dividiendo (2.15) entre presión crítica y volumen crítico, y considerando que:

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2 \quad b = \frac{\bar{V}_c}{3} \quad R = \frac{8P_c \bar{V}_c}{3T_c}$$

Se sustituyen estas relaciones, se reacomoda y obtiene lo siguiente:

$$V_r^3 - V_r^2 \left[ \frac{1}{3} + \frac{8T_r}{3P_r} \right] + \frac{3V_r}{P_r} - \frac{1}{P_r} = 0 \quad \dots G$$

La ecuación G es la expresión cúbica del volumen reducido. Los valores reducidos no tienen unidades e indican que tanto se aparta un gas de su punto crítico.



## 2.3 Ecuación de Redlich-Kwong

Las propiedades termodinámicas de los fluidos pueden ser predichas por tablas, diagramas y/o ecuaciones. Por ejemplo las tablas de vapor de agua y diferentes diagramas que fueron desarrollados empíricamente mediante datos experimentales, pero la consistencia analítica da obvias ventajas y conveniencias.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de Redlich-Kwong (R-K), la cual da una base con su ecuación de estado de dos parámetros.

La ecuación R-K es adecuada para calcular las propiedades de la fase gaseosa cuando el cociente de la presión y la presión crítica es menor que la mitad del cociente de la temperatura y la temperatura crítica. Es adecuado para sistemas próximos al comportamiento ideal. La ecuación R-K es:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)T^{0.5}} \quad \dots (2.16)$$

Dónde:

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad y \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$

La ecuación (2.16) es la ecuación explícita en la presión, a la cual multiplicando primero por  $(\bar{V} + b)$  y luego multiplicando por  $(\bar{V} - b)$ , haciendo el desarrollo matemático, y agrupando términos, se llega a la ecuación cúbica de Redlich-Kwong:

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \left(\frac{a}{PT^{0.5}} - \frac{RTb}{P} - b^2\right)\bar{V} - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0 \quad \dots H$$

Con la ecuación H y la ecuación A se llega a la expresión cúbica de la misma, pero en términos de Z, la cual queda de la siguiente manera:

$$Z^3 - Z^2 + \left[ P \left( \frac{a}{R^2T^{0.5}} - \frac{b}{RT} - \frac{b^2}{R^2T^2} \right) \right] Z - \frac{abP^2}{T^{3.5}R^3} = 0 \quad \dots 2.17$$

Considerando las relaciones de A y B, se sustituyen en la ecuación (2.17) y queda la ecuación (I):

$$A = \frac{aP}{R^2T^{2.5}} \quad y \quad B = \frac{bP}{RT}$$

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

Estas ecuaciones tienen tres raíces, para que tengan un significado físico deben de ser reales y se debe estar trabajando en la zona del equilibrio líquido-vapor, la raíz más grande es el valor del vapor, y la raíz más pequeña del líquido.

### Reglas de mezclado

Cuando una ecuación se usa para mezcla se denota con el subíndice M en las diferentes expresiones de cálculo que se usan para las sustancias puras.

$$\bar{V}_M^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}_M^2 + \left(\frac{a_M}{PT^{0.5}} - \frac{RTb_M}{P} - b_M^2\right)\bar{V}_M - \frac{a_M b_M}{PT^{0.5}} = 0$$

$$Z_M^3 - Z_M^2 + (A_M - B_M^2 - B_M)Z_M - A_M B_M = 0$$

$$A_M = \frac{a_M P}{R^2 T^{2.5}} \quad y \quad B_M = \frac{b_M P}{RT}$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

En la regla original de R-K  $a_{ij}$  se calculaba sólo tomando en cuenta las relaciones de  $a_i$  y  $a_j$ , pero en 1970 Zudkevich propuso que el cálculo de  $a_{ij}$  tendría que incluir una constante que representa las interacciones entre moléculas, dependiendo de su naturaleza, la constante  $k_{ij}$  que viene en tablas. (Anexo B2).

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j}$$

**Ejemplo 2.3.1** Calcular la densidad de la mezcla gaseosa de metano, etano y propano, con una fracción mol de 0.10, 0.37 y 0.53 respectivamente a una presión de 278 lb/in<sup>2</sup> y una temperatura de 100 °F.

Para calcular la densidad de la mezcla se utiliza la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{V}}$$

De esta ecuación no se conocen ni  $\bar{M}$  ni  $\bar{V}$ , se tienen que calcular utilizando las ecuaciones (1.18) y la ecuación H:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{M}_i = y_i \bar{M}_i + y_j \bar{M}_j + y_k \bar{M}_k$$

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right) \bar{V}^2 + \left(\frac{a}{PT^{0.5}} - \frac{RTb}{P} - b^2\right) \bar{V} - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0$$

Ya con estas ecuaciones, se procede a buscar los datos que se necesitan para poder resolver, en este caso se necesitan calcular los parámetros “a” y “b” con las siguientes ecuaciones:

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_{ii} * a_{jj})}$$

$$a = \frac{0.4278R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad y \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$

Para calcular de aquí, se sacan los datos de tablas:

Datos:

$$P=278 \text{ lb/in}^2 = 18.9167 \text{ atm}$$

$$T= 100^\circ\text{F} = 310.92 \text{ K}$$

$$R= 0.082 \text{ L atm/mol K}$$

$$k_{ij}=0$$

	Y <sub>i</sub>	P <sub>c</sub> <sup>1</sup> (atm)	T <sub>c</sub> <sup>1</sup> (K)	M (g/mol)
<b>Metano (i)</b>	0.1	45.4	190.6	16
<b>Etano (j)</b>	0.37	48.2	305.4	30
<b>Propano (k)</b>	0.53	41.9	369.8	44

Con estos datos se sacan los valores de  $a_{i-k}$  y  $b_{i-k}$

$a \left( \frac{L^2 atmK^{0.5}}{mol^2} \right)$	$b \left( \frac{L}{mol} \right)$
$a_i = 31.7537$	$b_i = 0.0298$
$a_j = 97.2006$	$b_j = 0.045$
$a_k = 180.4092$	$b_k = 0.0627$

Ya con estos valores se procede a calcular las interacciones de  $a_{ij}$

$$a_{ij} = (1 - 0)\sqrt{(31.7537 * 97.2006)} = 55.5561$$

$$a_{ik} = (1 - 0)\sqrt{(31.7537 * 180.4092)} = 75.6879$$

$$a_{jk} = (1 - 0)\sqrt{(97.2006 * 180.4092)} = 132.4231$$

Con estos datos se calcula  $a_M$  y  $b_M$

$$a_M = y_i^2 a_{ii} + y_j^2 a_{jj} + y_k^2 a_{kk} + 2y_i y_j a_{ij} + 2y_i y_k a_{ik} + 2y_j y_k a_{jk}$$

$$a_M = 0.1^2(31.7537) + 0.37^2(97.2006) + 0.53^2(180.4092) + 2(0.1)(0.37)(55.5561) + 2(0.1)(0.53)(75.6879) + 2(0.37)(0.53)(132.4231) = 128.3717$$

$$b_M = y_i b_i + y_j b_j + y_k b_k$$

$$b_M = (0.1 * 0.0298) + (0.37 * 0.045) + (0.53 * 0.0627) = 0.0529$$

Con estos valores, se procede a sustituir en la ecuación H:

$$\bar{V}^3 - \left( \frac{0.082 \frac{atmL}{molK} * 310.92 K}{18.9167 atm} \right) \bar{V}^2 + \left( \frac{128.3717 \frac{L^2 atmK^{0.5}}{mol^2}}{18.9167 atm * 310.92 K^{0.5}} - \frac{0.082 \frac{atmL}{molK} * 310.92 K * 0.0529 \frac{L}{mol}}{18.9167 atm} - 0.0529^2 \frac{L^2}{mol^2} \right) \bar{V} - \frac{128.3717 \frac{L^2 atmK^{0.5}}{mol^2} * 0.0529 \frac{L}{mol}}{18.9167 atm * 310.92 K^{0.5}} = 0$$

$$\bar{V}^3 - 1.3478 \frac{L}{mol} \bar{V}^2 + \left( 0.3849 \frac{L^2}{mol^2} - 0.0713 \frac{L^2}{mol^2} - 0.0028 \frac{L^2}{mol^2} \right) \bar{V} - 0.0204 \frac{L^3}{mol^3} = 0$$

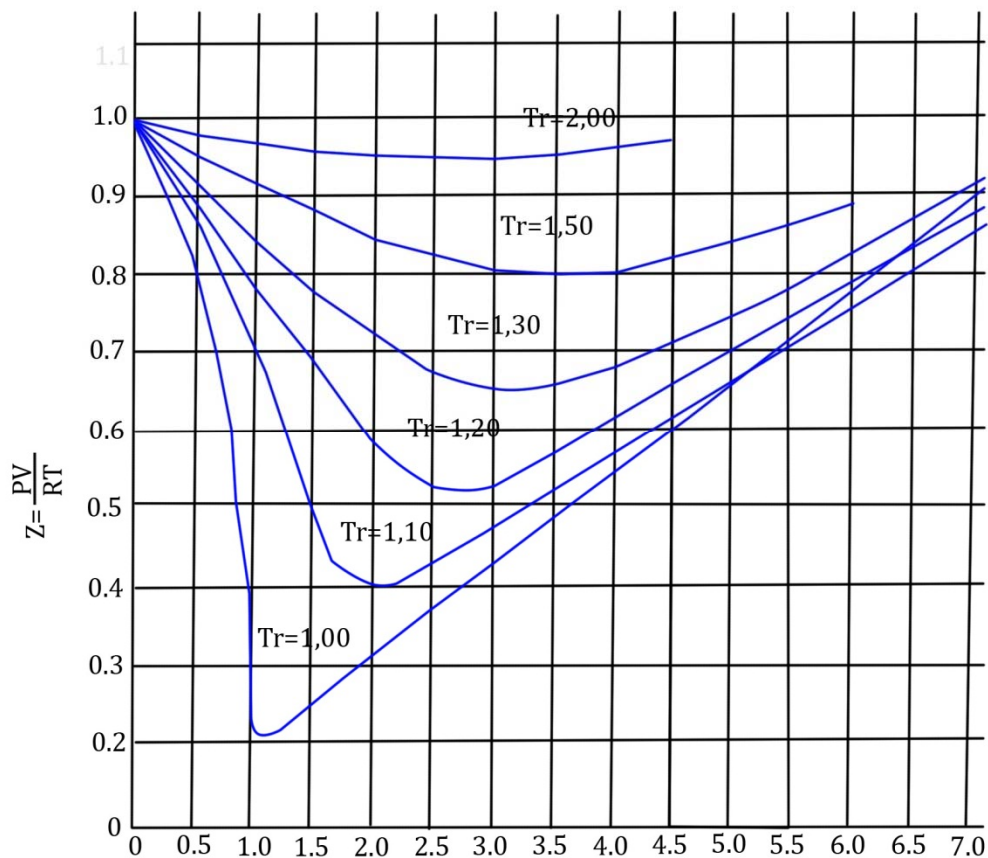
$$\bar{V} = 1.0767 L/mol$$

$$\rho = \frac{((16 * 0.1) + (30 * 0.37) + (44 * 0.53)) g/mol}{1.0767 L/mol}$$

$$\rho = 33.4540 g/L = 33.4540 kg/m^3$$

## 2.4 Ecuación de los estados correspondientes

El principio de los estados correspondientes dice que cuando los gases se encuentran a las mismas condiciones de temperatura, presión y volumen reducidas, se comportan de la misma manera, sin importar la naturaleza del gas. Existe el diagrama de compresibilidad general, en el cual se muestra la relación entre la presión reducida y la temperatura reducida como parámetros para poder obtener el valor de Z (ver gráfica 2.1).



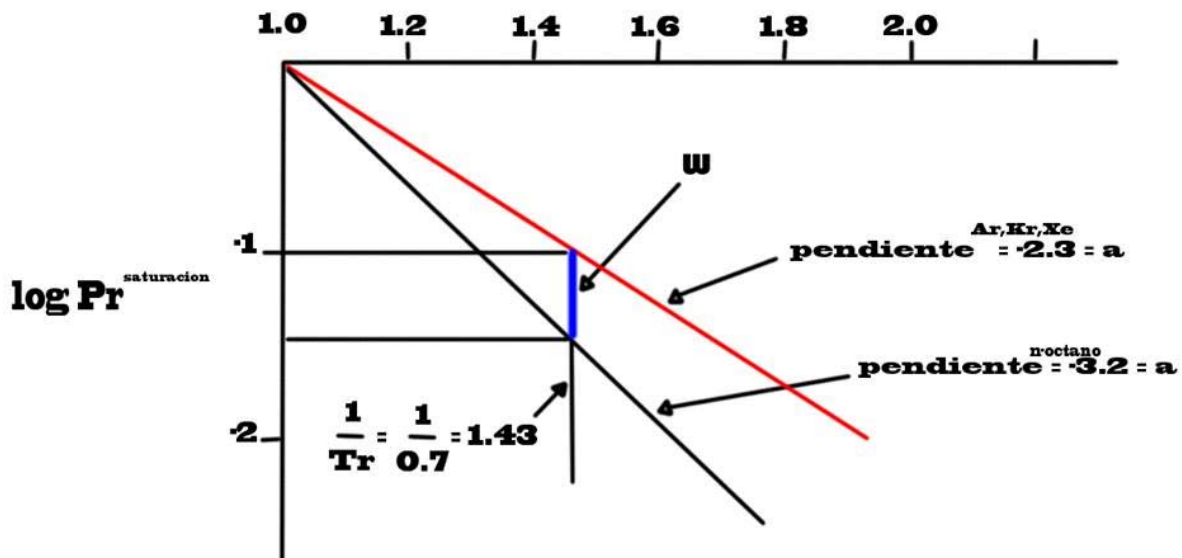
Gráfica 2.1 Diagrama de compresibilidad generalizado<sup>4</sup>

Punto crítico: Es el punto donde el vapor y el líquido no se distinguen como fases separadas sino que son una misma, esto se logra a una cierta presión y temperatura definidas para cada gas.

Existen diversas correlaciones generales para los estados correspondientes y una de las más usadas es la siguiente:

$$\left(P_r + \frac{3}{\bar{V}_r^2}\right)\left(\bar{V}_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (2.18)$$

Para obtener un mejor resultado Pitzer introduce un tercer parámetro, el cual es un ajuste de la ecuación R-K para contrarrestar las limitaciones del principio del estado correspondiente, este tercer parámetro fue llamado por Pitzer factor acéntrico. El factor acéntrico “ $\omega$ ” se define con referencia a la presión de vapor del gas en cuestión. Para poder definir el factor acéntrico, se apoyó de la gráfica 2.2:



Gráfica 2.2 Dependencia aproximada con respecto a la temperatura de la presión de vapor reducida

En la gráfica se puede observar que los datos de la presión de vapor para gases “simples” (Ar, Kr, Xe) se encuentran sobre la misma línea cuando se grafican los  $P_r^{sat}$  en función de  $1/T_r$ , de esta manera se define el factor acéntrico ( $\omega$ ):

$$\omega = \log(P_r^{saturación})^{Ar,Kr,Xe} - \log(P_r)_{T_r}^{fluido}$$

$$\omega = 1.00 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7}^{fluido}$$

$$\log(P_r)^{sat} = a - \frac{b}{T_r^{sat}}$$

$$\log\left(\frac{P}{P_c}\right)^{sat} = a - \frac{b}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{sat}}$$

Si esta ecuación se trabaja en el estado crítico se tiene que:

$$\log(1) = a - \frac{b}{1}$$

$$0 = a - b$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\log(P_r)^{sat} = a - \frac{a}{T_r^{sat}} = a\left(1 - \frac{1}{T_r^{sat}}\right)$$

$$\omega = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1$$

Donde  $(P_r^{sat})_{T_r=0.7}$  significa el valor de la presión de vapor reducida cuando el valor de la temperatura reducida es de 0.7.

El valor de  $\omega$  se obtiene de referencias bibliográficas, en este trabajo se utilizarán los datos reportados en el apéndice A (Reid and Sherwood, 1958)<sup>1</sup> en la columna con el símbolo ( $\Omega$ ) omega; y nos da la información acerca de la forma geométrica de la molécula, ya que esta influye en el comportamiento de los gases.

Esta corrección ( $\omega$ ) es usada en varias ecuaciones de estado y en otra clase de modelos matemáticos, a continuación se muestran las más significativas, sus ecuaciones implícitas, explícitas, los parámetros a calcular y reglas de mezclado.

## 2.5 Ecuación de Giorgio Soave

En 1972 Giorgio Soave propuso una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong, donde el parámetro “ $a$ ” es dependiente de la temperatura de modo que la curva de presión de vapor pueda ser reproducida correctamente. La ecuación de estado requiere del ingreso de tres parámetros por compuesto puro:  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$ . Es utilizada para compuestos no polares.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad \text{Forma explícita}$$

$$\left[ P + \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right] (\bar{V} - b) = RT \quad \text{Forma implícita}$$

Para la de ecuación Soave se hace un análisis similar al de R-K y se obtiene:

$$\bar{V}^3 - \left( \frac{RT}{P} \right) \bar{V}^2 + \frac{1}{P} (a + bRT - Pb^2) \bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{Ecuación de volumen cúbico}$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad \text{Ecuación de Z cúbica}$$

Para calcular los distintos parámetros de las ecuaciones se tiene:

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$$

En el caso de gases no polares, a excepción del hidrógeno

$$\alpha = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

Si la mezcla contiene hidrógeno

$$\alpha^{0.5} = 1.096 \exp(-0.15114 T_r) \quad \text{Ecuación de Graboski y Daubert}$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad y \quad B = \frac{bP}{RT}$$

### Reglas de mezclado

Para una mezcla se utilizan las reglas de mezclado, las cuales se denotan con el subíndice M en las diferentes ecuaciones, y el valor  $k_{ij}$  del anexo B2.

$$\bar{V}_M^3 - \left( \frac{RT}{P} \right) \bar{V}_M^2 + \frac{1}{P} (a_M + b_M RT - Pb_M^2) \bar{V}_M - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

$$Z_M^3 - Z_M^2 + Z_M (A_M - B_M - B_M^2) - A_M B_M = 0$$

$$A_M = \frac{a_M P}{R^2 T^2} \quad y \quad B_M = \frac{b_M P}{RT}$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i * a_j} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$



**Ejemplo 2.5.1** Un cilindro cuyo volumen es de 2 ft<sup>3</sup> contiene aire a 55 °C y 4100 lb/in<sup>2</sup>. Calcular la cantidad de aire contenida en el cilindro usando la ecuación de Soave.

La cantidad de aire contenida en el cilindro es la cantidad de materia, esta cantidad puede ser medida en mol o en unidades masa (gramos, kilogramos), para ello se tienen las definiciones de volumen molar, con la cual se sacan los moles y despejando de la ecuación (1.11) se puede obtener con unidades masa.

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad n = \frac{V}{\bar{V}} \quad y \quad \bar{M} = \frac{m}{n} \quad m = n\bar{M}$$

Para poder calcular el número de moles se necesita calcular el volumen molar, mientras que para la masa, se necesita el número de moles, por lo que se buscará la ecuación de volumen cúbico de Soave:

$$\bar{V}^3_M - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2_M + \frac{1}{P}(a_M + b_M RT - Pb_M^2)\bar{V}_M - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

De la ecuación cúbica se revisa que datos se tienen o se pueden obtener de tablas, y los que no estén, se busca que ecuaciones se utilizan para calcularlos:

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i * a_j} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

Con estas ecuaciones se procede a buscar los datos correspondientes, siempre teniendo cuidado de tenerlas en las mismas unidades.

Datos:

$$T=55 \text{ °C} = 328.15 \text{ K} \quad P=4100 \text{ lb/in}^2= 279.005 \text{ atm} \quad V= 2\text{ft}^3=56.64 \text{ L}$$

$$T_{cN2} = 126.2 \text{ K} \quad y_{iN2}=0.79 \quad P_{cN2}=33.5 \text{ atm} \quad \omega_{N2}=0.04$$

$$T_{cO2}= 154.6 \text{ K} \quad y_{iO2}=0.21 \quad P_{cO2}=49.8 \text{ atm} \quad \omega_{O2}=0.021$$

$$R=0.082 \text{ atmL/molK} \quad k_{ij}=0$$

Solución:

Se procede a poner una tabla para poder tener un mejor control, y en ella se van a mostrar los resultados de las ecuaciones anteriores:

	$a\left(\frac{L^2 atm}{mol^2}\right)$	$a_c\left(\frac{L^2 atm}{mol^2}\right)$	$\alpha$	$m$	$b\left(\frac{L}{mol}\right)$	$T_r$	$y_i$	$a_{ij}\left(\frac{L^2 atm}{mol^2}\right)$
<b>N<sub>2</sub></b>	0.6071	1.3622	0.4457	0.5427	0.0267	2.6	0.79	0.701
<b>O<sub>2</sub></b>	0.8094	1.3795	0.5868	0.513	0.0221	2.12	0.21	0.701

Ya con estos datos se procede a calcular  $a_M$  y  $b_M$  sustituyendo en las ecuaciones anteriores:

$$a_M = (0.79^2 * 0.6071) + (0.21^2 * 0.8094) + (2 * 0.21 * 0.79 * 0.701) = 0.6472 \frac{L^2 atm}{mol^2}$$

$$b_M = (0.79 * 0.0267) + (0.21 * 0.0221) = 0.0257 \frac{L}{mol}$$

Con estos valores se procede a sustituir en la ecuación del volumen cúbico:

$$\begin{aligned} \bar{V}_M^3 - \left( \frac{0.082 \frac{atmL}{molK} * 328.15 K}{279.005 atm} \right) \bar{V}_M^2 \\ + \frac{1}{279.005 atm} \left( 0.6472 \frac{L^2 atm}{mol^2} + \left( 0.0257 \frac{L}{mol} * 0.082 \frac{atmL}{molK} * 328.15 K \right) \right. \\ \left. - 279.005 atm * \left( 0.0257 \frac{L}{mol} \right)^2 \right) \bar{V}_M - \frac{0.6472 \frac{L^2 atm}{mol^2} * 0.0257 \frac{L}{mol}}{279.005 atm} = 0 \\ \bar{V}_M^3 - 0.0964 \frac{L}{mol} * \bar{V}_M^2 + \frac{1}{279.005 atm} \left( 1.1545 \frac{L^2 atm}{mol^2} \right) \bar{V}_M - 5.96x10^{-5} \frac{L^3}{mol^3} = 0 \\ \bar{V} = 0.0256 L/mol \end{aligned}$$

Ya con el valor del volumen molar se calcula el número de moles:

$$n = \frac{56.64 L}{0.0256 L/mol} = 2212.5 mol$$

Para poder calcular la cantidad de materia, se utiliza el peso molecular promedio, calculándose con la ecuación (1.18) y se sustituye en la ecuación planteada al inicio del problema:

$$\bar{M} = (0.79 * 27.9g/mol) + (0.21 * 32g/mol) = 28.8 g/mol$$

$$m = 28.8 \frac{g}{mol} * 2212.5 mol = 63720 g$$

Hay 2212.5 mol de aire o 63.81 kg

## 2.6 Modificación de Mathias a la ecuación de Soave

En 1980 Mathias realizó una modificación a la ecuación de Soave. Consiste en una mejora para calcular  $\alpha$  ya que considera la naturaleza polar del gas para un mejor ajuste.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad \text{Forma explícita}$$

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{1}{P}(a + bRT - Pb^2)\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{Ecuación de volumen cúbico}$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad \text{Ecuación de Z cúbica}$$

Para el cálculo de cada parámetro, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2 \quad T < T_c$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$\alpha = \{\exp[c(1 - T_r^d)]\}^2 \quad T > T_c$$

$$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3P \quad d = \frac{c - 1}{c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad y \quad B = \frac{bP}{RT}$$

El valor de "p" está relacionado con la presión de vapor y se puede obtener de tablas, (Mathias,1983)<sup>4</sup>, este parámetro toma en cuenta la polaridad del gas.

### Reglas de mezclado

Para una mezcla se utilizan las reglas de mezclado, las cuales se denotan con el subíndice M en las diferentes ecuaciones, y el valor  $k_{ij}$  del anexo B2.

$$\bar{V}_M^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}_M^2 + \frac{1}{P}(a_M + b_M RT - Pb_M^2)\bar{V}_M - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

$$Z_M^3 - Z_M^2 + Z_M(A_M - B_M - B_M^2) - A_M B_M = 0$$

$$A_M = \frac{a_M P}{R^2 T^2} \quad y \quad B_M = \frac{b_M P}{RT}$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i * a_j} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

**Ejemplo 2.6.1** Determinar Z y V para el vapor de agua a 250°C y 2000 kPa mediante a ecuación anterior.

Para determinar esto valores existen tres vías de solución, la primera es calcular Z con la ecuación de Z cúbica y posteriormente con la ecuación D calcular  $\bar{V}$ ; la segunda es calcular  $\bar{V}$  con la ecuación cúbica de  $\bar{V}$  y con la ecuación D calcular Z; la última es calcular Z y  $\bar{V}$  utilizando la ecuación cúbica correspondiente. Se mostrará la segunda manera.

Para poder calcular  $\bar{V}$  se utiliza la ecuación cúbica de  $\bar{V}$ :

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{1}{P}(a + bRT - Pb^2)\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

Se observa que para el cálculo de V se debe de calcular “a” y “b”, para ello se tienen las siguientes ecuaciones:

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5}) - b(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2 \quad T < T_c$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$\alpha = \{\exp[c(1 - T_r^d)]\}^2 \quad T > T_c$$

$$c = 1 + \frac{m}{2} + 0.3P \quad d = \frac{c - 1}{c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

Existen dos maneras para calcular  $\alpha$ , pero para saber cuál usar se necesita saber si la temperatura del sistema es mayor o menor a la temperatura crítica:

$$T=250 \text{ °C}= 523.15 \text{ K} \quad T_c= 647.3 \text{ K}^1 \quad T < T_c$$

Así se decide que se usara la siguiente ecuación para  $\alpha$ :

$$\alpha = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5}) - b(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

Se procede a buscar los datos faltantes para resolver, primeramente, las ecuaciones de  $\alpha$  y  $m_i$ :

$$\omega=0.344^1 \quad T_c=647.3 \text{ K}^1 \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{523.15 \text{ K}}{647.3 \text{ K}} = 0.8082 \quad b=0.1277^4$$

Sustituyendo en las ecuaciones de  $m_i$  y  $\alpha$

$$m_i = 0.480 + 1.574(0.344) - 0.176(0.344^2) = 1.0006$$

$$\alpha = [1 + 1.0006(1 - 0.8082^{0.5}) - 0.1277(1 - 0.8082)(0.7 - 0.8082)]^2 = 1.2182$$

Buscando los valores para “ $a_c$ ”, falta  $P_c$  y  $R$ , luego de obtenerlos se sustituyen:

$$P_c=217.6 \text{ atm}^1 \quad R=0.082 \text{ atmL/molK}$$

$$a_c = 0.42747 \frac{\left(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}}\right)^2 (647.3 \text{ K})^2}{217.6 \text{ atm}} = 5.5345 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2}$$

Ya con el valor de “ $a_c$ ” y  $\alpha$ , se sustituyen en la ecuación de “ $a$ ” y se calcula “ $b$ ”:

$$a = \left(5.5345 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2}\right) (1.218) = 6.7449 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{0.08664 * 0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 647.3 \text{ K}}{217.6 \text{ atm}} = 0.0211 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Con los valores de las variables “ $a$ ” y “ $b$ ” calculados, se procede a sustituir en la ecuación cúbica:

$$a = 6.7449 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2} \quad b = 0.0211 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad P = 2000 \text{ kPa} = 19.74 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} \bar{V}^3 - \left(\frac{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 647.3 \text{ K}}{19.74 \text{ atm}}\right) \bar{V}^2 \\ + \frac{1}{19.74 \text{ atm}} \left(6.7449 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2} + \left(0.0211 \frac{\text{L}}{\text{mol}} * 0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 647.3 \text{ K}\right) \right. \\ \left. - 217.6 \left(0.0211 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)^2\right) \bar{V} - \frac{6.7449 \frac{\text{atmL}^2}{\text{mol}^2} * 0.0211 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{19.74 \text{ atm}} = 0 \\ \bar{V}^3 - 2.1731 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \bar{V}^2 + \frac{1}{19.74 \text{ atm}} \left(7.6413 \frac{\text{L}^2 \text{ atm}}{\text{mol}^2}\right) \bar{V} - 7.21 \times 10^{-3} \frac{\text{L}^3}{\text{mol}^3} = 0 \end{aligned}$$

$$\bar{V} = 1.9172 \text{ L/mol}$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{19.74 * 1.9172}{0.082 * 523.15} = 0.8822$$

$$Z = 0.8822$$

## 2.7 Ecuación de Peng Robinson

La ecuación de Peng Robinson fue desarrollada en 1976, y es razonablemente precisa cerca del punto crítico, da unos resultados similares a los de la ecuación de Soave, pero es bastante mejor en compuestos no polares.

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

$$RT = (\bar{V} - b) \left[ P + \frac{a}{\bar{V}^2 + 2\bar{V}b - b^2} \right] \quad \text{Forma implícita}$$

$$\bar{V}^3 + \left( b - \frac{RT}{P} \right) \bar{V}^2 - \left( 3b^2 + 2 \frac{RTb}{P} - \frac{ab}{P} \right) = 0 \quad \text{Ecuación del volumen cúbico}$$

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m_i(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ecuación de Z cúbica}$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad y \quad B = \frac{bP}{RT}$$

### Reglas de mezclado

Para una mezcla se utilizan las reglas de mezclado, las cuales se denotan con el subíndice M en las diferentes ecuaciones, y el valor de  $k_{ij}$  del anexo B2.

$$\bar{V}_M^3 - \left( \frac{RT}{P} \right) \bar{V}_M^2 + \frac{1}{P} (a_M + b_M RT - P b_M^2) \bar{V}_M - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

$$Z_M^3 - Z_M^2 + Z_M (A_M - B_M - B_M^2) - A_M B_M = 0$$

$$A_M = \frac{a_M P}{R^2 T^2} \quad y \quad B_M = \frac{b_M P}{RT}$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i * a_j}$$

$$b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

**Ejemplo 2.7.1** Un cilindro cuyo volumen es de 2 ft<sup>3</sup> contiene aire a 55 °C y 4100 lb/in<sup>2</sup>. Calcular la cantidad de aire contenida en el cilindro.

Este ejercicio es el mismo que se trató en la sección 2.5, por lo que su procedimiento para resolución es el mismo, así que se procede a calcular primero los valores de  $a_c$ ,  $\alpha$ ,  $a$  y  $b$  con las siguientes ecuaciones:

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m_i(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad m_i = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Datos:

$$T = 55 \text{ °C} = 328.15$$

$$T_{cN_2} = 126.2 \text{ K}$$

$$P_{cN_2} = 33.5 \text{ atm}$$

$$\omega_{N_2} = 0.04$$

$$T_{cO_2} = 154.6 \text{ K}$$

$$P_{cO_2} = 49.8 \text{ atm}$$

$$\omega_{O_2} = 0.021$$

	$a \left( \frac{L^2 atm}{mol^2} \right)$	$a_c \left( \frac{L^2 atm}{mol^2} \right)$	$\alpha$	$m$	$b \left( \frac{L}{mol} \right)$	$T_r$	$y_i$
<b>N<sub>2</sub></b>	0.6372	1.4617	0.1214	0.4359	0.024	2.0232	0.79
<b>O<sub>2</sub></b>	0.2683	1.4756	0.1818	0.4069	0.0198	2.1226	0.21

Ya con los datos individuales, se sacan los valores de la mezcla, el valor de  $k_{ij}$  es cero:

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i * a_j}$$

$$b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a_M = (0.79^2 * 0.6372) + (0.21^2 * 0.2683) + (0.21 * 0.79 * 0.4135) = 0.4781 \frac{L^2 atm}{mol^2}$$

$$b_M = (0.21 * 0.0198) + (0.79 * 0.024) = 0.0231 \frac{L}{mol}$$

Ya con los valores de la mezcla, se sustituyen en la ecuación cúbica:

$$P=4100 \text{ lb/in}^2=279.005 \text{ atm} \quad a_M = 0.4781 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \quad b_M = 0.0231 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_M^3 - \left( \frac{0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 328.15\text{K}}{279.005 \text{ atm}} \right) \bar{V}_M^2 \\ + \frac{1}{279.005} \left( 0.4781 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} + \left( 0.0231 \frac{\text{L}}{\text{mol}} * 0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 328.15\text{K} \right) \right. \\ \left. - \left( 279.005 \text{atm} * \left( 0.0231 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^2 \right) \right) \bar{V}_M - \frac{0.481 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} * 0.0231 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{279.005 \text{ atm}} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_M^3 - 0.0964 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \bar{V}_M^2 + \frac{1}{279.005 \text{ atm}} \left( 0.9508 \frac{\text{L}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \right) \bar{V}_M - 3.982 \times 10^{-5} \frac{\text{L}^3}{\text{mol}^3} = 0 \\ \bar{V}_M = 0.0235 \text{ L/mol} \end{aligned}$$

Ya con el valor del volumen molar se calcula el número de moles:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad n = \frac{56.64 \text{ L}}{0.0235 \text{ L/mol}} = 2410.21 \text{ mol}$$

Para poder calcular la cantidad de materia, se utiliza el peso molecular promedio, calculándose con la ecuación (1.18) y se sustituye:

$$\bar{M} = (0.79 * 27.9 \text{g/mol}) + (0.21 * 32 \text{g/mol}) = 28.8 \text{ g/mol}$$

$$m = 28.8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 2410.21 \text{ mol} = 69414.05 \text{ g}$$

Hay 2410.21 mol de aire o 69.41 kg

Como se puede ver no hay una gran variación en el resultado, como se trata de compuestos no polares, es más confiable el resultado obtenido por la ecuación de Peng Robinson que el de Soave, y aunque no sea mucha diferencia, en algunas ocasiones hay que considerar estos resultados.



