

Universidad Autónoma de Baja California

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA TERMODINÁMICA



“ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA DE CÓMPUTO
PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS
DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES EN EQUILIBRIO
LÍQUIDO - VAPOR”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA TERMODINÁMICA

PRESENTA

JESÚS EDUARDO MORA RAMÍREZ

DIRECTOR

DR. CARLOS PÉREZ TELLO

Mexicali, Baja California, México. Marzo de 2006.

RESUMEN

En este documento se presenta un programa de cómputo para determinar el equilibrio de sistemas termodinámicos, además de permitir comparar resultados obtenidos con diferentes ecuaciones de estado y poder decidir qué ecuación es más conveniente para un sistema dado. Además se presentarán las bases teóricas sobre las que se desarrollan las ecuaciones de estado, así como las consideraciones matemáticas y físicas en su aplicación en sistemas reales. Podrán observarse los detalles de los algoritmos de cómputo que permiten el cálculo de propiedades termodinámicas de compuestos puros y mezclas tanto en forma de diagrama como en lista de pasos consecutivos. Por último se presentan las recomendaciones al programa y se mencionan algunos trabajos recientes que permiten ubicar el estado actual del desarrollo de las ecuaciones cúbicas de estado.

Los errores en los resultados obtenidos con este programa dependen de las ecuaciones de estado usadas, debido a que algunas son mejores que otras para ciertos sistemas. Sin embargo está validado con resultados de los mismos cálculos y con algunos datos experimentales reportados.

DEDICATORIA

A mi preciosa esposa, por que a su lado mi vida es más feliz y plena, por su fiel compañía, amor, comprensión y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de todo corazón al Dios Todopoderoso por haberme dado el tiempo y la vida necesarios para poder estudiar un poquito de su maravillosa creación y por haberme puesto bajo el consejo y dirección de mi director de tesis, Carlos Pérez Tello, y así poder terminar esto que me parecía imposible. También al Señor Jesucristo que me tendió su mano a lo largo de estos años en que la tesis me parecía del tamaño y peso del Cerro del Centinela; y al Espíritu Santo que puso en mi mente los pensamientos necesarios e iluminó mis neuronas para entender cosas que solo Él sabe por que son así y que nosotros solo las reducimos a ecuaciones.

A mi esposa por ser mi aliento y apoyo, mi amiga y consejera, y por compartir las alegrías y batallas de esta aventura de la vida. También a mi primogénito Eduardito, que con sus gracias y travesuras retrasó un poco la conclusión de este trabajo, pero eso no importa, no cambio una tesis por jugar con él.

A mis padres por haberme cuidado y apoyado con cariño y dedicación, por su consejo y dirección.

A mis hermanos y amigos que hacen más divertidos y alegres mis días.

A todos aquéllos que me ayudaron directa o indirectamente, que por haber sacrificado algunas neuronas en la comprensión de un poco de termodinámica, en este momento no los recuerdo en su totalidad.

A la Universidad Autónoma de Baja California que me brindó el espacio necesario para terminar este proyecto.

OBJETIVO

Elaborar un programa de cómputo que pueda facilitar el cálculo de las principales propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes en equilibrio usando diferentes ecuaciones de estado cúbicas sencillas. Comparar los resultados obtenidos con datos experimentales y determinar la variación entre ellas para diferentes sistemas. Este programa de cómputo servirá de apoyo en la enseñanza de materias como Termodinámica y asignaturas afines, tanto a nivel licenciatura como de apoyo de cálculo en los programas de posgrado.

JUSTIFICACIÓN

Cuando se desea conocer las variables de estado (presión, temperatura, composición) de un sistema se puede utilizar una ecuación de estado apropiada, y generalmente los cálculos que se deben realizar no son sencillos ni breves. Casi siempre exigen la solución de ecuaciones complejas, procedimientos iterativos, o ambos. Debido a ello, esta tarea se vuelve verdaderamente exhaustiva si no se cuenta con la ayuda de un programa de cómputo que al menos realice los cálculos esenciales para ello. De otra manera a una sola persona le podría tomar demasiado tiempo y esfuerzo un simple cálculo.

A su vez se requiere que el programa pueda seleccionar de entre varias ecuaciones de estado y que sea lo más sencillo posible en su manejo e interpretación de resultados, además de reconocer una variedad suficiente de compuestos y elementos químicos.

Este programa servirá de herramienta para realizar cálculos de equilibrio de fases para mezclas y/o componentes puros como los usados en refrigeración o procesos de separación. En especial, la utilización de diversos gases refrigerantes en sistemas de

acondicionamiento ambiental o refrigeración requieren predecir su comportamiento bajo variadas condiciones. Es preferible, y más económico, realizar experimentos en la computadora que en sistemas reales. El empleo de ecuaciones de estado produce resultados bastante cercanos al comportamiento real por lo que son ampliamente recomendadas en el cálculo y simulación de sistemas termodinámicos aún relativamente complejos.

SIMBOLOGÍA

F Número de grados de libertad de la reglas de las fases

P Presión

T Temperatura

V Volumen

A Energía libre de Helmholtz

G Energía libre de Gibbs

Z Factor de compresibilidad

x_i Fracción molar de la especie i en una solución (fase líquida)

y_i Fracción molar de la especie i en fase vapor

M^t Cualquier propiedad termodinámica extensiva

M Cualquier propiedad termodinámica intensiva

M^R Propiedad residual relativa a la propiedad M

\bar{M} Propiedad molar parcial relativa a la propiedad M

M^{gi} Propiedad de un gas ideal relativa a la propiedad M

μ_i Potencial químico de la especie química i

f Fugacidad

\hat{f}_i Fugacidad de la especie i en solución

ϕ Coeficiente de fugacidad

$\hat{\phi}_i$ Coeficiente de fugacidad de la especie i en solución

Contenido

RESUMEN	i
DEDICATORIAS	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN	v
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Notas Históricas	3
2 MARCO TEÓRICO	6
2.1 Fundamentos de las ecuaciones de estado	6
2.2 Equilibrio	11
2.2.1 Relaciones Termodinámicas	13
2.2.2 Propiedades Residuales	16
2.2.3 Potencial Químico y equilibrio de fases	20
2.2.4 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	27
2.3 Cálculo de ELV de sustancias puras	31
2.4 Cálculo de ELV de sistemas multicomponentes	33
2.4.1 Ley de Raoult	35
2.4.2 Relación de evaporación de equilibrio	38
2.4.3 Cálculo de temperatura de burbuja	40
3 SIMULACIÓN DE SISTEMAS TERMODINÁMICOS	44
3.1 Desarrollo del software <i>Boyle 7</i>	44
3.2 Algoritmo de cómputo	47
3.2.1 Diagrama de Flujo	48
3.2.2 Algoritmo para compuesto puro	52
3.2.3 Algoritmo para mezclas usando la ley de Raoult	58
3.2.4 Algoritmo para mezclas usando ecuaciones cúbicas de estado	70
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
4.1 Conclusiones	83
4.2 Recomendaciones	87

A	ECUACIONES DE ESTADO	88
A.1	Ecuación de estado de Redlich-Kwong	88
A.2	Ecuación de estado de Soave	90
A.3	Ecuación de estado de Peng-Robinson	93
	BIBLIOGRAFÍA	95

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

Durante milenios el ser humano ha buscado comprender el medio que lo rodea para así poder adaptarse a él. En la antigüedad el estudio de los fenómenos físicos que ocurren a nuestro alrededor se realizaba de una manera un tanto empírica y generalmente involucrando a dioses que regían al mundo a su antojo. Con el florecimiento de la sociedad griega surgieron filósofos que por primera vez intentaron explicar las cosas de una manera más real y tangible sin acudir a deidades caprichosas. Es así como nace la filosofía que abarca el estudio de la mayoría de los fenómenos conocidos y observados como el movimiento de los cuerpos, la fisonomía humana, la clasificación de las especies, la aritmética y la geometría, la combustión y algunas reacciones químicas. Todo esto, obviamente, estudiado desde una manera si bien no certera, al menos más racional. Las ideas de grandes pensadores como Aristóteles, Demócrito, Tales, etc., empezaron a invadir las mentes de jóvenes que retomarían y continuarían su trabajo añadiendo nuevas ideas y mejorando las anteriores. Con este continuo avance se vio la necesidad de desarrollar un método o forma de estudiar cada fenómeno observable que permitiera actuar siempre de modo coherente y ordenado y obtener resultados menos disparatados o erróneos. De esta manera entra en escena el Método Científico que ha servido como guía para el análisis de la naturaleza y su complejo comportamiento. Si a lo ante-

rior se suma la herramienta de la “idealización”, que introdujera Galileo, se vislumbra fácilmente la cimentación para el desarrollo de la ciencia moderna, que aunque ya está más estructurada, dista bastante de explicar la totalidad de los fenómenos conocidos.

Con el anterior parpadeo en parte de la historia de la ciencia, se puede ver la importancia que tiene para el hombre el poder de entender lo que sucede en el universo en que vive y también de predecir lo que va a ocurrir si se juntan ciertos factores. Un tema muy importante de “predicción” involucra por supuesto, a los compuestos y elementos químicos. Si se puede conocer cómo se comportará, por ejemplo, un compuesto, entonces se podrá manejar de una forma deseable y conveniente.

La Termodinámica, entre otras cosas, se interesa en poder caracterizar el comportamiento de compuestos y elementos químicos cuando son sometidos a ciertas condiciones como presión y/o temperatura; y poder decir en qué estado de agregación se encuentra dicho compuesto o mezcla de compuestos. Por ejemplo, si el amoníaco se somete a una presión y temperatura dadas, interesa saber qué tanto vapor y líquido de amoníaco está presente. (Este tipo de datos es importante, por ejemplo, en el diseño de equipos de refrigeración.) Es posible referirse a lo anterior referir como el “equilibrio de fases” que se presenta a cierta temperatura o presión en un sistema que puede contener un compuesto puro o una mezcla arbitraria. Para conocer el equilibrio de fases se emplean comúnmente “ecuaciones de estado” que, a partir de pocos parámetros y constantes propias de las sustancias, pueden dar una idea bastante aproximada del comportamiento de dicho sistema. Dichas ecuaciones no son más que formas matemáticas que involucran presión, temperatura, volumen, constantes críticas, y parámetros semiempíricos o teóricos que relacionan a estas variables de tal manera que se puede obtener una de ellas conociendo las demás. Existe un número significativo de ecuaciones de estado desarrolladas a través del tiempo en parte porque unas han mostrado ser más adecuadas para algunas sustancias que para otras.

1.2 Notas Históricas

Esta historia comienza con los experimentos de Boyle con el aire (1662) de donde dedujo que a una temperatura dada el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión, o que $PV = \text{constante}$. Cabe señalar que Edme Mariotte llegó a la misma conclusión, aunque cada uno independientemente del otro, por eso a veces se suele decir ley de Boyle-Mariotte. El efecto de la temperatura fue cuantificado por Charles y Gay-Lussac (1802), quienes encontraron que la relación era lineal, $V = V_0(1 + kT)$. Estos dos resultados fueron combinados por Clapeyron (1834) dentro del primer enunciado de la ley del gas ideal como $PV = R(T + 267)$. Trabajos posteriores mostraron que el número debía ser 273.2 cuando la temperatura se expresa en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

Investigaciones realizadas en mezclas de gases condujeron a la ley de presiones parciales de Dalton (1801): “En una mezcla, cada gas se comporta como si ocupara él solo el volumen completo”. La ley de Amagat (1880) establece que el volumen de una mezcla es la suma de los volúmenes de los componentes, cada uno a la temperatura y presión de la mezcla. Los gases puros o mezclas para los cuales es válida la ecuación $PV = RT$ y la ley de adición de volúmenes y presiones parciales (Amagat y Dalton, respectivamente), son llamados gases ideales o perfectos. Otras implicaciones como el que la presión se considere independiente de la energía interna y la entalpía surgen de estas características básicas.

La transición entre las fases líquida y vapor recibió especial atención por Faraday (1823) aunque este ya se había dado cuenta que doscientos años atrás algunos gases se pudieron condensar mediante el descenso de temperatura (Van Helmont). A cierta presión y temperatura características de cada sustancia las propiedades del gas y del líquido se vuelven indistinguibles entre sí, y otras propiedades cambian marcadamente en tanto esa condición está por alcanzarse. Esta condición, llamada *estado crítico*, fue

descubierta por Cagniard de la Tour en 1822. Estudios posteriores de los fenómenos críticos de sustancias puras y mezclas fueron llevados a cabo por Andrews, y el trabajo continúa hasta la fecha.

Desde el principio, se sabía que la llamada ley del gas ideal sólo era una aproximación al comportamiento real a bajas presiones. Las desviaciones se atribuyeron a los volúmenes finitos ocupados por las moléculas y a sus fuerzas de atracción y repulsión. Ambos factores fueron tomados por van der Waals (1873) para la elaboración de una ecuación que sería la base de muchas de las que se aceptan actualmente para describir el comportamiento PVT de las sustancias. En un sentido cualitativo, esta ecuación predice la coexistencia de las fases líquida y vapor así como la existencia del estado crítico. Un gran logro de este trabajo es el *principio de los estados correspondientes*.

Un breve vistazo a una parte de la historia de las ecuaciones de estado (Wallas, 1985) se puede observar en la Tabla 1.1, aunque sólo incluye unas pocas de muchas ecuaciones que existen.

Las ecuaciones de estado siguen siendo un campo activo de estudio, principalmente en estas tres áreas:

1. Ecuaciones altamente precisas con muchas constantes para sustancias puras o mezclas como aire, agua, amoníaco, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, y fluidos criogénicos.
2. Ecuaciones complejas o algoritmos de computadora para mezclas encontradas en las industrias de petróleo y de gas natural.
3. Ecuaciones más simples, como las cúbicas, que puedan ser adecuadas para cálculo repetitivo de equilibrio de fases, y funciones de desviación para el diseño de procesos de separación de mezclas sin excesiva demanda de tiempo en una computadora.

Año	Ley o ecuación de estado
1662	Ley de Boyle $PV = \text{constante}$ a temperatura y masa fijas.
1787	Ley de Charles: ΔV es proporcional a ΔT a presión constante.
1801	Ley de las presiones parciales de Dalton. En una mezcla, cada gas se comporta como si ocupara él solo el volumen del recipiente.
1802	Gay - Lussac: Verificación de la ley de Charles.
1822	Cagniard de la Tour: Descubrimiento del estado crítico.
1834	Clapeyron: Combinó la ley de Boyle y de Charles en la ecuación $PV = R(T + 267)$.
1863	Andrews: Investigaciones extensivas del estado crítico.
1873	van der Waals: Su ecuación de estado y el concepto de estados correspondientes.
1880	Ley de Amagat: El volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes de cada gas a la temperatura y presión de la mezcla.
1901	Onnes: Mejoramiento de la ecuación virial como una relación empírica.
1901	G.N. Lewis: Concepto de fugacidad.
1927	Ursell: Usó la mecánica estadística para mejorar la ecuación virial.
1937	Mayer: Posterior mejoramiento teórico de la ecuación virial.
1940	Benedict, Webb y Rubin: Una ecuación de estado.
1949	Redlich y Kwong: Una mejorada ecuación de estado de dos parámetros.
1955	Pitzer: El factor acéntrico como un parámetro de los estados correspondientes.