## 2.8 Ecuación de Beattie-Bridgeman

Se trata de una ecuación empírica más completa, se utiliza en la zona del estado crítico, donde la densidad es menor a 0.8 ( $\rho < 0.8$ ), ya que las ecuaciones de Van der Waals y Redlich-Kwong tienen limitaciones para aplicar a este rango. Utiliza cinco constantes que dependen únicamente de la naturaleza del gas y son “a”, “b”, “A<sub>0</sub>”, “B<sub>0</sub>” y “C”, se sacan los valores de tablas como la mostrada en el anexo B3.

$$P\bar{V}^2 = RT \left[ \bar{V} + B_0 \left( 1 - \frac{b}{\bar{V}} \right) \right] \left( 1 - \frac{C}{\bar{V}T^3} \right) - A_0 \left( 1 - \frac{a}{\bar{V}} \right) \quad \text{Forma Implícita}$$

$$P = RT\rho + \left( B_0RT - A_0 - \frac{RC}{T^2} \right) \rho^2 + \left( bRT + A_0a - \frac{RBC}{T^2} \right) \rho^3 + \frac{RB_0bC}{T^2} \rho^4 \quad \text{Forma Explícita}$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{\beta}{\bar{V}^2} + \frac{\gamma}{\bar{V}^3} + \frac{\delta}{\bar{V}^4}$$

$$\bar{V}^4 - \frac{1}{P} (RT\bar{V}^3 + \beta\bar{V}^2 + \gamma\bar{V} + \delta) = 0$$

$$\beta(T) = B_0RT - A_0 - \frac{RC}{T^2}$$

$$\gamma(T) = A_0a - RTB_0b - \frac{B_0RC}{T^2}$$

$$\delta(T) = \frac{RB_0bC}{T^2}$$

$$Z = 1 + \left( B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C}{T^0} \right) \rho + \left( -B_0b + \frac{aA_0}{RT} - \frac{B_0C}{T^3} \right) \rho^2 + \left( \frac{B_0bC}{T^3} \right) \rho^3$$

## 2.9 Ecuación de Benedict-Webb-Rubin

Es una ecuación empírica de 8 constantes, las cuales son “a”, “A<sub>0</sub>”, “b”, “B<sub>0</sub>”, “c”, “C<sub>0</sub>”, “α” y “γ”, las cuales dependen únicamente del gas y pueden ser encontradas en tablas como la del anexo B4. Es utilizada para hidrocarburos livianos y mezclas de ellas y establecida en 1940.

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0T^{-2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + CT^{-2}\rho^3(1 - \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)$$

$$Z = 1 + \left( B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} \right) \rho + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \rho^2 + \frac{a\alpha}{RT} \rho^5 + \frac{C}{RT^3} \rho^2 (1 - \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$$

## Resumen

Este resumen está organizado de acuerdo con los objetivos de aprendizaje establecidos al principio del capítulo.

1.- Existen diferentes ecuaciones de estado, cada una se utiliza a diferentes condiciones, a continuación se enlistan las ecuaciones vistas y sus características más relevantes:

Ecuación de Van Der Waals: primer ecuación cúbica de estado, que ayuda a explicar las interacciones de los gases a condiciones extremas, sirve para cualquier clase de molécula y para que sus resultados sean confiables se necesita utilizar a presiones y temperaturas moderadas.

Ecuación de Redlich-Kwong: ecuación de dos constantes ampliamente utilizada, sirve para cualquier sistema próximo a la idealidad y cualquier tipo de sistema.

Ecuación de Soave: ecuación utilizada para gases no polares, es una modificación a la ecuación R-K, con el fin de considerar mejor las fuerzas de atracción entre las moléculas agregando el término  $\alpha$ .

Ecuación de Mathias: Ajuste a la ecuación de Soave ya que al considerar la temperatura del sistema y la temperatura crítica, junto a la polaridad del sistema se tienen resultados más confiables.

Ecuación de Peng-Robinson: se utiliza para sistemas de gases no polares, y tiene mayor precisión al momento de ser utilizada en rangos elevados de presión.

Ecuación Beattie-Bridgeman: ecuación empírica de 5 constantes, muy recomendada para sistemas más complejos.

Ecuación Benedict-Webb-Rubin: ecuación empírica de 8 constantes, utilizada en mezclas de hidrocarburos.

2.- Las ecuaciones de estado son utilizadas para predecir el comportamiento de los gases a ciertas condiciones, pero hay que considerar sus limitaciones.

3.- Cada ecuación de estado tiene su área de aplicación y debe tenerse en mente que esto afecta los resultados, y que para mezclas tienen ciertas cualidades a considerar.

## Problemas Propuestos

1.- Determine el volumen, la densidad y el factor de compresibilidad para los siguientes fluidos a una presión de 1.5 MPa y 500 °K de temperatura, usando las ecuaciones de Redlich-Kwong y Van Der Waals.

a) amoníaco      b) tolueno      c) nitrógeno

2.- Determine la densidad y el volumen molar para los siguientes fluidos a 1 MPa y 650 K usando las ecuaciones de Peng-Robinson y Mathias.

a) acetona      b) n-Heptano      c) cloro

3.- Una mezcla formada por 66.66 % en mol de propileno, y el resto de dióxido de azufre, está a 425 K y una presión de 60 atm. Calcular la densidad de la mezcla.

4.- Calcúlese el volumen molar del vapor mediante la ecuación de R-K para:

a) propano a 70°C con una  $p_{\text{sat}}=25.94$  bar

b) n-butano a 100°C con una  $p_{\text{sat}}=15.41$  bar

c) dióxido de azufre a 110°C y  $p_{\text{sat}}=35.01$  bar

5.- Determinar la densidad y el factor de compresibilidad para los siguientes gases a una presión de 10 MPa y una temperatura de 650 °C.

a) dióxido de carbono      b) dióxido de azufre      c) cloroformo

6.- Calcular el volumen molar y el factor de compresibilidad del vapor de agua a 650 °C y 13 atm.

# 3

## Ecuación de Estado Virial: Correlaciones utilizadas para su cálculo



### Objetivos:

Se pretende que el lector pueda:

- 1.- Identificar las principales correlaciones para el cálculo de las propiedades de un sistema gaseoso, sus características y principales usos.
- 2.- Utilizar de manera adecuada las diferentes reglas de mezclado para las diferentes correlaciones.
- 3.- Calcular las propiedades de los gases que tienen un comportamiento no ideal, eligiendo la correlación adecuada de acuerdo a la naturaleza del sistema.

## ECUACIÓN DE ESTADO VIRIAL: CORRELACIONES UTILIZADAS PARA SU CÁLCULO

En ingeniería es de vital importancia el correcto cálculo de las diferentes propiedades de un sistema; casi siempre de sistemas gaseosos. Esta importancia se debe a que, al momento de llevarse a cabo un proceso industrial se deben conocer sus condiciones de trabajo, para tener un mejor control y seguridad durante el proceso.

Si bien en el capítulo anterior se vieron las ecuaciones de estado, estas no son las únicas que existen y una de las más ampliamente utilizadas es la ecuación de estado virial.

La ecuación de estado virial es una de las ecuaciones de estado que más ha sido desarrollada, es por eso que se le dedica un capítulo, ya que hay diversas maneras para poder calcular las propiedades de un sistema utilizándola. Estas pueden ser analíticas y gráficas. Las correlaciones más populares son las desarrolladas por Pitzer y colaboradores para el factor de compresibilidad  $Z$  y para el segundo y tercer coeficiente virial  $B$  y  $C$ . Cada correlación tiene diferentes características, estas permiten saber cuáles son útiles en unos casos o en otros, pero hay que estar conscientes de que se debe aprender a utilizarlas de la manera correcta.

### 3.1 Correlación de los factores de compresibilidad

Es una correlación de dos variables,  $Z^0$  y  $Z^1$ , las cuales son función de la temperatura y la presión reducidas ( $T_r$ ,  $P_r$ ). Es recomendada para compuestos no polares. Se utilizan las gráficas 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 del libro Smith-Van Ness (son las del anexo C y serán nombradas de acuerdo al mismo). Para saber que gráfica hay que utilizar se debe calcular la presión reducida, si esta tiene un valor menor a uno se utiliza la gráfica C.1 para  $Z^0$  y C.3 para  $Z^1$ , si la presión reducida tiene un valor mayor a uno, se usan las gráficas C.2 y C.4 para  $Z^0$  y  $Z^1$  respectivamente.

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (3.0)$$

$$Z^0 = f(P_r, T_r)$$

$$Z^1 = f(P_r, T_r)$$

#### Reglas de mezclado

Como se utiliza el estado reducido, hablando de mezclas se trata del estado pseudoreducido, para ello se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\text{Temperatura pseudoreducida} \quad T_{psr} = \frac{T}{T_{psc}} \quad \dots (3.1)$$

$$\text{Presión pseudoreducida} \quad P_{psr} = \frac{P}{P_{psc}} \quad \dots (3.2)$$

Existen dos reglas que pueden usarse para el cálculo de las diferentes propiedades pseudocríticas: la regla de Kay o la regla de Prausnitz-Gunn.

<b>Regla de Kay</b>	$P_{psc} = \sum y_i P_{ci}$	$T_{psc} = \sum y_i T_{ci}$	$V_{psc} = \sum y_i V_{ci}$
<b>Regla de Prausnitz-Gunn</b>	$P_{psc} = \frac{Z_{psc} R T_{psc}}{V_{psc}}$	$T_{psc} = \sum y_i T_{ci}$	$V_{psc} = \sum y_i V_{ci}$
		$Z_{psc} = \sum y_i Z_{ci}$	$\omega_m = \sum y_i \omega_i$

Existen tablas de Lee Kesler como las del anexo del (Walas, 1985)<sup>6</sup> y que están en función de  $T_r$  y  $P_r$  con las cuales se pueden obtener los valores de  $Z^0$  y  $Z^1$ .

**Ejemplo 3.1.1** Estímese el volumen molar de una mezcla que contiene una fracción mol de 17% de metano, 35 % de etano y el resto de propano a una presión de 20.5 atm y 311 K. Para calcular los valores del estado pseudoreducido se utilizará la regla de Kay.

Para utilizar la correlación de los factores de compresibilidad se utilizan las gráficas del anexo C, para ello se deben calcular los valores del estado reducido, en este caso como es una mezcla se calcula el estado pseudoreducido y pseudocrítico con la regla de Kay:

$$P_{psr} = \frac{P}{P_{psc}} \quad P_{psc} = y_i P_{ci} + y_j P_{cj} + y_k P_{ck}$$

$$T_{psr} = \frac{T}{T_{psc}} \quad T_{psc} = y_i T_{ci} + y_j T_{cj} + y_k T_{ck}$$

$$Z_M = Z_M^0 + \omega_M Z_M^1 \quad \omega_M = y_i \omega_i + y_j \omega_j + y_k \omega_k$$

Para poder calcular los valores pseudocríticos, se necesitan los valores críticos de las sustancias puras, el valor del factor acéntrico y la fracción molar, se colocan en una tabla:

	$P_c^1(\text{atm})$	$T_c^1(\text{K})$	$Z_c^1$	$\omega^1$	$y_i$
<b>Metano(i)</b>	45.4	190.6	0.288	0.003	0.17
<b>etano(j)</b>	48.2	305.4	0.285	0.098	0.35
<b>Propano(k)</b>	41.9	369.8	0.281	0.152	0.48

T = 311 K

P = 20.5 atm

R = 0.082 L atm/mol k

Solución:

Empezando a sustituir las ecuaciones para el estado pseudocrítico y luego el pseudoreducido:

$$P_{psc} = (0.17 * 45.4 \text{ atm}) + (0.35 * 48.2 \text{ atm}) + (0.48 * 41.9 \text{ atm}) = 44.7 \text{ atm}$$

$$P_{psr} = \frac{P}{P_{psc}} = \frac{20.5 \text{ atm}}{44.7 \text{ atm}} = 0.4586$$

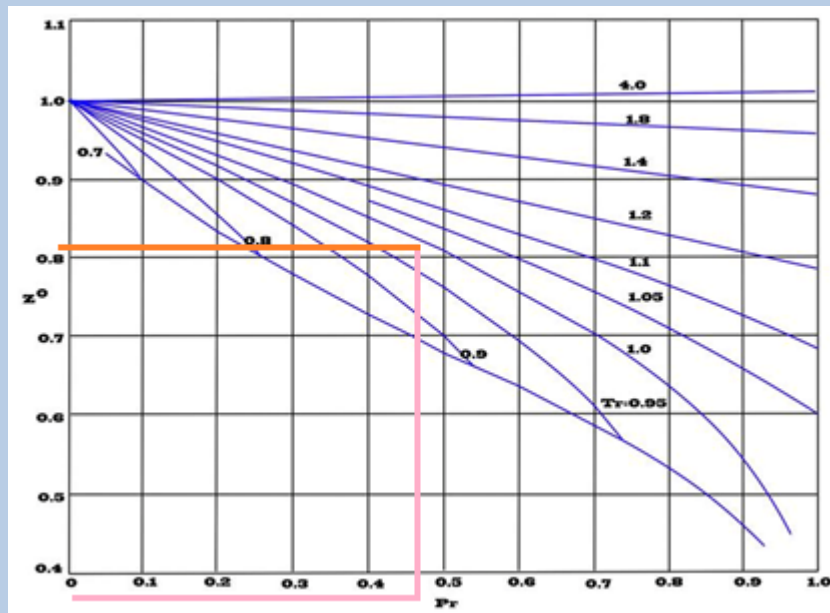
Para la temperatura se tiene:

$$T_{psc} = (0.17 * 190.6 K) + (0.35 * 305.4 K) + (0.48 * 369.8 K) = 316.7 K$$

$$T_{psr} = \frac{T}{T_{psc}} = \frac{311 K}{316.7 K} = 0.982$$

Como el valor de la presión pseudoreducida es menor a uno se utiliza los anexos C.1 y C.3, se muestra a continuación como se utilizan los anexos, el procedimiento es el mismo:

Primero se busca el valor de la presión pseudoreducida en el eje de las ordenadas (línea rosa), luego se va de manera vertical en línea recta hasta llegar a la isoterma con el valor de la temperatura pseudoreducida (línea rosa), y en línea recta se lee el valor de  $Z^0$  del eje de las abscisas (línea naranja):



De esa manera se leen los valores de  $Z^0$  y  $Z^1$ , que son los siguientes:

$$Z_M^0 = 0.82 \quad Z_M^1 = -0.048$$

Se calcula el valor del factor acéntrico y se sustituye en la ecuación de Z:

$$\omega_M = (0.17 * 0.003) + (0.35 * 0.098) + (0.48 * 0.152) = 0.1078$$

$$Z_M = Z_M^0 + \omega_M Z_M^1 = 0.82 + (-0.048)(0.1078) = 0.8148$$

Se sustituye finalmente para obtener el valor del volumen molar:

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.8148)(0.082)(311)}{20.5} = 1.014 L/mol$$



## 3.2 Ecuación virial de estado

Otra forma de expresar las relaciones PVT de los fluidos no ideales es a través de series de potencia en P o V, conocidos como “ecuaciones viriales”.

La ecuación de estado virial se deriva de una serie de potencias en  $(1/V)$  para el factor de compresibilidad Z, a una temperatura específica tiene la siguiente forma:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots$$

Sirve para gases polares y no polares, ya sea que tengan o no puente de hidrógeno. Las constantes B, C y D se llaman coeficientes viriales que consideran la interacción entre pares de moléculas, de tres moléculas y cuatro moléculas respectivamente, se encuentran en función de la temperatura. La ecuación del coeficiente B es la siguiente:

$$B = [f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)] \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots (3.3)$$

Dónde:

B= 2° coeficiente virial

$f^{(0)}$ = función que depende de la temperatura reducida,  $T_r$

$\omega$ = factor acéntrico

$f^{(1)}$ = función que depende de la temperatura reducida,  $T_r$

Los coeficientes viriales dependen de la temperatura y de la naturaleza del gas o de la mezcla.

Para el cálculo de  $f^0$  y  $f^1$  se pueden usar tres diferentes modelos, Pitzer-Curl, Abbott-Van Ness y Tsonopoulos.

<b>Pitzer-Curl</b>	$f^{(0)} = B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3}$ $f^{(1)} = B^{(1)} = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.5}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3} - \frac{0.0073}{T_r^4}$
<b>Abbott-Van Ness</b>	$f^{(0)} = B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.442}{T_r^{1.6}}$ $f^{(1)} = B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$
<b><u>Tsonopoulos</u></b>	$f^{(0)} = B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^4}$ $f^{(1)} = B^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^4}$

Para el cálculo de Z se utiliza la ecuación virial hasta el segundo coeficiente.

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \dots (3.4)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} \dots (3.5)$$

### Reglas de mezclado

En el caso de mezclas se tiene lo siguiente:

$$B_M = \sum \sum y_i y_j B_{ij} \dots (3.6)$$

$$B_{ij} = \left[ f_{ij}^{(0)}(T_r) + \omega_{ij} f_{ij}^{(1)}(T_r) \right] \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}$$

Las ecuaciones de Pitzer-Curl, Abbott-Van Ness y Tsonopoulos son iguales, lo que cambia es la forma de calcular la presión crítica ( $P_{cij}$ ), el volumen crítico ( $V_{cij}$ ) y la Z crítica ( $Z_{cij}$ ). Estas se verán a continuación.

$$T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}} \quad T_{cij} = \sqrt{T_{ci} * T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad \omega_{ij} = 0.5(\omega_i + \omega_j)$$

Pitzer-Curl y Abbott-Van Ness utilizan:

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{\bar{V}_{cij}} \quad Z_{cij} = y_i Z_{ci} + y_j Z_{cj} \quad \bar{V}_{cij} = \frac{1}{2} (\bar{V}_{ci}^{1/3} + \bar{V}_{cj}^{1/3})^3$$

$$\text{Para Tsonopoulos} \quad P_{cij} = \frac{4T_{cij} \left( \frac{P_{ci} V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} V_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left( V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3}$$

Para obtener el valor de  $k_{ij}$  se utiliza el anexo B2.

### 3.3 Correlación empírica para los coeficientes viriales

Como se mencionó anteriormente la ecuación de estado virial se trata de una serie de potencias en  $1/V$  que se encuentran en función de la temperatura. A continuación se verá la ecuación truncada al segundo coeficiente y posteriormente la ecuación trunca al tercer coeficiente.

#### 3.3.1 Ecuación trunca al segundo coeficiente

Partiendo de la ecuación (3.5):

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}}$$
$$B = \lim_{1/V \rightarrow 0} (\bar{V}(Z - 1))$$

Se deja la ecuación virial hasta el coeficiente B. Como se utiliza para gases polares y no polares, hay que dejar en claro lo que se necesita de cada uno antes de utilizarla.

Gases no polares

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{sat})_{Tr=0.7} - 1.000$$
$$\frac{BP_c}{RT_c} = f_{pc}^{(0)}(T_r) + \omega f_{pc}^{(1)}(T_r) \quad \text{correlación de Pitzer - Curl}$$

Rearreglando la correlación de Pitzer-Curl

$$B = \left[ f_{pc}^{(0)}(T_r) + \omega f_{pc}^{(1)}(T_r) \right] \frac{RT_c}{P_c} \quad \dots (3.7)$$

Donde la manera de sacar la función  $f_{pc}^{(0)}(T_r)$  y  $f_{pc}^{(1)}(T_r)$  es:

$$f_{pc}^{(0)}(T_r) = 0.1455 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3}$$
$$f_{pc}^{(1)}(T_r) = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.5}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3}$$

Cuando el valor de la temperatura reducida es menor a 0.75 o mayor a 3, los datos se encuentran en una zona donde pueden no ser confiables, con un error del 10%, por lo que se utiliza la modificación de Tsonopoulos.

$$f^{(0)}(T_r) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$f^{(1)}(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

En el caso de gases polares se aumenta el término  $f^2$ :

$$B = [f^0(T_r) + wf^1(T_r) + f^2(T_r)] \frac{RT_c}{P_c} \dots (3.8)$$

Si se trata de gases polares sin puente de hidrógeno (cetonas, acetaldehídos, acetonitrilos, éteres), la función  $f^2$  se calcula de la siguiente manera:

$f^{(2)}(T_r) = \frac{a}{T_r^6}$		
<b>Cetonas</b>	$a = -0.00020483(\mu_R)$	$\mu_R = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2}$
<b>Éteres</b>	$\ln(-a) = -12.63147 + 2.09681 \ln(\mu_R)$	

En el caso de gases polares con puente de hidrógeno (alcoholes, agua, etc) queda la función como sigue:

$f^{(2)}(T_r) = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$		
<b>alcoholes</b>	$a=0.0878$	$b = 0.00908 + 0.0006957(\mu_R)$

## Reglas de mezclado para Tsonopoulos con el segundo coeficiente virial.

Las ecuaciones para calcular los diversos parámetros de mezclas utilizando Tsonopoulos son las siguientes

$$Z_M = 1 + \frac{B_M P}{RT} \quad Z_M = 1 + \frac{B_M}{\bar{V}_M}$$
$$B_M = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$$

Dónde:

$B_M$  = constante B de la mezcla

$B_{ij}$  = constante B de la interacción entre las moléculas j e i

Como también se calculan los estados reducidos entre los pares de moléculas, se utilizan las siguientes ecuaciones para ello:

$$T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}} \quad T_{cij} = \sqrt{T_{ci} * T_{cj}} (1 - k_{ij}^{A.3})$$
$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} \left( \frac{P_{ci} V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} V_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left( V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3} \quad \omega_{ij} = 0.5(\omega_i + \omega_j)$$

$T_{rij}$  = temperatura reducida de la interacción entre las moléculas j e i

$T_{cij}$  = temperatura crítica de la interacción entre las moléculas j e i

$P_{cij}$  = presión crítica de la interacción entre las moléculas j e i

Para calcular  $k_{ij}$ , se utiliza el anexo B2.

En el caso de una mezcla polar-no polar los valores de  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  son de cero. Si se trata de una mezcla polar-polar se calculan:

$$a_{ij} = 0.5(a_i + a_j) \quad b_{ij} = 0.5(b_i + b_j)$$

**Ejemplo 3.3.1** Calcular el factor de compresibilidad y el volumen molar del vapor de agua a 250°C y 2MPa.

Para calcular el factor de compresibilidad se usa la ecuación virial truncada al segundo coeficiente:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

Para esta ecuación hace falta obtener el valor de “B”, para su cálculo se usara la siguiente ecuación:

$$B = [f^0(T_r) + wf^1(T_r) + f^2(T_r)] \frac{RT_c}{P_c}$$

El cálculo de cada una de las funciones ( $f^0$ ,  $f^1$  y  $f^2$ ) depende de la temperatura reducida ( $T_r$ ) y se harán con las ecuaciones de Tsonopoulos:

$$f^0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$f^1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

$$f^2(T_r) = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$$

Para poder calcular la temperatura reducida ( $T_r$ ), se necesita la temperatura crítica ( $T_c$ ), para ello tienen los siguientes valores:

$$T = 250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.3 \text{ K}$$

$$a = 0.0279$$

$$b = 0.0229$$

$$T_r = 0.8082$$

$$f^0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{0.8082} - \frac{0.1385}{0.8082^2} - \frac{0.0121}{0.8082^3} - \frac{0.000607}{0.8082^8} = -0.5021$$

$$f^1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{0.8082^2} - \frac{0.423}{0.8082^3} - \frac{0.008}{0.8082^8} = -0.2749$$

$$f^2(T_r) = \frac{0.0279}{0.8082^6} - \frac{0.0229}{0.8082^8} = -0.0257$$

Para la ecuación virial se necesitan los valores de  $f^0$ ,  $f^1$  y  $f^2$ , la presión crítica y  $\omega$ :

$$P_c = 217.6 \text{ atm} \quad \omega = 0.344$$

$$B = [-0.5021 + (0.344 * -0.2749) + (-0.0257)] \frac{0.082 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}} * 647.3\text{K}}{217.6\text{atm}} = -0.1518 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Con el valor de B se sustituye en la ecuación 3.6 y se tiene:

$$Z = 1 + \frac{(-0.1518 \frac{\text{L}}{\text{mol}})(19.7384\text{atm})}{(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}})(523.15\text{K})} = 0.9302$$

$$Z = 0.9302$$

Y con esto se calcula el valor del volumen con la ecuación A:

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.9302 * 0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 523.15\text{K}}{19.7384 \text{ atm}} = 2.0216 \text{ L/mol}$$

$$\bar{V} = 2.0216 \text{ L/mol}$$

### 3.3.2 Correlación para el tercer coeficiente virial

Esta ecuación es ampliamente utilizada para gases no polares. La ecuación virial truncada al tercer coeficiente es la siguiente:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{CP^2}{R^2T^2} \dots (3.9) \quad Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} \dots (3.10)$$

La información experimental muestra que el tercer coeficiente virial puede ser relacionado como una función del factor acéntrico, de manera analítica esta función se expresa en la ecuación (3.11):

$$\frac{C_c P_c^2}{(RT_c)^2} = 0.3526 + 0.2566\omega \quad \dots (3.11)$$

Las curvas de los fluidos pueden coincidir si se considera que al menos el valor del tercer coeficiente fuera dividido por el valor del tercer coeficiente virial a la temperatura crítica, analíticamente eso es:

$$\frac{CP_c^2}{(RT_c)^2} = \frac{C_c P_c^2}{(RT_c)^2} F^{(0)}(Tr) + F^{(1)}(Tr) \quad \dots (3.12)$$

La forma analítica para calcular  $F^{(0)}$  y  $F^{(1)}$  está dada por:

$$F^{(0)} = 0.39900 + \frac{0.68972}{T_r^{2.8}} - \frac{0.08872}{T_r^{10.5}} \quad \dots (3.13)$$

$$F^{(1)} = \omega \left( -0.037 + \frac{0.040}{T_r^{3.0}} - \frac{0.003}{T_r^{6.8}} \right) \quad \dots (3.14)$$

Combinando las ecuaciones (3.11), (3.12), (3.13) y (3.14) da la forma final generalizada de la correlación empírica y es:

$$\frac{CP_c^2}{(RT_c)^2} = f(C_{Tr}^0) + \omega f(C_{Tr}^1) \quad \dots (3.15)$$

Se utilizan las siguientes ecuaciones para las funciones de C:

$$fC_{Tr}^0 = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_r^{10.5}}$$

$$fC_{Tr}^1 = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_r^{2.8}} + \frac{0.040}{T_r^{3.0}} - \frac{0.003}{T_r^{6.0}} - \frac{0.00228}{T_r^{10.5}}$$

En el caso de los gases nobles, las propiedades críticas se calculan con las ecuaciones:

$$T_c = \frac{T_c^0}{1 + \frac{21.8}{MT}} \quad P_c = \frac{P_c^0}{1 + \frac{44.2}{MT}}$$

### Reglas de mezclado para el tercer coeficiente virial

El tercer coeficiente virial de una mezcla está dado por la siguiente ecuación:

$$C = \sum \sum \sum y_i y_j y_k C_{ijk}$$

Donde la manera de calcular  $C_{ijk}$  es dada por:

$$C_{ijk} = (C_{ij} C_{ik} C_{jk})^{1/3}$$



Para poder calcular  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$  de la mezcla, se usan las siguientes ecuaciones:

$$T_{cij} = (T_{ci}T_{cj})^{1/2}(1 - k_{ij}) \quad P_{cij} = \frac{4(Z_{ci} - Z_{cj})T_{cij}}{\left[\left(\frac{Z_{ci}T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{1/3} \left(\frac{Z_{cj}T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{1/3}\right]^3}$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_i + \omega_j)$$

En el caso de que se tengan gases nobles, las reglas de mezclado son las siguientes:

$$T_c = \frac{T_{cij}^0}{1 + \frac{21.8}{\overline{M}_{ij}T}} \quad P_c = \frac{P_{cij}^0}{1 + \frac{44.2}{\overline{M}_{ij}T}}$$

**Ejemplo 3.3.2** Calcular el factor de compresibilidad y el volumen molar del vapor de agua a 250°C y 2MPa.

La ecuación virial truncada al tercer coeficiente es la siguiente:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} + \frac{CP^2}{R^2T^2}$$

Como son las mismas condiciones de trabajo del ejemplo 3.3.1 se utilizará el valor encontrado de B, por lo que se calcularía solamente C, para ello se despeja C de la ecuación (3.16):

$$C = [f(C_{Tr}^0) + \omega f(C_{Tr}^1)] \frac{(RT_c)^2}{P_c^2}$$

Para calcular  $f(C_{Tr}^0)$  y  $f(C_{Tr}^1)$  se tiene:

$$fC_{Tr}^0 = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_r^{10.5}}$$

$$fC_{Tr}^1 = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_r^{2.8}} + \frac{0.040}{T_r^{3.0}} - \frac{0.003}{T_r^{6.0}} - \frac{0.00228}{T_r^{10.5}}$$

Se necesitan el valor de la temperatura reducida, para ello primero se necesita la temperatura y la temperatura crítica:

$$T = 250^\circ\text{C} = 523.15 \quad T_c = 647.3 \text{ K}$$

Al tener el valor de la temperatura reducida (0.8082), se sustituye en las ecuaciones y se tiene:

$$fC_{Tr}^0 = 0.01407 + \frac{0.02432}{(0.8082)^{2.8}} - \frac{0.00313}{(0.8082)^{10.5}} = 0.0289$$

$$fC_{Tr}^1 = -0.02676 + \frac{0.01770}{(0.8082)^{2.8}} + \frac{0.04}{(0.8082)^3} - \frac{0.003}{(0.8082)^6} - \frac{0.00228}{(0.8082)^{10.5}} = 0.049$$

Estos y los valores de R,  $\omega$  y  $P_c$  se sustituyen para obtener el valor de C:

$$R = 0.082 \text{ L atm/molK} \quad P_c = 217.6 \text{ atm} \quad \omega = 0.344$$

$$C = [0.0289 + 0.344(0.049)] \frac{\left(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} * 647.3\text{K}\right)^2}{217.6 \text{ atm}^2}$$

$$C = 0.0027 \text{ L}^2/\text{mol}^2$$

Ahora se sustituye en la ecuación virial truncada y se tiene:

$$P = 2000000 \text{ Pa} = 19.7384 \text{ atm}$$

$$Z = 1 + \frac{\left(-0.1518 \frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)(19.7384 \text{ atm})}{\left(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}}\right)(523.15\text{K})} + \frac{\left(0.0027 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}\right)(19.7384 \text{ atm}^2)}{\left(0.082 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}}\right)(523.15\text{K})^2}$$

$$Z = 1 - 0.0698 + 5.72 \times 10^{-4}$$

$$Z = 0.9307$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad \bar{V} = \frac{ZRT}{P}$$

$$\bar{V} = \frac{(0.9307)(0.082 \text{ atmL/molK})(523.15\text{K})}{19.7384 \text{ atm}}$$

$$\bar{V} = 2.0227 \text{ L/mol}$$

## Resumen

Este resumen está organizado de acuerdo con los objetivos de aprendizaje establecidos al principio del capítulo.

1.- Si bien se han establecido diferentes correlaciones para los sistemas gaseosos, los más utilizados son los que se vieron durante el capítulo, cada uno con diferentes características, se nombrarán a continuación las correlaciones y sus características más relevantes:

Correlación de los factores de compresibilidad: correlación gráfica que utiliza una gráfica para sacar el valor de  $Z^0$  y  $Z^1$ , esta gráfica depende del valor de la presión reducida y puede ser obtenido del anexo C.

Correlación generalizada de los coeficientes viriales: esta correlación es analítica y nos ayuda a calcular el valor de  $Z$  basándose en la función  $B$  y en diferentes modelos para sacarlos, estos modelos son Tsonopoulos, Pitzer-Curl y Abbott-Van Ness.

Correlación empírica de los coeficientes viriales: esta correlación utiliza el modelo de Tsonopoulos, y se basa en la ecuación truncada al segundo coeficiente virial ( $B$ ) y al tercer coeficiente virial ( $C$ ) para los cálculos.

2.- En el caso de mezclas se utilizan las reglas de Kay o de Prausnitz-Gunn, ya que se tiene que usar el estado reducido y crítico del sistema, que en caso de mezclas se le denomina pseudoreducido y pseudocrítico.

3.- Al momento de resolver los problemas, se observa que cada correlación tiene un área de aplicación, dependiendo si se trata de un compuesto polar o no. Es este parámetro el que ayuda a definir la correlación más adecuada para su resolución.

## Problemas Propuestos

1.- Diez gramos de vapor de agua a 300°C se expanden reversible e isotérmicamente en un aparato provisto de un pistón y cilindro, desde un volumen inicial de 2 litros hasta un volumen final de 16 litros. ¿Cuánto trabajo realiza el vapor? Suponga que el gas se comporta de acuerdo a la ecuación virial truncada, donde el valor de C es de -5800 cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>.

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

2.- Calcúlese el volumen molar del líquido y del vapor, ambos saturados, utilizando las correlaciones adecuadas.

- a) propano a 60°C con P<sup>sat</sup>= 25.94 bar
- b) n-butano a 100°C con P<sup>sat</sup>= 15.41 bar
- c) cloro a 90°C con P<sup>sat</sup>=33.08 bar
- d) dióxido de azufre a 110°C con P<sup>sat</sup>= 35.01 bar

3.- Calcúlese el factor de compresibilidad y el volumen molar del óxido nítrico utilizando la correlación de los factores de compresibilidad.

4.- Calcule el trabajo de expansión que realizan 200 g de acetona que se encuentran en un estado inicial de 60 atm y 35°C y alcanza un estado final de 15 atm y 35°C considérese que el gas se comporta según la ecuación virial truncada al segundo coeficiente.

5.- Una mezcla ternaria de gases contiene 35% mol de furano, 15% de piridina y 50% mol de benceno a una presión de 80 atm y una temperatura de 100°C. Calcular el volumen molar de la mezcla.

6.- Calcular la densidad del amoníaco a 60°F y 700 psia utilizando la correlación de los factores de compresibilidad.

# 4

# Propiedades Termodinámicas Residuales



## Objetivos:

Se pretende que el lector pueda:

- 1.- Explicar lo que son las propiedades termodinámicas residuales.
- 2.- Entender el desarrollo de las ecuaciones para el cálculo de la entalpía y entropía residuales utilizando las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong y Soave.
- 3.- Entender el desarrollo de las ecuaciones a utilizar para el cálculo de la entalpía y entropía residuales con las diferentes correlaciones.
- 4.- Realizar ejercicios para el cálculo de entalpía y entropía residuales con las diferentes ecuaciones, con el fin de saber en qué situaciones utilizarlas.