Tabla 1.1: Tabla de fechas en la historia de las leyes de los gases

Todavía queda por investigar ecuaciones para los electrolitos, polímeros, sustancias polares, etc.

En el presente documento no se pretende dar una explicación detallada de todas o la mayoría de las ecuaciones de estado, más bien, su objetivo es aclarar que tales expresiones pueden estimar el comportamiento de un sistema donde se encuentren una o varias fases simultáneamente.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Fundamentos de las ecuaciones de estado

En nuestro entorno ocurren un gran número de fenómenos, estos siempre son consecuencia de algún otro fenómeno más general. A ciertos fenómenos se les pueden asociar factores de los cuales dependen, así por ejemplo, la velocidad depende de los factores tiempo y distancia. Comúnmente a estos factores se les llama variables, ya que variando su magnitud o características, sus consecuencias son diferentes. Así pues, una situación dada depende de las variables que se le puedan asociar y cómo se caractericen estas últimas. Mientras mejor se conozca tanto la cantidad exacta de variables en un fenómeno, como la manera en que se relacionan entre sí, entonces se tendrá una mayor certeza de las consecuencias que éstas originan. Y mientras más detallado sea este conocimiento, mayor es la seguridad de pronosticar las consecuencias. Por ejemplo, la aceleración de un cuerpo sobre una superficie depende de la fuerza que se le imprima, entonces, la aceleración depende de la variable fuerza, pero también es de notar que depende de la masa del objeto; así que la aceleración también depende de la variable masa. En la medida en que se conozca la relación que existe entre la masa y la fuerza cuando actúan en un cuerpo, se tendrá más seguridad en el conocimiento de la aceleración de dicho cuerpo.

En matemáticas, las variables (y constantes) se expresan por letras que agrupadas forman términos y después ecuaciones (igualdades). Por ello, las variables que se involucran en los fenómenos se pueden relacionar mediante ecuaciones. La forma de las ecuaciones, así como la manera de resolverlas es extensa y, generalmente, ciertos tipos de ecuaciones son más adecuadas para describir ciertas situaciones que otras.

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía con las cuales se calcula el calor y el trabajo requeridos para los procesos industriales no se pueden medir directamente pero se pueden calcular mediante datos volumétricos (Smith *et al.*, 1989). Esto quiere decir que se debe analizar el comportamiento (PVT) de los fluidos. Para dicha tarea se han elaborado diagramas en los cuales se puede observar cómo cambia una variable cuando las otras dos se mantienen constantes (v. gr. diagramas $P - T$ o $P - V$). La región de los diagramas en donde existe una fase simple implica una relación que puede expresarse por una ecuación de la forma: $f(P, V, T) = 0$.

Esto significa que existe una ecuación de estado que relaciona presión, volumen y temperatura para un fluido en estado de equilibrio. La ecuación de estado más simple es la del gas ideal, $PV = RT$, la cual tiene validez limitada para la región de baja presión. Una ecuación de estado permite encontrar una o varias de las tres cantidades, P , V o T , en función de las otras dos, de acuerdo con la regla de las fases.

Para una descripción precisa del comportamiento PVT de los fluidos, dentro de un intervalo amplio de temperatura y presión, se requiere una ecuación más compleja que la ecuación del gas ideal. Esta debe ser lo suficientemente general como para aplicarse tanto a líquidos como a gases y vapores, y no ser tan compleja que presente dificultades numéricas o analíticas al ser aplicada.

Las ecuaciones polinomiales, que son cúbicas con respecto al volumen molar, constituyen un término medio entre simplicidad y generalidad adecuado para muchos

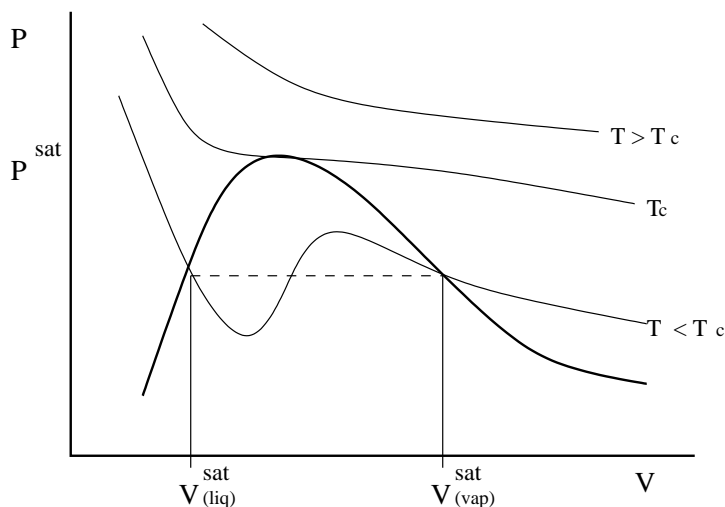


Figura 1: Diagrama P-V

propósitos. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más simples y capaces de representar el comportamiento tanto de líquidos como de vapores. La primera ecuación cúbica de estado se debe a Johannes Diderik van der Waals (1837 - 1923, físico holandés y premio Nobel de Física en 1910) en 1873:

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

Aquí a y b son constantes positivas; cuando son iguales a cero, se obtiene la ecuación del gas ideal.

Conocidos a y b para un fluido en particular, se puede calcular P en función de V , para varios valores de T . La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra tres de estas isotermas.

La curva que representa los estados de líquido saturado y de vapor saturado se ha dibujado con trazo más fuerte. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función decreciente monótonicamente al aumentar el volumen molar. La isoterma crítica (marcada como T_c) presenta una inflexión horizontal en el punto más alto de la campana de saturación, que se observa en trazo más fuerte. Esto es característico del punto crítico.

Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye rápidamente al aumentar V en la región líquida; se hace mínima después de cruzar la línea de líquido saturado y aumenta hasta a un máximo, para luego disminuir, cruzar la línea de vapor saturado y continuar en la región de vapor. Las isothermas experimentales no ofrecen esta transición suave de la región líquida a la región de vapor; antes bien, presentan un segmento horizontal dentro de la región difásica (donde coexisten el líquido y el vapor saturados en proporciones variables) que va de una línea a otra línea de saturación, como muestra la línea en trazos de la Figura 1. Este comportamiento no puede representarse analíticamente, y debe aceptarse como inevitable el comportamiento poco realista de la ecuación de estado en la región difásica.

A decir verdad, el comportamiento PV predicho en esta región por la ecuación de estado apropiada, no es del todo falso. Cuando la presión disminuye en un líquido saturado exento de lugares de nucleación de vapor, en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste aún a presiones muy por debajo de su presión de vapor. En forma similar, elevando la presión en un vapor saturado. En un experimento controlado, no se produce condensación y el vapor persiste a presiones bastante superiores a su presión de vapor. Estos estados de no equilibrio o metaestables en el líquido sobrecalentado o vapor subenfriado están próximos a los descritos por aquellas porciones de las isothermas que están situadas en la región difásica adyacente a los estados de líquido y vapor saturados, en el diagrama PV .

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado se inició en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong:

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

Esta ecuación, como otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales dos pueden ser complejas. Físicamente, los valores significativos de V siempre deben ser reales positivos, y mayores que la constante b . En la Figura 1 se ve que cuando $T > T_c$, cualquier valor positivo de P conduce a una solución con una raíz real positiva. Cuando $T = T_c$, lo antes dicho sigue siendo verdad, excepto a la presión crítica donde ninguna ecuación de estado cúbica converge. Para $T < T_c$ a presiones elevadas sólo existe una raíz real positiva, pero en el intervalo de presiones bajas se tienen tres raíces reales positivas; en este caso, la raíz intermedia no tiene significado físico, la raíz menor representa el volumen del líquido saturado y la raíz mayores la del volumen específico del vapor saturado. Los volúmenes de líquidos y vapores saturados están dados por la raíz menor y mayor, respectivamente, cuando P es la presión de saturación o presión de vapor.

Debido a que las raíces de una ecuación cúbica de estado no se pueden encontrar de manera explícita, es frecuente que se empleen técnicas iterativas, las que resultan prácticas sólo si convergen en la raíz deseada. No se puede tener absoluta seguridad que el sistema convergerá a la raíz deseada pero esto es más un problema matemático que físico, así que quizá el ataque a los problemas de convergencia sea más fructífero si se trata con matemáticas puras.

Un término que se utiliza mucho en la práctica es el llamado factor de compresibilidad que se representa por la letra Z . Este se introdujo como una constante de ajuste para la ecuación del gas ideal, diferente para cada sustancia, varía con la temperatura y presión y se define como $Z = PV/RT$. Este es más un factor empírico que sustentado por una teoría atómica o molecular, pero es de gran ayuda práctica ya que la ecuación del gas ideal sólo se reescribe $PV = ZRT$, para describir con gran precisión el estado de un gas real. Entonces, en muchos de los casos de cálculo de equilibrio líquido-vapor,

o de fases, se simplifica mucho la ecuación de estado si se escribe como función de Z en vez del volumen molar:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.3)$$

Mediante esta simplificación y una técnica adecuada de iteración se calculan las Z como raíces de la ecuación de estado para después obtener el volumen usando (2.3).

Como el empleo de Z no perturba la ecuación de estado ni las soluciones que de ella se obtienen, se sigue un criterio igual al de los volúmenes: la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad para el vapor y la raíz menor corresponde al factor de compresibilidad del líquido.

También se suelen escribir formas más sencillas de las ecuaciones para el cálculo de entropía y entalpía residuales cuando se expresan en términos de z .

2.2 Equilibrio

Para ilustrar el equilibrio de fases, se puede considerar un recipiente cerrado que contiene una mezcla de sustancias, por ejemplo, amoníaco y agua a cierta presión y temperatura. Si se deseara, sería posible tomar una muestra de la parte líquida y analizarla para conocer la cantidad de agua y la de amoníaco, obteniendo un 80% de agua y 20% de amoníaco. Lo mismo sería posible realizar con el vapor y encontrar, por ejemplo, que hay 70% de amoníaco y 30% de agua. También hay otras propiedades de la mezcla que podrían ser de interés, dichas propiedades serían diferentes para el líquido y el vapor. En este caso, interesa conocer qué relación hay entre las propiedades en dicho sistema. Por ejemplo, ¿pueden los porcentajes de agua y amoníaco adoptar cualquier valor cuando están bien definidos en la fase líquida? O también ¿puede una variación en el porcentaje de amoníaco en la fase líquida influir en el porcentaje del

mismo en el vapor? Estas consideraciones son claramente de carácter cuantitativo, más que cualitativo.

Una regla que ayuda a conocer el número de variables independientes que debe fijarse de manera arbitraria en un sistema físico en equilibrio sin reacción química, para conocer los valores de cierto número de propiedades es la llamada *Regla de las fases*. Una *fase* se entiende como una región homogénea de materia. Esta regla se expresa matemáticamente como:

$$\boxed{F = 2 - \pi + N} \quad (2.4)$$

donde π = número de fases, N = número de especies químicas y F = número de variables arbitrarias independientes que deben fijarse en el sistema.

Para mostrar la utilidad de esta ecuación, se puede emplear una mezcla de líquido y vapor de agua dentro de un recipiente cerrado. Cuando el sistema está en equilibrio a 101.33 kPa, el valor de la temperatura sólo puede ser 100°C. No es posible cambiar la presión sin que el valor de la temperatura también cambie y se mantenga el equilibrio. Así pues, si se necesitara conocer la temperatura dentro del recipiente, sólo se debe fijar la presión y viceversa; no es necesario fijar ninguna otra variable más. Esto es predicho por la regla de las fases si se tiene en cuenta que hay dos fases ($\pi = 2$) y una sola especie química ($N = 1$), entonces:

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

El número de variables que hay que fijar o conocer es entonces una ($F = 1$).

Si se considera una mezcla de dos compuestos y se tienen dos fases, el número de variables que se debe fijar es $F = 2 - 2 + 2 = 2$. Estas variables pueden ser por ejemplo: presión y temperatura, o presión y volumen, o temperatura y composición de líquido.

En general, las variables que se tiene en cuenta en la regla de las fases corresponden a propiedades *intensivas*, o sea, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Debido a esto la regla de las fases proporciona información tanto para sistemas grandes como para pequeños.

Para poder obtener las características de un compuesto puro o una mezcla, primero se deben obtener relaciones matemáticas que permitan obtener los valores numéricos de propiedades termodinámicas como el volumen específico, composiciones de líquido y vapor (en caso de mezclas), entalpía y entropía residuales. Sin embargo, antes de obtener formulaciones que ayuden a realizar dichos cálculos se deben conocer ciertos conceptos y ecuaciones que se muestran en las siguientes secciones.

2.2.1 Relaciones Termodinámicas

La primera ley para un sistema cerrado de n moles está expresada por la siguiente ecuación:

$$d(nU) = dQ + dW \quad (2.5)$$

Las expresiones para para el trabajo reversible que experimenta un gas y la *entropía* son:

$$dW_{rev} = -Pd(nV) \quad (2.6)$$

$$dQ_{rev} = Td(nS) \quad (2.7)$$

Combinando las tres ecuaciones anteriores se tiene que:

$$\boxed{d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)} \quad (2.8)$$

siendo U , S y V los valores molares de energía interna, entropía y volumen.

En esta ecuación se combinan la primera y segunda leyes de la termodinámica y está basada en la suposición de que se lleva a cabo un proceso reversible. Sin embargo, se puede notar que sólo contiene propiedades del sistema, las cuales dependen exclusivamente del estado termodinámico y no del proceso que condujo a dicho estado. Debido a esto, la aplicación de la ecuación (2.8) no está restringida a procesos reversibles pero no se pueden despreciar las restricciones impuestas por la naturaleza del sistema. Así pues, la ecuación (2.8) se aplica a cualquier sistema de masa constante que dé como resultado un cambio diferencial de un estado de equilibrio a otro (Smith *et al.*, 1989); los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado y que el cambio ocurra entre dos estados de equilibrio.

Otras propiedades termodinámicas útiles son la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs. Estas se definen respectivamente mediante las expresiones:

$$H \equiv U + PV \quad (2.9)$$

$$A \equiv U - TS \quad (2.10)$$

$$G \equiv H - TS \quad (2.11)$$

Cada una de las anteriores ecuaciones tiene su forma diferencial similar a la ecuación (2.8). Tomando en cuenta un mol de sustancia homogénea se puede resumir en la siguiente relación:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.12)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.13)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (2.14)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (2.15)$$

Estas ecuaciones son de carácter general para un fluido homogéneo de composición constante. Si se consideran matemáticamente las ecuaciones anteriores se pueden establecer igualdades entre las derivadas parciales de las variables que en ellas figuran, generando las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (2.19)$$

La ventaja de las anteriores expresiones es que en ellas se relacionan cambios entre variables fácilmente medibles con cambios entre variables que no se miden con facilidad.

Por ejemplo, la variación de la entropía con la presión a temperatura constante en la ecuación (2.19) no se puede obtener directamente de mediciones sobre el sistema; sin embargo, esta tiene el mismo valor numérico que la variación del volumen con respecto a la temperatura a presión constante la cual sí se puede obtener de mediciones directas. Estas expresiones se conocen como *ecuaciones de Maxwell*¹.

Aplicando las ecuaciones de Maxwell se pueden obtener nuevas expresiones para las propiedades termodinámicas. Por ejemplo, una ecuación útil que se obtiene es la que se refiere a la energía de Gibbs:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT \quad (2.20)$$

2.2.2 Propiedades Residuales

La obtención de los valores numéricos de ciertas propiedades termodinámicas, como la energía de Gibbs, es en ocasiones demasiado complicada. Es por ello que se requiere de nuevas expresiones matemáticas que sean capaces de relacionar las variables que se puedan medir fácilmente (como la presión) con las propiedades difíciles de obtener. Es así como surge la idea de definir nuevas propiedades llamadas *propiedades residuales* que son la diferencia entre el valor real de cierta propiedad y el valor de ella misma si fuera gas ideal (g^i) en las mismas condiciones. Matemáticamente se puede expresar como:

$$M^R \equiv M - M^{g^i} \quad (2.21)$$

¹En honor a James Clerk Maxwell (1831-1879), físico escocés

donde M es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva, o sea, V , U , H , S o G .

Por ejemplo, el volumen residual se expresa:

$$V^R \equiv V - V^{gi}$$

o bien:

$$V^R = V - \frac{RT}{P}$$

Dado que el factor de compresibilidad se define como $Z = PV/RT$, tenemos:

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \quad (2.22)$$

La ecuación (2.20) se puede escribir para el caso de un gas ideal en la siguiente forma:

$$d\left(\frac{G^{gi}}{RT}\right) = \frac{V^{gi}}{RT} dP - \frac{H^{gi}}{RT^2} dT$$

Si se resta la ecuación anterior de la (2.20), se tiene:

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (2.23)$$

y por simple derivación parcial se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P} \right]_T \quad (2.24)$$

y

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P} \right]_P \quad (2.25)$$

Observando los dos términos del lado derecho de la ecuación (2.23), se puede ver que el primero depende de la variación de la presión y el segundo de la temperatura. Entonces, si se mantiene constante la temperatura el segundo término se elimina y la ecuación queda:

$$d \left(\frac{G^R}{RT} \right) = \frac{V^R}{RT} dP \quad (T \text{ constante})$$

Al integrar desde una presión cero hasta una una presión P se tiene que:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP \quad (T \text{ constante})$$

De acuerdo con la ecuación (2.22), la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.26)$$

De acuerdo con la ecuación (2.24) y la ecuación anterior, es posible escribir:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (2.27)$$

De acuerdo con la definición de la energía de Gibbs en la ecuación (2.11) y la ecuación (2.21) se puede ver que:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT}$$

y con la anterior ecuación, combinada con las ecuaciones (2.27) y (2.26) producen la ecuación:

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (2.28)$$

Es posible observar en las ecuaciones anteriores que la función de Gibbs permite que se puedan obtener los valores de la entalpía y entropía residuales a partir de las derivadas parciales del factor de compresibilidad. Estas derivadas parciales se pueden obtener a partir de correlacionar datos experimentales o con una ecuación de estado. Una vez obtenidas las propiedades residuales con ayuda de las expresiones anteriores, se puede usar la ecuación (2.21) para obtener las propiedades reales de la sustancia en cuestión. En este punto es posible hacerse la pregunta ¿cómo se puede obtener el valor de las propiedades del gas ideal en las condiciones dadas? Se puede consultar la bibliografía y revisar las expresiones para la entalpía y entropía de un gas ideal, que son las siguientes:

$$H^{gi} = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi} dT \quad (2.29)$$

y

$$S^{gi} = S_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.30)$$

Las anteriores ecuaciones incluyen un estado de referencia H_0 y S_0 que puede encontrarse en datos reportados para diversas sustancias. Combinando estas expresiones con las que expresan la entalpía y entropía reales de una sustancia derivadas de la ecuación (2.21), se pueden escribir como sigue:

$$H = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi} dT + H^R \quad (2.31)$$

y

$$S = S_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_P^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \quad (2.32)$$

Las anteriores expresiones permiten calcular los valores de H y S para cierta sustancia, aunque en realidad la mayoría de la veces se prefiere conocer el cambio en entalpía o entropía entre dos estados diferentes. Además, las ecuaciones (2.27) y (2.28) son válidas también para los líquidos.

2.2.3 Potencial Químico y equilibrio de fases

En esta sección se presenta el desarrollo del concepto de *potencial químico* y su aplicación al equilibrio de fases. Posteriormente se verá cómo este concepto sirve para dar lugar a otro más útil y práctico: *el coeficiente de fugacidad*. Al obtener el diferencial de la energía de Gibbs en la ecuación (2.15) tomando en cuenta el número de moles, se tiene que:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (2.33)$$

Si la ecuación anterior se aplica al caso de un fluido en una fase sin que experimente reacción química, entonces se deduce lo siguiente:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$$

Para un sistema abierto, la función de Gibbs estará expresada en términos de la presión, temperatura y el número de moles de las especies químicas en cuestión. Entonces dicha función toma la forma:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

Al obtener el diferencial de la ecuación anterior, se tiene:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

Observando las dos primeras derivadas parciales, se puede ver que pueden ser sustituidas por (nV) y $-(nS)$ para tener:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

La única derivada parcial que queda es definida como el *potencial químico* de la especie i en la mezcla y se expresa como:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.34)$$

Finalmente es posible expresar el diferencial de la energía de Gibbs como:

$$\boxed{d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i} \quad (2.35)$$

La ecuación anterior se aplica a sistemas fluidos de una sola fase y de composición variable o constante, y por motivos de sencillez se escribe para el caso de un mol de solución de la siguiente forma:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dx_i \quad (2.36)$$

En este caso las cantidades n_i se reemplazan por las fracciones molares x_i .

Ahora bien, en el caso de dos fases (α y β) en contacto dentro de un contenedor cerrado, y que se encuentran en equilibrio, cada fase posee su potencial químico y la ecuación (2.35) puede escribirse para la energía de Gibbs total de la mezcla:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Como el sistema se encuentra en equilibrio, se puede considerar que los cambios de temperatura y presión entre las fases son nulos, por consiguiente, dP y dT son cero y la ecuación toma la forma:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Por el mismo equilibrio del sistema, la rapidez de transferencia de masa de la fase α a la β debe ser la misma que la que se transfiere de la β a la α , de manera que la transferencia neta sea cero. Lo anterior quiere decir que $dn_i^\alpha = dn_i^\beta$, o bien, $dn_i^\beta = -dn_i^\alpha$ y así se puede escribir la ecuación anterior como:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Dado a que la variación en el número de moles de cada especie química i en fase α es arbitraria, la única forma en que se puede cumplir la anterior igualdad es que cada

$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ de la sumatoria sea cero. Así es posible observar que $(\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta)$, es decir, que cuando el sistema se encuentra en equilibrio además de que la presión y temperatura sean las mismas en todas las fases, se debe cumplir que los potenciales químicos de cada especie química en las fases tengan el mismo valor. Expresando esto en una forma más general, para un número π de fases se puede escribir:

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.37)$$

Para simplificar la noción de las propiedades parciales, se puede considerar un recipiente sellado que contiene una mezcla de agua con alcohol que se encuentran mezclados y están presentes las fases líquido y vapor en equilibrio. Así pues, el sistema tiene la misma presión y temperatura en sus dos fases y también los potenciales químicos del agua y del alcohol tienen el mismo valor en el líquido y en el vapor. Si se introduce al sistema cierta cantidad adicional de alcohol teniendo cuidado de mantener constante la temperatura y presión, entonces seguramente habrá una nueva distribución de masa en el líquido y en el vapor, de tal forma que el equilibrio vuelva a alcanzarse. Por ejemplo, podría ocurrir que la cantidad de alcohol en el vapor aumentara y así la fracción molar de agua disminuyera; esto se traduciría en la variación de los volúmenes molares del agua y alcohol en el vapor. Es también de esperarse que no solamente se modifiquen los volúmenes molares de esta mezcla, sino también otras propiedades como la entalpía y entropía. Con este ejemplo se ve la importancia de definir matemáticamente la adición de masa al sistema cuando se mantienen constantes presión y temperatura. Esto puede expresarse en forma sencilla:

$$\boxed{\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}} \quad (2.38)$$

Esta ecuación define la variación de cierta propiedad total extensiva $M^t = nM$ cuando se añaden, manteniendo constantes la temperatura y presión, cierto número de moles de la especie i en una solución. A esto se le conoce como *propiedad parcial molar* \bar{M}_i de la especie i en solución.

Comparando la ecuación (2.34) y la (2.38) expresada para la energía de Gibbs, se puede ver que el potencial químico y la energía de Gibbs molar parcial son lo mismo:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \quad (2.39)$$

La definición de propiedad parcial en la ecuación (2.38) permite el cálculo de las propiedades parciales a partir de los datos de las propiedades de la solución, sin embargo, en muchas ocasiones se tiene el caso contrario: es necesario conocer las propiedades de la solución a partir de las propiedades de las especies que la constituyen. Es posible partir del hecho de que una propiedad termodinámica es función de la temperatura, presión y número de moles y escribir:

$$nM = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

Así se puede obtener la diferencial total de la forma:

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

Debido a que n permanece constante y a la definición de la ecuación (2.38), la anterior ecuación queda:

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (2.40)$$

Es posible obtener otra expresión para la diferencial total de nM igualmente válida de la forma:

$$d(nM) = n dM + M dn$$

Con esto, y tomando en cuenta que $dn_i = x_i dn + n dx_i$, la ecuación (2.40) junto con la anterior produce:

$$n dM + M d = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

Agrupando los términos correspondientes a n y dn se puede escribir:

$$n \left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_i \bar{M}_i dx_i \right] + \left[M - \sum_i x_i \bar{M}_i \right] dn = 0$$

Para que la expresión anterior sea cero, lo que está contenido dentro de cada corchete debe ser cero, debido a que el número de moles es una cantidad arbitraria e independiente. Así se deducen las siguientes dos ecuaciones:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (2.41)$$

y

$$\boxed{M = \sum_i x_i \bar{M}_i} \quad (2.42)$$

Multiplicando esta ecuación por el número de moles n se tiene:

$$\boxed{nM = \sum_i n_i \bar{M}_i} \quad (2.43)$$

Las ecuaciones (2.42) y (2.43) son precisamente las ecuaciones buscadas, pues son las que permiten el cálculo de las propiedades de una mezcla a partir de las propiedades parciales de cada componente. Estas ecuaciones son llamadas *relaciones de actividad o adiciónabilidad* y son lo opuesto a la ecuación (2.38). La ecuación (2.41) relaciona la variación de una propiedad termodinámica de cierto componente químico cuando varían la presión, temperatura y la composición de dicho componente en la mezcla. También es posible obtener otra forma diferencial:

$$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i dx_i$$

Esta ecuación puede ser comparada con la (2.41) para obtener:

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0} \quad (2.44)$$

La ecuación anterior se conoce como la *ecuación de Gibbs/Duhem* y sirve para conocer la relación que hay entre la variación del valor de una propiedad M en una solución cuando cambian la presión, temperatura y las propiedades parciales de los sus componentes en relación con su composición molar. Una importante conclusión se obtiene cuando se tiene un sistema en equilibrio, lo cual quiere decir que se pueden eliminar los términos dP y dT , así se tiene:

$$\boxed{\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0} \quad (2.45)$$

Esta expresión indica que en una solución la variación de cierta propiedad termodinámica depende de la variación de la misma propiedad en las especies químicas que están con

ella.

2.2.4 Fugacidad y coeficiente de fugacidad

Las secciones anteriores muestran las ecuaciones que expresan cómo varían las propiedades termodinámicas de mezclas bajo ciertas situaciones. También se analizó el criterio de equilibrio de fases que se resume en la ecuación (2.37) y que es el punto de partida para formular nuevas relaciones matemáticas que permitan describir mejor un sistema y calcular sus propiedades. Aunque la ecuación (2.37) es sencilla tiene el inconveniente que está escrita en términos del potencial químico y que éste se deriva de la energía de Gibbs. La energía de Gibbs está definida en términos de la energía interna y la entropía, para las cuales no se tienen valores absolutos, sólo valores de referencia. Se ve entonces la necesidad de buscar otra variable que no presente inconvenientes al ser aplicada al análisis de sistemas termodinámicos.