## PROPIEDADES TERMODINÁMICAS RESIDUALES

Las propiedades termodinámicas residuales son propiedades termodinámicas extensivas, esto es que dependen de la cantidad de materia, y se definen como la diferencia entre el valor real de una propiedad extensiva del sistema y el que tendría si se comportara como un gas ideal, en otras palabras nos indican que existe una desviación de la idealidad.

$$M^R = M - M^{ID} \quad \dots (4.0)$$

Otra manera de definir la ecuación (4.0) es la siguiente:

$$M^R = M^{ID} - M \quad \dots (4.1)$$

Donde

$M$  = propiedad termodinámica del sistema

$M^R$  = propiedad termodinámica residual

$M^{ID}$  = propiedad termodinámica del sistema ideal

$M_i^0$  = propiedad termodinámica del componente puro

Las propiedades termodinámicas residuales que más se utilizan son:

$$H^R = H - H^{ID}$$

$$S^R = S - S^{ID}$$

$$G^R = G - G^{ID}$$

$$V^R = V - V^{ID}$$

Más adelante se analizará la manera de desarrollar las ecuaciones para la entalpía y entropía residual, pero se debe tener en cuenta que están en términos de  $Z$ , así que se podrán resolver de forma gráfica o analítica, dependiendo de si se utiliza una ecuación de estado adecuada para expresar  $Z$ , o una correlación, tales como los que se establecieron anteriormente.

Para la entalpía residual se tiene:

$$H^R = H_0 - H^{ID} \quad \dots (4.2)$$

Donde la entalpía depende de la naturaleza, la presión y temperatura del sistema; pero en el estado ideal la entalpía no depende de la presión, sino de la temperatura.

$$dH^R = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - \left(\frac{\partial H^{ID}}{\partial P}\right)_P dP \quad \dots (4.3)$$

Como  $\partial H^{ID}$  depende únicamente de T, el segundo término es cero y queda:

$$dH^R = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \dots (4.4)$$

Integrando (4.4)

$$\int_{H_0^R}^{H^R} dH^R = \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \dots (4.5)$$

Suponiendo que se trata de un gas ideal el primer término queda solo como  $H^R$ :

$$H^R = \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \dots (4.6)$$

Recordando la ecuación de la entalpía (1.32):

$$dH = TdS + \bar{V}dP$$

Derivando (1.32) con respecto a P y a T constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \bar{V} \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \quad \dots (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \bar{V} \quad \dots (4.8)$$

Con las relaciones de Maxwell se tiene que:

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

Sustituyendo la relación en la ecuación (4.8):

$$H^R = \int_{P_0}^P \left( -T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P + \bar{V} \right) dP \quad \dots (4.9)$$

Separando términos se llega a la siguiente ecuación:

$$H^R = \underbrace{\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP}_{\text{Parte A}} + \underbrace{\int_{P_0}^P \bar{V} dP}_{\text{Parte B}} \quad \dots (4.10)$$

Para poder resolver estas ecuaciones se usan las diferentes ecuaciones de estado, a continuación se usará la ecuación de Redlich-Kwong.

Empezando a integrar la parte B de la ecuación (4.10) con la ecuación R-K:

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V}|_{P_0}^P - \int_{V_0}^V P d\bar{V} \quad \dots (4.11)$$

Sustituyendo P de la ecuación explícita de Redlich-Kwong en la ecuación (4.11):

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \int_{P_0}^P \left[ \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + b)} \right] d\bar{V}$$

Considerando un cambio de variable para  $(\bar{V} - b)$  se tiene:

$$U = (\bar{V} - b) \quad dU = d\bar{V}$$

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} + \frac{a}{T^{1/2}} \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} \quad \dots (4.12)$$

Llegados este punto de la integral se toma en cuenta que se trata de una multiplicación así que se resolverá por fracciones parciales:

$$\frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} = \frac{\alpha}{\bar{V}} + \frac{\beta}{\bar{V} + b}$$

$$\alpha(\bar{V} + b) + \beta(\bar{V}) = 1$$

cuando  $\bar{V} = 0 \quad \alpha = 1/b$

cuando  $\bar{V} = -b \quad \beta = -1/b$

Sustituyendo estos valores en la integral queda:

$$\frac{a}{T^{1/2}} \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} = \frac{a}{T^{1/2}} \left[ \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{b\bar{V}} d\bar{V} - \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{b(\bar{V} + b)} d\bar{V} \right]$$

$$\frac{a}{T^{1/2}} \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} = \frac{a}{T^{1/2}b} \left[ \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} - \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} + b} \right]$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{a}{bT^{1/2}} [\ln(\bar{V}) - \ln(\bar{V} + b)] \Big|_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} = \frac{a}{bT^{1/2}} \left[ \ln \left( \frac{\bar{V}}{\bar{V} + b} \right) \right] \Big|_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \\
&= \frac{a}{bT^{1/2}} \left[ \ln \frac{\bar{V}(\bar{V}_0 + b)}{\bar{V}_0(\bar{V} + b)} \right]
\end{aligned}$$

Cuando la presión tiende a cero la solución queda:

$$= \frac{a}{bT^{1/2}} \left[ \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V} + b} \right] = -\frac{a}{bT^{1/2}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right)$$

$$\text{definiendo } \left( \frac{b}{\bar{V}} \right) = h$$

$$\frac{a}{T^{1/2}} \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} = -\frac{a}{bT^{1/2}} \ln(1 + h)$$

Sustituyendo en la integral (4.12):

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln(1 + h) \quad \dots (4.13)$$

Integrando la parte A de la ecuación (4.10) con la ecuación R-K, para ello se hace un cambio con la relación de Maxwell y queda:

$$\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP = \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} d\bar{V} \quad \dots (4.14)$$

Sustituyendo la ecuación de R-K explícita en la presión en la ecuación (4.14):

$$\int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{\partial \left[ \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{T^{0.5}\bar{V}(\bar{V} + b)} \right]}{\partial T} \right)_{\bar{V}} d\bar{V} \quad \dots (4.15)$$

Derivando por partes la ecuación (4.15) con respecto a T:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \left( \frac{RT}{\bar{V} - b} \right)}{\partial T} &= \frac{(\bar{V} - b)R - (RT)0}{(\bar{V} - b)^2} = \frac{R(\bar{V} - b)}{(\bar{V} - b)^2} = \frac{R}{\bar{V} - b} \\
\frac{\partial \left( \frac{a}{T^{0.5}\bar{V}(\bar{V} + b)} \right)}{\partial T} &= \frac{\partial \left( \frac{aT^{-0.5}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right)}{\partial T} = \frac{\bar{V}(\bar{V} + b) * -0.5aT^{-1.5}}{[\bar{V}(\bar{V} + b)]^2} = -\frac{0.5a}{T^{1.5}\bar{V}(\bar{V} + b)}
\end{aligned}$$

Sustituyendo las derivadas en la ecuación (4.15):

$$\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP = \int_{V_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} d\bar{V} = \int_{V_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{R}{\bar{V} - b} + \frac{a}{2\bar{V}(\bar{V} + b)T^{1.5}} \right) d\bar{V} \quad \dots (4.16)$$

Separando términos de (4.16):

$$\int_{V_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{R}{\bar{V} - b} + \frac{a}{2\bar{V}(\bar{V} + b)T^{1.5}} \right) d\bar{V} = TR \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} + \frac{a}{2T^{0.5}} \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad \dots (4.17)$$

Integrando por partes (4.17):

$$TR \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} = TR \ln(\bar{V} - b) \Big|_{V_0}^{\bar{V}} = TR [\ln(\bar{V} - b) - \ln(\bar{V}_0 - b)]$$

$$TR \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} = TR \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right)$$

$$\frac{a}{2T^{0.5}} \int_{V_0}^{\bar{V}} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad \text{recordando la similitud que tiene con la parte B de la ecuación}$$

$$= \frac{a}{2bT^{0.5}} \left[ \ln \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right] = -\frac{a}{2bT^{0.5}} \ln(1 + h)$$

$$\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP = \int_{V_0}^{\bar{V}} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V d\bar{V} = RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{2bT^{0.5}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \quad \dots (4.18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.13) y (4.18) en la ecuación (4.10):

$$H^R = RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{2bT^{0.5}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) + P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{bT^{0.5}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \quad \dots (4.19)$$

Reacomodando (4.19)

$$H^R = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \left[ \frac{a}{bT^{0.5}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \right] \left[ \frac{1}{2} + 1 \right] \quad \dots (4.20)$$

Dividiendo (4.20) entre RT:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{3a}{2RbT^{1.5}} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \quad \frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{3a}{2RbT^{1.5}} \ln(1 + h) \quad \dots (4.21)$$

Ahora se procederá a hacer el desarrollo de la ecuación de la entropía residual.

$$S^R = S^0 - S^{ID} \quad \dots (4.22)$$

$$S^R = f(\text{naturaleza del sistema}, P, T)$$

$$S^R = f(P, T)$$

$$\int_{S_0^R}^{S^R} dS^R = \int_{P_0}^P \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S^{ID}}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad \dots (4.23)$$

De acuerdo a las relaciones de Maxwell:

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

Sustituyendo en la ecuación (4.23):

$$S^R = \int_{P_0}^P \left[ - \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial \bar{V}^{ID}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \dots (4.24)$$

Resolviendo (4.4) por partes:

$$\text{Si } \left( \frac{\partial \bar{V}^{ID}}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial \left( \frac{RT}{P} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{R}{P} \quad \dots (4.25)$$

$$R \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \dots (4.26)$$

Resolviendo la primera parte de la ecuación (4.24) con la relación de Maxwell:

$$\int_{P_0}^P - \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP = \int_{V_0}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V d\bar{V} = \int_{V_0}^V \left[ \frac{\left( \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}+b)T^{0.5}} \right)}{\partial T} \right] d\bar{V} \quad \dots (4.27)$$

Considerando los resultados obtenidos de las ecuaciones de la entalpía y la ecuación (4.26) se sustituye en la ecuación (4.24) y se tiene:

$$S^R = R \ln \left( \frac{\bar{V}-b}{\bar{V}_0-b} \right) - \frac{a}{2bT^{1.5}} \ln \left( \frac{\bar{V}+b}{\bar{V}} \right) + R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \dots (4.28)$$

Arreglando la ecuación da:

$$\begin{aligned} \frac{S^R}{R} &= \ln \left( \frac{P\bar{V} - Pb}{P\bar{V}_0 - Pb} \right) - \frac{a}{2RbT^{1.5}} \ln \left( \frac{\bar{V}+b}{\bar{V}} \right) \\ \frac{S^R}{R} &= \ln(Z - B) - \frac{a}{2RbT^{1.5}} \ln(1 + h) \quad \dots (4.29) \end{aligned}$$

Hay que recordar que en este caso para calcular las diferentes variables se tienen las ecuaciones dadas en la sección 2.3.

$$H^R = H^0 - H^{ID}$$

$$dH^R = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP - \left( \frac{\partial H^{ID}}{\partial P} \right)_P dP$$

Como el desarrollo de la ecuación anterior de  $dH^R$  (4.3) es el mismo hasta la ecuación (4.10), se partirá de ella:

$$H^R = \underbrace{\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP}_{\text{Parte A}} + \underbrace{\int_{P_0}^P \bar{V} dP}_{\text{Parte B}}$$

Se iniciará igualmente primero con la parte B y luego con la A

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V}|_{P_0}^P - \int_{V_0}^V P d\bar{V}$$

Como la sustitución de P depende de la ecuación, se usará la de Soave:

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \int_{V_0}^V \left[ \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right] d\bar{V}$$

Considerando un cambio de variable

$$U = (\bar{V} - b) \quad dU = d\bar{V}$$

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) + a \int_{V_0}^V \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V}$$

Para resolver la integral se utilizara una integración por fracciones parciales, así que se tiene:

$$\frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} = \frac{\alpha}{\bar{V}} + \frac{\beta}{\bar{V} + b}$$

$$\alpha(\bar{V} + b) + \beta(\bar{V}) = 1$$

$$\text{cuando } \bar{V} = 0 \quad \alpha = 1/b$$

$$\text{cuando } \bar{V} = -b \quad \beta = -1/b$$

Sustituyendo los valores anteriores en la integral inicial queda:

$$a \int_{V_0}^V \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} = a \left[ \int_{V_0}^V \frac{1}{b\bar{V}} d\bar{V} - \int_{V_0}^V \frac{1}{b(\bar{V} + b)} d\bar{V} \right] = \frac{a}{b} \left[ \int_{V_0}^V \frac{d\bar{V}}{\bar{V}} - \int_{V_0}^V \frac{d\bar{V}}{\bar{V} + b} \right]$$

$$a \int_{V_0}^V \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} = \frac{a}{b} [\ln(\bar{V}) - \ln(\bar{V} + b)] \Big|_{V_0}^V = \frac{a}{b} \ln \left[ \frac{\bar{V}(\bar{V}_0 + b)}{\bar{V}_0(\bar{V} + b)} \right]$$

Cuando la presión tiende a cero:

$$a \int_{V_0}^V \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} = -\frac{a}{b} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) = -\frac{a}{b} \ln(1 + h)$$

Sustituyendo en la ecuación original:

$$\int_{P_0}^P \bar{V} dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{b} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \quad \dots (4.30)$$

Para la parte A, utilizando las relaciones de Maxwell se tiene:

$$\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP = \int_{V_0}^V T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V d\bar{V}$$

Sustituyendo P de a ecuación de Soave:

$$\int_{V_0}^V T \left( \frac{\partial \left( \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right)}{\partial T} \right)_V d\bar{V}$$

Primero se derivará por partes, para que una vez unidas, se integre:

$$\frac{\partial \left( \frac{RT}{\bar{V} - b} \right)}{\partial T} = \frac{(\bar{V} - b)(R) - (RT)(0)}{(\bar{V} - b)^2} = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right)}{\partial T} \quad a = a_c \alpha \quad \frac{da}{dT} = a_c \frac{d\alpha}{dT}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d[1 + m_i(1 - (T/T_c)^{0.5})^2]}{dT}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 2 \left( 1 + m_i(1 - (T/T_c)^{0.5}) \left( m_i(-0.5(T^{-0.5})(T_c^{-0.5})) \right) \right)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = [1 + m_i(1 - (T/T_c)^{0.5})] \left[ -m_i(T^{-0.5}) \left( \frac{1}{T_c^{0.5}} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
\frac{da}{dT} &= -\frac{a_c \alpha^{0.5} m_i}{T_c^{0.5} (T_r^{0.5} T_c^{0.5})} = -\frac{a_c m_i \alpha^{0.5}}{T_c T_r^{0.5}} = -\frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{T_c} \\
\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP &= \int_{V_0}^V T \left( \frac{R}{\bar{V} - b} + \frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{T_c} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \right) d\bar{V} \\
&= T \int_{V_0}^V \frac{R}{\bar{V} - b} d\bar{V} + T_c T_r \int_{V_0}^V \frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{T_c} \frac{1}{\bar{V}(\bar{V} + b)} d\bar{V} \\
&= RT \ln(\bar{V} - b) \Big|_{V_0}^V + a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \int_{V_0}^V \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \\
a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \int_{V_0}^V \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} &\text{ recordando la similitud con la parte B se tiene} \\
a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \int_{V_0}^V \frac{d\bar{V}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} &= -\frac{a_c}{b} m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \\
\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP &= RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) + a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \left[ -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \right] \quad \dots (4.31)
\end{aligned}$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.30) y (4.31) en la ecuación (4.10):

$$\begin{aligned}
H^R &= RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) + a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} \left[ -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \right] + P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V} - b}{\bar{V}_0 - b} \right) - \frac{a}{b} \ln \left( \frac{\bar{V} + b}{\bar{V}} \right) \\
H^R &= \frac{a_c}{b} [-m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} - \alpha] \ln(1 + h) + P\bar{V} - P_0\bar{V}_0
\end{aligned}$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \frac{a_c}{b} [-m_i \alpha^{0.5} T_r^{0.5} - \alpha] \ln(1 + h) \quad \dots (4.32)$$

Ahora se procederá a hacer el desarrollo de la ecuación de la entropía residual.

$$\begin{aligned}
S^R &= S^0 - S^{ID} \\
S^R &= f(\text{naturaleza del sistema}, P, T) \\
S^R &= f(P, T) \\
\int_{S_0^R}^{S^R} dS^R &= \int_{P_0}^P \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial S^{ID}}{\partial P} \right)_T \right] dP
\end{aligned}$$

Material didáctico de T.Q.

De acuerdo a la relación de Maxwell:

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

Sustituyendo en la ecuación (4.23):

$$S^R = \int_{P_0}^P \left[ -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \bar{V}^{ID}}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

$$\text{Si } \left(\frac{\partial \bar{V}^{ID}}{\partial T}\right)_P = \left[ \frac{\partial \left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T} \right]_P = \frac{R}{P}$$

$$R \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = R \ln \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\int_{P_0}^P -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P dP = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V d\bar{V} = \int_{V_0}^V \left[ \frac{\left(\frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}+b)}\right)}{\partial T} \right] d\bar{V}$$

Considerando los resultados obtenidos de las ecuaciones de la entalpía se tiene:

$$S^R = R \ln \left(\frac{\bar{V}-b}{\bar{V}_0-b}\right) - \frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{b T_c} \ln \left(\frac{\bar{V}+b}{\bar{V}}\right) + R \ln \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Arreglando la ecuación da:

$$\frac{S^R}{R} = \ln \left(\frac{P\bar{V}-Pb}{P\bar{V}_0-Pb}\right) - \frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{RbT_c} \ln \left(\frac{\bar{V}+b}{\bar{V}}\right)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z-B) + \frac{a_c m_i \alpha^{0.5} T_r^{-0.5}}{RbT_c} \ln(1+h) \quad (4.33)$$

Utilizando las ecuaciones dadas en la sección 2.5 para calcular las variables de la ecuación de Soave.

## 4.3

## Aplicación de la ecuación de Soave para el cálculo de la entalpía y entropía residual en una mezcla gaseosa

Esta ecuación tiene completa aplicación en el caso de componentes puros, pero en el caso de mezclas tiene ciertas restricciones, a continuación se muestra las ecuaciones de mezcla y las ecuaciones de cálculo de las diferentes variables.

$$\frac{H_M^R}{RT} = Z_M - 1 + \frac{a_{cM}}{b_M RT} [m_M \alpha_M^{0.5} T_r^{0.5} - \alpha_M] \ln(1 + h_M)$$

$$\frac{S_M^R}{R} = \ln(Z_M - B_M) + \frac{a_{cM} m_M \alpha_M^{0.5} T_r^{-0.5}}{b_M R T_{cM}} \ln(1 + h_M)$$

$$Z_M^3 - Z_M^2 + (A_M - B_M - B_M^2)Z_M - A_M B_M = 0$$

Dónde:

$$A_M = \frac{a_M P}{R^2 T^2} \quad B_M = \frac{b_M P}{RT}$$

$$a_M = a_{cM} \alpha_M \quad b_M = \sum y_i b_i$$

$$a_{cM} = \sum \sum y_i y_j a_{cij} \quad a_{cij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ci} * a_{cj}} \quad a_{ci} = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_M = \sum \sum y_i y_j \alpha_{ij} \quad \alpha_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ci} * a_{cj}} \quad \alpha_i = [1 + m_i (1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$



#### 4.4 Uso de datos experimentales para calcular la entalpía y entropía residual

Los datos experimentales pueden ser tratados de manera gráfica y analítica, pero la manera analítica ofrece obvias ventajas. Para resolver de manera analítica Z se pone en función de las correlaciones de Maxwell y los coeficientes viriales. A continuación se muestra el desarrollo de las ecuaciones de  $H^R$  y  $S^R$ :

Se tiene la ecuación de la entalpía:

$$H^R = \underbrace{\int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP}_{\text{Parte A}} + \underbrace{\int_{P_0}^P \bar{V} dP}_{\text{Parte B}}$$

Se despeja  $\bar{V}$  de la ecuación D y se deriva con respecto a T:

$$\left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial \left( \frac{ZRT}{P} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{R}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P T + \frac{ZR}{P} = \frac{R}{P} \left[ T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P + Z \right] \quad \dots (4.34)$$

Sustituyendo la ecuación (4.34) en la ecuación (4.10):

$$H^R = \int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP + \int_{P_0}^P \left( \frac{ZRT}{P} \right) dP \quad \dots (4.35)$$

Reduciendo términos y reagrupando:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad \dots (4.36)$$

En el caso de la entropía se parte de la siguiente ecuación:

$$S^R = \int_P^P \left[ \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P + \frac{RT}{P} \right] dP \quad \dots (4.37)$$

Despejando  $\bar{V}$  de (3.5) y sustituyendo en (4.37):

$$S^R = \int_{P_0}^P \left[ -\frac{RT}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P - \frac{ZR}{P} \right] dP + \frac{RT}{P} dP \quad \dots (4.38)$$

$$S^R = -RT \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - RT \int_{P_0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \dots (4.39)$$

Reacomodando términos:

$$\frac{S^R}{R} = -T \left[ \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \right] \quad \dots (4.40)$$

Para el cálculo de entalpía y entropía residual se pueden utilizar las correlaciones de la ecuación virial. A continuación se verá el desarrollo de las ecuaciones utilizando la correlación generalizada de los coeficientes viriales.

$$\text{Si } Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial \left(1 + \frac{BP}{RT}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{BP}{RT^2} + \frac{dB}{dT} \frac{P}{RT}$$

En el caso del cálculo de la entalpía residual se retoma la ecuación (4.36):

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

Sustituyendo la derivada de Z en la ecuación (4.36):

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_{P_0}^P \left[-\frac{BP}{RT^2} + \left(\frac{dB}{dT}\right) \frac{P}{RT}\right] \frac{dP}{P} \quad \dots (4.41)$$

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{B}{RT} \int_{P_0}^P dP - \frac{dB}{dT} \left(\frac{1}{R}\right) \int_{P_0}^P dP \quad \dots (4.42)$$

Con el fin de hacer el desarrollo más simple se considera que  $P_0$  es cero y queda:

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{BP}{RT} - \frac{P}{R} \left(\frac{dB}{dT}\right) \quad \dots (4.43)$$

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left[\frac{B}{T} - \left(\frac{dB}{dT}\right)\right] \quad \dots (4.44)$$

$$\frac{dB}{dT} = \frac{d \left[ [f^0(T_r) + \omega_i f^1(T_r)] \frac{RT_c}{P_c} \right]}{dT} \quad \dots (4.45)$$

Para el cálculo de la entropía residual se retoma la ecuación (4.40):

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Sustituyendo la derivada de Z y la ecuación (3.4) en la ecuación (4.40)

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_{P_0}^P \left[-\frac{BP}{RT^2} + \frac{dB}{dT} \frac{P}{RT}\right] \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P \left\{ \left[1 + \frac{BP}{RT}\right] - 1 \right\} \frac{dP}{P} \quad \dots (4.46)$$

Acomodando términos para integrar:

$$\frac{S^R}{R} = -T \left\{ \int_{P_0}^P \left[ \frac{\partial \left( 1 + \frac{BP}{RT} \right)}{\partial T} \right] \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P \frac{BP}{RT} \frac{dP}{P} \right\} \quad \dots (4.47)$$

Derivando primero:

$$\frac{S^R}{R} = -T \left\{ \int_{P_0}^P \left( -\frac{BP}{RT^2} + \left[ \left( \frac{dB}{dT} \right) \frac{P}{RT} \right] \right) \frac{dP}{P} + \frac{B}{RT} \int_{P_0}^P dP \right\} \quad \dots (4.48)$$

Reacomodando e integrando:

$$\frac{S^R}{R} = - \left\{ \int_{P_0}^P -\frac{B}{RT} dP + \int_{P_0}^P \left( \frac{dB}{dT} \right) \frac{1}{R} dP + \frac{BP}{RT} \right\} \quad \dots (4.49)$$

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{1}{R} \int_{P_0}^P \left( \frac{dB}{dT} \right) dP \quad \dots (4.50)$$

Con el fin de hacer el desarrollo más simple se considera que  $P_0$  es cero y queda:

$$S^R = - \left( \frac{dB}{dT} \right) P \quad \dots (4.51)$$

Para el cálculo de B se pueden utilizar diferentes modelos.

<b>Pitzer-Curl</b>	$f_{pc}^0 = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3}$	$\frac{df_{pc}^0}{dT_r} = \frac{0.33}{T_r^2} + \frac{0.277}{T_r^3} + \frac{0.0363}{T_r^4}$
	$f_{pc}^1 = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.5}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3} - \frac{0.0073}{T_r^8}$	$\frac{df_{pc}^1}{dT_r} = -\frac{0.46}{T_r^2} + \frac{1}{T_r^3} + \frac{0.291}{T_r^4} + \frac{0.0584}{T_r^9}$

<b>Abbott-Van Ness</b>	$f^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$	$\frac{df^0}{dT_r} = \frac{0.6752}{T_r^{2.6}}$
	$f^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$	$\frac{df^1}{dT_r} = \frac{0.7224}{T_r^{5.2}}$

<b>Tsonopoulos</b>	$f^0 = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$	$\frac{df^0}{dT_r} = \frac{0.33}{T_r^2} + \frac{0.277}{T_r^3} + \frac{0.0363}{T_r^4} + \frac{0.0049}{T_r^9}$
	$f^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$	$\frac{df^1}{dT_r} = -\frac{0.662}{T_r^3} + \frac{1.269}{T_r^4} + \frac{0.064}{T_r^9}$
	$f^2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$	$\frac{df^2}{dT_r} = -\frac{6a}{T_r^7} + \frac{8b}{T_r^9}$

**4.6** Aplicación de la correlación generalizada de los coeficientes viriales a mezclas gaseosas para el cálculo de la entalpía y entropía residuales.

$$Z_M = 1 + \frac{B_M P}{RT} + \frac{(C_M - B_M^2) P^2}{R^2 T^2}$$

$$B_M = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$$

$$B_{ii} = B_{jj} = B_{kk} = [f_i^0(T_r) + w_i f_i^1(T_r)] \frac{RT_{cii}}{P_{cii}}$$

Tsonopoulos		
$f_i^0(T_r)$	Abbott-Van Ness	$f_i^1(T_r)$
	Pitzer-Curl	

$$B_{ij} = B_{ik} = B_{jk} = [f_{ij}^0(T_{rij}) + w_{ij} f_{ij}^1(T_{rij})] \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}$$

Para el cálculo de cada parámetro, se usaran distintas ecuaciones, dependiendo de la correlación utilizada (Abbott-Van Ness, Pitzer-Curl, Tsonopoulos). A continuación se desarrollara para el modelo de Abbott-Van Ness

$$f_{ij}^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{rij}^{1.6}} \quad f_{ij}^1 = 0.134 - \frac{0.172}{T_{rij}^{4.2}}$$

$$T_{rij} = \frac{T}{T_{cij}} \quad T_{cij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{cii} * T_{cjj}}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_{ii} + \omega_{jj}}{2}$$

En el caso de Pitzer-Curl y Tsonopoulos, hay algunas excepciones de cálculo, que fueron mostradas en la sección 3.2 para poder calcular la presión, volumen y Z críticas de las interacciones ij.

## 4.7 Cálculo de la entalpía y entropía residual de mezclas gaseosas usando la correlación de los factores de compresibilidad

Se trata de un método gráfico. Es válido para gases puros y mezclas. Partiendo de la ecuación (4.10) de la entalpía residual:

$$H^R = \int_{P_0}^P -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P dP + \int_{P_0}^P V dP$$

Agrupando términos:

$$H^R = \int_{P_0}^P \left[ -T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P + V \right] dP \quad \dots (4.52)$$

Sustituyendo  $\bar{V}$  de la ecuación D:

$$H^R = \int_{P_0}^P \left\{ -T \left( \frac{\partial \left( \frac{ZRT}{P} \right)}{\partial T} \right)_P + \frac{ZRT}{P} \right\} dP \quad \dots (4.53)$$

Derivando:

$$H^R = \int_{P_0}^P \left\{ -T \left[ \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P + \frac{ZRT}{P} \right] \right\} dP \quad \dots (4.54)$$

Acomodando términos y sustituyendo la ecuación (3.0) en (4.54):

$$H^R = \int_{P_0}^P -RT^2 \left[ \frac{\partial (Z^0 + \omega Z^1)}{\partial T} \right]_P \frac{dP}{P} \quad \dots (4.55)$$

Despejando T y P de las ecuaciones (2.12) y (2.13) y sustituyéndolas en (4.55):

$$H^R = \int_{P_0}^P -R(T_r T_c)^2 \left[ \frac{1}{T_c} \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \omega \frac{1}{T_c} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} \quad \dots (4.56)$$

La ecuación (4.56) puede ser expresada de la siguiente manera, y es ya pasa usar los factores de compresibilidad:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{H_R^0}{RT_c} + \frac{\omega H_R^1}{RT_c} \quad \dots (4.57)$$

Se utilizan las siguientes gráficas:

Para  $H_R^0$  la D.1 si la presión reducida es menor a uno, y la D.2 si la presión reducida es mayor a uno. En el caso de  $H_R^1$  son las gráficas D.3 si la presión reducida es menor a uno y D.4 si la presión reducida es mayor a uno.

En el caso de la entropía se parte de la ecuación (4.24):

$$S^R = \int_{P_0}^P - \left[ \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P + \frac{R}{P} \right] dP$$

Sustituyendo  $\bar{V}$  e la ecuación D:

$$S^R = \int_{P_0}^P - \left[ \left( \frac{\partial \left( \frac{ZRT}{P} \right)}{\partial T} \right)_P dP + \int_{P_0}^P R \frac{dP}{P} \right] \quad \dots (4.58)$$

Derivando:

$$S^R = \int_{P_0}^P - \left( \left[ \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{P_0}^P R \frac{dP}{P} \right) \quad \dots (4.59)$$

Acomodando términos:

$$S^R = - \left[ \int_{P_0}^P ZR \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P RT \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P R \frac{dP}{P} \right] \quad \dots (4.60)$$

Sustituyendo z de la ecuación (3.0)

$$S^R = - \left( \int_{P_0}^P (Z^0 + \omega Z^1) R \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P RT \left[ \frac{\partial (Z^0 + \omega Z^1)}{\partial T} \right]_P \frac{dP}{P} + \int_{P_0}^P R \frac{dP}{P} \right) \quad \dots (4.61)$$

Despejando T y P de las ecuaciones (2.12) y (2.13) y sustituyéndolas en (4.61):

$$S^R = - \left( \int_{P_0}^P (Z^0 + \omega Z^1) R \frac{dP_r}{P_r} + \int_{P_0}^P RT_r T_c \left[ \frac{1}{T_c} \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \frac{\omega}{T_c} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} + \int_{P_0}^P R \frac{dP_r}{P_r} \right) \quad \dots (4.62)$$

Reacomodando:

$$\frac{S^R}{R} = - \underbrace{\left[ \int_0^{P_r} (Z^0 + \omega Z^1 - 1) \frac{dP_r}{P_r} \right]}_{\frac{S_R^0}{R}} + \underbrace{T_r \int_0^{P_r} \left[ \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \omega \frac{1}{T_r} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right] \frac{dP_r}{P_r}}_{\omega \frac{S_R^1}{R}} \quad \dots (4.63)$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{S_R^0}{R} + \omega \frac{S_R^1}{R} \quad \dots (4.64)$$

Las gráficas a usar en el caso de  $S_R^0$  son las D.5 y D.6 si la presión reducida es menor a uno y mayor a uno respectivamente. Para  $S_R^1$  se utilizan las D.7 y D.8 de la misma manera. Existen tablas de Lee-Kesler para obtener los valores de  $H^R/RT$  y  $S^R/R$  usando la correlación de los factores de compresibilidad, las cuales están en función de  $P_r$  y  $T_r$ , y al extrapolar pueden dar resultados más confiables. Pueden encontrarse en diferentes bibliografías como él (Walas, 1985)<sup>6</sup>.

## Resumen

1.- Se estableció el concepto de la propiedad termodinámica residual como un parámetro que indica que el sistema presenta una desviación de la idealidad.

2.- Se desarrollaron las ecuaciones de la entalpía y entropía residuales con diferentes ecuaciones de estado y correlaciones, no se realizaron todos los desarrollos, ya que para fines del proyecto está fuera del alcance, es por ello que se van a mostrar las tablas correspondientes para el cálculo de la entalpía residual ( $H^R/RT$ ) y de la entropía residual ( $S^R/R$ ) usando las diferentes ecuaciones de estado. Considerando que ya se expusieron las reglas de mezclado y que si se quieren tomar de la tabla, solo hay que añadir un subíndice M en todos los casos.

Modelo	$H^R/RT$
Van Der Waals	$Z - 1 - \frac{a}{RTV}$
Soave	$Z - 1 + \frac{a_c}{bRT} [m\alpha^{0.5}T_r^{0.5} - \alpha] \ln(1 + h)$
Redlich-Kwong	$Z - 1 - \frac{3a}{2bRT^{1.5}} \ln(1 + h)$
Peng Robinson	$Z - 1 - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \left( 1 - \frac{D}{a} \right)$
Ecuación Virial	$H^R = P \left[ B - T \left( \frac{dB}{dT} \right) \right]$
Factores de compresibilidad	$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{H^{R0}}{RT_c} + w \frac{H^{R1}}{RT_c}$
Modelo	$S^R/R$
Van Der Waals	$\ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right]$
Soave	$\ln[Z - (1 - h)] - \frac{a_c m \alpha^{0.5} T_r^{0.5}}{bRT} \ln(1 + h)$
Redlich-Kwong	$\ln[Z - B] - \frac{a}{2RT^{1.5}b} \ln(1 + h)$
Peng Robinson	$\ln[Z(1 - h)] - \left[ \frac{a_c m \alpha^{0.5} T_r^{0.5}}{2\sqrt{2}(bRT)} \right] \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right]$
Ecuación Virial	$-P \left[ \frac{dB^0}{dT_r} + w \frac{dB^1}{dT_r} \right]$
Factores de compresibilidad	$\frac{S^R}{R} = \frac{S^{R0}}{R} + w \frac{S^{R1}}{R}$

## Problemas Propuestos

1.- Un mol de etano se comprime isotérmicamente a 500 K desde una presión de 10 atm hasta 50 atm. Calcular la variación entálpica del etano en este proceso.