Escribiendo la ecuación que define la energía de Gibbs (ec. 2.11), para el caso de un gas ideal y manteniendo la temperatura constante, se tiene:

$$dG_i^{gi} = V_i^{gi} dP \quad (T \text{ constante})$$

Recordando que el volumen de un gas ideal es $V^{gi} = RT/P$, se puede por analogía, hacer lo siguiente:

$$dG_i^{gi} = \frac{RT}{P} dP = RT d(\ln P) \quad (T \text{ constante})$$

Integrar esta ecuación genera:

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (2.46)$$

Con la ecuación anterior es posible hacer una adecuación y definir una ecuación parecida en términos de una nueva variable que no sólo sirva para el caso de un gas ideal. Esta nueva variable será llamada *fugacidad* y ocupa el lugar de la presión:

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.47)$$

De acuerdo con esto, la fugacidad debe reducirse al valor de la presión cuando se trata de un gas ideal. Se puede obtener una expresión para la energía de Gibbs residual al combinar las ecuaciones (2.46) y (2.47) para la misma presión y temperatura:

$$G_i - G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i - \Gamma_i(T) + RT \ln P = RT \ln \frac{f_i}{P}$$

o bien:

$$\boxed{G_i^R = RT \ln \phi_i} \quad (2.48)$$

Se puede ver que en el argumento del logaritmo se encuentra una relación entre la fugacidad y la presión, esta relación puede definirse como una variable denominada *coeficiente de fugacidad* y se establece como:

$$\boxed{\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}} \quad (2.49)$$

Para terminar de definir al coeficiente de fugacidad, se indica que este se reduce a la presión cuando el gas es un gas ideal:

$$f_i^{gi} = P \quad (2.50)$$

La aplicación del coeficiente de fugacidad está ligada al equilibrio de fases. Suponiendo un sistema de un solo componente químico en fase líquida en equilibrio con su vapor,

la ecuación (2.47) se puede escribir entonces:

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v$$

y

$$G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l$$

Restando estas dos ecuaciones se tiene:

$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

Como el sistema se encuentra en equilibrio, la temperatura y presión deben ser constantes. De acuerdo con la ecuación (2.37) los potenciales químicos también deben ser iguales a cero, por ello las energías de Gibbs de las fases deben tener un valor mínimo e igual en ambas, por lo que su diferencia es cero, con esto se puede deducir que:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{\text{sat}} \quad (2.51)$$

Donde f_i^{sat} es el valor de la fugacidad para el líquido o el vapor. Así también se puede escribir el correspondiente coeficiente de fugacidad:

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \quad (2.52)$$

Entonces se tiene que:

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{\text{sat}} \quad (2.53)$$

Aquí se puede ver otra expresión para el equilibrio de fases, pero ahora en términos del coeficiente de fugacidad. Sin embargo, todavía no están definidas las expresiones necesarias para obtener su valor.

Para encontrar el coeficiente de fugacidad, hay que relacionarlo con la energía de Gibbs residual, de esta manera se pueden comparar las ecuaciones (2.26) y (2.48) para obtener:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (2.54)$$

Con ella es posible calcular el coeficiente de fugacidad de la fase líquida y vapor en función del factor de compresibilidad. A su vez, el factor de compresibilidad puede encontrarse a partir de datos de equilibrio líquido-vapor o bien, como se verá en secciones posteriores, usando una ecuación de estado.

Hasta este momento, usando la ecuación (2.54) se pueden encontrar los coeficientes de fugacidad de las fases de una *sustancia pura*, puesto que la ecuación (2.46) es válida solo para la especie pura i . Sin embargo, en muchos casos los sistemas están formados por más de un compuesto y entonces será necesario encontrar una extensión de los criterios de equilibrio, que hasta ahora se resumen a la igualdad de coeficientes de fugacidad, pero no se aplican a sistemas multicomponentes.

Considerando la fugacidad de una especie química *en solución*, es decir, cuando se encuentra en alguna de las fases de una mezcla, es posible tomar en cuenta la composición que tiene dicha especie en la mezcla y escribir, de acuerdo con la ecuación (2.49) un nuevo coeficiente de la forma:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.55)$$

Este nuevo coeficiente se llama *coeficiente de fugacidad de la especie i en solución* y se puede aplicar a cada componente de una mezcla, aun cuando se presenten varias

fases. Con la introducción de este nuevo coeficiente, se puede hacer una extensión un tanto burda (aunque se puede comprobar que es correcta) para la ecuación (2.54) de esta forma:

$$\ln \hat{\phi} = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (2.56)$$

En esta ecuación el factor de compresibilidad Z no puede corresponder a una especie química de la mezcla, por lo que se escribe en términos de propiedad molar parcial en vez de ser propiedad de una especie i de la solución. Con la ecuación (2.56) es posible calcular los valores de $\hat{\phi}_i$ a partir de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV), o bien, una ecuación de estado.

2.3 Cálculo de ELV de sustancias puras

Para abordar el tema del cálculo de propiedades termodinámicas en compuestos puros se puede comenzar por imaginar lo que sucede dentro de un recipiente cerrado que contiene por ejemplo agua en estado líquido solamente. Si a este sistema se le aumenta la temperatura lentamente, de forma que el equilibrio se conserve, llegará un momento en el que se forme una burbuja de vapor en la pared del recipiente. A este punto se le conoce como *punto de burbuja*.

De la misma manera, en un recipiente cerrado con agua en estado de vapor solamente es posible disminuir la temperatura de manera que el equilibrio se conserve y se alcance un punto en el que se formará una gota de líquido en la pared del recipiente. A este punto se le conoce como *punto de rocío*. También se puede obtener el punto de rocío y de burbuja haciendo variar la presión, por ello, generalmente al calcular estos puntos se dice que se trata de un cálculo de *temperatura o presión* de burbuja o de rocío.

Para un sistema de una sola especie química y dos fases, el número de grados de libertad obtenido con la regla de las fases (ec.2.4) es: $F = 2 - 2 + 1 = 1$. Esto significa que sólo hay que definir el valor de una variable, presión o temperatura, para que todas las demás propiedades termodinámicas del sistema queden fijas y puedan ser calculadas. Por ejemplo, si se desea conocer las propiedades del agua dentro de un recipiente donde se puede observar la existencia de dos fases, al medir el valor de la presión se podrá conocer el valor de la temperatura y de las demás variables.

Cuando se requieren conocer las propiedades de sistemas reales de este tipo, se puede usar una ecuación de estado, tal como se mencionó en la sección (§2.1). Para calcular las propiedades de cada fase de un sistema bifásico de un solo componente es necesario conocer los valores del factor de compresibilidad tanto del líquido como del vapor ya que las ecuaciones de estado se pueden escribir en términos de este factor.

Por ejemplo, para conocer los volúmenes específicos del vapor y líquido para el butano, primero es necesario fijar una variable de estado, como la temperatura. Una vez hecho, esto se procede a encontrar los valores de las constantes de la ecuación de estado y así encontrar los factores de compresibilidad de las fases (Z_L y Z_V). Finalmente, estos se usarían para calcular las demás propiedades como la entalpía y entropía residuales, o los volúmenes específicos correspondientes. Este proceso no es un cálculo que se realice de una sola vez, sino que por tratarse de un sistema en equilibrio, se debe satisfacer el *criterio de equilibrio*. Es por esto que una vez que se han calculado las fugacidades de cada una de las fases, se debe verificar que sean iguales dentro de un rango de tolerancia. Como consecuencia, el proceso se repite modificando la temperatura, en caso de haber fijado la presión, hasta que se cumpla el criterio de igualdad de fugacidades. Este proceso iterativo generalmente es controlado por quien realiza el cálculo, es decir al finalizar el cálculo, se verifica el criterio de equilibrio y se puede saber si la temperatura debe aumentar o disminuir de valor. Esto se repite haciendo variar en decenas,

unidades, décimas, centésimas y milésimas la temperatura hasta que las fugacidades son muy similares, dependiendo de la tolerancia especificada. En el programa Boyle 7, esta mecánica de búsqueda de la temperatura es llevada automáticamente, facilitando así el cálculo de temperatura o presión de saturación de un sistema dado.

A grandes rasgos, para calcular propiedades (volumenes específicos, entalpía y entropía residuales) de un compuesto puro debe comenzarse por obtener la temperatura o presión de saturación del sistema. Para ello se obtienen, mediante una ecuación adecuada, los factores de compresibilidad de las fases, para después verificar que se cumpla el criterio de equilibrio y finalmente calcular las propiedades deseadas. Los detalles de este proceso se muestran en la sección (3.2.2).

2.4 Cálculo de ELV de sistemas multicomponentes

En la sección anterior quedó claro que para calcular las propiedades de un sistema bifásico de una sola especie química es necesario definir la temperatura o la presión, y con ello se hace posible el cálculo de las demás propiedades. Esta condición era obtenida de la regla de las fases. Sin embargo, en el caso de una mezcla homogénea, el cálculo de las propiedades del sistema en equilibrio se vuelve una tarea mucho más compleja.

Al aumentar el número de especies químicas, también aumenta el número de grados de libertad de la regla de las fases. Para un sistema de dos componentes ($N = 2$) y dos fases ($\pi = 2$), el número de variables que hay que especificar es $F = 2 - \pi + N = 2$. Eso quiere decir que se pueden fijar la presión y la temperatura y automáticamente todas las demás propiedades quedarán determinadas. Es muy común que se desee conocer las propiedades de las fases cuando se encuentran a cierta temperatura o cierta

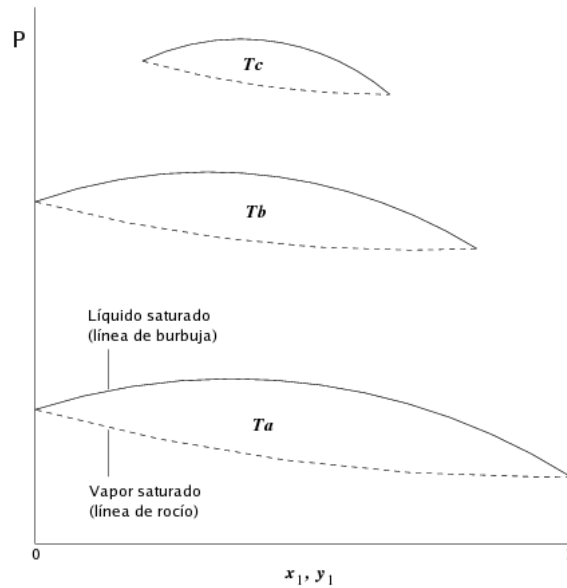


Figura 2: Diagrama Pxy para tres temperaturas.

presión, pero generalmente no se especifican ambas, sino que lo que se desea conocer son las composiciones de los componentes individuales tanto en la fase vapor cómo en la líquida; tal es el caso de la refinación del petróleo. Por lo anterior, es necesario usar la composición de líquido o vapor de los $N - 1$ componentes. Para visualizar cómo cambia cierta propiedad (por ejemplo el volumen específico), al variar la temperatura y composición de uno de los componentes, se utilizan diagramas como el que se puede apreciar en la Figura (2). Sin embargo, cuando se tienen más de tres componentes en el sistema, los datos no se pueden representar en diagramas y sólo se tabulan según convenga.

Cuando se requieren definir dos variables de estado en un sistema, como el caso de un sistema de dos componentes y de dos fases, se pueden definir presión y temperatura. Con ello quedarán definidas las composiciones de cada uno de los componentes de la solución, y con ayuda de una ecuación de estado se pueden obtener las propiedades termodinámicas del sistema. Cuando se fija la temperatura y se desea conocer la presión del anterior sistema, el cálculo involucra un proceso iterativo en donde la com-

posición de uno de los componentes se hace variar hasta que la presión obtenida con esta variación haga que se cumpla el criterio de equilibrio expresado en la ecuación de estado. Lo mismo ocurre cuando se fija la presión y se desea conocer la temperatura. El proceso de hacer variar a la composición de uno de los componentes se puede volver un poco tedioso si se realiza con lápiz y papel, o incluso con una hoja de cálculo, así que usando un algoritmo apropiado, se puede llevar a cabo esta tarea automáticamente.

Para calcular las propiedades termodinámicas de un sistema en equilibrio se puede utilizar al menos dos enfoques, el primero considera a las fases como *ideales* y con ello obtiene resultados aproximados, este modelo se resume en la *ley de Raoult*; el segundo toma en cuenta que el sistema no es ideal y que puede ser descrito mediante una ecuación de estado. El segundo es mejor pero en la práctica, muchas ocasiones los resultados pueden tener grandes variaciones especialmente al calcular las propiedades de la fase líquida.

En las siguientes secciones se tratarán estos dos enfoques y se verán las ecuaciones y consideraciones de cada uno.

2.4.1 Ley de Raoult

El coeficiente de fugacidad está referido a un gas ideal pues se reduce a la presión cuando se tienen condiciones ideales (ver sección 2.2.4). Sin embargo, para la fase líquida los cambios en las propiedades termodinámicas no son tan dependientes de la presión y es necesario buscar nuevas expresiones que permitan el cálculo de las propiedades en fase líquida. De la misma forma que se considera un gas ideal es posible plantear una *solución líquida ideal* y tomarla como referencia para aproximarse al comportamiento de una solución real. Así, se puede introducir una cantidad análoga al coeficiente de

fugacidad y darle la misma forma matemática:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.57)$$

De esta forma, el nuevo coeficiente es llamado *coeficiente de actividad de la especie i en solución* y tiene las mismas características que el coeficiente de fugacidad, pero para un líquido. Cuando se trata con soluciones ideales los coeficientes de actividad se reducen a la unidad.

Suponiendo que en un recipiente hay una mezcla de n especies en fases líquida y vapor, de acuerdo con la ecuación (2.55) para la fase vapor, la fugacidad es:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

De la misma forma, observando la ecuación (2.57) la fugacidad de la fase líquida es:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$$

Cuando el sistema está en equilibrio las fugacidades de la fase líquida y vapor deben ser iguales (ec. 2.51) y se deduce que:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i$$

Tomando en cuenta las condiciones de saturación, es posible reescribir la ecuación anterior como [(ver (Wallas, 1985), p. 496)]:

$$\boxed{y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P^{\text{sat}}} \quad (2.58)$$

en donde Φ_i se define:

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (2.59)$$

La cantidad Φ_i es conocida como el *factor de Poynting* y a presiones bajas y moderadas difiere en algunas milésimas de la unidad por lo que puede eliminarse y simplificar la ecuación.

En un afán de simplificar aún más la ecuación (2.58), se puede suponer que la mezcla en equilibrio es una solución ideal en su fase líquida y un gas ideal en su fase vapor. Esto elimina a los coeficientes de fugacidad y actividad y arroja una nueva expresión conocida como *ley de Raoult*:

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2.60)$$

Esta ecuación es la relación más sencilla entre las propiedades de una mezcla en equilibrio y permite calcular propiedades del vapor conociendo propiedades del líquido y viceversa. Para su aplicación efectiva, es necesario conocer la presión de saturación del sistema a la temperatura dada, por lo que es necesario de otra ecuación que pueda llevar a cabo dicha tarea. A una temperatura dada, la presión de saturación es diferente para cada sustancia o especie química, así pues, la ecuación debe considerar características individuales de cada sustancia. La ecuación más simple, pero no por ello menos útil, es la *ecuación de Antoine*:

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2.61)$$

donde los coeficientes A_i , B_i y C_i son constantes exclusivas de una sustancia química. La ecuación de Antoine permite conocer la presión de saturación de una sustancia i a

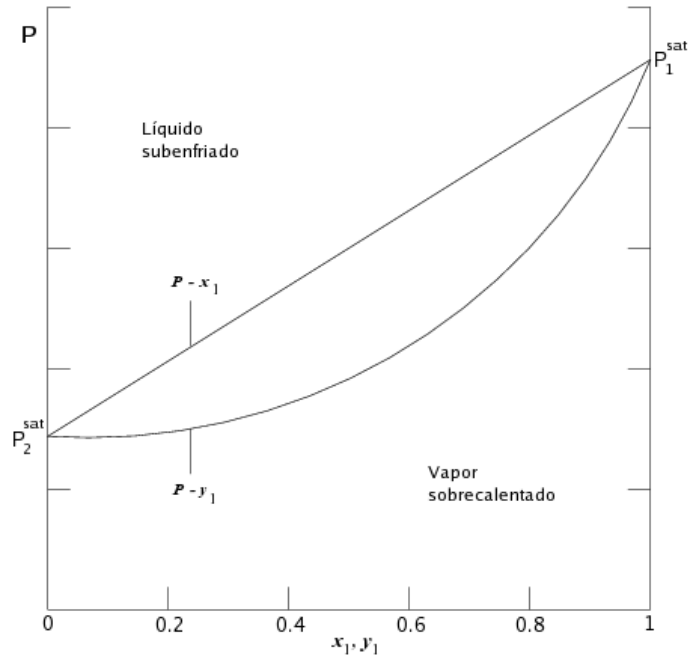


Figura 3: Diagrama Pxy para un sistema de dos componentes.

partir del valor de la temperatura y es fácil de usar ya que permite también el cálculo de la temperatura de saturación conociendo el valor de la presión.

Usando la ley de Raoult junto con la ecuación de Antoine, es posible realizar un diagrama de equilibrio líquido-vapor, ya sea $P - x_i, y_i$ o $T - x_i, y_i$ como se muestra en la Figura 3.

La forma en que fue aplicada la ley de Raoult al cálculo de equilibrio líquido-vapor se puede ver en el algoritmo anexo en la sección (3.2.3).

2.4.2 Relación de evaporación de equilibrio

Al considerar las fases de un sistema como ideales es de esperarse un error en los valores obtenidos de las propiedades termodinámicas. Cuando las fases se consideran reales se puede usar una ecuación de estado que, en teoría, describe mejor el sistema. Los fundamentos de las ecuaciones de estado ya fueron mostrados en la sección (2.1). Y en

verdad, en la mayoría de los casos sí describen mejor el sistema, pero como todas las ecuaciones que tienen parámetros generales terminan por restringirse a sistemas, compuestos e intervalos de temperatura y presión específicos. Para aplicar las ecuaciones de estado a un sistema de varios componentes y de varias fases deben hacerse algunas adecuaciones que permitan llevar a cabo el cálculo.

Como un artificio matemático para resolver los problemas de cálculo de equilibrio de fases, se usa una variable llamada (Wallas, 1985) *relación de evaporación de equilibrio* simbolizada con la letra K . Aunque en literatura en español se le llama simplemente *valor K* (Smith *et al.*, 1989). Este valor K representa la tendencia de una especie química a concentrarse en la fase vapor. Así pues, se define:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (2.62)$$

Este valor K permite expresar relaciones en el equilibrio de manera más compacta debido a que puede tener varias formas matemáticas, como las siguientes:

$$K_i = y_i/x_i = \hat{\phi}_{iL}/\hat{\phi}_{iV} \quad (2.63)$$

$$= \gamma_i f_{iL}/\hat{\phi}_{iV} P \quad (2.64)$$

$$= \gamma_i \phi_{iL}/\hat{\phi}_{iV} \quad (2.65)$$

$$= \frac{\gamma_i \phi_i^S P_i^S (FP)_i}{\hat{\phi}_{iV} P} \quad (2.66)$$

donde $(FP)_i$ es el factor de Poynting definido en la ecuación (2.59).

Como se puede observar en las ecuaciones que expresan el valor K , están involucrados los coeficientes de fugacidad y de actividad que a su vez dependen fuertemente de la composición, temperatura y presión. Cuando se realiza un cálculo equilibrio de fases tomando en cuenta la variación de los valores K se debe comenzar por considerar

condiciones ideales de las fases, es decir, que los coeficientes γ_i y $\hat{\phi}_i$ son iguales a la unidad. Esto produce nuevas condiciones y valores de dichos coeficientes, con los que se pueden calcular nuevos valores de K y así continuar hasta que el proceso iterativo converja a un valor estable, el cual representa el equilibrio. Para obtener los valores de K se deben conocer los coeficientes de fugacidad, y para obtener dichos coeficientes se puede emplear una ecuación de estado.

2.4.3 Cálculo de temperatura de burbuja

El cálculo de temperatura de burbuja se explicará brevemente para un sistema bifásico de n especies químicas. En este caso, se deben definir la presión y $n - 1$ composiciones de líquido. Como una ecuación de estado requiere tanto la presión como la temperatura para ser resuelta, se debe de proponer un valor inicial de temperatura para iniciar el cálculo. Hay varias formas de obtener un buen valor inicial, una muy práctica es usar la ecuación de Antoine. Con este valor propuesto de temperatura se calculan los coeficientes de la ecuación cúbica para así obtener sus raíces Z . Con estas raíces se obtienen las fugacidades de las diferentes especies químicas en sus fases. Comparando los dichos coeficientes, es posible saber si hay que aumentar o disminuir la temperatura para realizar todo este proceso de nuevo. Una vez que las fugacidades difieren sólo en un valor definido de tolerancia (v. gr. 0.001), se puede considerar que el cálculo corresponde al sistema en equilibrio y las raíces de la ecuación representan los factores de compresibilidad de las fases, por lo que, mediante expresiones adecuadas en términos de Z se pueden obtener las propiedades termodinámicas del sistema.

A fin de ilustrar mejor el proceso del cálculo de una temperatura de burbuja de un sistema de dos fases y dos componentes químicos usando una ecuación de estado, se muestra el siguiente procedimiento:

- ◆ Se inicia con estimar un valor de la temperatura del sistema usando la ecuación de Antoine (ecuación 2.61), la presión del sistema y las constantes de Antoine correspondientes a las especies químicas presentes.
- ◆ Con este valor de temperatura se calculan los coeficientes de las ecuaciones cúbicas a , $a\alpha$, b y B , considerando los valores de k_{ij} según los componentes en la mezcla.
- ◆ Se resuelve la ecuación cúbica (v. gr. ecuación A.27) y se toma la raíz mayor y menor como el factor de compresibilidad del vapor y del líquido respectivamente. En caso de no obtenerse tres raíces, se modifica la temperatura hasta que se cumpla con ello.
- ◆ Con las composiciones de líquido dadas se calculan los coeficientes de fugacidad de los componentes en solución (v. gr. ecuación A.13) para la fase líquida y con una primera estimación de las composiciones de vapor se obtienen los coeficientes de fugacidad de la fase vapor.
- ◆ Se comparan las fugacidades para saber si el cálculo corresponde al equilibrio. Si las fugacidades son diferentes, se calculan los valores K y con ellos, nuevas de composiciones de vapor (de líquido no, ya que estas son fijas en este caso) verificando que la suma de estas composiciones siempre sea la unidad. Se repite el cálculo hasta este punto hasta que las composiciones de vapor no cambien de valor. De hecho, verificando la suma de las composiciones de vapor, es como se puede saber si la temperatura se aumenta o disminuye. Si la suma es mayor que 1.0000, la temperatura debe reducirse y si es menor que 1.0000, debe aumentarse (ver tabla 2.1).

Cálculo	Modificación de P y T
Temperatura de burbuja (P, x_i) dados $\dot{?}T, y_i?$	Si $\sum y_i > 1 \implies$ disminuye T Si $\sum y_i < 1 \implies$ aumenta T
Presión de burbuja (T, x_i) dados $\dot{?}P, y_i?$	Si $\sum y_i > 1 \implies$ aumenta P Si $\sum y_i < 1 \implies$ disminuye P
Temperatura de rocío (P, y_i) dados $\dot{?}T, x_i?$	Si $\sum x_i > 1 \implies$ aumenta T Si $\sum x_i < 1 \implies$ disminuye T
Presión de rocío (T, y_i) dados $\dot{?}P, x_i?$	Si $\sum x_i > 1 \implies$ disminuye P Si $\sum x_i < 1 \implies$ aumenta P

Tabla 2.1: Condiciones de modificación de presión y temperatura

- ◆ Si los coeficientes de fugacidad de las fases son diferentes, se aumenta o disminuye la temperatura, hasta que difieran sólo en una mínima cantidad.
- ◆ Una vez que se ha alcanzado la convergencia en el equilibrio, los valores de los factores de compresibilidad de las fases, junto con las composiciones, se emplean para calcular los volúmenes específicos de las fases, así como las entalpías (v. gr. ecuación A.15) y entropías residuales (v. gr. ecuación A.16).
- ◆ Empleando valores de referencia, se pueden obtener los valores de entalpía y entropía reales de la mezcla.

Es natural preguntarse cuál es la base sobre la que se indica que la temperatura debe aumentarse o disminuirse. Esto en realidad es producto de la experiencia en este tipo de cálculos. Sin embargo, una buena manera de recordar este hecho, es pensar que cuando la suma de las composiciones de vapor es mayor que 1.0000, esta fase tiene *vapor de más*, y que por ello, la temperatura debe reducirse para condensar dicho exceso. Caso contrario, cuando se tiene que dicha suma es menor que 1.0000, a esta fase

le hace falta vapor y la temperatura debe aumentar para que más líquido se evapore y llene esta carencia. Si se tratara de un cálculo de temperatura de rocío, conoceríamos las composiciones de vapor y las que se obtendrían serían las de líquido. En este caso, cuando la suma de las composiciones de líquido son mayor que la unidad, se puede pensar que *hay líquido de más* y que la temperatura se debe aumentar para evaporar este exceso. Así también, si dichas composiciones suman menos de la unidad, *hace falta líquido* y la temperatura se debe disminuir para condensar algo del vapor y se transfiera a la fase líquida.

Los detalles de los cálculos de los puntos de burbuja y rocío se dan a partir de la sección (3.2) y allí se hace referencia a las ecuaciones de manera general. Las ecuaciones de estado se muestran en la sección de apéndices (apéndice A) en la página 88.

Capítulo 3

Simulación de Sistemas Termodinámicos

3.1 Desarrollo del software *Boyle 7*

El programa *Boyle 7*, desarrollado y producto de este trabajo permite obtener propiedades termodinámicas de sistemas en equilibrio de fases, en particular la fase líquida y vapor pues la fase sólida no se toma en cuenta para los cálculos de este sistema. Cuando se tiene un sistema de más de dos componentes los cálculos pueden ser más complicados y la convergencia de las ecuaciones no puede ser asegurada con lo que es posible obtener resultados erróneos que sólo un experimento o el sentido común puede poner en evidencia. Es por esto que *Boyle 7* se ha restringido al manejo de sistemas con dos componentes y cuando mucho dos fases. Este software no es un *simulador* en el sentido de modelar virtualmente un sistema físico y manejar datos en tiempo real, más bien, es un programa que calcula de manera automática las propiedades termodinámicas de un sistema en equilibrio. Sin embargo, hay que destacar que está dotado de cierta *inteligencia*, debido a que es capaz de decidir como será el cambio de ciertas variables que permiten que los datos obtenidos correspondan a un sistema en equilibrio. En particular, este programa puede decidir aumentar o disminuir el valor de la presión o temperatura cuando se lleva a cabo un cálculo de equilibrio de fases. Sin la ayuda de este programa, este proceso se realizaría de la forma como una persona

decide e interactúa con una hoja de cálculo, consumiendo tiempo y esfuerzo que sólo mediante la automatización del proceso puede evitarse.

Las ecuaciones de estado involucradas generalmente son más confiables para unos sistemas y especies químicas que para otras. Además con la variación de ciertas constantes de una ecuación se pueden obtener mejores resultados para compuestos o mezclas específicas, algunas de las cuales no se manejan en este programa. Por ejemplo, la ecuación de Twu-Sim-Tassone (Twu *et al.*, 2004) puede predecir los datos de equilibrio líquido-vapor de tioles e hidrocarburos para mejorar el diseño de procesos de refinación de gasolina. Las ecuaciones de Redlich-Kwong, Soave, y Peng-Robinson, son las más utilizadas para la predicción del comportamiento de la mayoría de los compuestos, pero por ejemplo, para compuestos polares como el agua, no son confiables. Además, de acuerdo con las reglas de mezclado y con los parámetros que tienen, sólo se aplican en un intervalo de presiones y temperaturas para las fases líquido y vapor. Es por ello que al estudiar un sistema en específico, lo más común es que deban realizarse ajustes en los parámetros o reglas de mezclado que sólo son aplicables a dicho sistema.

El programa es capaz de calcular composiciones de líquido y de vapor con precisión de diezmilésimas, por ello, la presión, temperatura, entalpía y entropía residuales también tienen esa precisión.

Para elaborar *Boyle7* se utilizó el programa Microsoft[©] Visual Basic[©] version 6.0 (sp6). Este programa se consideró como el más adecuado para este propósito ya que es amigable y el lenguaje es sencillo, además de proveer una plataforma de base de datos que es de fácil manejo. Normalmente los programas desarrollados bajo la plataforma de Microsoft Windows[©] se distribuyen comercialmente con cierto costo, mientras que otros son gratuitos, pero muy pocos se distribuyen con el código fuente que les dio origen. *Boyle7* es una excepción a esta regla, pues está disponible el programa completo con su código fuente. Esto permitirá que otros interesados en el tema puedan integrar

las rutinas del cálculo a sus programas propios. También permitirá modificarlo directamente para agregar cálculos y ecuaciones importantes. Otra característica es que la base de datos de compuestos puede modificarse con facilidad para incorporar nuevos compuestos, evitando con esto el pago de las tan comunes licencias que permiten actualizar dicha base y mantener el programa útil.

Este programa se diseñó con el propósito de ayudar en la enseñanza de la termodinámica y también con el fin de ser mejorado libremente por cualquier persona con tal que informe de la mejora para compartir esa adaptación con todos los demás. No se presenta como un visualizador de movimientos moleculares debidos a las fuerzas presentes en el sistema sino que ayuda en la comprensión del comportamiento de sistemas de una y dos fases. Hay todavía mucho espacio para realizar mejoras, principalmente en:

- Permitir el cálculo de equilibrio de mezclas de más de dos especies químicas.
- Permitir la inserción de ecuaciones de estado.
- Incorporar modelos de solución para mejorar las predicciones de fase líquida.
- Tener la capacidad de predecir azeotropía.
- Permitir la modificación de los parámetros de las ecuaciones de estado para incorporar actualizaciones que actualmente se han comprobado que mejoran la predicción de la ecuación.

Las ecuaciones de estado están en constante cambio y adaptación, algunos han optado por aumentar la cantidad de parámetros o su orden. Por ejemplo, se han encontrado modificaciones en el parámetro α que mejoran los resultados al usar la ecuación de Peng-Robinson (Twu *et al.*, 1999). Pese a todos los cambios posibles, *Boyle 7* podrá

ser adaptado a dichos cambios por lo que seguramente seguirá siendo usado en tanto el sistema operativo lo pueda seguir ejecutando. Se planea que en futuras versiones esté disponible para otros sistemas operativos como Linux y Macintosh[©].