2.- Empleando una correlación generalizada estime:

a)  $Z$ ,  $H^R$  y  $S^R$  del dióxido de carbono a 200 °F y 200 lb/in<sup>2</sup>

b)  $Z$ ,  $H^R$  y  $S^R$  del nitrógeno a 420 K y 430 lb/in<sup>2</sup>

3.- Determine la  $H^R$  y  $S^R$  para los siguientes fluidos, a una presión de 1 MPa y 650 K

a) amoníaco con la ecuación de Redlich-Kwong

b) acetaldehído con la ecuación de Soave

c) éter dietílico con la ecuación de los coeficientes viriales

4- Gas propano realiza un cambio de estado desde una condición inicial de 10 atm y 125°C hasta 30 atm y 200°C. Usando la ecuación virial con la correlación generalizada determinar los valores de  $S^R$  y  $H^R$ . La capacidad calorífica molar del propano en el estado de gas ideal está dada por:

$$C_p = 5.49 + 0.0424T \quad \text{donde } T \text{ esta expresada en kelvin y } C_p \text{ en cal/molK}$$

5.- Empleando una ecuación de estado adecuada calcular:

a)  $H^R$  y  $S^R$  para una mezcla gaseosa binaria de acetonitrilo y éter dietílico, cuya composición es 37.5% de acetonitrilo y se encuentra a 75 °F y 180 kPa.

b)  $H^R$  y  $S^R$  del tolueno a 250°C y 700 atmósferas



# 5

## Fugacidad



### Objetivos:

Se pretende que el lector pueda:

- 1.- Explicar el concepto de fugacidad y como se aplica en los diferentes sistemas gaseosos.
- 2.- Aplicar adecuadamente las diferentes ecuaciones para poder calcular la fugacidad de un gas puro.
- 3.- Calculará la fugacidad de los componentes de una mezcla gaseosa.

## FUGACIDAD

Si se consideran dos fases, una líquida y una vapor (L-V) se deben cumplir ciertos criterios en el equilibrio:

$$\begin{aligned} \text{equilibrio térmico} & \quad T_L = T_V \\ \text{equilibrio mecánico} & \quad P_L = P_V \\ \text{equilibrio de potencial químico} & \quad \mu_L = \mu_V \end{aligned}$$

El potencial químico no suele utilizarse en el cálculo del equilibrio de fases, ya que es más útil usar funciones que puedan medirse o estimarse más fácilmente. El principal interés de estas variables es la posibilidad de expresar la energía de Gibbs (y por lo tanto las condiciones de equilibrio de fases y equilibrio químico) en función de las variables termodinámicas del sistema, cuando éste tiene comportamiento ideal o no. La energía de Gibbs se expresa como:

$$dG = \bar{V}dP - SdT \quad \dots (5.0)$$

Aplicada a un mol de un componente puro, a temperatura constante, la ecuación (5.0) queda:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{V_1}^{V_2} \bar{V}dP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP \quad \dots (5.1)$$

En el caso de gases con comportamiento ideal, la ecuación 5.1 queda:

$$dG^{ID} = RTd \ln P \quad \dots (5.2)$$

Mientras que para gases con comportamiento no ideal, se define la fugacidad ( $f$ ) que sustituye a  $P$  en la ecuación (5.2) y tiene unidades de presión:

$$dG = RTd \ln f_i \quad \dots (5.3)$$

Restando (5.2) a (5.3):

$$\int_{G_1=0}^{G_f} dG - \int_{G_{1D}=0}^{G_f} dG^{ID} = nRT \int_{P_1=0}^P d \ln \frac{f_i}{P_i} \quad \dots (5.4)$$

De aquí se define el coeficiente de fugacidad como:

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

Este coeficiente es adimensional y ayuda a saber que tanto se ajusta el sistema a la idealidad ya que para un gas ideal la fugacidad es igual a la presión por lo que el coeficiente de fugacidad tiene un valor de uno, mientras más cerca de uno se encuentre el valor más se acerca el sistema al comportamiento ideal. Como todos los gases se comportan de manera ideal cuando su presión tiende a cero, la fugacidad debe satisfacer la siguiente condición:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

Una vez definido el coeficiente de fugacidad se sustituye en la ecuación (5.4):

$$G^R = nRT \int_{\phi_i=1}^{\phi} d \ln \phi_i \quad \dots (5.5)$$

Existen desviaciones del coeficiente de fugacidad y tienen los siguientes significados:

$$\phi > 1 \text{ desviación positiva} \qquad \phi < 1 \text{ desviación negativa}$$

Recordando la ecuación dada en la sección 1.5 para calcular la energía de Gibbs y poniéndola en términos de propiedades residuales:

$$G^R = H^R - TS^R$$

Dividiendo entre RT:

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \quad \dots (5.6)$$

De la ecuación (5.6) se encuentra que:

$$\ln \phi = \frac{H^R}{RT} - \frac{S^R}{R} \quad \dots (5.7)$$

Hay que recordar que para sacar f se usa la siguiente ecuación:

$$f_i = \phi_i P_i \quad \dots (5.8)$$

A continuación se muestran en una tabla las fórmulas para calcular la entalpía residual, la entropía residual y el logaritmo natural de  $\phi$  con las diferentes ecuaciones y correlaciones vistas en los capítulos 2 y 3.

Modelo	$H^R/RT$	$S^R/R$	$\ln\phi = \frac{H^R}{RT} - \frac{S^R}{R}$
Van Der Waals	$Z - 1 - \frac{a}{RTV}$	$\ln\left[Z\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]$	$Z - 1 - \ln[Z - B] - \frac{a}{RTV}$
Soave	$Z - 1 + \frac{a_c}{bRT} [m\alpha^{0.5} T_r^{0.5} - \alpha] \ln(1+h)$	$\ln[Z - (1-h)] - \frac{a_c m \alpha^{0.5} T_r^{0.5}}{bRT} \ln(1+h)$	$Z - 1 - \ln[Z(1-h)] - \frac{a_c \alpha}{bRT} \ln(1+h)$
Redlich-Kwong	$Z - 1 - \frac{3a}{2bRT^{1.5}} \ln(1+h)$	$\ln[Z - B] - \frac{a}{2RT^{1.5}b} \ln(1+h)$	$Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln(1+h)$
Peng Robinson	$Z - 1 - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[ \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \left(1 - \frac{D}{a}\right)$	$\ln[Z(1-h)] - \left[ \frac{a_c m \alpha^{0.5} T_r^{0.5}}{2\sqrt{2}(bRT)} \right] \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right]$	$Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right)$
Ecuación Virial	$\frac{PB}{RT} - \frac{P}{R} \left( \frac{dB}{dT} \right)$	$-\frac{P}{R} \left( \frac{dB}{dT} \right)$	$\frac{PB}{RT}$

## 5.1 Cálculo de la fugacidad de un gas puro

Retomando la ecuación (5.0) y que a temperatura constante la ecuación queda:

$$dG = \bar{V}dP \quad \dots (5.9)$$

Igualando las ecuaciones (5.3) y (5.9):

$$\bar{V}dP = RTd\ln f \quad \dots (5.10)$$

Sustituyendo la ecuación (5.8) en la ecuación (5.10) y dividiendo entre RT:

$$\frac{\bar{V}}{RT}dP = d\ln\phi + \frac{dP}{P} \quad \dots (5.11)$$

Multiplicando por (P/P)=1:

$$\frac{P}{P} \left[ \frac{\bar{V}}{RT}dP - \frac{dP}{P} \right] = [d\ln\phi][1] \quad \dots (5.12)$$

Sustituyendo Z de la ecuación D:

$$\frac{Z}{P}dP - \frac{dP}{P} = d\ln\phi \quad \dots (5.13)$$

Agrupando términos:

$$(Z - 1) \frac{dP}{P} = d\ln\phi \quad \dots (5.14)$$

Integrando (5.14):

$$\int_{\phi=1}^{\phi} d\ln\phi = \int_{P=0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \dots (5.15)$$

$$\ln\phi = \int_{P=0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \dots (5.16)$$

Utilizando la ecuación virial truncada al segundo coeficiente (3.4):

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

Por lo tanto:

$$\ln\phi = \int_0^P \left[ \left( 1 + \frac{BP}{RT} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P} \quad \dots (5.17)$$

Simplificando

$$\ln\phi = \int_0^P \left( \frac{BP}{RT} \right) \frac{dP}{P} \quad \dots (5.18)$$

Si se utiliza a ecuación de Soave para el cálculo, partiendo de la ecuación (5.10):

$$\bar{V}dP = RTd\ln f$$

Sustituyendo la ecuación (5.8) en (5.10):

$$\bar{V}dP = RT(d\ln\phi + d\ln P) \quad \dots (5.19)$$

Acomodando términos e integrando:

$$\int_0^P \frac{\bar{V}}{RT} dP - \int_0^P \frac{dP}{P} = \int_{\phi=1}^{\phi} d\ln\phi \quad \dots (5.20)$$

$$\ln\phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \bar{V}dP - \ln \frac{P}{P_0} \quad \dots (5.21)$$

Integrando  $\frac{1}{RT} \int_0^P \bar{V}dP$ :

$$\int_0^P \bar{V}dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \int_{V_0}^V PdV = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \int_{V_0}^V \left[ \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}(\bar{V}+b)} \right] d\bar{V}$$

Recordando la solución encontrada en la sección 4.2:

$$\int_0^P \bar{V}dP = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - \int_{V_0}^V Pd\bar{V} = P\bar{V} - P_0\bar{V}_0 - RT \ln \left( \frac{\bar{V}-b}{\bar{V}_0-b} \right) - \frac{a}{b} \ln(1+h)$$

Sustituyendo en la integral  $\frac{1}{RT} \int_0^P \bar{V}dP$ :

$$\frac{1}{RT} \int_0^P \bar{V}dP = \frac{P\bar{V}}{RT} - \frac{P_0\bar{V}_0}{RT} - \ln \left( \frac{\bar{V}-b}{\bar{V}_0-b} \right) - \frac{a}{RTb} \ln(1+h)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.21):

$$\ln\phi = Z - 1 - \ln \left( \frac{\bar{V}-b}{\bar{V}_0-b} \right) - \frac{a}{bRT} \ln(1+h) - \ln \frac{P}{P_0} \quad \dots (5.22)$$

Haciendo el desarrollo de los logaritmos naturales para reducir términos:

$$-\ln \left[ \frac{P(\bar{V}-b)}{P_0(\bar{V}_0-b)} \right] = -\ln \left[ \frac{P\bar{V}-Pb}{P_0\bar{V}_0-P_0b} \right] = -\ln \left[ \frac{P\bar{V}}{P_0\bar{V}_0} - \frac{Pb}{P_0\bar{V}_0} \right] = -\ln(Z-B)$$

Agregando este desarrollo a la ecuación (5.22) se llega a la siguiente ecuación, la cual sirve para calcular el logaritmo natural de  $\phi$  utilizando la ecuación de Soave.

$$\ln\phi = Z - 1 - \ln(Z-B) - \frac{a}{bRT} \ln(1+h) \quad \dots (5.23)$$

Se utiliza B de la ecuación de Soave (sección 2.5).

Partiendo de la ecuación (5.7):

$$\ln \phi = \frac{H^R}{RT} - \frac{S^R}{R}$$

Para obtener  $H^R/RT$  en términos de los factores de compresibilidad se despeja  $T$  de (2.12) y se sustituye:

$$\frac{H^R}{R(T_c T_r)} = \frac{1}{T_r} \left( \frac{H^R}{RT_c} \right) = \frac{1}{T_r} \left[ \frac{H_R^0}{RT_c} + \omega \frac{H_R^1}{RT_c} \right] \quad \dots (5.24)$$

Sustituyendo la ecuación (4.64), que ya presenta a  $S^R/R$  con los factores de compresibilidad y la (5.24) en (5.7):

$$\ln \phi = \left( \frac{1}{T_r} \left[ \frac{H_R^0}{RT_c} + \omega \frac{H_R^1}{RT_c} \right] \right) - \left( \frac{S_R^0}{R} + \omega \frac{S_R^1}{R} \right) \quad \dots (5.25)$$

Reacomodando términos:

$$\ln \phi = \underbrace{\left[ \frac{H_R^0}{RT_c} \left( \frac{1}{T_r} \right) - \frac{S_R^0}{R} \right]}_{\ln \phi_i^0} + \omega \underbrace{\left[ \frac{H_R^1}{RT_c} \left( \frac{1}{T_r} \right) - \frac{S_R^1}{R} \right]}_{\ln \phi_i^1} \quad \dots (5.26)$$

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \quad \dots (5.27)$$

$$\phi = (\phi^0) * (\phi^1)^\omega \quad \dots (5.28)$$

Para obtener los valores de  $\phi_i^0$  y de  $\phi_i^1$  se utilizan diferentes gráficas, dependiendo del valor de la presión reducida.

Si  $Pr < 1$        $\phi_i^0$  gráfica E.1       $\phi_i^1$  gráfica E.3

Si  $Pr > 1$        $\phi_i^0$  gráfica E.2       $\phi_i^1$  gráfica E.4

Existen también tablas de Lee-Kesler que están en función de  $P_r$  y  $T_r$  que pueden ser tomadas del (Walas, 1985)<sup>6</sup>.

En el caso de mezclas se utiliza la regla de Kay o Praunitz Gunn para el estado pseudoreducido.

### 5.3 Cálculo de la fugacidad usando datos experimentales

Partiendo de la ecuación general que dice:

$$\ln \phi_i = \int_0^{P_i} (Z_i - 1) \frac{dP_i}{P_i}$$

Se tiene una curva en la cual el área bajo la curva se puede calcular utilizando diferentes métodos numéricos (Simpson 1/3, Runge-Kutta) a continuación se verá un ejemplo para que quede más claro.

**Ejemplo 5.3.1** A 182 K se han obtenido los siguientes datos experimentales para el metano:

<b>P (atm)</b>	<b>6.620</b>	<b>9.620</b>	<b>13.670</b>	<b>18.820</b>	<b>24.740</b>	<b>30.580</b>
<b>Z</b>	0.943	0.915	0.875	0.819	0.745	0.652

A partir de estos datos calcular la fugacidad del metano a 182 K y 30 atm

Datos:

T=182 K

P=30 atm

Sustancia: metano CH<sub>4</sub>

Solución:

Antes de otra cosa se debe de poner en una tabla los datos de la presión, de Z y de (Z-1)/P, y para el valor de cero, se va a extrapolar usando la calculadora.

<b>P (atm)=x</b>	<b>Z</b>	<b><math>\frac{Z-1}{P} = f(x)</math></b>
<b>0</b>	→1	-0.0081
<b>6.620</b>	0.943	-0.0086
<b>9.620</b>	0.915	-0.0088
<b>13.670</b>	0.875	-0.0091
<b>18.820</b>	0.819	-0.0096
<b>24.740</b>	0.745	-0.0103
<b>30.580</b>	0.652	-0.0114



$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Se utilizará Simpson 1/3 para resolver, para ello se establece h o delta de equis con la siguiente ecuación:

$$h = \frac{a - b}{n}$$

Donde a es el límite superior de la integral, b el límite inferior y n e número de intervalos, por lo que usando 10 intervalos h tiene un valor de 3 y la función queda de la siguiente manera:

$$\int f(x) dx = \frac{h}{3} [f(x_1) + 4f(x_2) + 2f(x_3) + 4f(x_4) + 2f(x_5) + 4f(x_6) + 2f(x_7) + 4f(x_8) + 2f(x_9) + f(x_{10})]$$

Intervalo	X=P	$f(x) = \frac{Z - 1}{P}$
1	3	-0.00832
2	6	-0.0085
3	9	-0.00875
4	12	-0.0089
5	15	-0.0092
6	18	-0.0095
7	21	-0.0098
8	24	-0.0102
9	27	-0.01075
10	30	-0.0113

Después de sustituir y sumar se tiene:

$$\int f(x) dx = \frac{3}{3} [0.24502] = 0.24502$$

$$\ln \phi_i = 0.24502$$

$$\phi_i = e^{0.24502} = 1.2776$$

$$f_i = P \phi_i = (30 \text{ atm})(1.2776)$$

$$f_i = 38.3294 \text{ atm}$$

## 5.4 Cálculo de la fugacidad de los componentes de una mezcla gaseosa y de la mezcla utilizando la ecuación virial trunca al segundo coeficiente

Partiendo de la ecuación general

$$\ln \hat{\phi}_i = \int (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP_i}{P_i}$$

Dónde:

$$\bar{Z}_i = \text{factor de compresibilidad molar parcial}$$

Esta propiedad molar parcial es definida como:

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq n_i}$$

$$\bar{Z}_i = \left[ \frac{\partial(nZ_M)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Y con la ecuación virial de mezcla:

$$Z_M = 1 + \frac{B_M P}{RT} + \dots$$

Por diversas cuestiones de practicidad se dejará el cálculo de Z de mezcla hasta el coeficiente B:

$$Z_M = 1 + \frac{B_M P}{RT}$$

Derivando  $Z_M$ :

$$\frac{\partial Z_M}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( 1 + \frac{B_M P}{RT} \right) \quad \dots (5.29)$$

Multiplicando  $B_M$  (de las reglas de mezclado de la sección 3.2) por n:

$$B_M n = n \left[ \left( \frac{n_i}{n} \right)^2 B_{ii} + \left( \frac{n_j}{n} \right)^2 B_{jj} + 2 \left( \frac{n_i}{n} \right) \left( \frac{n_j}{n} \right) B_{ij} \right] \quad \dots (5.30)$$

$$B_M n = \frac{n_i^2}{n} B_{ii} + \frac{n_j^2}{n} B_{jj} + 2 \frac{n_i n_j}{n} B_{ij} \quad \dots (5.31)$$

Considerando la ecuación de la fracción mol ( $n/n_i = y_i$ ):

$$B_M = y_i y_i B_{ii} + y_j y_j B_{jj} + 2 y_i y_j B_{ij}$$

$$B_M = y_i (1 - y_j) B_{ii} + y_j (1 - y_i) B_{jj} + 2 y_i y_j B_{ij}$$

$$B_M = y_i B_{ii} - y_i y_j B_{ii} + y_j B_{jj} - y_i y_j B_{jj} + 2y_i y_j B_{ij}$$

$$B_M = y_i B_{ii} + y_j B_{jj} + y_i y_j (2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj})$$

En este caso se habla de la interacción de las moléculas de j e i, de esta manera definimos a  $\delta_{ij}$  como:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

Por lo que sustituyendo en la ecuación de  $B_M$  queda:

$$B_M = y_i B_{ii} + y_j B_{jj} + y_i y_j \delta_{ij}$$

$$n \left[ B_M = \frac{n_i}{n} B_{ii} + \frac{n_j}{n} B_{jj} + \frac{n_i}{n} \frac{n_j}{n} \delta_{ij} \right]$$

$$n B_M = n_i B_{ii} + n_j B_{jj} + \frac{n_i n_j}{n} \delta_{ij}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial n Z_M}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial n \left( 1 + \frac{B_M P}{RT} \right)}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial \left( \frac{n B_M P}{R} \right)}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial (n_i + n_j)}{\partial n_i} \right) + \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial n B_M}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[ 1 + \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial \left( n_i B_{ii} + n_j B_{jj} + \frac{n_i n_j}{n} \delta_{ij} \right)}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\frac{\partial (n_i B_{ii})}{\partial n_i} = B_{ii}$$

$$\frac{\partial (n_i B_{jj})}{\partial n_i} = 0$$

$$\frac{\partial \left( \frac{n_i}{n} n_j \delta_{ij} \right)}{\partial n_i} = n_j \delta_{ij} \left( \frac{n(1) - n_i(1)}{n^2} \right) = n_j \delta_{ij} \frac{n_j}{n^2} = y_j^2 \delta_{ij}$$

$$\ln \widehat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P (B_{ii} + y_j^2 \delta_{ij}) dP$$

$$\ln \widehat{\Phi}_i = (B_{ii} + y_j^2 \delta_{ij}) \frac{P}{RT}$$

Esta ecuación sirve en el caso de dos componentes, una mezcla binaria, y es para el componente i. A cada componente se le asigna un número, y posteriormente se trabaja como i la sustancia uno y j la dos, una vez calculado el valor del logaritmo natural de  $\widehat{\Phi}_i$ , para poder calcular del otro componente, la especie i es la número dos y la j es la número uno.

En el caso de una mezcla ternaria se tiene lo siguiente:

$$B_M = y_i^2 B_{ii} + y_j^2 B_{jj} + y_k^2 B_{kk} + 2y_i y_j B_{ij} + 2y_i y_k B_{ik} + 2y_j y_k B_{jk}$$

$$B_M = y_i(1 - y_j - y_k) B_{ii} + y_j(1 - y_i - y_k) B_{jj} + y_k(1 - y_i - y_j) B_{kk} + 2y_i y_j B_{ij} + 2y_i y_k B_{ik} + 2y_j y_k B_{jk}$$

Después de desarrollar y acomodar en términos semejantes, recordando la definición de  $\delta$  para la interacción de tres sustancias queda:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$$

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{kk} - B_{ii}$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

$$B_M = y_i B_{ii} + y_j B_{jj} + y_k B_{kk} + y_i y_j \delta_{ij} + y_i y_k \delta_{ik} + y_j y_k \delta_{jk}$$

$$n \left[ B_M = \frac{n_i}{n} B_{ii} + \frac{n_j}{n} B_{jj} + \frac{n_k}{n} B_{kk} + \frac{n_i n_j}{nn} \delta_{ij} + \frac{n_i n_k}{nn} \delta_{ik} + \frac{n_j n_k}{nn} \delta_{jk} \right]$$

$$n B_M = n_i B_{ii} + n_j B_{jj} + n_k B_{kk} + \frac{n_i}{n} n_j \delta_{ij} + \frac{n_i}{n} n_k \delta_{ik} + \frac{n_j}{n} n_k \delta_{jk}$$

A partir de esta ecuación de  $nB_M$  se va a la última ecuación desarrollada de logaritmo natural de  $\widehat{\Phi}_i$  y se tiene:

$$\ln \widehat{\Phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial(n_i + n_j)}{\partial n_i} \right) + \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial n B_M}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \widehat{\Phi}_i = \int_0^P \left[ 1 + \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial (n_i B_{ii} + n_j B_{jj} + n_k B_{kk} + \frac{n_i}{n} n_j \delta_{ij} + \frac{n_i}{n} n_k \delta_{ik} + \frac{n_j}{n} n_k \delta_{jk})}{\partial n_i} \right) - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

$$\ln \widehat{\Phi}_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{\partial (n_i B_{ii} + n_j B_{jj} + n_k B_{kk} + \frac{n_i}{n} n_j \delta_{ij} + \frac{n_i}{n} n_k \delta_{ik} + \frac{n_j}{n} n_k \delta_{jk})}{\partial n_i} \right) \right] dP$$

Una vez resueltas las derivadas y la integral, se obtiene la siguiente ecuación para el logaritmo natural de  $\widehat{\phi}_i$ .

$$\ln \widehat{\phi}_i = [B_{ii} + y_i \delta_{ij} - y_i y_j \delta_{ij} + y_k \delta_{ik} - y_i y_k \delta_{ik} + y_j y_k \delta_{jk}] \frac{P}{RT}$$

Esta ecuación sirve para sacar el logaritmo natural de " $\widehat{\phi}$ " de la especie  $i$ , si bien hablamos de una mezcla ternaria, para poder utilizarla con las tres sustancias que interactúan en nuestro sistema, tendríamos que utilizarla de la siguiente manera considerando cada especie como uno, dos o tres:

$$i = 1 \quad j = 2 \quad k = 3$$

$$i = 2 \quad j = 3 \quad k = 1$$

$$i = 3 \quad j = 1 \quad k = 2$$

## Resumen

1.- Se estableció el concepto de fugacidad como una propiedad termodinámica que ayuda a caracterizar las condiciones de equilibrio de fases y el equilibrio químico. Se mostró una tabla con las ecuaciones a utilizar para el cálculo de la fugacidad, considerando que el desarrollo de unas fue en el capítulo anterior y otras, su complejidad esta fuera del alcance del proyecto. También se realizaron los desarrollos de las ecuaciones para calcular la fugacidad de un gas puro y de una mezcla, usando las ecuaciones de estado o las correlaciones correspondientes.

2.- Se vieron parámetros para escoger la manera de resolución, esto es la ecuación que dé resultados más confiables, dependiendo básicamente de: Presión, temperatura y más considerablemente la naturaleza del sistema (si es polar o no polar).

3.- Se vieron algunos ejercicios que podrían resultar algo confusos, por lo que al ver su resolución, resulta de mejor comprensión para el lector.

## Problemas Propuestos

1.- Una mezcla ternaria de gases contiene 35% en mol de A 15% en mol de B y 50% en mol de C. A una presión de 80 atm y una temperatura de 100 °C los coeficientes de fugacidad de los componentes de la mezcla son 0.8, 0.5 y 0.9 respectivamente ¿Cuál es la fugacidad de la mezcla?

2.- Se tienen los siguientes datos experimentales para el Argón.

P(atm) 8.99 17.65 26.01 34.10 41.92 49.500 56.860 64.02

V(l/mol) 2.00 1.00 0.667 0.50 0.40 0.333 0.286 0.25

A partir de estos datos, calcule la fugacidad del argón a -50 °C y 60 atm.

3.- Calcular la fugacidad del hidrógeno a 500 °C y 1000 atm utilizando la correlación generalizada adecuada.

4.- Vapor de agua a 13000 KPa y 380°K realiza un cambio de estado isotérmico hasta la presión de 275 KPa. Determine la relación entre la fugacidad del estado inicial y la del final.

5.- Calcule las fugacidades de los componentes de una mezcla gaseosa a 500 K y 30atm, si su composición es del 20% en mol de metanol (1), 50% en mol de etanol (2) y 30% en mol de acetona (3).

6.- Calcule  $f_1$  y  $f_2$  de una mezcla gaseosa constituida por nitrógeno (1) e isobutano (2). Su composición es del 65% en mol de isobutano y se encuentra a 150 °C y una presión de 60 bar usando la ecuación de Redlich Kwong y con  $\kappa_{12} = 0.06$

# 6

## Resolución de problemas



### Objetivos de aprendizaje:

Al terminar este capítulo el alumno podrá:

- 1.-Analizar diferentes problemas, con el fin de proponer una solución viable, considerando que se tratan de sistemas diferentes.
- 2.-Utilizar adecuadamente las ecuaciones desarrolladas en el material, teniendo en consideración la naturaleza del sistema.
- 3.-Resolver problemas utilizando Excel, básicamente utilizando la función solver del mismo.

## RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS EN EXCEL

Como se mencionó al principio del proyecto, y se ha recalcado durante el mismo, cada problema es único, básicamente por la naturaleza del sistema. En varios ejercicios, mezclas generalmente, el procedimiento de resolución se va complicando, por lo que el uso de herramientas (básicamente computacionales) se vuelven necesarias; a continuación se mostrará que para varios ejercicios resulta más viable y sencilla la resolución utilizando las herramientas de Excel, será ejemplificado paso a paso.

Excel es una herramienta computacional que se encuentra al alcance de la mayoría de los estudiantes, y resulta importante aprender a utilizarlo, para ello se tienen algunos comandos básicos, a continuación se muestra su nomenclatura:

Para empezar lo primero que se tiene que poner es un signo de igual (=) en la celda en la que se hará la operación y posteriormente poner los datos correspondientes, si se trata de una suma se pone el signo mas (+), para una resta el signo menos (-), para una multiplicación se utiliza el asterisco (\*), las divisiones tienen la connotación de una diagonal (/).

En el caso de operaciones más complejas, si bien se utilizan las anteriores, hay otros casos, como son:

Si se tiene que elevar a una potencia, se utiliza el símbolo de (^); si se necesita un logaritmo natural se pone de la siguiente manera: ln(), donde el número, u operación, a la que se necesita sacar el logaritmo va dentro del paréntesis, la operación contraria se denomina exponencial y se pone como exp(), donde en el paréntesis va el número que va a ser exponentado.

Esas son las operaciones que se van a utilizar, hay que tener en mente que en ocasiones las operaciones son largas, por lo que se usa paréntesis para darle congruencia y orden de importancia a las operaciones, hay que cuidar que los paréntesis estén bien colocados, para evitar errores.

Si bien la herramienta solver proporciona soluciones, se mostrará su uso más adelante. Se harán tres ejercicios de cada una de las unidades.



### Ejercicio 1.

Se ha sugerido el uso de metano en cilindros a presión como combustible de emergencia para el sistema de calefacción de una planta que normalmente usa gas natural (compuesto en gran parte por metano). Se ha de mantener en reserva una cantidad suficiente de cilindros de gas para suministrar 25200 Kcal/hr durante 24 horas. Si el metano produce 97200 Kcal/Kmol al quemarse y se entrega en cilindros de 56.62 L a 204 atm y 21 °C ¿Cuántos cilindros deben ser mantenidos en reserva?

Solución: Se piden suministrar 25200 Kcal/hr por 24 horas, multiplicando se obtiene la cantidad total de kilocalorías, que es de 604800 Kcal.

Si cada cilindro tiene 56.62 L, se puede sacar el número de moles de cada cilindro utilizando la fórmula general:

$$PV = nRT$$

$$\text{despejando } n \quad n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(204 \text{ atm})(56.62 \text{ L})}{\left(0.082 \frac{\text{Latm}}{\text{mol K}}\right)(294.15 \text{ K})} = 478.8697 \text{ mol por cilindro}$$

Hay que tomar siempre en cuenta que los datos que se van a usar deben tener las mismas unidades, por lo que si no se encuentra en las mismas, se deben buscar factores de conversión para poder utilizarlas.

Una vez que se tienen el número de moles por cilindro, utilizando su poder calorífico 97200 Kcal/mol se multiplica por el número de moles para poder obtener el número de cilindros a utilizar.

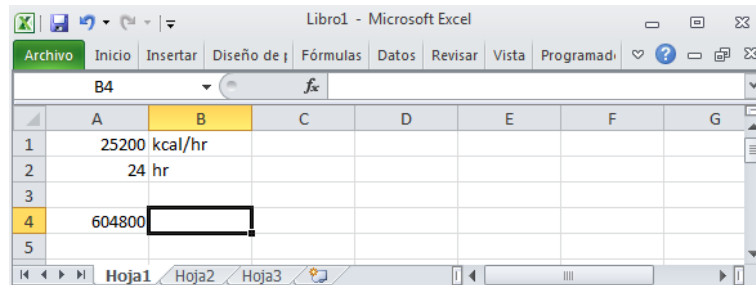
$$\left(97.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}\right) \left(478.8697 \frac{\text{mol}}{\text{cilindro}}\right) = 46546.1348 \text{ Kcal/cilindro}$$

Si en total se necesitan 604800 Kcal, se utiliza una regla de tres

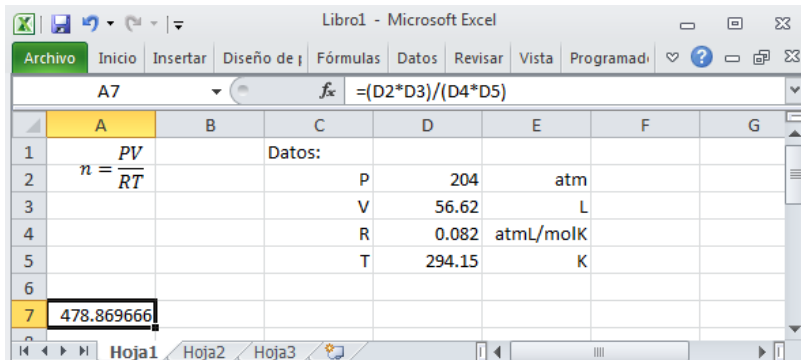
$$\begin{array}{cc} 46546.1348 \text{ Kcal} & 1 \text{ cilindro} \\ 604800 \text{ Kcal} & \text{¿?} \end{array}$$

Haciendo la multiplicación cruzada y la división, se tiene que se necesitan 12,96 cilindros, que como no se pueden pedir fracciones, se utilizarán 13 cilindros para asegurar que se tenga suficiente calefacción.

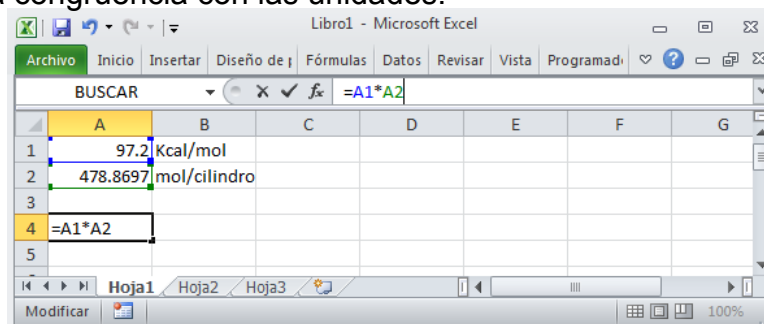
Estas operaciones se pueden realizar fácilmente en una calculadora, pero en Excel sería de la siguiente manera, siguiendo el mismo procedimiento. Para calcular las kilocalorías necesarias se lleva a cabo la multiplicación de las calorías solicitadas por hora por las horas necesarias, en Excel se pone la nomenclatura como aparece en la imagen, y al darle a la tecla enter, aparece la solución.



Siempre es recomendable poner la fórmula con la que se está trabajando, para evitar confusiones o en su defecto para que al momento de imprimir se tenga un control.



Siguiendo con el procedimiento se saca la cantidad de kilocalorías que brinda un cilindro, con la multiplicación mostrada a continuación, siempre recordando que se debe tener una congruencia con las unidades.



	A	B	C	D	E	F	G
1	97.2 Kcal/mol						
2	478.8697 mol/cilindro						
3							
4	46546.1348 Kcal/cilindro						
5							

Para poder sacar la cantidad de cilindros necesarios, se hace la regla de tres.

	A	B	C	D	E	F	G
1	46546.1348 Kcal	1 cilindro	1 cilindro				
2	604800 Kcal		=A2*C1/A1				
3							
4							
5							

Y de esta manera se sacan los 12 y fracción de cilindros necesarios, que son 13 debido a que no se puede tener medios cilindros.

	A	B	C	D	E	F	G
1	46546.1348 Kcal	1 cilindro	1 cilindro				
2	604800 Kcal		12.9935601 cilindros				
3							
4							
5							

De esta manera se tiene la resolución del problema.

Si bien este por ser el primero fue abarcado desde las dos maneras de resolución (usando calculadora y Excel) los siguientes ejercicios solo se mostrarán en Excel. Todos los ejercicios se encuentran de manera completa en el anexo F como memorias de cálculo y son la muestra de cómo queda al final cada ejercicio.

## Ejercicio 2

Calcular la entropía y entalpía del acetileno en estado gaseoso a 100°C y 40 atm.

Lo primero que se tiene que hacer es buscar las ecuaciones de la entalpía y entropía (ecuaciones B y C), y los datos que se necesitan de entalpía ideal y las constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . La temperatura se debe tener en kelvin, por lo que se le suma 273.15. El procedimiento en Excel se muestra a continuación:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	$H^{ID} = H_0^{ID} + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\delta}{4}(T^4 - T_0^4)$									
2										
3	$H_0^{ID}$	54190	cal/mol							
4	$\alpha$	6.406		$H^{ID}$	55034.3031	cal/mol				
5	$\beta$	0.0181								
6	$\gamma$	-0.00001196								
7	$\delta$	3.373E-09								
8	T	373.15								
9	T0	298.15								

Al tener la fórmula, se va poniendo cada uno de los valores, se muestra en la imagen como queda la ecuación, siempre hay que cuidar los paréntesis ya que cuando estos no están correctamente colocados, Excel manda error.

Para el cálculo de la entropía se pone igualmente la fórmula, como los valores de las constantes son los mismos, se utilizarán igualmente, y se va arreglando la fórmula conforme a la ecuación, hay que recordar que en Excel hay que poner los parentesis de tal manera que la fórmula quede comprensible y pueda ser resuelta sin problema. El resultado es la siguiente imagen:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
11	$S^{ID} = \alpha \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0) + \frac{\gamma}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\delta}{3}(T^3 - T_0^3) - R \ln \frac{P}{P_0} + S_0^{ID}$										
12											
13											
14	$S_0^{ID}$	200.85	kJ/kmol*K	$S^{ID}$	50.2030202	cal/molK					
15		47.983065	cal/molK								
16											
17	R	0.082	atmL/molK								
18	P	40	atm								
19	P0	1	atm								

Hay que recordar que las unidades deben estar coherentes, para este caso se utilizó el anexo A para poder tener cambiar las unidades de la entropía, sacados del anexo B.

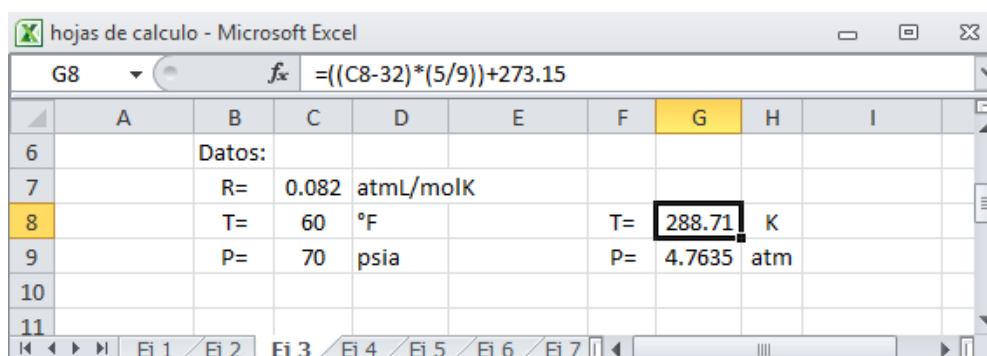
### Ejercicio 3

Encuentre el volumen molar del vapor saturado de etileno a 60 °F y 70 psia.

Aquí se va a utilizar la ecuación de los gases ideales (ecuación A), y de ella se despeja el volumen molar, quedando de la siguiente manera:

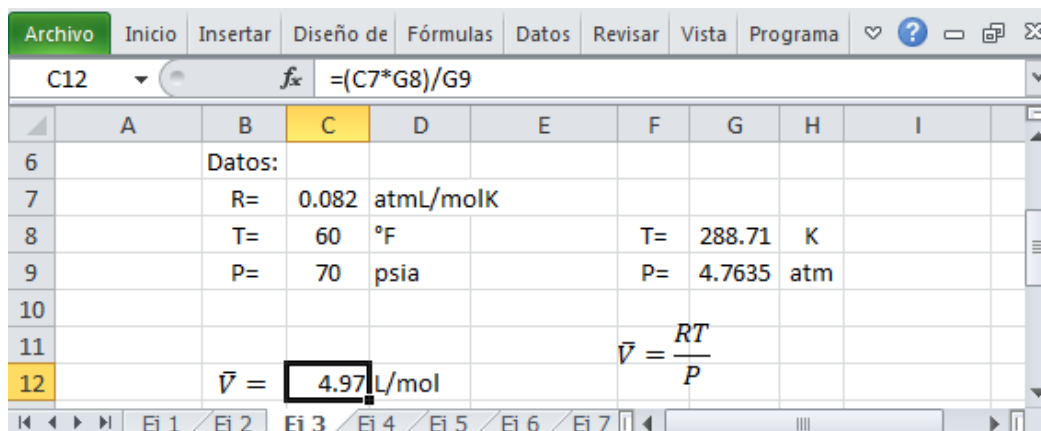
$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$

Ahora se procede a buscar los valores, recordando que se deben de tener las mismas unidades, para ello se utilizarán los factores de conversión del anexo A:



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
6		Datos:							
7		R=	0.082	atmL/molK					
8		T=	60	°F		T=	288.71	K	
9		P=	70	psia		P=	4.7635	atm	
10									
11									

Ya con los valores en las unidades deseadas se sustituye en la ecuación despejada de  $\bar{V}$  y se obtiene el valor:



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
6		Datos:							
7		R=	0.082	atmL/molK					
8		T=	60	°F		T=	288.71	K	
9		P=	70	psia		P=	4.7635	atm	
10									
11									
12		$\bar{V} =$	4.97	L/mol					

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

#### Ejercicio 4

Determine el volumen, la densidad y el factor de compresibilidad para los siguientes fluidos a una presión de 1.5 MPa y 500 K de temperatura, usando las ecuaciones de Redlich-Kwong y van der Waals.

- a) amoniaco      b) tolueno      c) nitrógeno

Como se van a usar dos ecuaciones diferentes para tres sustancias puras, se puede hacer el programa, en el cual lo único que se le modificará serán los valores específicos de cada sustancia. Se empezará con la ecuación de van der Waals, lo primero que se tiene que hacer es poner las diferentes ecuaciones que se van a utilizar, para así identificar los valores que se necesitan.

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following content:

- Row 1: Determine el volumen, la densidad y el factor de compresibilidad para los
- Row 2: siguientes fluidos a una presión de 1.5 MPa y 500 K de temperatura, usando las
- Row 3: ecuaciones de Redlich-Kwong y de Van Der Waals
- Row 4: a) amoniaco   b) nitrógeno   c) tolueno
- Row 6: Van Der Waals
- Row 8: 
$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)\bar{V}^2 + \frac{a\bar{V}}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$
- Row 10: 
$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$
- Row 11: 
$$b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$
- Row 13: 
$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$
- Row 14: 
$$\rho = \frac{M}{\bar{V}}$$

En base a esto, se ve que para cada sustancia se debe identificar su temperatura y presión críticas, ya que todas se encuentran a las mismas condiciones de presión y temperatura. Para sacar los valores, se utilizaran valores del apéndice A (Reid and Sherwood, 1958)<sup>1</sup>. Es recomendable tenerlas en orden para que de esta manera no se tengan confusiones.

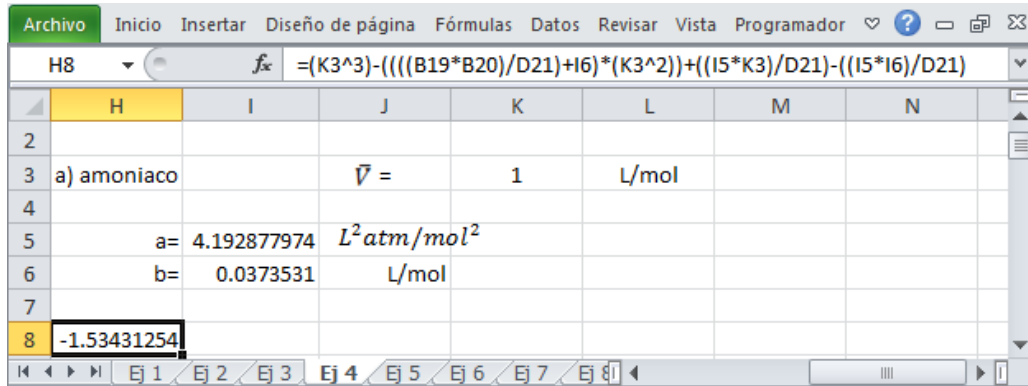
	A	B	C	D	E	F	G
18	Datos del sistema:						
19	R=	0.082	atmL/molK				
20	T=	500	K				
21	P=	1.5	Mpa	14.8035	atm		
22	Datos amoniaco:						
23	Tc=	405.6	K				
24	Pc=	111.3	atm				
25	M	17.031	g/mol				

Siempre hay que tener en cuenta que a cada valor se le deben de poner las unidades con las cuales se está trabajando, y si estas son diferentes, cambiarlas para que se tenga congruencia. Se pasa a resolver ecuaciones, primero para calcular a y b, usando los valores del amoniaco queda de la siguiente manera:

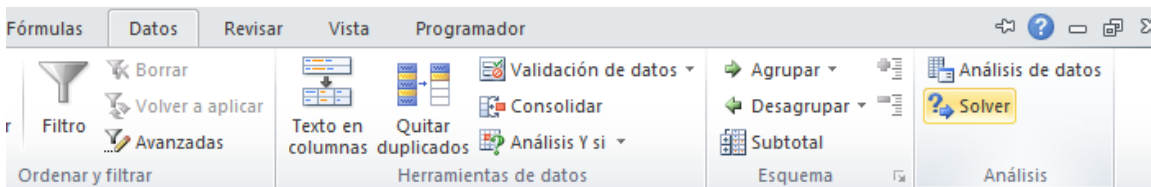
	H	I	J	K	L	M	N
1				Van Der Waals			
2							
3	a) amoniaco		$\bar{V} =$	0.05189115	L/mol		
4							
5	a=	4.192877974	$L^2 atm/mol^2$				
6	b=	0.0373531	L/mol				
7							

	H	I	J	K	L	M	N
1				Van Der Waals			
2							
3	a) amoniaco		$\bar{V} =$	0.05189115	L/mol		
4							
5	a=	4.192877974	$L^2 atm/mol^2$				
6	b=	0.0373531	L/mol				
7							

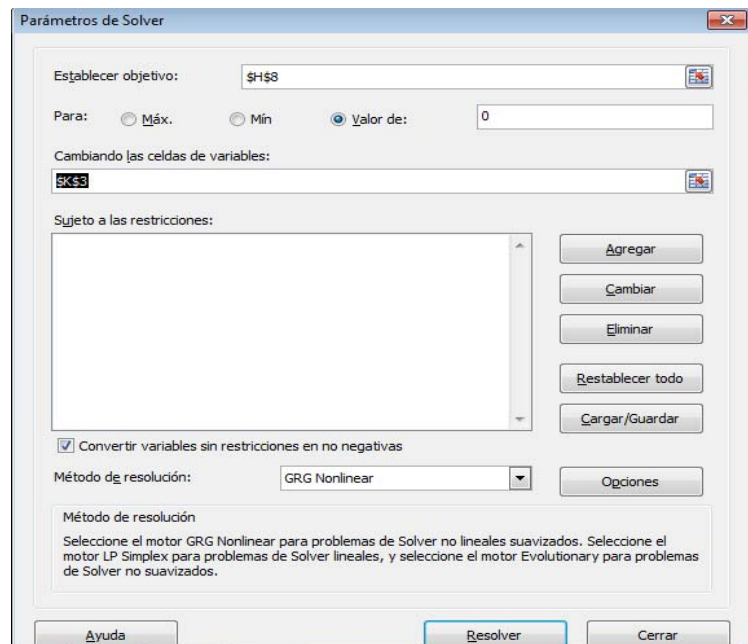
En el caso del volumen, se pone la ecuación cúbica igualada a cero, para poder resolverla se usará la función Solver de Excel. Lo primero es poner la función y un valor a la variable a resolver, esto es a  $\bar{V}$ , aquí se usó el valor de uno.



Una vez establecida la ecuación, se pasa a utilizar la función Solver, para ello se va al menú principal y se busca el submenú datos, y allí en análisis de datos la función Solver:

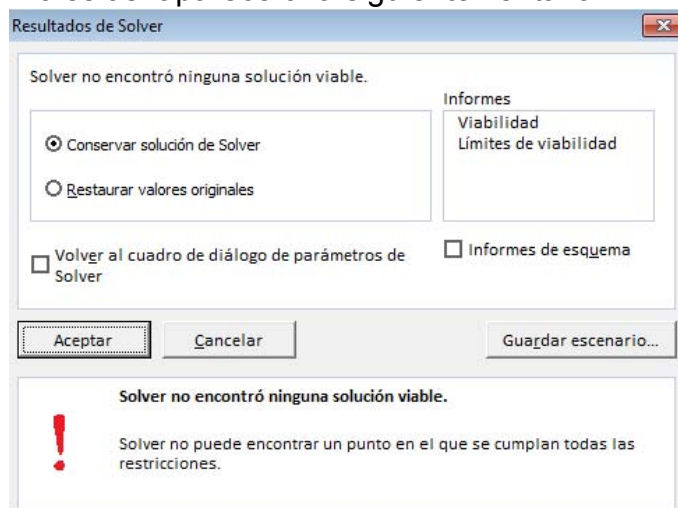


Una vez en la función Solver aparecerá la siguiente ventana emergente, en la cual se pide establecer celda objetivo, esta es donde se puso la ecuación, pide también si se quiere un máximo, mínimo o un valor, se selecciona un valor y se pone cero, y donde dice cambiando la(s) celda(s) variable(s) se pone la celda a la cual se le asignó el valor del volumen:

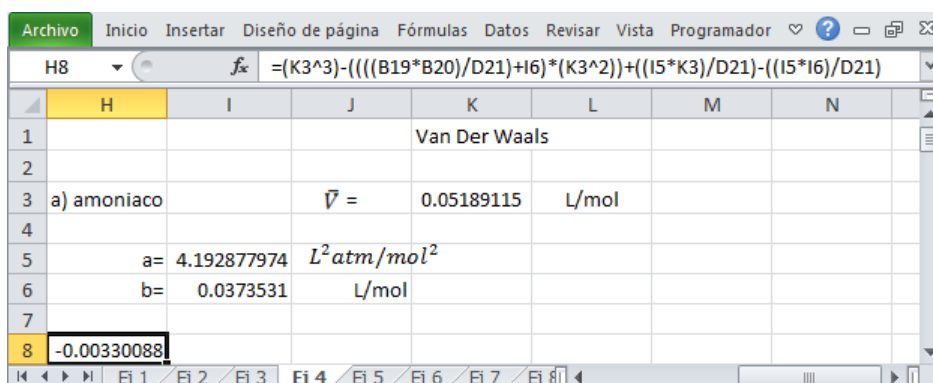




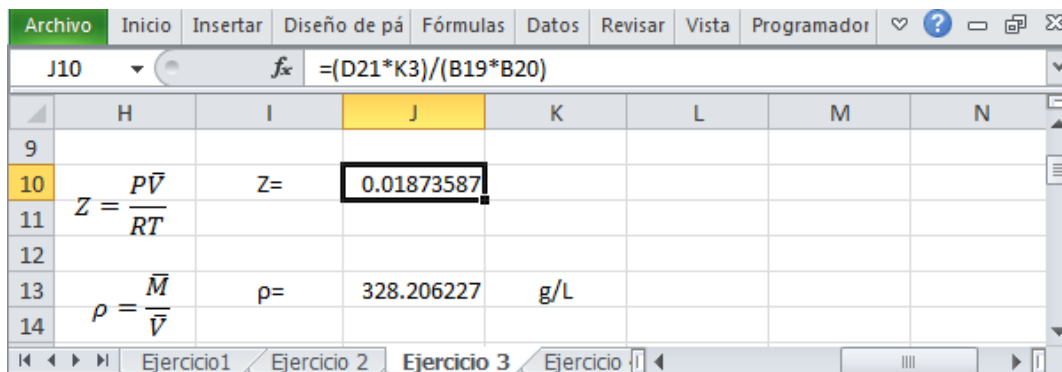
Si se tiene una solución viable, se regresará a la página de Excel y se muestra el valor obtenido, si no es así aparecerá la siguiente ventana:



Al darle aceptar, aparecerá la solución más cercana a la que se está buscando:



Como se puede notar la fórmula es la misma, lo único que cambio fue que se modificó el valor del volumen molar. Ahora para calcular el valor de Z solo se utiliza la ecuación D, puesta al inicio, lo mismo para calcular la densidad:



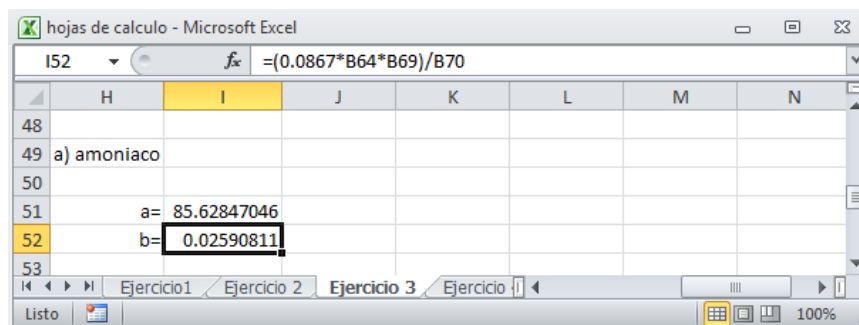
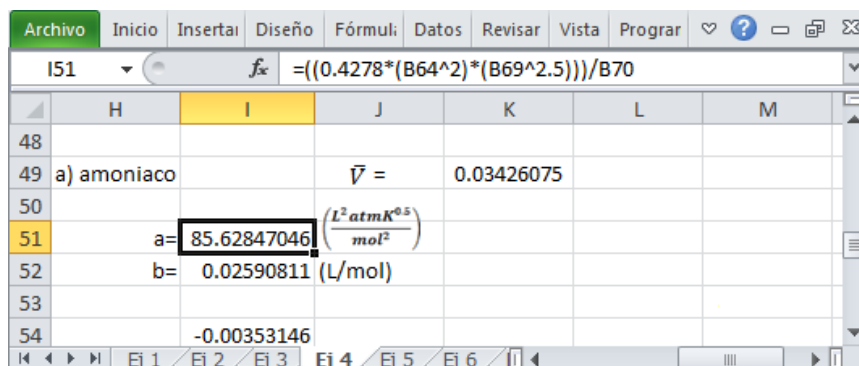
Como todas son sustancias puras y el procedimiento es el mismo, solo se mostraran los resultados para el nitrógeno y el tolueno

Archivo Inicio Insertar Diseño de pá Fórmulas Datos Revisar Vista Programador							
M26 $f_x$							
	H	I	J	K	L	M	N
16	b) nitrógeno		$\bar{V} =$	0.01636331			
17	a=	1.348606963			Z=	0.00590815	
18	b=	0.038613433					
19					$\rho =$	1040.80424	g/L
20	-0.00277454						
21							
22	c) tolueno		$\bar{V} =$	0.2514541			
23	a=	24.46181064			Z=	0.09079026	
24	b=	0.149382389					
25					$\rho =$	111.404028	g/L
26	2.42E-07						
27							

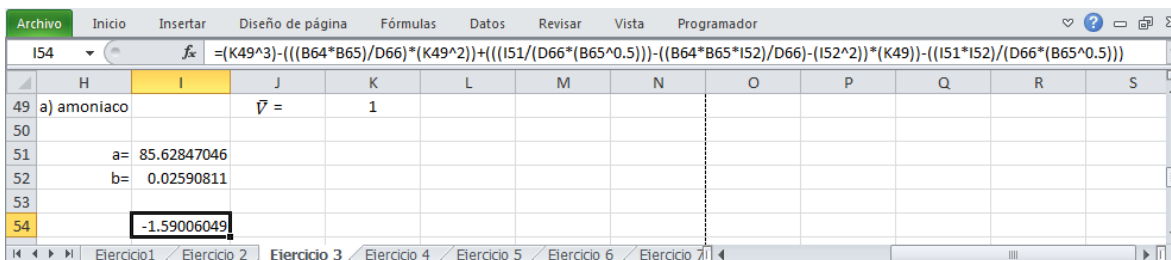
Ahora haciendo el procedimiento para resolver utilizando Redlich-Kwong, se deben de poner las ecuaciones, y los valores de los diferentes componentes son los mismos, así que se tiene:

Archivo Inicio Insertar Diseño de pá Fórmulas Datos Revisar Vista Programador							
A65 $f_x$ T=							
	A	B	C	D	E	F	G
49	Redlich-Kwong						
50							
51	$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \left(\frac{a}{PT^{0.5}} - \frac{RTb}{P} - b^2\right)\bar{V} - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0$						
52							
53							
54	$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad y \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$						
55							
56							
57	$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$						
58							
59							
60	$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{V}}$						
61							

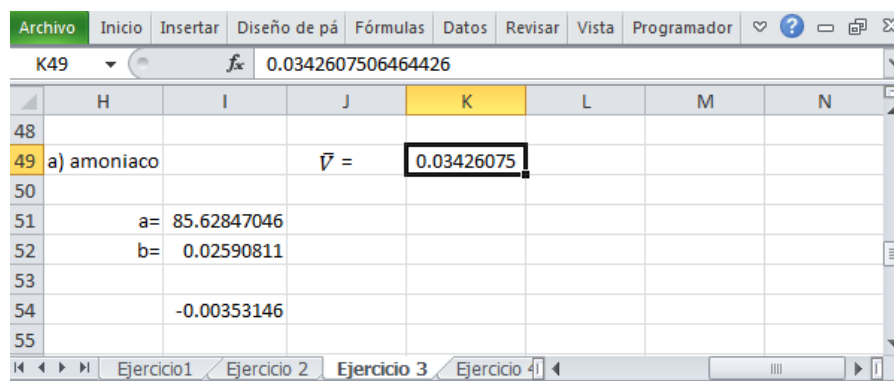
Primero se procede a resolver las ecuaciones de “a” y “b”:



Posteriormente se pone la celda del volumen molar y ya con esto se procede a poner la ecuación para el volumen cúbico, la cual queda así:



Utilizando de la misma manera la función Solver de Excel queda el valor del volumen molar:



Obtenido el valor del volumen molar se procede a calcular Z y la densidad:

	H	I	J	K	L	M	N
49	a) amoníaco		$\bar{v} =$	0.03426075			
50							
51		a= 85.62847046			Z=	0.01237022	
52		b= 0.02590811					
53					$\rho =$	497.099441	g/L
54		-0.00353146					
55							
56							

El procedimiento para encontrar los valores del resto de las sustancias es el mismo, por lo que solo se mostraran los resultados.

	H	I	J	K	L	M	N
57	b) nitrógeno		$\bar{v} =$	0.0234			
58							
59		a= 15.36285973			Z=	0.00844883	
60		b= 0.026782277					
61					$\rho =$	1197.13675	
62		-0.00341321					
63							
64							
65	c) tolueno		$\bar{v} =$	0.51234516			
66							
67		a= 603.3875913			Z=	0.18498784	
68		b= 0.103611625					
69					$\rho =$	179.841652	
70		2.01692E-07					

### Ejercicio 5

Una mezcla formada por 66.66 % en mol de propileno, y el resto de bióxido de azufre, está a 425 K y una presión de 60 atm. Calcular la densidad de la mezcla. Para empezar a resolver se tiene que escoger una ecuación de estado, un parámetro que puede ayudar para esto es la polaridad de las sustancias, por lo que buscaremos su momento dipolar.

	M	$\mu$
bióxido de azufre	64.063	1.6
propileno	42.081	0.4

Como se puede apreciar, se trata de dos sustancias polares, por lo que se usará la ecuación de Mathias. Por lo que se deben poner las ecuaciones a usar y buscar los valores que se piden.

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{1}{P}(a_M + b_M RT - P b_M^2)\bar{V} - \frac{a_M b_M}{P} = 0$$

$$a = a_c \alpha \quad \alpha_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2 \quad m_i = 0.480 + 1.574w_i - 0.176w_i^2$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad \text{como son hidrocarburos } k_{ij}=0$$

$$a_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad b_M = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

Como se trata de una mezcla, se ponen las reglas de mezclado y una tabla para poner los valores que se van calculando. Utilizando las formulas se van introduciendo en los diferentes espacios.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
25		ac	m	b	$\alpha$	a	b		
26	SO2	6.856542	0.86336	9	1.08275	7.423898	0.039339		
27	C3H6	8.3975816	0.709097	3.256	0.48355	4.060692	0.056867		
28									
29									

Posteriormente se procede a calcular los valores de mezcla, se pone la ecuación para una mezcla binaria y queda de la siguiente manera:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
28									
29			$a_M = y_a^2 a_{aa} + 2y_a y_b a_{ab} + y_b^2 a_{bb}$						
30									
31			$b_M = y_a b_a + y_b b_b$						
32									
33	a <sub>M</sub> =	5.0700882							
34	b <sub>M</sub> =	0.0699828							
35									

Ya con esto lo que resta es calcular el valor del volumen, para ello se usara igualmente a función Solver, que se explicó anteriormente, y con ello se calcula la densidad; ya que para la densidad se ocupa el valor del peso molecular, se utilizó un peso molecular ponderado para la resolución.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
36			$\bar{v}$	0.8492 L/mol								
37												
38		-1.93E-07										
39												
40		$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{v}}$		$\rho =$	58.186 g/L							
41												
42												
43		$\bar{M} =$	49.4098 g/mol									

## Ejercicio 6

Calcular el volumen molar y el factor de compresibilidad del vapor de agua a 650 °C y 13 atm.

Se utilizará la ecuación de Soave, para ello se busca primero la ecuación a usar junto con el resto de ecuaciones para calcular los otros parámetros:

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following equations and parameters:

$$\bar{V}^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{1}{P}(a + bRT - Pb^2)\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

$$a = a_c \alpha \quad a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\alpha^{0.5} = 1.096 \exp(-0.15114 T_r)$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c}$$

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

Ya con las ecuaciones se procede a buscar primeramente los valores de R, T, T<sub>c</sub>, P, P<sub>c</sub>, P<sub>r</sub>.

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following input data:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
14										
15		Datos:								
16		R=	0.082	atmL/molK		T <sub>c</sub> =	647.3	K		
17		T=	650	°C		T=	923.15	K		
18		P=	13	atm		T <sub>r</sub> =	1.42615			
19						P <sub>c</sub> =	217.6	atm		
20										

Con estos valores se calcula “a”, “a<sub>c</sub>”, α y “b”, cuidando siempre las unidades con las que se trabaja:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
14										
15		Datos:								
16		R=	0.082	atmL/molK		T <sub>c</sub> =	647.3	K		
17		T=	650	°C		T=	923.15	K		
18		P=	13	atm		T <sub>r</sub> =	1.42615			
19		a=	4.32	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>		P <sub>c</sub> =	217.6	atm		
20		a <sub>c</sub> =	5.535	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>						
21		α=	0.781							
22		b=	0.021	L/mol						
23										

Ya con estos valores se sustituye en la ecuación cúbica del volumen, y se procede a utilizar la función Solver, con la cual queda el siguiente resultado:

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
15	Datos:												
16	R=	0.082	atmL/molK		T <sub>c</sub> =	647.3	K						
17	T=	650	°C		T=	923.15	K						
18	P=	13	atm		T <sub>r</sub> =	1.42615							
19	a=	4.32	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>		P <sub>c</sub> =	217.6	atm						
20	a <sub>c</sub> =	5.535	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>		$\bar{v}$ =	0.02115	L/mol						
21	α=	0.781											
22	b=	0.021	L/mol										
23													
24			2.4547E-06										

Una vez que se tiene el valor del volumen se calcula el valor de Z:

	B	C	D	E	F	G	H	I	J
15	Datos:								
16	R=	0.082	atmL/molK		T <sub>c</sub> =	647.3	K		
17	T=	650	°C		T=	923.15	K		
18	P=	13	atm		T <sub>r</sub> =	1.42615			
19	a=	4.32	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>		P <sub>c</sub> =	217.6	atm		
20	a <sub>c</sub> =	5.535	L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup>		$\bar{v}$ =	0.02115	L/mol		
21	α=	0.781							
22	b=	0.021	L/mol		Z=	0.00516			
23									
24			2.4547E-06						



### Ejercicio 7

Diez gramos de vapor de agua a 300°C se expanden reversible e isotérmicamente en un aparato provisto de un pistón y cilindro, desde un volumen inicial de 2 litros hasta un volumen final de 16 litros. ¿Cuánto trabajo realiza el vapor? Suponga que el gas se comporta de acuerdo a la ecuación virial troncada, donde el valor de C es de -5800 cm<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}$$

De cursos anteriores se sabe que para calcular el trabajo se utiliza la integral de la presión en términos del volumen, por lo que tenemos que poner nuestra ecuación de la presión de esta manera, aquí está el desarrollo:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}$$

$$P = \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}\right) \left(\frac{RT}{\bar{V}}\right) \quad 6.1$$

Una vez que se tiene, se procede a resolver la integral, sustituyendo para esto nuestra ecuación 6.1 en la integral:

$$W = \int_{P_0}^P Pd\bar{V}$$

$$W = \int_{P_0}^P \left[ \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}\right) \left(\frac{RT}{\bar{V}}\right) \right] d\bar{V} \quad W = \int_{P_0}^P \left( \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{BRT}{\bar{V}^2} + \frac{CRT}{\bar{V}^3} \right) d\bar{V}$$

$$W = \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \left( \frac{RT}{\bar{V}} d\bar{V} \right) + \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \left( \frac{BRT}{\bar{V}^2} d\bar{V} \right) + \int_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} \left( \frac{CRT}{\bar{V}^3} d\bar{V} \right)$$

$$W = RT \ln(\bar{V}) \Big|_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} + BRT \left( -\frac{1}{\bar{V}} \right) \Big|_{\bar{V}_0}^{\bar{V}} + CRT \left( -\frac{1}{2\bar{V}^2} \right) \Big|_{\bar{V}_0}^{\bar{V}}$$

$$W = RT \ln \left( \frac{\bar{V}}{\bar{V}_0} \right) + BRT \left( -\frac{1}{\bar{V}} + \frac{1}{\bar{V}_0} \right) + CRT \left( -\frac{1}{2\bar{V}^2} + \frac{1}{2\bar{V}_0^2} \right)$$

Lo único que queda es calcular el valor de B, para ello se ocupa la siguiente ecuación:

$$B = (B^0 + wB^1 + B^2) \left( \frac{RT_c}{P_c} \right)$$

Para el cálculo de  $B^0$ ,  $B^1$  y  $B^2$  se utilizará la ecuación de Tsonopoulos.

$$B^0 = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$B^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

$$B^2 = \frac{a}{T_r^6} + \frac{b}{T_r^8}$$

A continuación se muestra en Excel como es que queda, lo primero es poner la ecuación inicial y la final, así como las que se ocuparan para encontrar los resultados:

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Revisar Vista Programador

A1  $f_x$  Diez gramos de vapor de agua a 300°C se expanden reversible e

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Diez gramos							
2	de vapor de agua a 300°C se expanden reversible e isotérmicamente en							
3	un aparato provisto de un pistón y cilindro, desde un volumen inicial de dos litros							
4	hasta un volumen final de 16 litros ¿Cuánto trabajo realiza el vapor? Suponga que el							
5	gas se comporta de acuerdo a la ecuación virial truncada, donde el valor de C es de							
6	-5800 cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup>							
7								
8		$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}$			$W = \int_{P_0}^P Pd\bar{V}$			
9								
10								
11		$W = RT \ln\left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_0}\right) + BRT\left(-\frac{1}{\bar{V}} + \frac{1}{\bar{V}_0}\right) + CRT\left(-\frac{1}{2\bar{V}^2} + \frac{1}{2\bar{V}_0^2}\right)$						
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								

Ejercicio 3 Ejercicio 4 Ejercicio 5 Ejercicio 6

Hay que poner los datos del sistema, hay que recordar que se tienen lo que son volúmenes, que hay que convertir en volúmenes molares, por otra parte, los valores de a y b fueron obtenidos del artículo (Tsonopoulos, 1984)<sup>5</sup>:

	A	B	C	D	E	F	G	H
21	Datos:							
22	T=	573.15	K	P <sub>c</sub> =	217.6	atm		
23	V <sub>0</sub> =	2	L	V <sub>0</sub> =	3.6	L/mol		
24	V=	16	L	V=	28.8	L/mol		
25	M=	18	g/mol	a=	0.0279			
26	m=	10	g	b=	0.0229			
27	T <sub>c</sub> =	647.3		T <sub>r</sub> =	0.88544724	K		

Una vez acomodados los datos, se procede a resolver:

	A	B	C	D	E	F	G
30							
31			$B = (B^0 + wB^1 + B^2) \left( \frac{RT_c}{P_c} \right)$				
32							
33		B <sub>0</sub> =	-0.42388391				
34		B <sub>1</sub> =	-0.14461811				
35		B <sub>2</sub> =	0.11850183				
36							
37		B=	-0.08662611				
38							
39		$W = RT \ln \left( \frac{\bar{V}}{\bar{V}_0} \right) + BRT \left( -\frac{1}{\bar{V}} + \frac{1}{\bar{V}_0} \right) + CRT \left( -\frac{1}{2\bar{V}^2} + \frac{1}{2\bar{V}_0^2} \right)$					
40							
41							
42		W=	96.730318	atmL			
43			9798.78121	J			

Como las unidades dan el trabajo en atmósferas por litro, se multiplica por 101.3 para obtenerlo en Joule.

### Ejercicio 8

Calcular la densidad del amoniaco a 60°F y 700 psia utilizando la correlación de los factores de compresibilidad

Como se trata de una correlación gráfica, lo primero que se debe hacer es obtener los valores de la presión y temperatura críticas, para poder calcular el de la presión reducida y de esta manera saber que anexo se utilizara.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Calcular la densidad del amoniaco a 60°F y 700 psia utilizando la correlación									
2	de los factores de compresibilidad									
3										
4	T=	60	°F	T=	288.7	K				
5	P=	700	psia	P=	47.64	atm				
6	P <sub>c</sub> =	111.3	atm	T <sub>c</sub> =	405.6	K				
7	T <sub>r</sub> =	0.712		P <sub>r</sub> =	0.428					
8										

Ya con los valores, se usará el anexo C1. Para leer la gráfica se sigue el procedimiento mostrado en la sección (3.1). Con esto se anotan los valores en la hoja de cálculo y la ecuación, ya finalmente se busca el valor de  $\omega$  y por último se hace el cálculo.