3.2 Algoritmo de cómputo

Esta sección es quizá la más importante de este documento. Aquí se presentará el algoritmo detallado de cada uno de los procesos de cálculo que brinda *Boyle 7*. Este algoritmo está basado en buena parte en el propuesto en el libro *Phase equilibria in Chemical Engineering* (Wallas, 1985). Se muestra por secciones separadas, empezando por los cálculos de compuesto puro para después extenderse a mezclas binarias. Se puede ver el inicio del algoritmo en la figura 4 y la continuación en las figuras subsecuentes.

Los algoritmos detallados se pueden ver a partir de la sección (3.2.2), en la página 52.

3.2.1 Diagrama de Flujo

Primera parte del diagrama de flujo

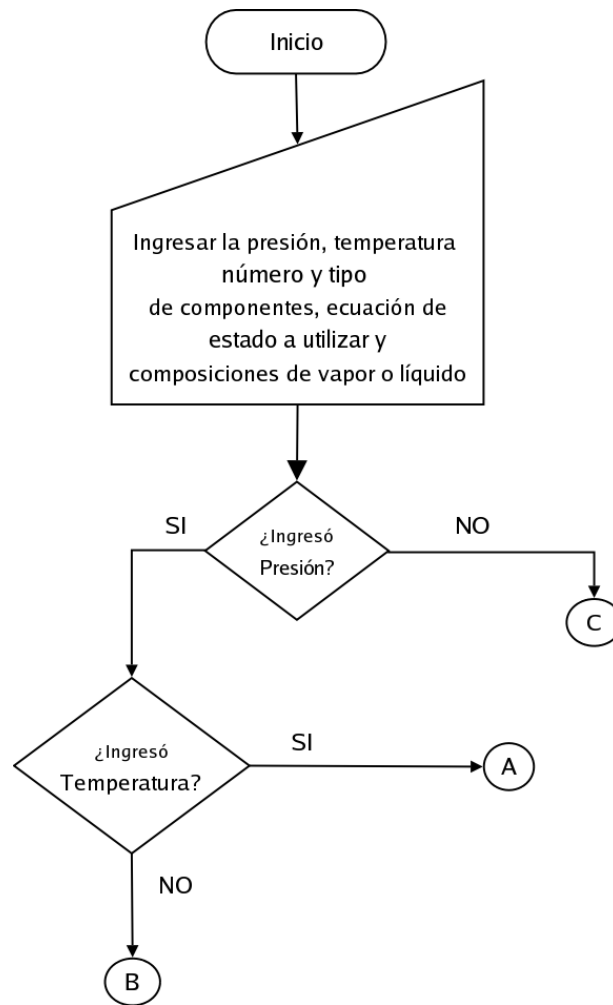


Figura 4: Primera parte del diagrama de flujo

Segunda parte del diagrama de flujo

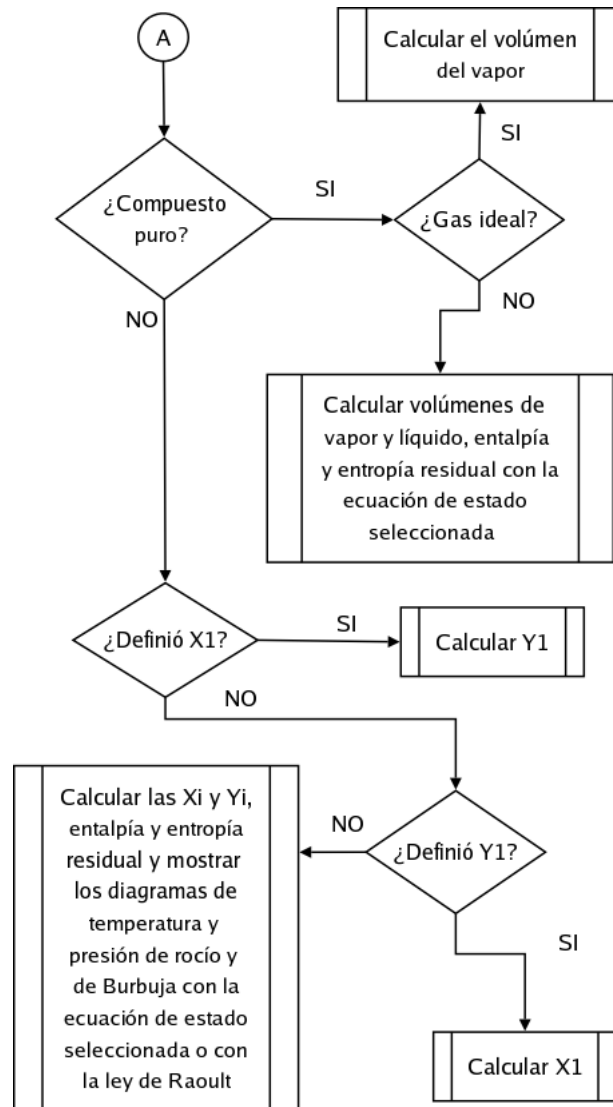


Figura 5: Segunda parte del diagrama de flujo

Tercera parte del diagrama de flujo

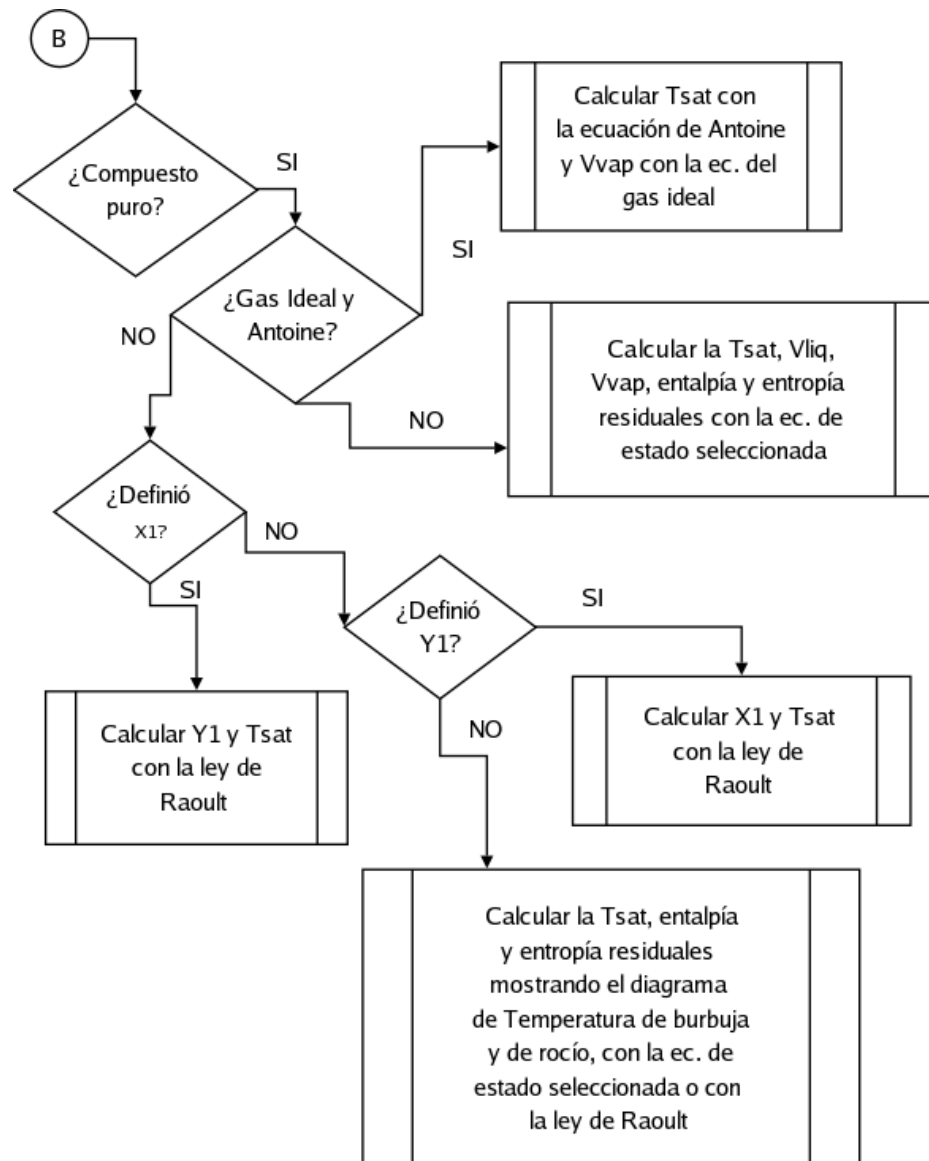


Figura 6: Tercera parte del diagrama de flujo

Cuarta parte del diagrama de flujo

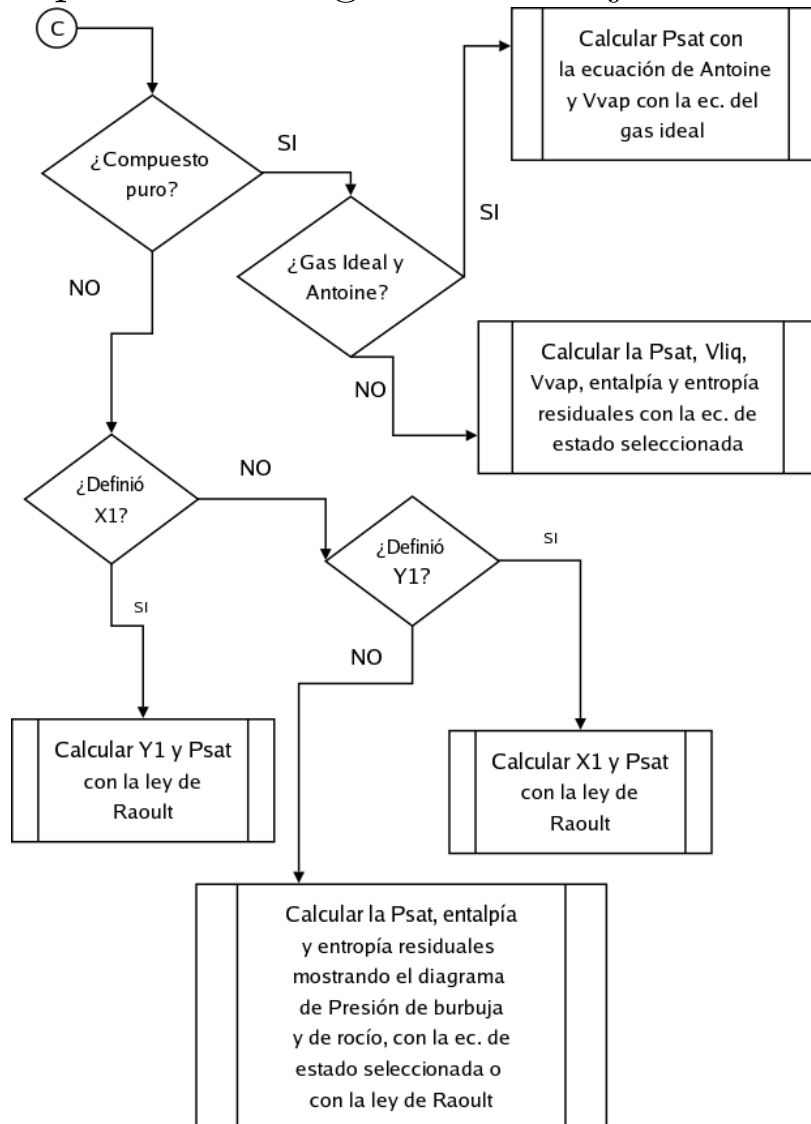


Figura 7: Cuarta parte del diagrama de flujo

3.2.2 Algoritmo para compuesto puro

Algoritmo para el cálculo de P , T , volúmenes de vapor y de líquido cuando se trata de un compuesto puro, usando una ecuación de estado cúbica explícita en presión.

Se tratarán ocho casos, que se enumeran a continuación:

1. Cálculo de volúmenes de vapor y líquido (T y P conocidas).
2. Cálculo de presión de saturación y volúmenes de vapor y de líquido.
3. Cálculo de la temperatura de saturación y volúmenes de vapor y líquido.
4. Cálculo de temperaturas de saturación para un intervalo de presiones.
5. Cálculo de presiones de saturación para un intervalo de temperaturas.
6. Cálculo de volumen de vapor con la Ecuación del Gas Ideal.
7. Cálculo de la presión de saturación usando la Ecuación del Gas Ideal y la Ecuación de Antoine.
8. Cálculo de la temperatura de saturación usando la Ecuación del Gas Ideal y la Ecuación de Antoine.

Los diferentes procedimientos para realizar los cálculos anteriores se describen a continuación:

1. Cálculo de volúmenes de vapor y líquido.

- (a) Se lee el valor de T , P y se identifican automáticamente las propiedades del compuesto seleccionado.
- (b) Se calculan α , $a\alpha$, A y B.
- (c) Se calcula el factor de compresibilidad z de líquido, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz menor.
- (d) Se calcula la z de vapor resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz mayor.
- (e) Si la z de vapor y líquido son iguales (o sea, hay una sola raíz) se informa al usuario que la temperatura y presión no están dentro de los valores que generan dos fases.
- (f) Se calculan los volúmenes específicos del vapor y el líquido a partir del valor de z de vapor y z de líquido, además de dividir entre el peso molecular del compuesto para así obtener los volúmenes en unidades de litro/gramo o bien m^3/kg .
- (g) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.

2. Cálculo de presión de saturación y volúmenes de vapor y de líquido.

- (a) Se lee el valor de T y se identifican automáticamente las propiedades del compuesto seleccionado.
- (b) Se obtiene una estimación inicial de la presión con la ecuación de Antoine.
- (c) Se calculan α , $a\alpha$, A y B.
- (d) Se calcula la z de líquido, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz menor. Esto se puede llevar a cabo con el algoritmo de Newton.

- (e) Se calcula $\ln \phi$ y ϕ del líquido.
- (f) Se calcula z del vapor resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz mayor.
- (g) Se calcula $\ln \phi$ y ϕ del vapor.
- (h) Se obtiene la resta del valor de la fugacidad del vapor menos la del líquido.
- (i) Si la resta anterior es mayor que cero, la presión se debe reducir. Si la resta es menor que cero, la presión se debe aumentar. Cuando la resta es menor que 0.0001 y mayor que -0.0001, entonces el valor de la presión se toma como el valor correcto de la presión de saturación.
- (j) Se calculan los volúmenes específicos del vapor y el líquido a partir del valor de z de vapor y z de líquido, además de dividir entre el peso molecular del compuesto para así obtener los volúmenes en unidades de litro/gramo o bien m^3/kg .
- (k) Calcular finalmente la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.