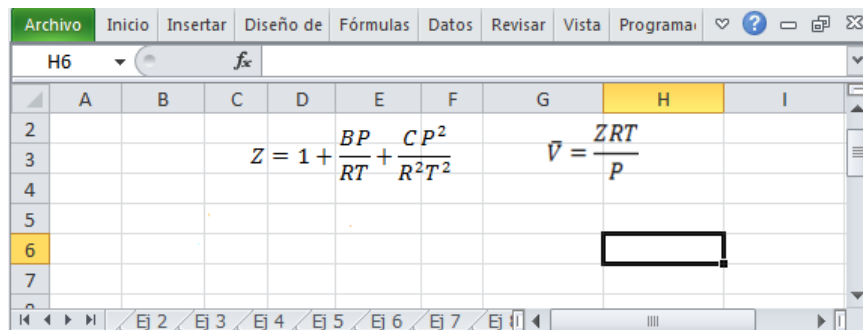
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
9		Z <sub>0</sub> =	0.73			$Z = Z^0 + wZ^1$			
10		Z <sub>1</sub> =	-0.18						
11									
12		w=	0.25			Z=	0.685		
13									
14		$\rho = \frac{\bar{M}}{\bar{V}}$				$\bar{V} = \frac{ZRT}{P}$			
15									
16									
17	M=	17.03	g/mol		V=	0.34	L/mol		
18									
19		$\rho$ =	50.03	g/L					

### Ejercicio 9

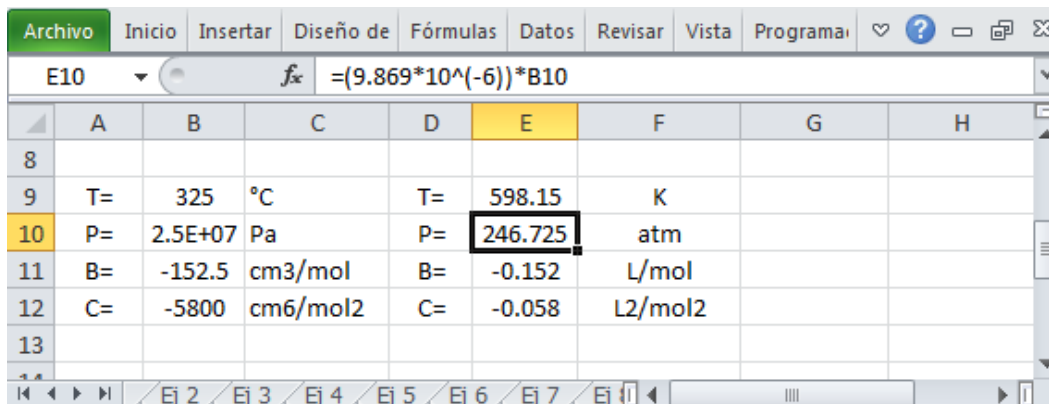
Calcular el factor de compresibilidad y el volumen molar del vapor de agua a 325°C y 25MPa. Utilizando los siguientes datos para los coeficientes viriales:

$$B = -152.5 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ y } C = -5800 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$$

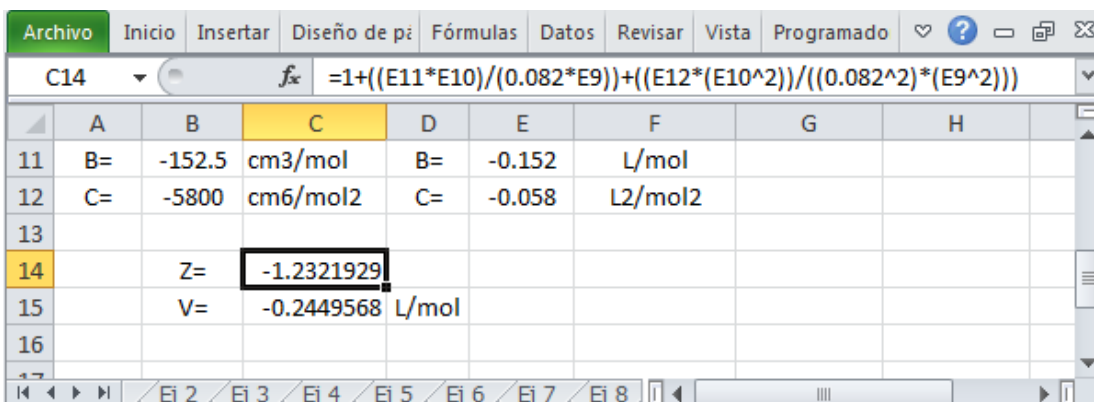
Se busca primeramente la ecuación virial al segundo coeficiente, así como la ecuación D para calcular el volumen molar:



Ya que se tienen los valores de B y C, se tiene que buscar que sean unidades congruentes, por lo que se usará el anexo A para ello:



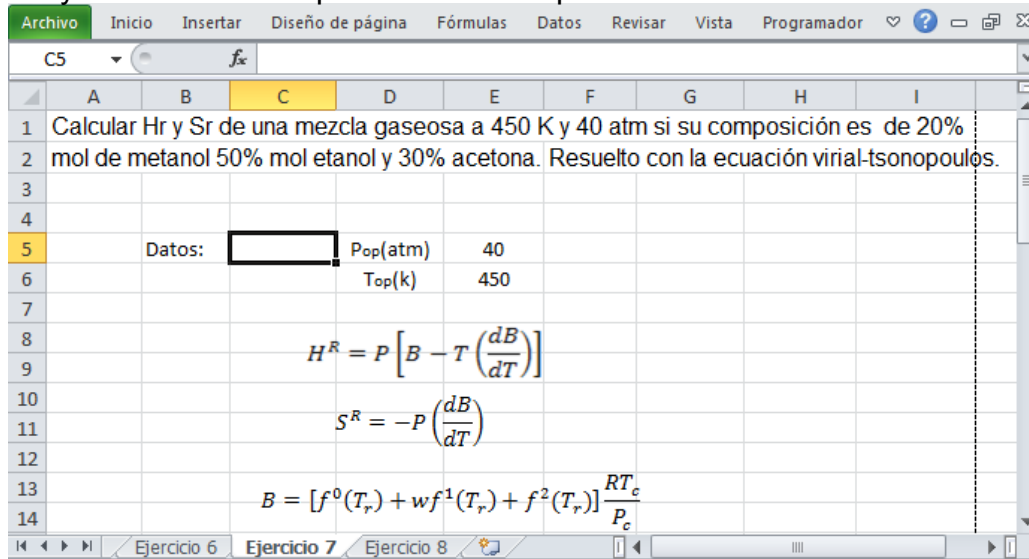
Se procede a sustituir valores en la ecuación virial, y posteriormente en la del volumen:



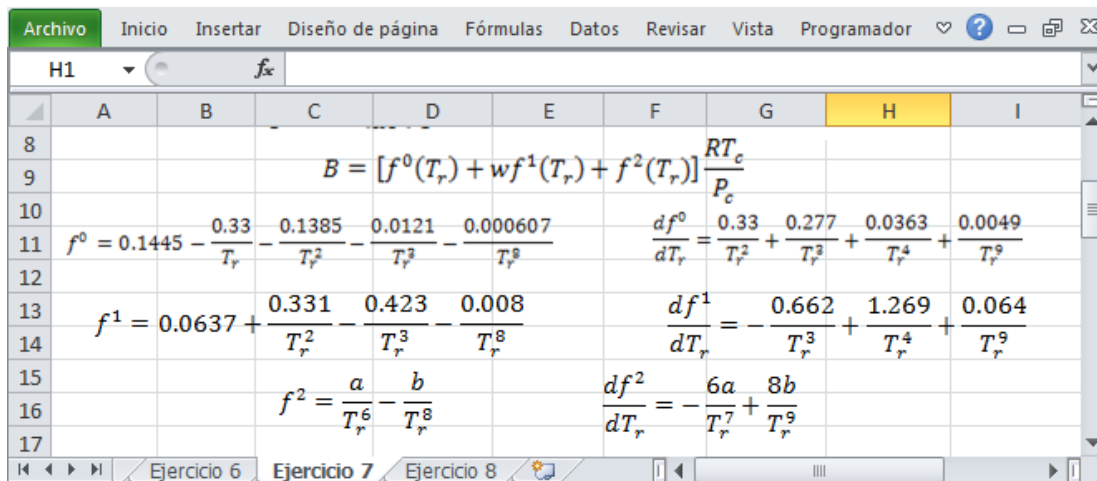
### Ejercicio 10

Calcular  $H^R$  y  $S^R$  de una mezcla gaseosa a 450 K y 40 atm si su composición es de 20% mol de metanol, 50% mol etanol y 30% mol acetona. Resuelto con la ecuación virial-Tsonopoulos.

Una vez que se pone el enunciado del ejercicio, se procede a poner los datos del sistema y las ecuaciones que se necesitan para el cálculo.



Como se ve, para el cálculo de B se usarán las ecuaciones de Tsonopoulos:



Ya con todas las ecuaciones que se van a utilizar, se deben buscar los valores de cada sustancia que piden las ecuaciones, en este caso se habla de las temperaturas y presiones reducidas, el factor acéntrico de Pitzer ( $\omega$ ) y los valores de “a” y “b” (Tsonopoulos, 1974)<sup>5</sup>. Ya con estos datos se hacen los cálculos de las mezclas, las combinaciones 1-2, 1-3 y 2-3 para cada dato.

comp.	Yi	Vc (lt/mol)	Tc (k)	Pc (atm)	Zc	W (Ω)	μ
metanol	0.2000	0.1180	512.6000	79.9000	0.2240	0.5590	1.7000
etanol	0.5000	0.1670	516.2000	63.0000	0.2480	0.6350	1.7000
acetona	0.3000	0.2090	508.1000	46.4000	0.2320	0.3090	2.9000
1..2		0.5643	514.3969	70.6861		0.5970	
1..3		0.6368	484.8278	57.0724		0.4340	
2..3		0.7489	486.5273	51.2834		0.4720	

Una vez con esos datos se procede a calcular las funciones  $f^0$ ,  $f^1$  y  $f^2$ .

comp.	Kij	Tr	$f^0(\text{Tr})$	$f^1(\text{Tr})$	$f^2(\text{Tr})$	a (artículo)	b (artículo)
metanol	0.0000	0.8779	-0.4307	-0.1547	0.0331	0.0878	0.0560
etanol	0.0000	0.8718	-0.4364	-0.1632	0.0286	0.0878	0.0572
acetona	0.0000	0.8857	-0.4237	-0.1444	-0.0640	-0.0309	
1..2	0.0000	0.8748	-0.4335	-0.1589	0.0309	0.0878	0.0566
1..3	0.0500	0.9282	-0.3880	-0.0956	-0.0572	0.0285	0.0560
2..3	0.0500	0.9249	-0.3906	-0.0989	-0.0614	0.0285	0.0572

Posteriormente se calcularan las derivadas de las funciones anteriores:

comp.	B	$df^0/dTr$	$df^1/dTr$	$df^2/dTr$	$dB/dT$
metanol	-0.2547	0.9146	1.3648	0.1357	0.0019
etanol	-0.3436	0.9321	1.4181	0.1969	0.0026
acetona	-0.4780	0.8931	1.3005	0.4338	0.0031
1..2	-0.2969	0.9233	1.3912	0.1654	0.0022
1..3	-0.3390	0.7880	1.0071	0.5887	0.0026
2..3	-0.3879	0.7953	1.0265	0.6289	0.0031
BM=	-0.3556			$dB_M/dT=$	0.0027

Una vez calculados, se tienen los valores de B y  $dB/dT$ , los cuales se utilizan para calcular el valor de la entalpía y entropía:

	H <sub>R</sub> =	-62.52323	atmL/mol	H <sub>R</sub> =	-6334.228	J/mol
	S <sub>R</sub> =	-0.107335	atmL/mol	S <sub>R</sub> =	-10.87412	J/mol

Solo se ponen los valores en unidades coherentes y termina el problema.

### Ejercicio 11

Gas propano realiza un cambio de estado desde una condición inicial de 10 atm y 125°C hasta 30 atm y 200°C. Usando la ecuación virial con la correlación generalizada determinar los valores de  $S^R$  y  $H^R$ . La capacidad calorífica molar del propano en el estado de gas ideal está dada por:

$$C_p = 5.49 + 0.0424T \quad \text{donde } T \text{ esta expresada en kelvin y } C_p \text{ en cal/molK}$$

Para realizar este ejercicio se trata de una variación de  $S^R$  y  $H^R$ , para ello se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para la entalpía} \quad \Delta H^R = H_2^R - H_1^R + \Delta H^{ID}$$

$$\text{Para la entropía} \quad \Delta S^R = S_2^R - S_1^R + \Delta S^{ID}$$

Lo primero que se calculará será la entalpía, utilizando las ecuaciones de la sección 4.5, y para el cálculo de B se usarán las ecuaciones de Abbott-Van Ness.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
8										
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15										
16										

Los datos que se necesitan son la temperatura reducida y el factor acéntrico, para ello también se necesitan los valores del sistema:

	A	B	C	D	E	F	G	H
15								
16	T1=	398.15 K		Tc=	369.8 K			
17	P1=	10 atm		Pc=	41.9 atm			
18	R=	0.082 atmL/molK						
19	ω=	0.152						
20	T2=	473.15 K						
21	P2=	30 atm						
22								



Se tienen dos estados, por lo que se calculará primero la entalpía en las condiciones 1, luego en las condiciones 2, luego el estado ideal:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
24	B1=	-0.21		$f_1^0 =$	-0.292	$f_1^1 =$	0.0129			
25	dB1=	0.4574		$df_1^0 =$	0.55722	$df_1^1 =$	0.492			
26	B2=	-0.21		$f_2^0 =$	-0.292	$f_2^1 =$	0.0129			
27	dB2=	0.4574		$df_2^0 =$	0.55722	$df_2^1 =$	0.492			
28			$H_1^R =$	-1823						
29			$H_2^R =$	-6499						

Para el estado del gas ideal se tiene la ecuación (1.26):

$$dH = C_p dT$$

En este caso el ejercicio ya establece una ecuación para el  $C_p$ , por lo que dicha ecuación se sustituiría en la anterior y se integraría, para tener:

$$H^{ID} = H_0^{ID} + 5.49(T - T_0) + \frac{0.0424}{2}(T^2 - T_0^2)$$

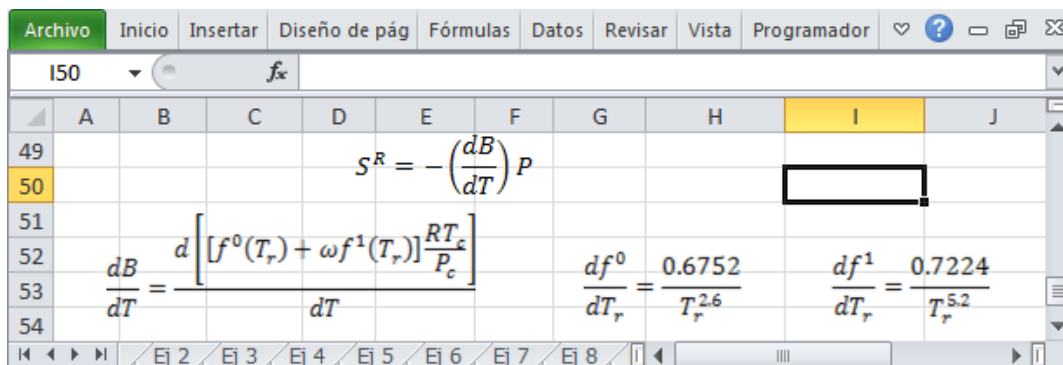
Como se busca la variación, esta sería:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
28			$H_1^R =$	-1823						
29			$H_2^R =$	-6499						
30			$H^{ID} = H_0^{ID} + 5.49(T - T_0) + \frac{0.0424}{2}(T^2 - T_0^2)$							
31										
32			$H_1^{ID} =$	-24820 cal/mol						
33			$H^{ID} =$	-22792 cal/mol	$T_0 =$	298 K				
34			$H_2^{ID} =$	-18967 cal/mol						
35										
36			$\Delta H^{ID} = H_2^{ID} - H_1^{ID}$							
37				$\Delta H^{ID} =$	5852.87					

Ya con esto se calcula  $\Delta H^R$ :

	A	B	C	D	E	F	G	H
35								
36					$\Delta H^{ID} = H_2^{ID} - H_1^{ID}$			
37					$\Delta H^{ID} =$	5852.87 cal/mol		
38								
39					$\Delta H^R =$	1177.37 cal/mol		

Ahora se procederá a buscar el valor de  $S^R$  igualmente usando las ecuaciones de la sección 4.5, y Abbott-Van Ness para calcular B:



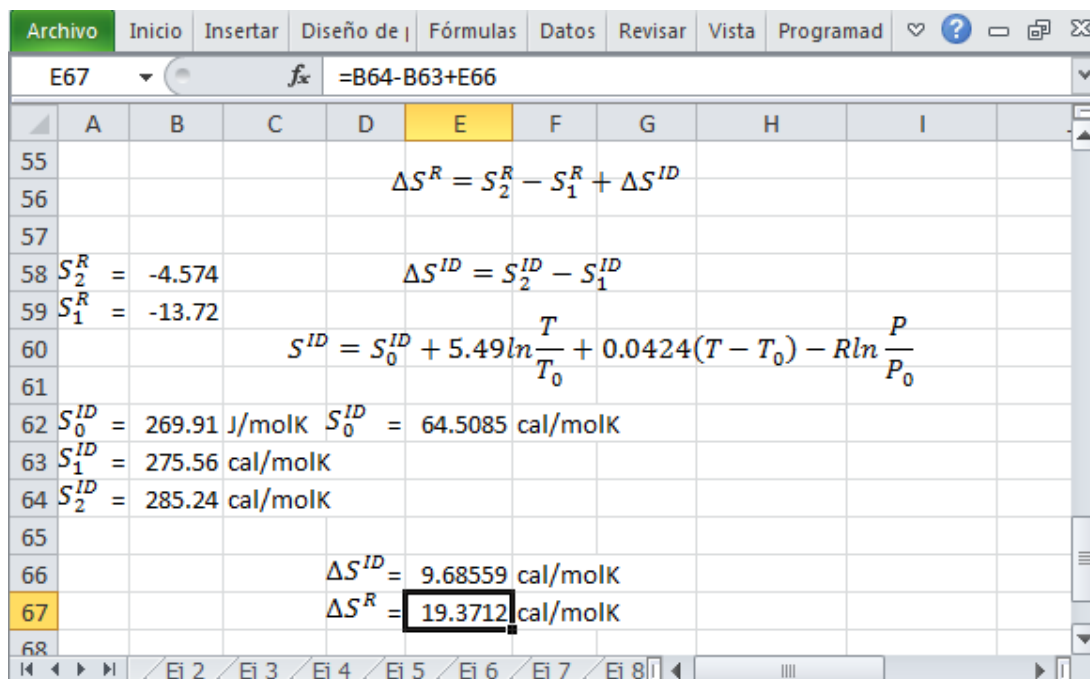
Como los valores de las funciones derivadas ya se calcularon para la entalpía, se van a utilizar, por lo que solo queda por calcular  $\Delta S^{ID}$ .

Para la ecuación del gas ideal se tiene la ecuación (1.33):

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dP}{P}$$

Con lo que sustituyendo la función de  $C_p$  e integrando se tiene la siguiente expresión:

$$S^{ID} = S_0^{ID} + 5.49 \ln \frac{T}{T_0} + 0.0424(T - T_0) - R \ln \frac{P}{P_0}$$



## Ejercicio 12

Calcule las fugacidades de los componentes de una mezcla gaseosa a 500 K y 30 atm, si su composición es del 20% en mol de metanol (1), 50% en mol de etanol (2) y 30% en mol de acetona (3). Resuelva con ecuación virial-Tsonopoulos. Se ponen las ecuaciones para el cálculo de la fugacidad en la hoja de cálculo:

Archivo Inicio Insertar Diseño de página Fórmulas Datos Revisar Vista Programador

A4  $f_x$

4

5  $\ln \bar{\phi}_i = [B_{ii} + y_i \delta_{ij} - y_i y_j \delta_{ij} + y_k \delta_{ik} - y_i y_k \delta_{ik} + y_j y_k \delta_{jk}] \frac{P}{RT} \quad f = \phi * P$

6

7

8  $B = [f^0(T_r) + w f^1(T_r) + f^2(T_r)] \frac{RT_c}{P_c}$

9

10  $f^0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$

11

12

13  $f^1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$

14

15

16  $f^{(2)}(T_r) = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8}$

17

Ejercicio 3 Ejercicio 4 Ejercicio 5 Ejercicio 6

Ya con las ecuaciones se buscan los valores que se nos piden y se acomodan en forma de tabla, para que sean de fácil manejo:

Archivo Inicio Insertar Diseño de p: Fórmulas Datos Revisar Vista Programado

D27  $f_x = ((D23 * D25) ^ (1/2)) * (1 - B35)$

comp.	Yi	Vc (lt/mol)	Tc (k)	Pc (atm)	W (Ω)	Tr	a (artículo)	b (artículo)
metanol	0.2000	0.1180	512.6000	79.9000	0.5590	0.9754	0.0878	0.0560
etanol	0.5000	0.1670	516.2000	63.0000	0.6350	0.9686	0.0878	0.0572
acetona	0.3000	0.2090	508.1000	46.4000	0.3090	0.9841	-0.0309	
1..2		0.5643	514.3969	70.6861	0.5970	0.9720	0.0878	0.0566
1..3		0.6368	484.8278	57.0724	0.4340	1.0313	0.0285	0.0560
2..3		0.7489	486.5273	51.2834	0.4720	1.0277	0.0285	0.0572

Ejercicio 3 Ejercicio 4 Ejercicio 5 Ejercicio 6

Para calcular B hay que tomar en cuenta las reglas de mezclado, recordando las interacciones 1-2, 1-3 y 2-3, se hacen los cálculos correspondientes para calcular las funciones  $f^0$ ,  $f^1$  y  $f^2$ .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
30	comp.	Kij	$f^0(\text{Tr})$	$f^1(\text{Tr})$	$f^2(\text{Tr})$	B			
31	metanol	0.0000	-0.4307	-0.1547	0.0331	-0.2547			
32	etanol	0.0000	-0.4364	-0.1632	0.0286	-0.3436			
33	acetona	0.0000	-0.4237	-0.1444	-0.0640	-0.4780			
34	1..2	0.0000	-0.4335	-0.1589	0.0309	-0.2969			
35	1..3	0.0500	-0.3880	-0.0956	-0.0572	-0.3390			
36	2..3	0.0500	-0.3906	-0.0989	-0.0614	-0.3879			

De esta manera, solo queda hacer las operaciones para obtener los valores de la fugacidad de los componentes, recordando que se va a utilizar componente 1-i, 2-j y 3-k, para después 2-i, 3-j 1-k y por ultimo 3-i, 1-j 2-k:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
37											
38	$\ln\phi_1=$	-0.254		$\phi_1=$	0.7757		$f_1=$	31.02955			
39	$\ln\phi_2=$	-0.351		$\phi_2=$	0.70392		$f_2=$	28.156737			
40	$\ln\phi_3=$	-0.486		$\phi_3=$	0.61504		$f_3=$	24.6014			
41											
42											

## Resumen

- 1.- Se tomaron en cuenta las características del sistema para detectar la ecuación, o correlación, que brinde un resultado más confiable en la resolución de un problema.
- 2.- Se mostró el procedimiento para poner los datos y las fórmulas en Excel, con el fin de hacer de los cálculos tediosos una tarea sencilla.
- 3.- Se aprendió a usar la herramienta solver de Excel y su aplicación a los diferentes problemas que se pueden presentar en la asignatura.



## CONCLUSIONES



### Conclusión general:

Al ir desarrollando los diferentes temas correspondientes a la primera unidad de la asignatura de Termodinámica Química en la FES-Z, se hizo el esfuerzo por ser lo más claro posible el desarrollo de las diferentes ecuaciones, con el fin de que el alumno pudiera estar consciente de lo que implicaba y del uso que tendría en la resolución de problemas de distinta índole.

### Conclusiones particulares:

- I.- Los apuntes son sucintos, con el fin de que sean de fácil comprensión y aplicación para los ejercicios o problemas que el alumno pueda llegar a afrontar durante el curso de la asignatura o durante su trayectoria escolar o laboral.
- II.- Al resolver los problemas, se fue adquiriendo un nivel de análisis más profundo, el cual le permite al alumno identificar de manera correcta las ecuaciones y el procedimiento adecuados para la resolución de diferentes problemas que pueden presentarse en algún punto de su carrera o incluso en un trabajo.
- III.- Si bien muchos alumnos conocen las diferentes herramientas que existen para resolver problemas, hay algunas que no están demás para poder auxiliarlos, es por ello que al explicar la nomenclatura para resolver problemas en Excel y la función “solver” del mismo, el alumno se encuentra preparado para poder utilizar estas herramientas en la resolución de problemas, no solo de la asignatura aquí expuesta, sino en cualquier ámbito que le pueda ser necesaria en su vida.



## BIBLIOGRAFÍA



### LIBROS:

Robert C Reid, Thomas K Sherwood. The properties of gases and liquids: their estimation and correlation. Editorial Mc Graw Hill. 1958<sup>1</sup>

R. Balzhiser, M. Samuels. Termodinámica para Ingenieros Químicos. Editorial Prentice Hall México 1995.<sup>2</sup>

R. Prausnitz. Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria. Editorial Prentice Hall third edition New Jersey 1999.<sup>3</sup>

Antonio de Lucas MARTINEZ.. Termodinámica básica para ingenieros químicos: bases de termodinámica aplicada. Ediciones de la U. de Castilla. España 2004.<sup>4</sup>

J. M. Smith , H. C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering. Editorial Mc Graw Hill fifth edition. Singapore 1996.<sup>5</sup>

Stanley M. Walas. Phase Equilibria in Chemical Engineering. Editorial Butterworth. London 1985.<sup>6</sup>

### ARTÍCULOS:

Edmister Wayne C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics Hydrocarbon Processing Vol. 47. Número 9 September 196 pp 239-244.<sup>7</sup>

Soave Giorgio. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science Vol. 27 Número 1 pp 1197-1203.<sup>8</sup>

Peng Ding Yu, Robinson Donald. A new two constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 15 Número 1 196 pp 59-64.<sup>9</sup>

Mathias Paul. A versatile equilibria equation of state. American Chemical Society. Ind. Eng. Chem. Process Des Vol. 22 Número 3 1983 pp 385-391.<sup>10</sup>

Tsonopoulos Constantine. Correlation of Second Virial Coefficients AICHE Journal Vol. 20 Número 2 pp 263-271.<sup>11</sup>

Orbey Hasan and Vera J.H. Correlation for the virial coefficient using  $T_c$ ,  $P_c$ , and  $w$  as parameters. AICHE Journal Vol. 29 Número 1 pp 107-112.<sup>1</sup>

# A

## Factores de conversión y valores de la constante R



Es de vital importancia que las unidades que se manejen en un problema dado, sean las mismas, ya que los valores obtenidos van a variar irremediamente de la realidad si esto no se cumple, por lo que aquí se presentan los valores que con frecuencia son más solicitados para hacer las conversiones de unidades.

### A.1 LONGITUD

	cm	metro	Km	In	ft	mi
1 cm	1	$10^{-2}$	$10^{-5}$	0.3937	$3.281 \times 10^{-2}$	$6.214 \times 10^{-6}$
1 m	100	1	$10^{-3}$	39.37	3.281	$6.214 \times 10^{-4}$
1 km	$10^5$	1000	1	$3.937 \times 10^4$	3281	0.6214
1 in	2.540	$2.540 \times 10^{-2}$	$2.540 \times 10^{-5}$	1	$8.333 \times 10^{-2}$	$1.578 \times 10^{-5}$
1 ft	30.48	0.3048	$3.048 \times 10^{-4}$	12	1	$1.894 \times 10^{-4}$
1 mi	$1.609 \times 10^5$	1609	1.609	$6.336 \times 10^4$	5280	1

## A.2 AREA

	m <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	ft <sup>2</sup>	in <sup>2</sup>
<b>1 m<sup>2</sup></b>	1	10 <sup>4</sup>	10.76	1550
<b>1 cm<sup>2</sup></b>	10 <sup>-4</sup>	1	1.076x10 <sup>-3</sup>	0.1550
<b>1 ft<sup>2</sup></b>	9.290x10 <sup>-2</sup>	929.0	1	144
<b>1 in<sup>2</sup></b>	6.452x10 <sup>-4</sup>	6.452	6.994x10 <sup>-3</sup>	1

## A.3 VOLUMEN

	m <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	L	ft <sup>3</sup>	in <sup>3</sup>
<b>1 m<sup>3</sup></b>	1	10 <sup>6</sup>	1000	35.31	6.102x10 <sup>4</sup>
<b>1 cm<sup>3</sup></b>	10 <sup>-6</sup>	1	1.000x10 <sup>-3</sup>	3.351x10 <sup>-5</sup>	6.102x10 <sup>-2</sup>
<b>1 L</b>	1.000x10 <sup>-3</sup>	1000	1	3.351x10 <sup>-2</sup>	61.02
<b>1 ft<sup>3</sup></b>	2.832x10 <sup>-2</sup>	2.832x10 <sup>-4</sup>	28.32	1	1728
<b>1 in<sup>3</sup></b>	1.639x10 <sup>-5</sup>	16.39	1.639x10 <sup>-2</sup>	5.787x10 <sup>-4</sup>	1

## A.4 MASA

	g	Kg	Slug	U	Oz	Lb	ton
<b>1 g</b>	1	0.001	6.852x10 <sup>-5</sup>	6.022x10 <sup>23</sup>	3.527x10 <sup>-2</sup>	2.205x10 <sup>-3</sup>	1.102x10 <sup>-6</sup>
<b>1 Kg</b>	1000	1	6.852x10 <sup>-2</sup>	6.022x10 <sup>26</sup>	35.27	2.205	1.1022x10 <sup>-3</sup>
<b>1 slug</b>	1.459x10 <sup>4</sup>	14.59	1	8.786x10 <sup>27</sup>	514.8	32.07	1.609x10 <sup>-2</sup>
<b>1 u</b>	1.661x10 <sup>-24</sup>	1.661x10 <sup>-27</sup>	1.138x10 <sup>-28</sup>	1	5.857x10 <sup>-26</sup>	3.662x10 <sup>-27</sup>	1.830x10 <sup>-30</sup>
<b>1 oz</b>	28.35	2.835x10 <sup>-2</sup>	1.943x10 <sup>-3</sup>	1.718x10 <sup>25</sup>	1	6.250x10 <sup>-2</sup>	3.125x10 <sup>-5</sup>
<b>1 lb</b>	453.6	0.4536	3.108x10 <sup>-2</sup>	2.732x10 <sup>26</sup>	16	1	0.0005
<b>1 ton</b>	9.072x10 <sup>5</sup>	907.2	62.16	5.463x10 <sup>29</sup>	3.2x10 <sup>4</sup>	2000	1



### A.5 DENSIDAD

	slug/ft <sup>3</sup>	kilogramo/metro <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	lb/ft <sup>3</sup>	lb/in <sup>3</sup>
1 slug/ft <sup>3</sup>	1	515.4	0.5154	32.17	1.862x10 <sup>-2</sup>
1 Kg/m <sup>3</sup>	1.940x10 <sup>-3</sup>	1	0.001	6.243x10 <sup>-2</sup>	3.613x10 <sup>-5</sup>
1 g/cm <sup>3</sup>	1.940	1000	1	62.43	3.613x10 <sup>-2</sup>
1 lb/ft <sup>3</sup>	3.108x10 <sup>-2</sup>	16.02	1.602x10 <sup>-2</sup>	1	5.787x10 <sup>-4</sup>
1 lb/in <sup>3</sup>	53.71	2.768x10 <sup>4</sup>	27.68	1728	1

### A.6 PRESIÓN

	atm	dina/cm <sup>2</sup>	in H <sub>2</sub> O	cm Hg	Pa	lb/in <sup>2</sup>	lb/ft <sup>2</sup>
1 atm	1	1.013x10 <sup>6</sup>	406.8	76	1.013x10 <sup>5</sup>	14.7	2116
1 dina/cm <sup>2</sup>	9.869x10 <sup>-7</sup>	1	4.015x10 <sup>-4</sup>	7.501x10 <sup>-5</sup>	0.1	1.405x10 <sup>-5</sup>	2.089x10 <sup>-3</sup>
1 in H <sub>2</sub> O a 4°C	2.458x10 <sup>-3</sup>	2491	1	0.1868	249.1	3.613x10 <sup>-2</sup>	5.202
1 cm Hg a 0°C	1.316x10 <sup>-2</sup>	1.333x10 <sup>4</sup>	5.353	1	13333	0.1934	27.85
1 Pa	9.869x10 <sup>-6</sup>	10	4.015x10 <sup>-3</sup>	7.501x10 <sup>-4</sup>	1	1.450x10 <sup>-4</sup>	2.089x10 <sup>-2</sup>
1 lb/ in <sup>2</sup>	6.805x10 <sup>-2</sup>	6.985x10 <sup>4</sup>	27.68	5.171	6.985x10 <sup>3</sup>	1	144
1 lb/ft <sup>2</sup>	4.725x10 <sup>-4</sup>	478.8	0.1922	3.591x10 <sup>-2</sup>	47.88	6.944x10 <sup>-3</sup>	1

El valor de la gravedad es de 9.80665m/s<sup>2</sup>.

1bar=10<sup>6</sup>dinas/cm<sup>2</sup>=0.1MPa      1torr=1mmHg

### A.7 VALORES DE LA CONSTANTE R DE LOS GASES R

R= 8.314 J/molK = 8.314 m <sup>3</sup> Pa/molK
R= 83.14 cm <sup>3</sup> bar/molK = 8314 cm <sup>3</sup> kPa/molK
R = 82.06 cm <sup>3</sup> atm/molK = 62356 cm <sup>3</sup> torr/molK
R = 1.987 cal/molK = 1.986 Btu/lbmoIR
R = 0.7302 ft <sup>3</sup> atm/lbmoIR = 10.73 ft <sup>3</sup> psia/lbmoIR
R = 1545 ftlb/lbmoIR

# B

## Tablas de propiedades de varios gases



Durante el desarrollo de los problemas se vuelven necesarios ciertos datos que la bibliografía principal (el data bank<sup>1</sup>) no tiene en su alcance, es por ello que los datos de propiedades tales como entropías estándar o los valores de las constantes de las ecuaciones de estado se muestran en este anexo, con sus observaciones pertinentes.

## B.1 ENERGÍA DE GIBBS Y ENTROPIA ABSOLUTA A 25°C Y 1 ATM

Gas	Formula	$\bar{G}_f \left( \frac{kJ}{kmol} \right)$	$\bar{S}^0 \left( \frac{kJ}{kmol * K} \right)$
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0	130.68
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0	191.61
Oxígeno	O <sub>2</sub>	0	205.04
Monóxido de carbono	CO	-137,150	197.65
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	-394,360	213.80
Vapor de agua	H <sub>2</sub> O	-228,590	188.83
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-105,600	232.63
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	-16,590	192.33
Metano	CH <sub>4</sub>	-50,790	186.16
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	209,170	200.85
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	68,120	219.83
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-32,890	229.49
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	62,720	266.94
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	23,490	269.91
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-15,710	310.12
n-Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	16,530	466.73
n-Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	50,150	622.83
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	129,660	269.20
Alcohol metílico	CH <sub>3</sub> OH	-162,000	239.70
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-168,570	282.59
Oxígeno	O	231,770	161.06
Hidrógeno	H	203,290	114.72
Nitrógeno	N	455,510	153.30
Hidróxilo	OH	34,280	183.70

### B.2 VALORES PARA $k_{ij}$ (Tsonopoulos, 1974)<sup>11</sup>

Tipo de molécula	i/j	1	2	3	4	5
Hidrocarburos	1	-	0.13	0.10	0.15	0.40
Acetonas	2	0.13	-	0.13	0.05	0.15
Éteres	3	0.10	0.13	-	0.13	0.35
Alcoholes	4	0.15	0.05	0.13	-	0.10
Agua	5	0.40	0.15	0.10	0.10	-

### B.3 CONSTANTES DE BEATTIE-BRIDGEMAN<sup>4</sup>

Gas	$A_0$	$a$	$B_0$	$B$	$c$
Aire	1.3012	0.01931	0.04611	-0.001101	$4.34 \times 10^{-4}$
Metano, CH <sub>4</sub>	2.2769	0.01855	0.05589	-0.01587	$12.8 \times 10^{-4}$
Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	$6.6 \times 10^{-5}$
Helio, He	0.0261	0.05984	0.01400	0.0	$0.04 \times 10^{-4}$
Hidrógeno, H <sub>2</sub>	0.1975	-0.00506	0.02096	-0.04359	$0.05 \times 10^{-4}$
Nitrógeno, N <sub>2</sub>	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	$4.20 \times 10^{-4}$
Oxígeno, O <sub>2</sub>	1.4911	0.02562	0.04624	0.004208	$2.80 \times 10^{-4}$

### B.4 CONSTANTES DE BENEDICT-WEB-RUBBIN<sup>4</sup>

Gas	$a$	$A_0$	$B$	$B_0$	$c$	$C_0$	$\alpha$	$\gamma$
n-Butano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	190.68	1021.6	0.039998	0.12436	$3.205 \times 10^7$	$1.006 \times 10^8$	$1.101 \times 10^{-3}$	0.0340
Dióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	13.86	277.30	0.007210	0.04991	$1.511 \times 10^{16}$	$1.404 \times 10^7$	$8.470 \times 10^{-5}$	0.00539
Monóxido de carbono, CO	3.71	135.87	0.002632	0.05454	$1,054 \times 10^5$	$8.673 \times 10^5$	$1.350 \times 10^{-4}$	0.0060
Metano, CH <sub>4</sub>	5.00	187.91	0.003380	0.04260	$2,578 \times 10^5$	$2.286 \times 10^6$	$1.244 \times 10^{-4}$	0.0060
Nitrógeno, N <sub>2</sub>	2.54	106.73	0.002328	0.04074	$7.379 \times 10^4$	$8.164 \times 10^5$	$1.272 \times 10^{-4}$	0.0053

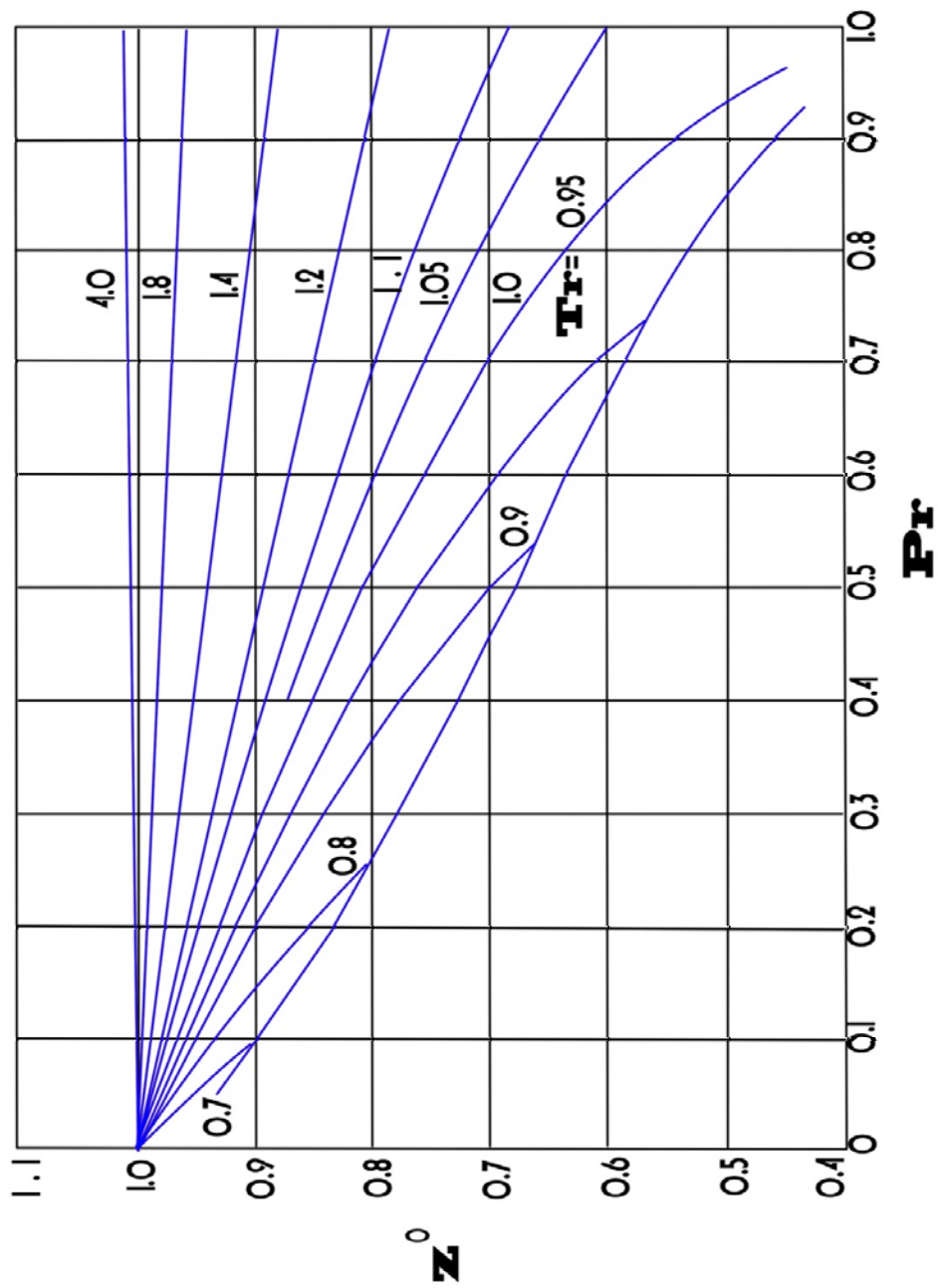
Para que las constantes de las dos tablas anteriores sean válidas se usan unidades de atmósferas, litros, mol, y K.

# C

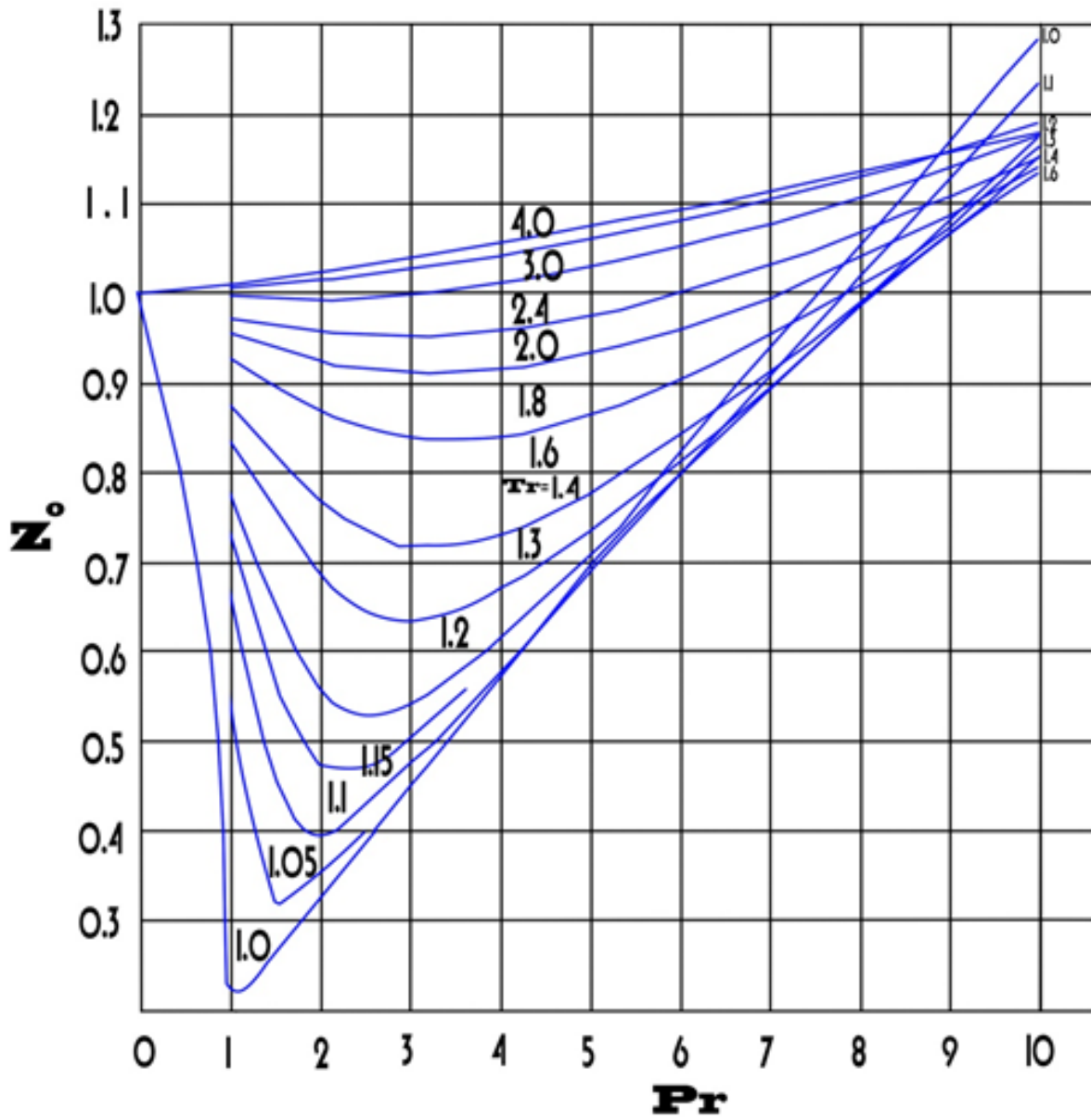
## Correlación generalizada de Lee Kesler para $Z^0$ y $Z^1$



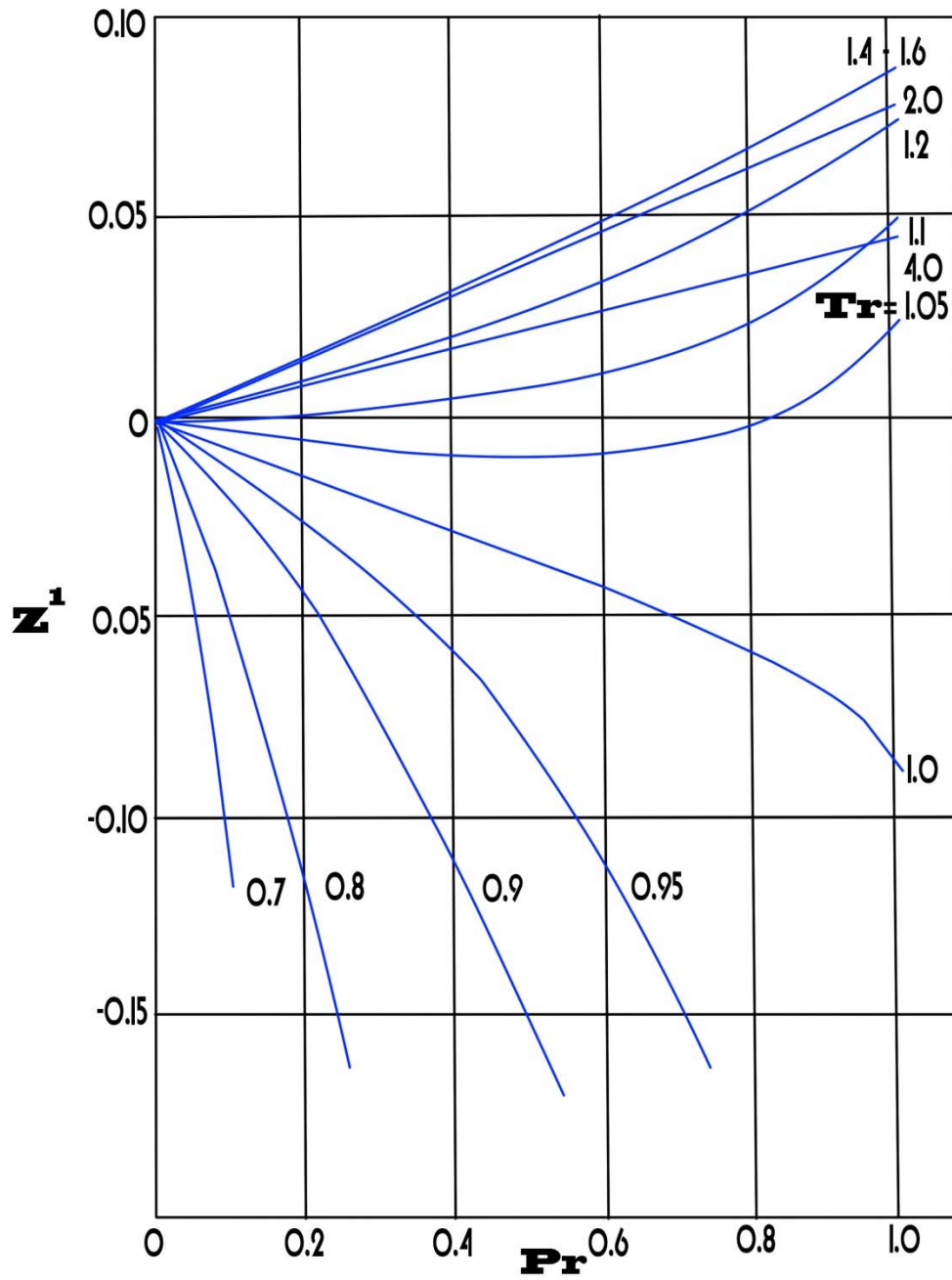
En el caso de la correlación de Lee-Kesler se utilizaron figuras que fueron originalmente publicadas en el libro Smith Van-Ness en la segunda edición, y que aquí se muestran a continuación.



C.1 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $Z^0$ ,  $Pr < 1.0$

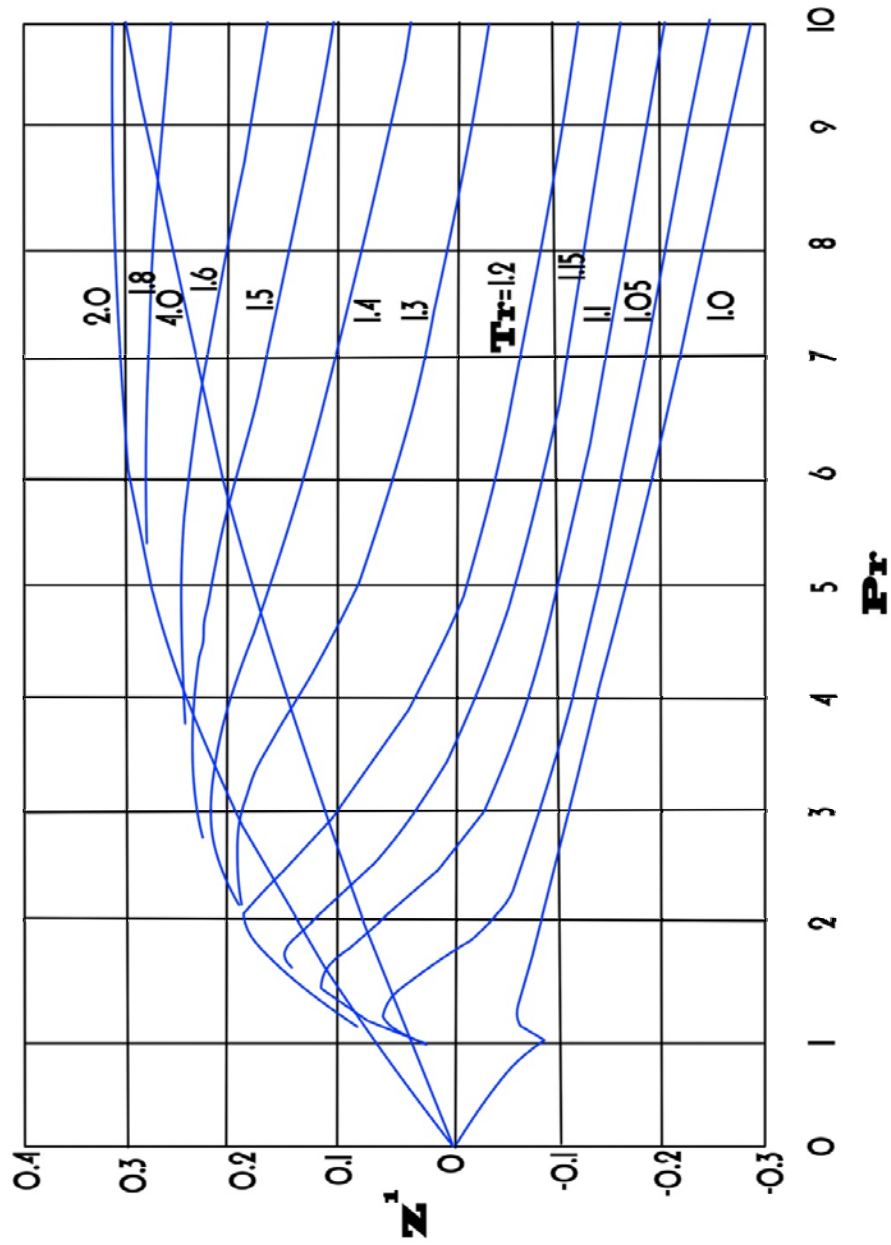


C.2 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $Z^0$ ,  $Pr > 1$



C.3 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $Z^1$ ,  $Pr < 1$





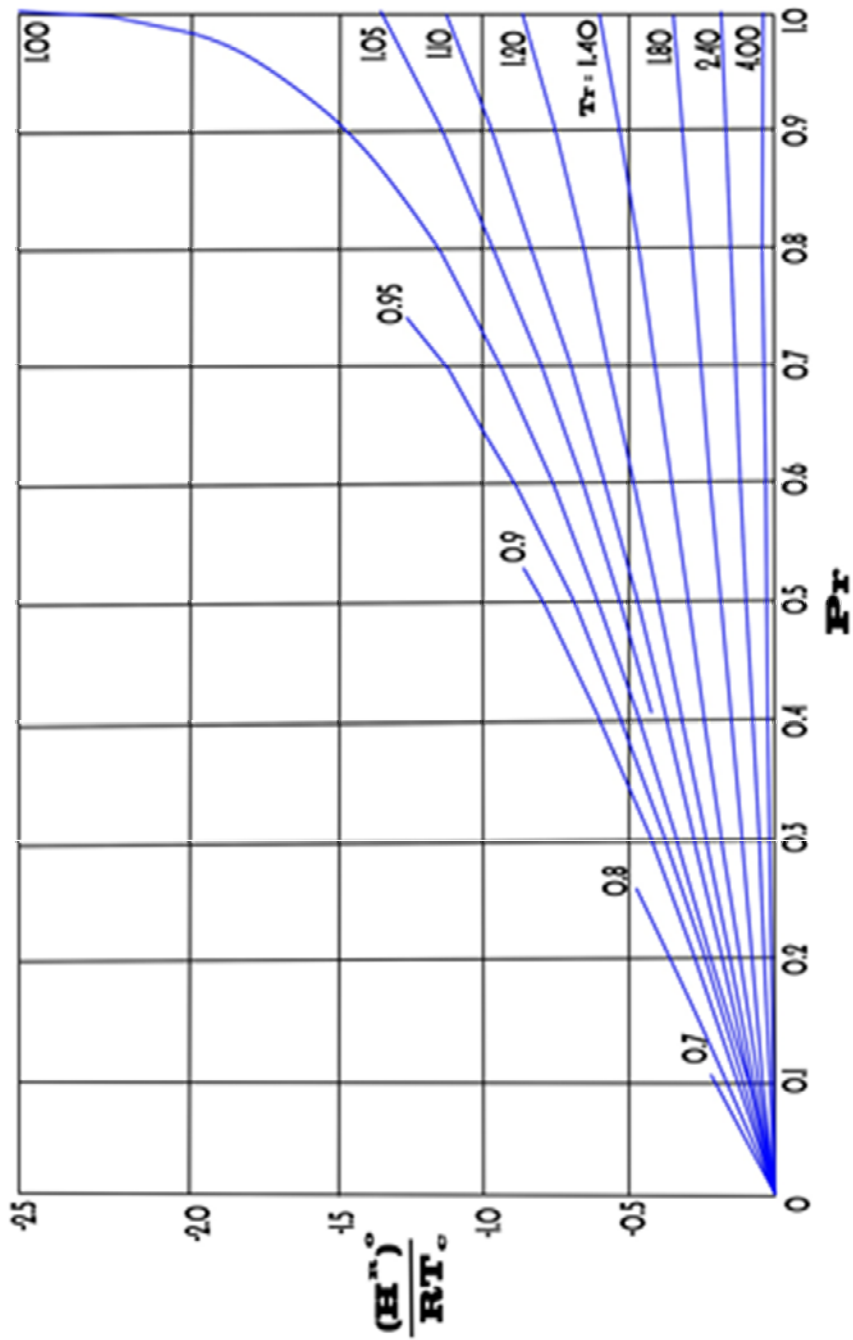
#### C.4 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA $Z^1$ , $Pr > 1$

# D

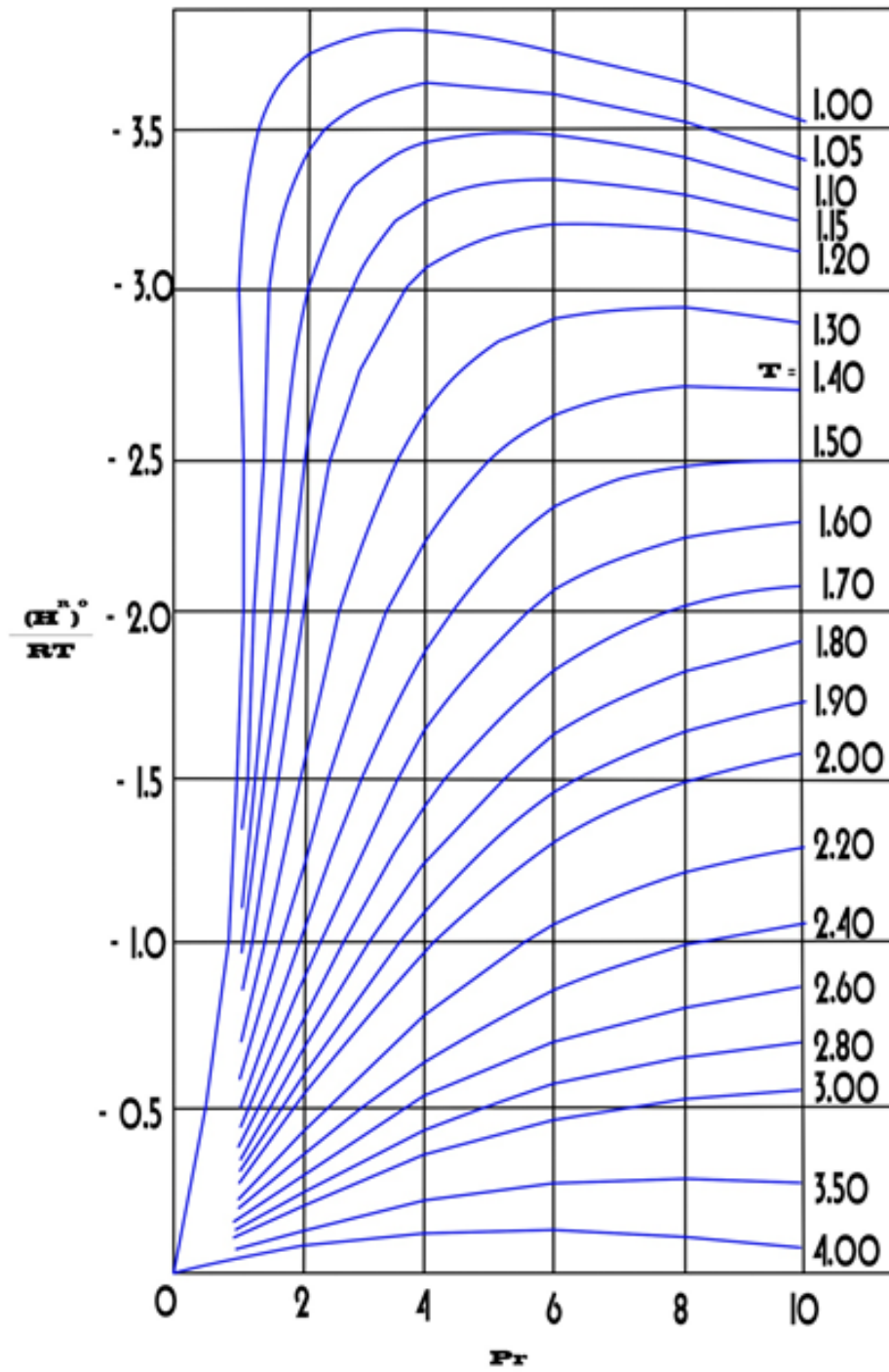
## Correlación generalizada de Lee Kesler para $(H^R)^0$ , $(H^R)^1$ , $(S^R)^0$ y $(S^R)^1$



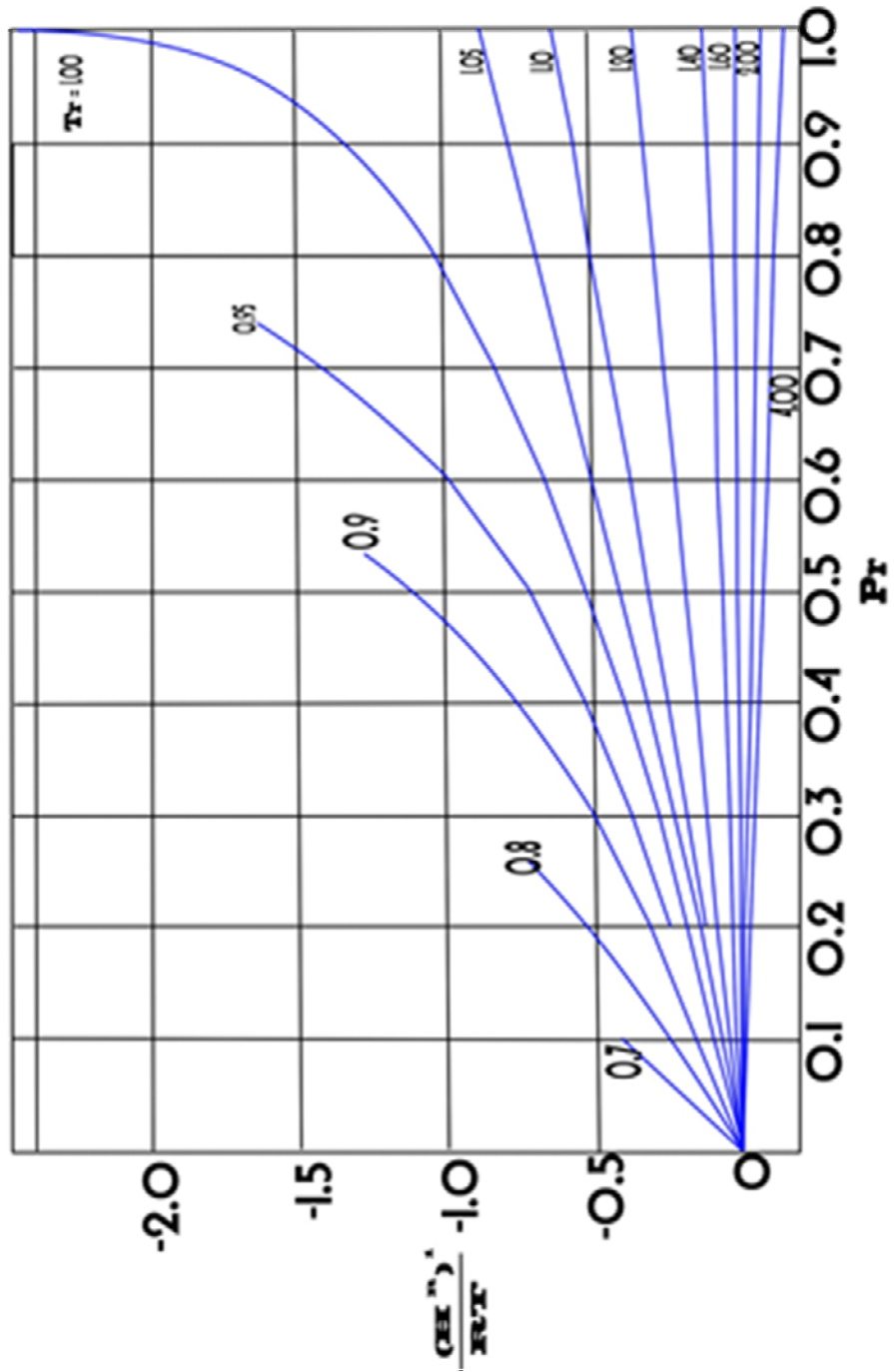
En el caso de la correlación de Lee-Kesler se utilizaron figuras que fueron originalmente publicadas en el libro Smith-VanNess



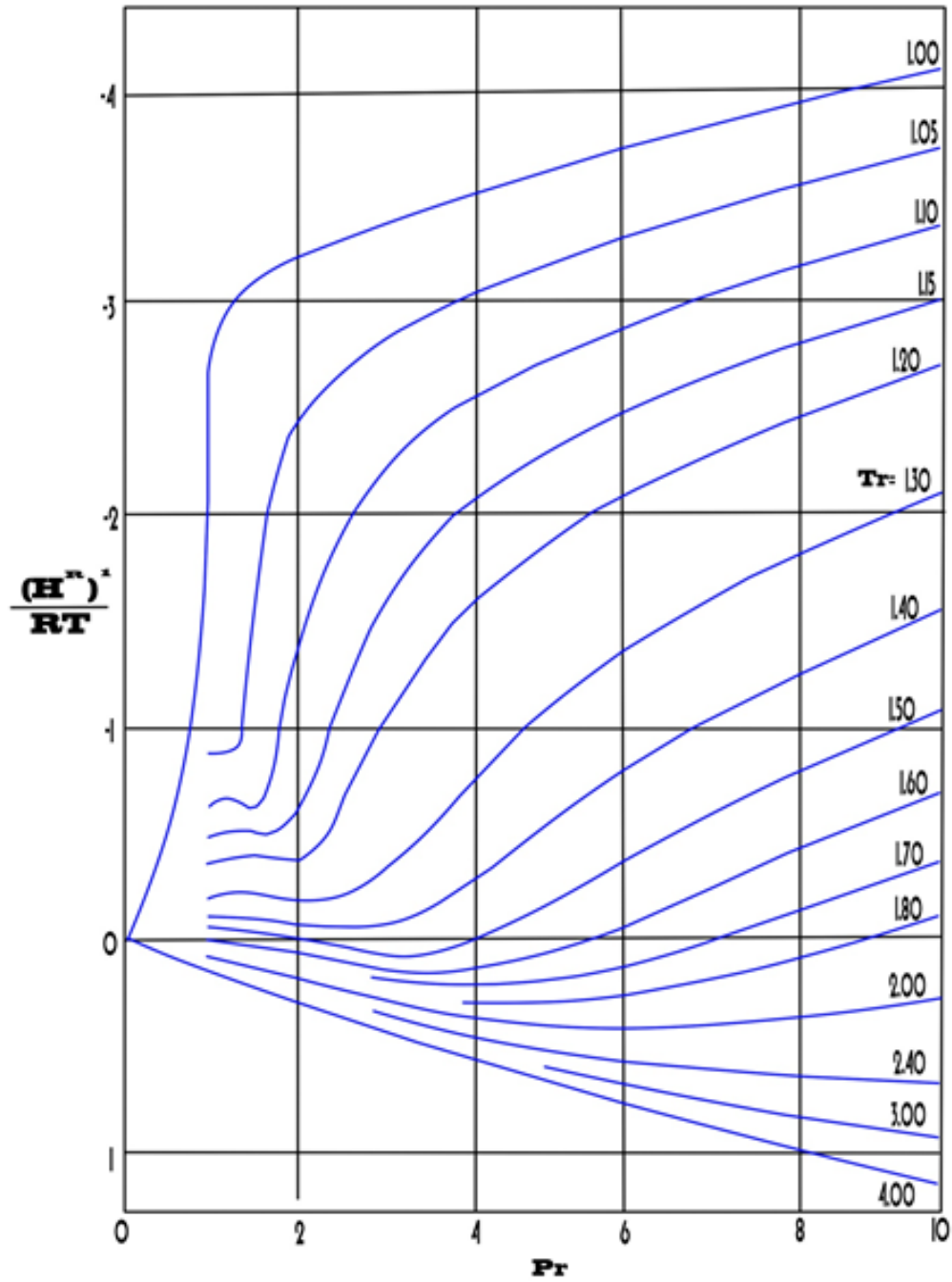
### D.1 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA $(H^R)^0/RT_0$ , $P_r < 1$