3. Cálculo de la temperatura de saturación y volúmenes de vapor y líquido.

- (a) Se lee el valor de P y se identifican automáticamente las propiedades del compuesto seleccionado.
- (b) Se obtiene una estimación inicial de la temperatura con ayuda de la ecuación de Antoine.
- (c) Se calculan α , $a\alpha$, A y B.
- (d) Se calcula la z de líquido, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz menor.

- (e) Se calcula $\ln \phi$ y ϕ del líquido.
- (f) Se calcula la z de vapor resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz mayor.
- (g) Se calcula $\ln \phi$ y ϕ del vapor.
- (h) Se obtiene la resta del valor de la fugacidad del vapor menos la del líquido.
- (i) Si la resta anterior es mayor que cero, la temperatura se debe aumentar. Si la resta es menor que cero, la temperatura se debe reducir. Cuando la resta es menor que 0.0001 y mayor que -0.0001, entonces el valor de la temperatura se toma como el valor correcto de la temperatura de saturación.
- (j) Se calculan los volúmenes específicos del vapor y el líquido a partir del valor de z de vapor y z de líquido, además de dividir entre el peso molecular del compuesto para así obtener los volúmenes en unidades de litro/gramo o bien m^3/kg .
- (k) Calcular finalmente la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.

4. Cálculo de temperaturas de saturación para un intervalo de presiones.

Se puede dar la opción de calcular la temperatura de saturación para un intervalo de presiones, por ejemplo: de 30 a 70 kPa. Se debe preguntar al usuario el número de puntos a calcular y hacer las divisiones automáticamente.

- (a) Leer el intervalo de presiones, $P_{inicial}$ y P_{final} .
- (b) Restar el valor final menos el inicial del intervalo.

- (c) Dividir esta resta entre el número de puntos que definió el usuario (por ejemplo: 10) y esta será la cantidad que aumentará la presión en cada paso, ΔP .
- (d) Empezar el cálculo en la presión inicial y calcular T^{sat} , volúmenes de líquido y vapor además de la entalpía y entropía residuales de acuerdo al punto 1.
- (e) Una vez encontrada la T^{sat} para este punto de P , se aumenta en $P = P + \Delta P$ y se calcula la nueva T^{sat} usando el punto 1.

5. Cálculo de presiones de saturación para un intervalo de temperaturas.

Se puede dar la opción de calcular la presión de saturación para un intervalo de temperaturas, por ejemplo: de 300 a 700 K. Se debe preguntar al usuario el número de puntos a calcular y hacer las divisiones automáticamente.

- (a) Leer el intervalo de temperaturas, $T_{inicial}$ y T_{final} .
- (b) Restar el valor final menos el inicial del intervalo.
- (c) Dividir esta resta entre el número de puntos que definió el usuario (por ejemplo: 10) y esta será la cantidad que aumentará la temperatura en cada paso, ΔT .
- (d) Empezar el cálculo en la temperatura inicial y calcular P^{sat} , volúmenes de líquido y vapor además de la entalpía y entropía residuales de acuerdo al punto 2.
- (e) Una vez encontrada la P^{sat} para este punto de T , se aumenta en $T = T + \Delta T$ y se calcula la nueva P^{sat} usando el punto 2.

6. Cálculo del volumen de vapor con la Ecuación del Gas Ideal.

Esta ecuación solo sirve para predecir el volumen de vapor a cierta presión y temperatura, por ello el cálculo es más sencillo.

- (a) Leer la temperatura T y la presión P .
- (b) Calcular el volumen del vapor mediante la ecuación: $V = \frac{RT}{P}$.
- (c) Si se definió un intervalo de presiones a temperatura fija, o un intervalo de temperaturas a presión fija, se lleva a cabo el cálculo cuantas veces sea necesario usando un incremento de cada punto de $\Delta T = T_{final} - T_{inicial}$ o bien $\Delta P = P_{final} - P_{inicial}$.

7. Cálculo de la presión de saturación y volumen de vapor usando la Ecuación del Gas Ideal y la Ecuación de Antoine.

- (a) Leer el valor de la temperatura.
- (b) Calcular la presión con ayuda de la ecuación de Antoine, verificando si está dentro del intervalo válido de temperaturas de dicha ecuación.
- (c) Calcular el volumen del vapor usando la ecuación del gas ideal $V = \frac{RT}{P}$.

8. Cálculo de la temperatura de saturación usando la Ecuación del Gas Ideal y la Ecuación de Antoine.

- (a) Leer el valor de la presión.
- (b) Calcular la temperatura con ayuda de la ecuación de Antoine, verificando si está dentro del intervalo permitido de presiones de dicha ecuación.
- (c) Calcular el volumen del vapor usando la ecuación del gas ideal $V = \frac{RT}{P}$.

3.2.3 Algoritmo para mezclas usando la ley de Raoult

Este es el algoritmo para realizar los cálculos relacionados con las mezclas binarias de compuestos usando la ley de Raoult.

Se considerarán 9 casos diferentes:

1. Calcular el valor puntual de x_i y y_i a partir de los valores de P y T fijos.
2. Calcular el valor puntual de y_1 a partir de los valores conocidos de P , T y x_1 .
3. Calcular el valor puntual de x_1 a partir de los valores conocidos de P , T y y_1 .
4. Calcular un valor puntual de temperatura de burbuja (P y x_1 conocidos).
5. Calcular un valor puntual de temperatura de rocío (P y y_1 conocidos).
6. Calcular un valor puntual de presión de burbuja (T y x_1 conocidos).
7. Calcular un valor puntual de presión de rocío (T y y_1 conocidos).
8. Calcular la presión de saturación de la mezcla mostrando el diagrama de presión de burbuja y de rocío.
9. Calcular la temperatura de saturación de la mezcla mostrando el diagrama de temperatura de burbuja y de rocío.

Los detalles de cada cálculo se mencionan a continuación.

1. Calcular el valor puntual de x_i y y_i a partir de los valores de P y T fijos.

- (a) Leer la presión P y la temperatura T .
- (b) Calcular la presión de saturación de los componentes 1 y 2 con ayuda de la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

- (c) Se toma el siguiente criterio para validar que la temperatura y la presión correspondan a valores de la región en que existen 2 fases:
- i. Se escoge el valor mayor de las presiones de saturación y la presión dada debe ser menor o igual a ese valor. Si es mayor, entonces esos valores de P y T corresponden a la región de líquido subenfriado o comprimido. Se despliega un mensaje que muestre esta situación al usuario y el cálculo se termina. Si la presión cumple con la anterior condición, se pasa al siguiente paso.
 - ii. Se escoge el valor menor de las presiones de saturación y la presión dada debe ser mayor o igual a ese valor. Si es menor, entonces esos valores de P y T corresponden a la región de vapor sobrecalentado. Se despliega un mensaje que muestre esta situación al usuario y el cálculo se termina. Si la presión cumple con la anterior condición, se pasa al siguiente punto.

- (d) Calcular la composición de líquido con la ecuación:

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat}}{P_1^{sat} - P_2^{sat}}$$

- (e) Calcular la composición de vapor con la ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Aquí se termina el cálculo.

2. Calcular el valor puntual de y_1 a partir de los valores conocidos de P , T y x_1 .

- (a) Leer x_1 , P y T .
- (b) Calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ecuación de Antoine.
- (c) Verificar la integridad de P y T usando el procedimiento del inciso (c) del punto 1.
- (d) Calcular la composición de vapor con la ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Aquí se termina el cálculo.

3. Calcular el valor puntual de x_1 a partir de los valores conocidos de P , T y y_1 .

- (a) Leer y_1 , P y T .
- (b) Calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ecuación de Antoine.
- (c) Verificar la integridad de P y T usando el inciso (c) del punto 1.
- (d) Calcular la composición de líquido con la ecuación:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

Aquí se termina el cálculo.

4. Calcular un valor puntual de temperatura de burbuja.

- (a) Leer la presión P y el valor de x_1 .
- (b) Se calculan las temperaturas de saturación de los componentes 1 y 2 T_1^{sat} y T_2^{sat} con ayuda de la ecuación de Antoine:

$$T_i = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i$$

- (c) Se verifican los dos siguientes casos:
- Si $x_1 = 0$, se hace $y_1 = 0$ y $T^{sat} = T_2^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
 - Si $x_1 = 1$, se hace $y_1 = 1$ y $T^{sat} = T_1^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
- (d) Se obtiene una temperatura promedio para iniciar el cálculo con la siguiente fórmula:

$$T = \frac{T_1^{sat} + T_2^{sat}}{2}$$

- (e) Se calcula el valor de α con el valor de T dado, con la ecuación:

$$\ln \alpha = A_1 - A_2 - \frac{B_1}{T + C_1} + \frac{B_2}{T + C_2}$$

- (f) Se calcula la presión de saturación del componente 2 con la ecuación:

$$P_2^{sat} = \frac{P}{[x_1 \alpha + (1 - x_1)]}$$

- (g) Se calcula un nuevo valor de temperatura usando la ecuación de Antoine para el componente 2:

$$T = \frac{B_2}{A_2 - \ln P_2^{sat}} - C_2$$

- (h) Si se cumple que $|T - T_{ant}| \leq 0.0001$, entonces se ha encontrado el valor correcto de la temperatura de saturación. Si no, se hace $T_{ant} = T$ y se regresa al inciso (e).
- (i) Con la temperatura correcta se calcula la presión de saturación del componente 1 con la ecuación de Antoine.
- (j) Calcular la composición de vapor con la ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Aquí se termina el cálculo.

5. Calcular un valor puntual de temperatura de rocío.

- (a) Leer la presión P y el valor de y_1 .
- (b) Calcular las temperaturas de saturación con la ecuación de Antoine.
- (c) Se verifican los dos siguientes casos:
- Si $y_1 = 0$, se hace $x_1 = 0$ y $T^{sat} = T_2^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
 - Si $y_1 = 1$, se hace $x_1 = 1$ y $T^{sat} = T_1^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.

- (d) Se obtiene una temperatura promedio para iniciar el cálculo con la siguiente fórmula:

$$T = \frac{T_1^{sat} + T_2^{sat}}{2}$$

- (e) Se calcula el valor de α con el valor de T dado, con la ecuación:

$$\ln \alpha = A_1 - A_2 - \frac{B_1}{T + C_1} + \frac{B_2}{T + C_2}$$

- (f) Se calcula la presión de saturación del componente 1 con la ecuación:

$$P_1^{sat} = P[y_1 + (1 - y_1)\alpha]$$

- (g) Se calcula un nuevo valor de la temperatura para el componente 1 con la ecuación de Antoine:

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

- (h) Si se cumple que $|T - T_{ant}| \leq 0.0001$, entonces se ha encontrado el valor correcto de la temperatura de saturación. Si no, se hace $T_{ant} = T$ y se regresa al inciso (e).
- (i) Con la temperatura correcta se calcula la presión de saturación del componente 1: P_1^{sat} con la ecuación de Antoine.
- (j) Calcular la composición de vapor con la ecuación:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

Aquí se termina el cálculo.

6. Calcular un valor puntual de presión de burbuja.

- (a) Leer la temperatura T y el valor de x_1 .
- (b) Calcular las presiones de saturación del componente 1 y 2: P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ecuación de Antoine.
- (c) Validar el valor de la temperatura dada comparándola con los límites de temperatura en que se puede aplicar la ecuación de Antoine. Si no está dentro de los límites de aplicación, se muestra un mensaje y se termina el cálculo.
- (d) Se verifican los dos siguientes casos:
- Si $x_1 = 0$, se hace $y_1 = 0$ y $P^{sat} = P_2^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
 - Si $x_1 = 1$, se hace $y_1 = 1$ y $P^{sat} = P_1^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
- (e) Calcular la presión del sistema con la ecuación:

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1$$

- (f) Calcular la composición de vapor con la ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Aquí se termina el cálculo.

7. Calcular un valor puntual de presión de rocío.

- (a) Leer la temperatura T y el valor de y_1 .
- (b) Calcular las presiones de saturación del componente 1 y 2: P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ecuación de Antoine.
- (c) Validar el valor de la temperatura dada compárandola con los límites de temperatura en que se puede aplicar la ecuación de Antoine. Si no está dentro de los límites de aplicación, se muestra un mensaje y se termina el cálculo.
- (d) Se verifican los dos siguientes casos:
- Si $y_1 = 0$, se hace $x_1 = 0$ y $P^{sat} = P_2^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
 - Si $y_1 = 1$, se hace $x_1 = 1$ y $P^{sat} = P_1^{sat}$. Aquí se termina el cálculo.
- (e) Calcular la presión del sistema con la ecuación:

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{(1-y_1)}{P_2^{sat}}}$$

- (f) Se obtiene la composición de líquido con la ecuación:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

Aquí se termina el cálculo.

8. Calcular la presión de saturación de la mezcla.

Se tienen dos casos dentro de este cálculo, primero se obtendrá el diagrama de presión de burbuja y después el de presión de rocío.

I.- Para obtener el diagrama de presión de burbuja:

En realidad, este procedimiento es el mismo que el del punto 6, repetido tantas veces como x_i varía, por ejemplo, para 10 valores $x_1 = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$. El procedimiento sólo se modifica como sigue:

- (a) Leer la temperatura e identificar los compuestos y sus constantes.
- (b) Hacer $x_1 = 0, y_i = 0$ y calcular la presión de saturación de los 2 componentes puros P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ayuda de ecuación de Antoine. En este punto $P = P_2^{sat}$ es la presión de saturación.
- (c) Aumentar el valor de la composición de líquido: $x_1 = x_1 + 0.1$, o bien, $x_1 = x_1 + \Delta x$ en caso de haberse definido un número específico de puntos en el diagrama.
- (d) Calcular la presión de saturación para este nuevo valor de x_i con la ecuación:

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1.$$
- (e) Obtener el valor de y_1 con la ecuación: $y_1 = x_1 P_1^{sat} / P$.
- (f) Regresar al inciso (c) hasta que $x_1 = 1$. En este caso, $x_1 = 1, y_1 = 1$ y $P = P_1^{sat}$ y se acaba el algoritmo.

II.- Para obtener el diagrama de presión de rocío:

En realidad, este procedimiento es el mismo que el del punto 7, repetido tantas veces como y_i varía, por ejemplo, para 10 valores $y_1 = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$. El procedimiento sólo se modifica como sigue:

Se suponen conocidas T , P_1^{sat} y P_2^{sat} que ya se obtuvieron en el cálculo anterior.