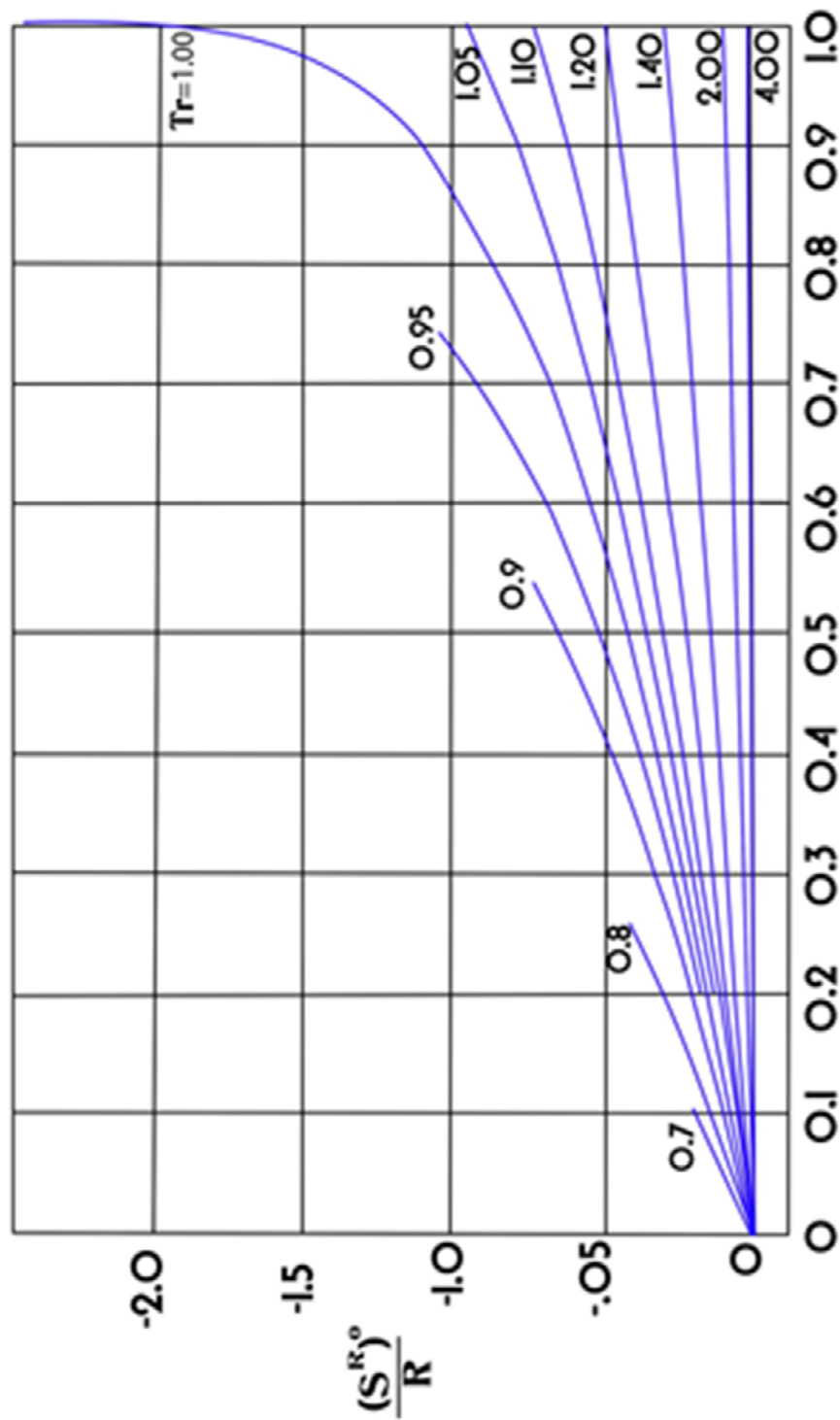
D.2 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(HR)^0/RT$ ,  $Pr > 1$



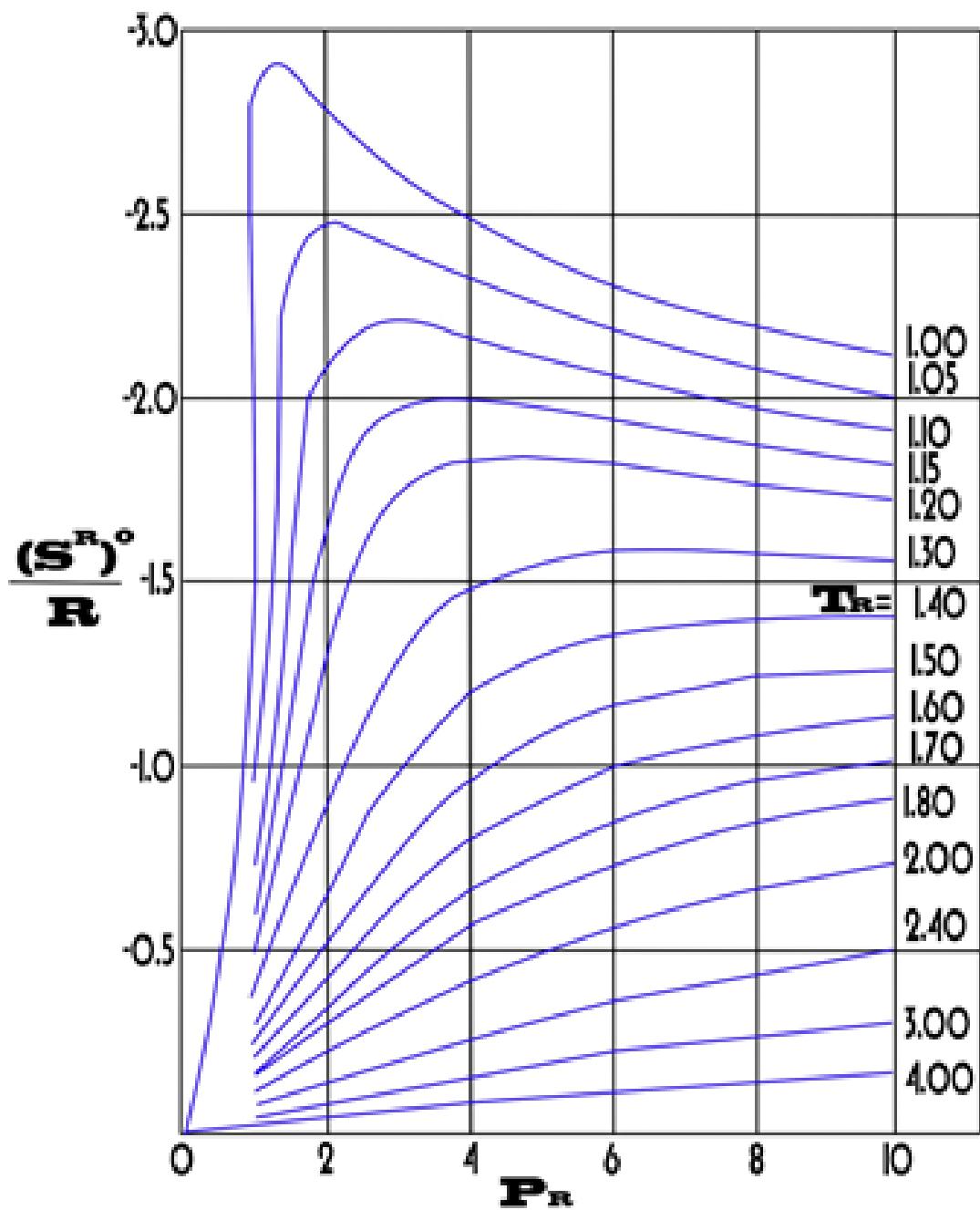
D.3 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(H^R)^{1/RT}$ ,  $Pr < 1$



#### D.4 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA $(H^R)^1/RT$ , $Pr > 1$

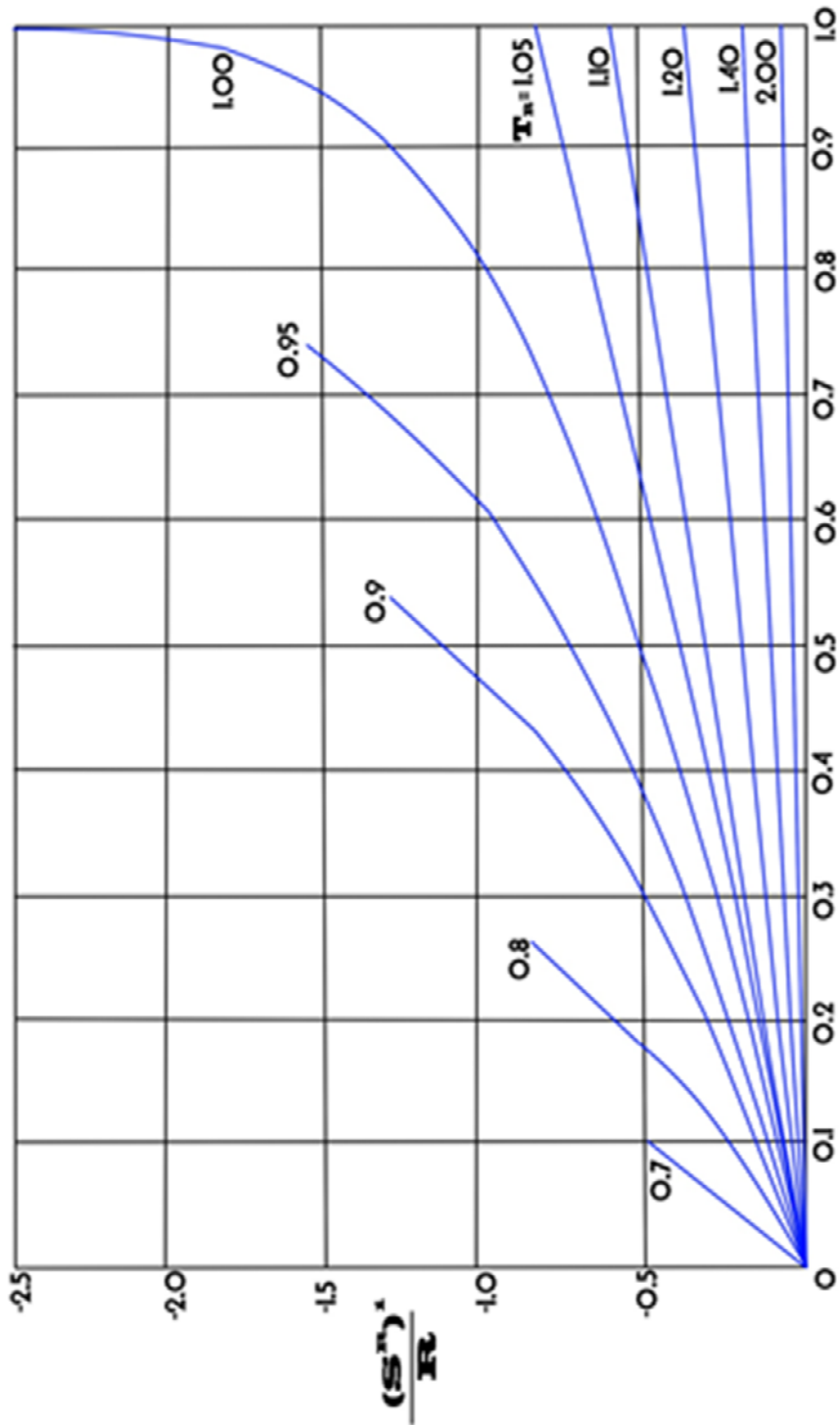


D.5 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(S^R)^0/R$ ,  $P_R < 1$

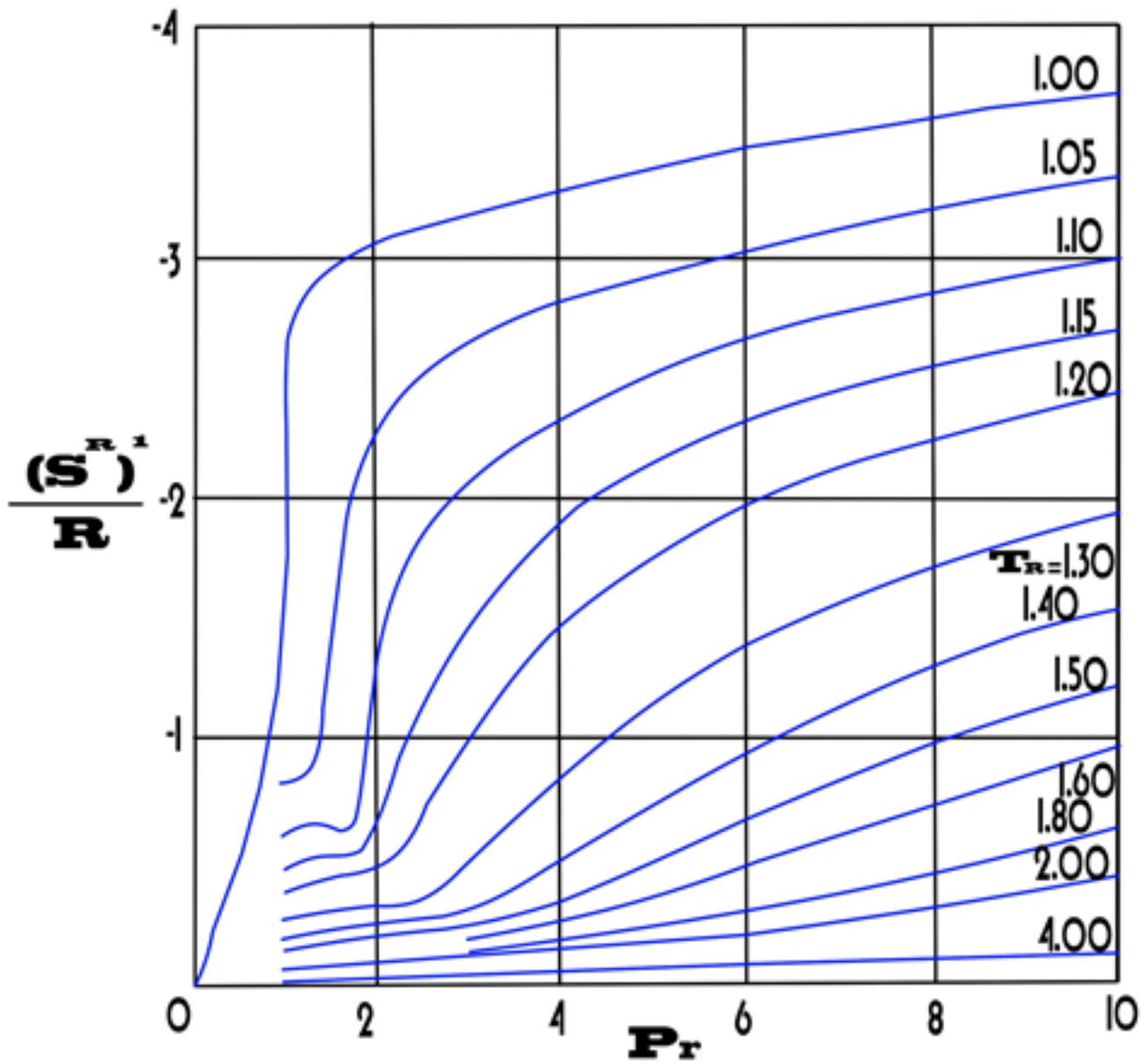


D.6 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(S^R)^0/R$ ,  $P_R > 1$





D.7 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(S^R)^{1/R}$ ,  $P_R < 1$



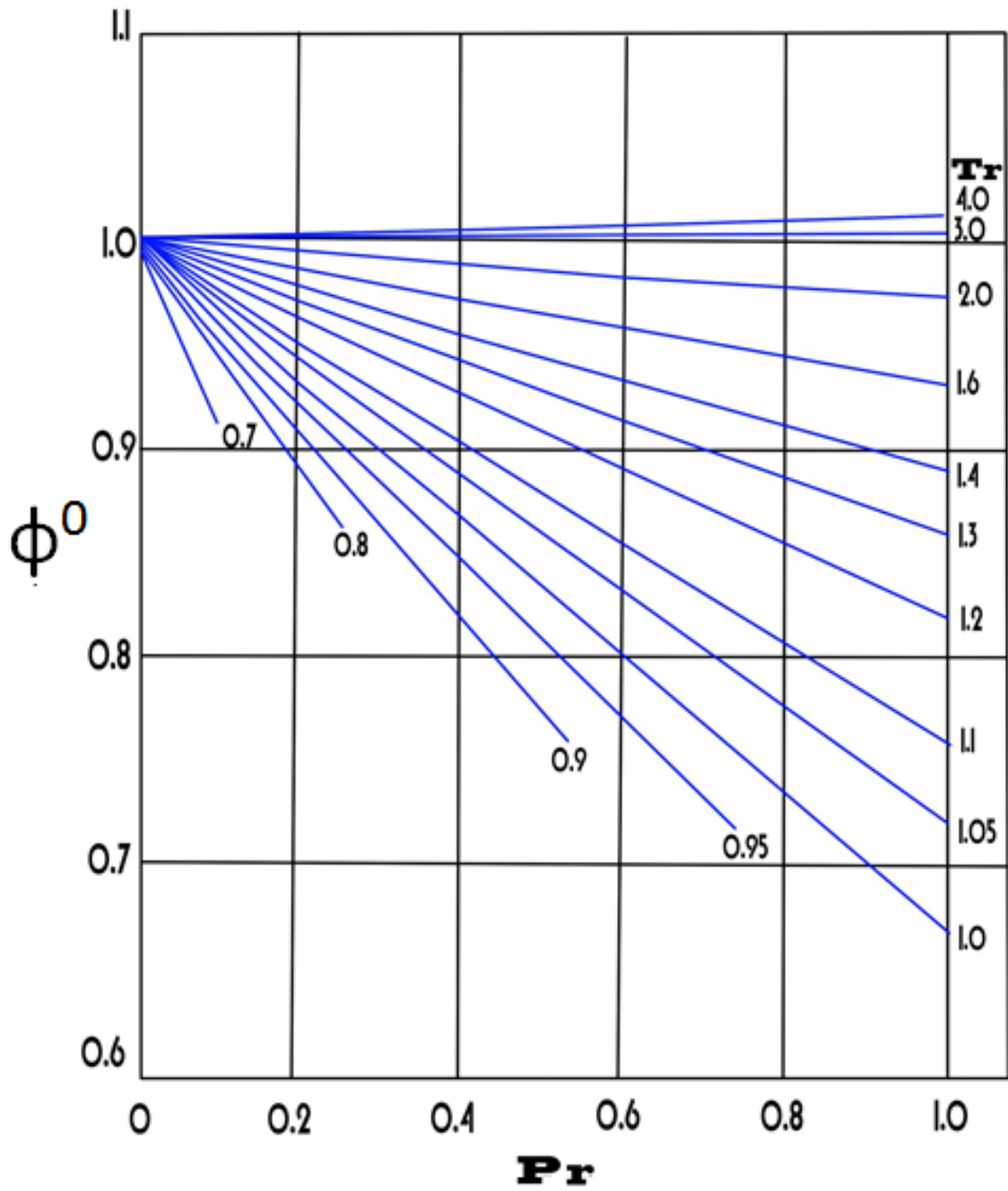
D.8 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $(S^R)^{1/R}$ ,  $P_r > 1$

# E

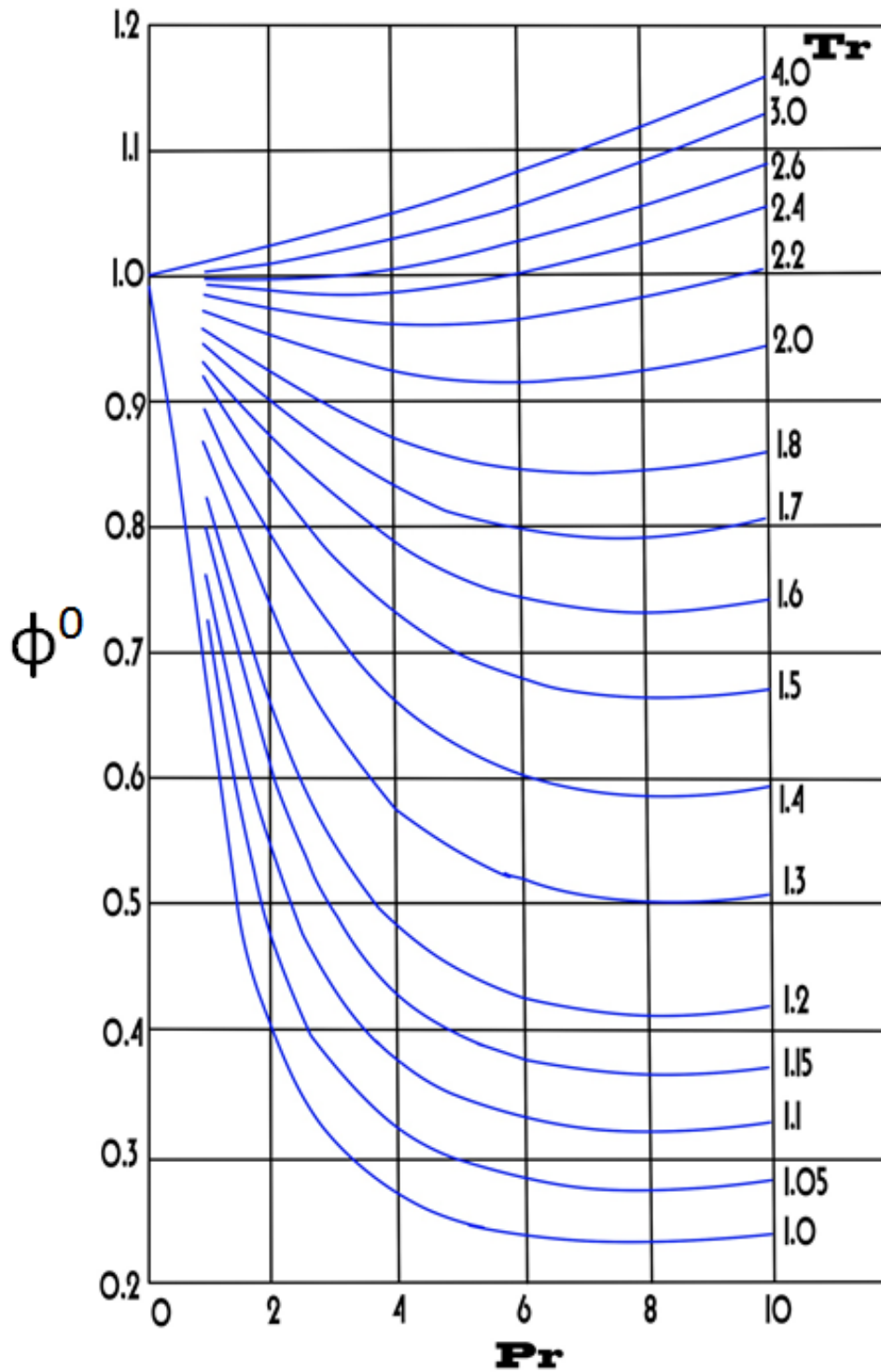
## Correlación generalizada de Lee Kesler para $\phi^0$ y $\phi^1$



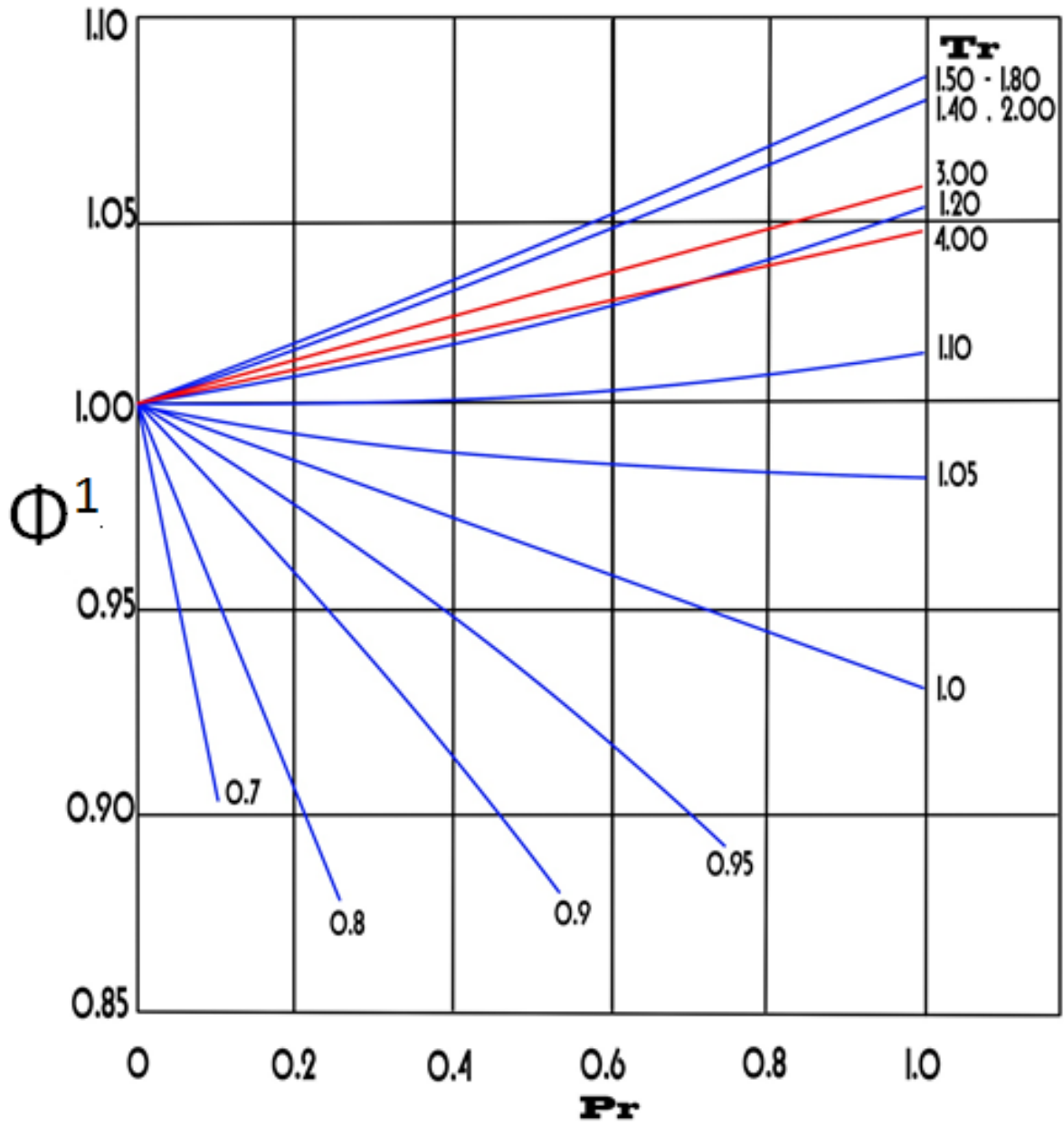
En el caso de la correlación de Lee-Kesler se utilizaron figuras que fueron originalmente publicadas en el libro Smit



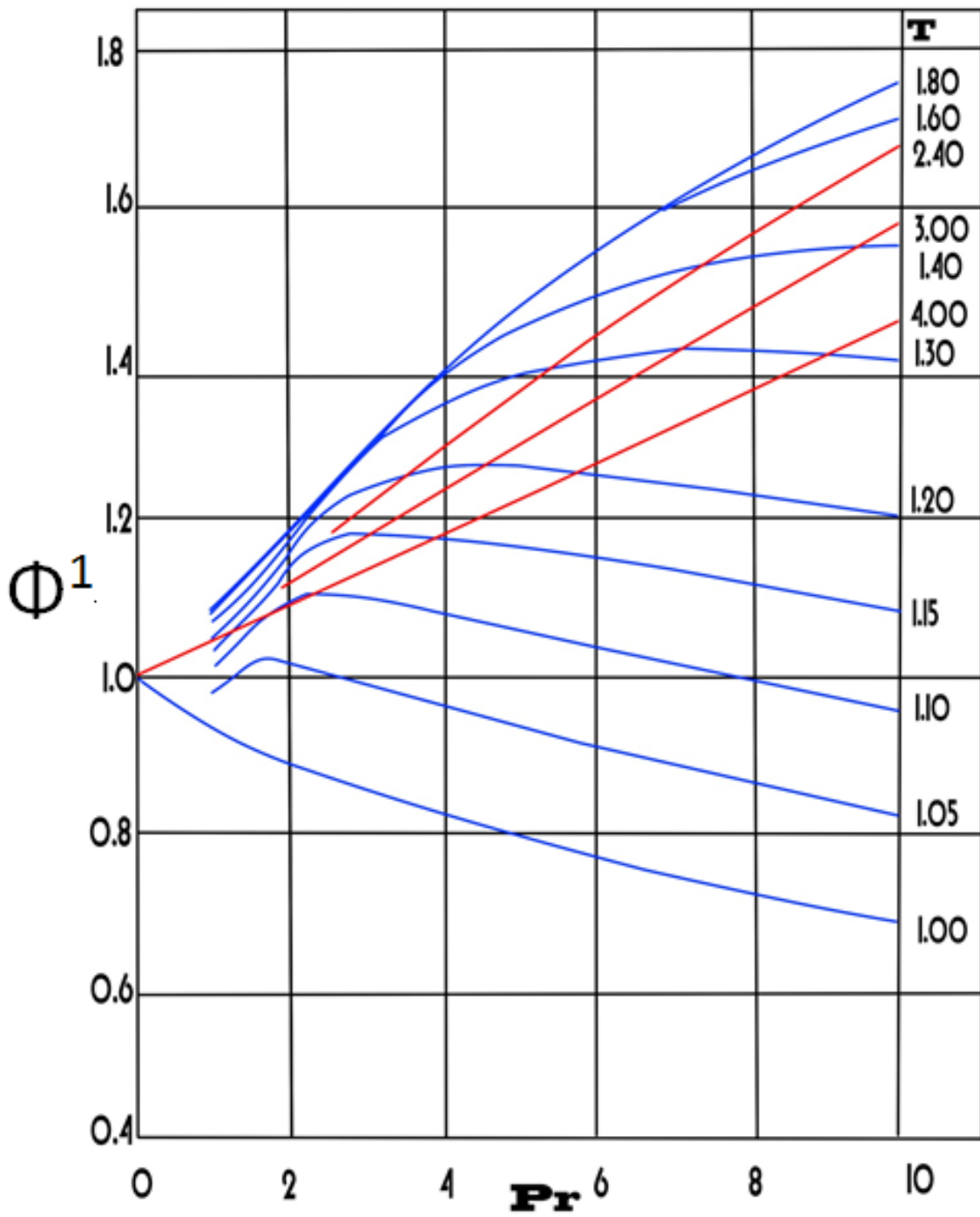
E.1 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $\phi^0$ ,  $Pr < 1$



E.2 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $\phi^0$ ,  $Pr > 1$



E.3 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $\phi^1$ ,  $Pr < 1$



E.4 CORRELACIÓN GENERALIZADA PARA  $\phi^1$ ,  $Pr > 1$

## NOMENCLATURA

A- área  
A- energía de Helmholtz  
A- parámetro para las ecuaciones cúbicas de estado  
A<sub>0</sub>- constante de Beattie-Bridgeman  
A<sub>0</sub>- constante de Benedict-Webb-Rubin  
a- parámetro en las ecuaciones cúbicas de estado  
a- constante de Beattie-Bridgeman  
a- constante de Benedict-Webb-Rubin  
B- parámetro para las ecuaciones cúbicas de estado  
B- segundo coeficiente virial  
B<sub>0</sub>- constante de Beattie-Bridgeman  
B<sub>0</sub>- constante de Benedict-Webb-Rubin  
B<sub>ij</sub>- segundo coeficiente virial interacción de los elementos j e i  
b- parámetro para las ecuaciones cúbicas de estado  
b- constante de Beattie-Bridgeman  
b- constante de Benedict-Webb-Rubin  
C- tercer coeficiente virial  
C- constante de Beattie-Bridgeman  
C<sub>0</sub>- constante de Benedict-Webb-Rubin  
C<sub>p</sub>- capacidad calorífica a presión constante  
c- constante de Benedict-Webb-Rubin  
E- energía interna  
F- fuerza  
f<sup>0</sup> función de la ecuación virial  
f<sup>1</sup> función de la ecuación virial  
f<sup>2</sup> función de la ecuación virial  
f fugacidad  
G- energía de Gibbs  
H- entalpía  
H<sup>R(0)</sup>, H<sup>R(1)</sup> función de la entalpía para la correlación de los factores de compresibilidad  
K- unidades de temperatura  
k- constante de interacción intermolecular  
 $\bar{M}$  masa molar  
m- masa  
n- número de moles  
P- presión  
P<sub>c</sub>- presión crítica  
P<sub>r</sub>- presión reducida  
R- constante de los gases  
S- entropía  
S<sup>R(0)</sup>, S<sup>R(1)</sup> función de la entropía para la correlación de los factores de compresibilidad

T- temperatura  
T<sub>c</sub>- temperatura crítica  
T<sub>r</sub>- temperatura reducida  
V- volumen  
 $\bar{V}$  volumen molar  
V<sub>c</sub>- volumen crítico  
V<sub>r</sub>- volumen reducido  
y- fracción molar  
Z- factor de compresibilidad  
Z<sup>0</sup>, Z<sup>1</sup>- funciones en la correlación generalizada de los factores de compresibilidad

### Letras griegas

α- constante para la ecuación del calor específico  
α- constante de Benedict-Webb-Rubin  
α- parámetro en las ecuaciones cúbicas e estado  
β- constante para la ecuación del calor específico  
γ- constante para la ecuación del calor específico  
γ- constante de Benedict-Webb-Rubin  
δ- constante para la ecuación del calor específico  
δ<sub>ij</sub>- función de mezcla para la ecuación virial  
ρ- densidad  
ω- factor acéntrico de Pitzer  
φ- coeficiente de fugacidad  
φ<sup>0</sup>, φ<sup>1</sup>- coeficiente de fugacidad para la correlación de los factores de compresibilidad

### Subíndices

0- estado de referencia  
i- parámetro del componente i  
M- parámetro de mezcla  
psr- estado psudoreducido

### Superíndices

ID- ideal  
R- residual