- (a) Se definen el valor inicial de la composición de vapor $y_1 = 0$, $x_1 = 0$,
 $P = P_2^{sat}$.
- (b) Se aumenta el valor de la composición de vapor $y_1 = y_1 + 0.1$, o bien $y_1 = y_1 + \Delta y$ (en caso de que el usuario haya definido un número de puntos).
- (c) Se obtiene la presión de saturación con la ecuación:

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{(1-y_1)}{P_2^{sat}}}$$

- (d) Se obtiene el valor de x_1 con la ecuación: $x_1 = y_1 P / P_1^{sat}$.
- (e) Si $y_1 = 1$, se hace $x_1 = 1$, $P = P_1^{sat}$ y se acaba el cálculo. Si no, se regresa al inciso (b).

9. Calcular la temperatura de saturación de la mezcla.

I.- Para obtener el diagrama de la temperatura de burbuja.

En realidad, este procedimiento es el mismo que el del punto 4, repetido tantas veces como x_i varía, por ejemplo, para 10 valores $x_1 = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$. El procedimiento sólo se modifica como sigue:

- (a) Se lee el valor de P y se identifican los compuestos y sus constantes.
- (b) Se calcula el valor de T_1^{sat} y T_2^{sat} con ayuda de la ecuación de Antoine usando este valor de P .
- (c) Se hace $x_1 = 0$, $y_1 = 0$ y $T = T_2^{sat}$.

(d) Aumentar el valor de la composición de líquido: $x_1 = x_1 + 0.1$, o bien, $x_1 = x_1 + \Delta x$ en caso de haberse definido un número específico de puntos en el diagrama.

(e) Se calcula α con el valor de T actual con la ecuación:

$$\ln \alpha = A_1 - A_2 - \frac{B_1}{T + C_1} + \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde A_i , B_i , y C_i son las constantes de Antoine del compuesto i .

(f) Se calcula la presión de saturación del componente 2 con la ecuación:

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1 \alpha + (1 - x_1)}$$

(g) Se calcula un nuevo valor de T usando la ecuación de Antoine para el componente 2 puro:

$$T = \frac{B_2}{A_2 - \ln P_2^{sat}} - C_2$$

(h) Si: $|T - T_{ant}| \leq 0.0001$ entonces se ha encontrado el valor correcto de T^{sat} para este punto de x_1 . Si no se cumple la condición anterior, se hace $T_{ant} = T$ y se regresa al inciso (e).

(i) Si se cumple el punto anterior, entonces T ha alcanzado la convergencia y se procede a calcular el valor de la composición del vapor tomando en cuenta lo siguiente:

- Se calcula el valor de la presión de saturación del componente 1 P_1^{sat} .
- Se calcula la composición de vapor con la ecuación: $y_1 = x_1 P_1^{sat} / P$.

- (j) Regresar al inciso (d) hasta que $x_1 = 1$. En este caso, $x_1 = 1$, $y_1 = 1$ y $T = T_1^{sat}$ y se acaba el algoritmo.

II.- Para obtener el diagrama de temperatura de rocío.

En realidad, este procedimiento es el mismo que el del punto 5, repetido tantas veces como y_i varía, por ejemplo, para 10 valores $y_1 = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$. El procedimiento solo se modifica como sigue:

Se suponen conocidas P , T_1^{sat} y T_2^{sat} que ya se obtuvieron en el cálculo anterior.

- (a) Se hace $y_1 = 0$, $x_1 = 0$ y $T = T_2^{sat}$.
- (b) Se aumenta el valor de la composición de vapor $y_1 = y_1 + 0.1$, o bien $y_1 = y_1 + \Delta y$ (en caso de que el usuario haya definido un número de puntos).
- (c) Se calcula α con el valor de T y la ecuación:

$$\ln \alpha = A_1 - A_2 - \frac{B_1}{T + C_1} + \frac{B_2}{T + C_2}$$

- (d) Se calcula la presión de saturación del componente 1 con la ecuación:

$$P_1^{sat} = P[y_1 + (1 - y_1)\alpha]$$

- (e) Se calcula un nuevo valor de la temperatura usando la ecuación de Antoine para el componente 1 puro:

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{sat}} - C_1$$

(f) Si: $|T - T_{ant}| \leq 0.0001$ entonces se ha encontrado el valor correcto de T^{sat} para este punto de y_1 .

Si no se cumple la condición anterior, se hace $T_{ant} = T$ y se regresa al inciso (c).

(g) Si se cumple el punto anterior, entonces T ha alcanzado la convergencia y se procede a calcular el valor de la composición de líquido con la ecuación:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

Donde P_1^{sat} es el último valor estable calculado en el inciso (d).

(h) Si $y_1 = 1$ se hace $x_1 = 1$, $T = T_1^{sat}$ y se termina el cálculo. Si $y_1 < 1$ se debe regresar al inciso (b).

3.2.4 Algoritmo para mezclas usando ecuaciones cúbicas de estado

Este es el algoritmo para realizar los cálculos relacionados con las mezclas binarias de compuestos usando una ecuación cúbica de estado explícita en presión. Se considerarán 5 casos diferentes:

1. Calcular x_i y y_i (además de $\Delta H'$ y $\Delta S'$) a partir de los valores de P y T .
2. Calcular el valor puntual de y_i (además de $\Delta H'$ y $\Delta S'$) a partir de un valor dado de x_i , P y T .
3. Calcular el valor puntual de x_i (además de $\Delta H'$ y $\Delta S'$) a partir de un valor dado de y_i , P y T .

4. Calcular la temperatura de saturación de la mezcla (además de $\Delta H'$ y $\Delta S'$) mostrando los diagramas de temperatura de burbuja y de temperatura de rocío.
5. Calcular la presión de saturación de la mezcla (además de $\Delta H'$ y $\Delta S'$) mostrando los diagramas de presión de burbuja y de rocío.

Los detalles de los casos anteriores se presentan a continuación:

1. Cálculo x_i y y_i a partir de los valores de P y T :

- (a) Se lee el valor de la temperatura y presión.
- (b) Se supone un valor inicial de $x_1 = 0.4$ y de $y_1 = 0.8$ para empezar el cálculo.
- (c) Se calcula la z de líquido así como el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^l$ para esos valores de x_i .
- (d) Se calcula la z del vapor así como el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^v$ para esos valores de y_i .
- (e) Se obtiene el valor de relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$ y se calculan los nuevos valores de $y_i = K_i x_i$.
- (f) Se obtiene la suma de los valores de y_1 y y_2 . Se normalizan los valores de $y_i = y_i / \sum y_i$. Con esto se tendrán nuevos valores de y_i .
- (g) Con los valores obtenidos de y_i se repite el cálculo desde el inciso (d) hasta que el valor de y_1 no cambie significativamente: $y_{i,nueva} - y_{i,anterior} \leq 0.0001$.
- (h) Una vez que el valor de y_i sea estable, se calcula $\sum y_i$ y se procede a evaluar el siguiente criterio:
 - Si la z de vapor y líquido son iguales (o sea, hay una sola raíz) se informa al usuario que la temperatura y presión no están dentro de los valores que generan dos fases y se concluye el cálculo.

- Si $x_1 \leq 0.0001$ y $\Sigma y_i > 0.9999$ se termina el cálculo y se reporta esta situación al usuario. En este caso significaría que hay que disminuir el valor de x_i y esto sale de los límites del programa, pues una composición menor a 0.0001 es muy baja.
 - Si $x_1 \geq 0.9999$ y $\Sigma y_i < 0.9999$ el cálculo se detiene porque x_i ya no puede aumentar.
 - Si $|1 - \Sigma y_i| \leq 0.0001$ se dan por buenos los valores de x_i y y_i para esa temperatura y presión dadas y se procede al siguiente punto a calcular $\Delta H'$ y $\Delta S'$.
 - Si $\Sigma y_i > 1$ se reduce el valor de x_1 y se regresa al inciso (c).
 - Si $\Sigma y_i < 1$ se aumenta el valor de x_1 y se regresa al inciso (c).
- (i) Calcular la entalpía y entropía residuales usando la ecuación de estado seleccionada.

2. Calcular el valor puntual de y_i a partir de un valor dado de x_i , P y T .

El cálculo se realiza en forma directa, solo iterando hasta que el valor de y_i converja.

- (a) Leer el valor valor de x_1 , P y T .
- (b) Calcular el valor de la z de líquido y el coeficiente de fugacidad en solución $\hat{\phi}_i^l$.
- (c) Suponer un valor inicial de $y_1 = 0.4$.
- (d) Calcular el valor de la z del vapor y el coeficiente de fugacidad en solución $\hat{\phi}_i^v$.

- (e) Se obtiene el valor de relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$ y se calculan los nuevos valores de $y_i = K_i x_i$.
- (f) Se obtiene la suma de los valores de y_1 y y_2 . Se normalizan los valores de $y_i = y_i / \Sigma y_i$. Con esto se tendrán nuevos valores de y_i .
- (g) Con los valores obtenidos de y_i se repite el cálculo desde el inciso (d) hasta que el valor de y_1 no cambie significativamente: $y_{1,nueva} - y_{1,anterior} \leq 0.0001$.
- (h) Una vez que el valor de y_i sea estable, se termina el cálculo y se dan por buenos los valores de las y_i calculadas y se procede al siguiente punto a calcular $\Delta H'$ y $\Delta S'$.
- (i) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.

3. Calcular el valor puntual de x_i a partir de un valor dado de y_i , P y T .

El cálculo se realiza en forma directa, solo iterando hasta que el valor de x_i converja.

- (a) Leer el valor valor de y_1 , P y T .
- (b) Calcular el valor de la z del vapor y el coeficiente de fugacidad en solución $\hat{\phi}_i^v$.
- (c) Suponer un valor inicial de $x_1 = 0.4$.
- (d) Calcular el valor de la z de líquido y el coeficiente de fugacidad en solución $\hat{\phi}_i^l$.
- (e) Se obtiene el valor de relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$ y se calculan los nuevos valores de $x_i = y_i / K_i$.

- (f) Se obtiene la suma de los valores de x_1 y x_2 . Se normalizan los valores de $x_i = x_i / \sum x_i$. Con esto se tendrán nuevos valores de x_i .
- (g) Con los valores obtenidos de x_i se repite el cálculo desde el inciso (d) hasta que el valor de x_1 no cambie significativamente: $x_{1,nueva} - x_{1,anterior} \leq 0.0001$.
- (h) Una vez que el valor de x_i sea estable, se termina el cálculo y se dan por buenos los valores de las x_i calculadas y se procede al siguiente punto a calcular $\Delta H'$ y $\Delta S'$.
- (i) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.

4. Calcular la temperatura de saturación de la mezcla mostrando los diagramas de temperatura de burbuja y de temperatura de rocío.

I.- Para mostrar el diagrama de temperatura de burbuja:

- (a) Se lee el valor de P y se identifican automáticamente las propiedades de los compuestos seleccionados.
- (b) Se hace $x_1 = 0$ y $y_1 = 0.1$.
- (c) Se obtiene una estimación inicial de la temperatura de la siguiente manera:
- Si $x_1 = 0$: Se calcula una temperatura con la ecuación de Antoine para el componente 2 puro.
 - Si $x_1 \neq 0$: Se toma la temperatura de saturación del punto anterior calculado. Es decir, si se desea calcular la T^{sat} para $x_1 = 0.5$ se tomará la T^{sat} del punto $x_1 = 0.4$ como una estimación inicial de la temperatura.
- (d) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del líquido (dependen de x_i).

- (e) Se calcula la z del líquido, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz menor.
- (f) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^l$ correspondiente a la fase líquida.
- (g) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del vapor (dependen de y_i).
- (h) Se calcula la z de vapor resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz mayor.
- (i) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^v$ correspondiente a la fase vapor.
- (j) Se obtienen los valores de la relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l/\hat{\phi}_i^v$.
- (k) Se normalizan los valores de la composición de vapor $y_i = K_i x_i$.
- (l) Se obtiene la suma Σy_i .
- (m) Se obtienen nuevos valores de y_i usando $y_i = y_i/\Sigma y_i$.
- (n) Se comprueba el criterio de saturación: Si $|1 - \Sigma y_i| \leq 0.0001$ se considera correcto el valor de la temperatura actual de saturación y las y_i calculadas y se salta al inciso (q). Pero también debe considerarse que además del criterio anterior, que la z de vapor sea diferente que la del líquido.
- (o) Si no se cumple el punto anterior se procede a modificar la temperatura de acuerdo con lo siguiente:
 - i. Si $x_i = 0$ y las z de vapor y de líquido son iguales entonces hay problemas y hay que hacer lo siguiente: Tomar la temperatura crítica menor de los dos componentes y regresar al inciso (d) y activar la bandera de que ya se pasó por este punto, por si no se resuelve este problema, no se quede ciclando el programa al llegar a este punto.

- ii. Si las z del vapor y líquido son diferentes, se procede a modificar la temperatura.
- (p) Una vez modificada la temperatura, se regresa al inciso (d) hasta que converja el sistema y se encuentren los valores aceptables de T^{sat} y y_i .
- (q) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.
- (r) Cuando el punto anterior se cumpla, se hace $x_i = x_i + 0.1$ o bien, si el usuario definió el número de puntos que desea para el diagrama entonces se hace $x_i = x_i + \Delta x$. Después se regresa al inciso (c) hasta que $x_i = 1$.

Aquí se termina el cálculo de la temperatura de burbuja y se sigue con el cálculo de temperatura de rocío.

II.- Para mostrar el diagrama de temperatura de rocío:

Este algoritmo supone que antes se llevó a cabo el cálculo de temperatura de burbuja.

- (a) Se hace $y_1 = 0$ y $x_1 = 0.1$.
- (b) Se obtiene una estimación inicial de la temperatura de la siguiente manera:
 - Si $y_1 = 0$: Se obtiene la temperatura de saturación correspondiente al cálculo anterior de temperatura de burbuja para el punto $x_1 = 0$.
 - Si $x_1 \neq 0$: Se toma la temperatura de saturación del punto anterior calculado. Es decir, si se desea calcular la T^{sat} para $y_1 = 0.5$ se tomará la T^{sat} del punto $y_1 = 0.4$ como una estimación inicial de la temperatura.
- (c) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del vapor (dependen de y_i).
- (d) Se calcula la z del vapor, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz mayor.
- (e) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^v$ correspondiente a la fase vapor.
- (f) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del líquido (dependen de x_i).
- (g) Se calcula la z del líquido resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz menor.
- (h) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^l$ correspondiente a la fase líquida.
- (i) Se obtienen los valores de la relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$.
- (j) Se normalizan los valores de la composición del líquido $x_i = y_i / K_i$.

- (k) Se obtiene la suma Σx_i .
- (l) Se obtienen nuevos valores de x_i usando $x_i = x_i / \Sigma x_i$.
- (m) Se comprueba el criterio de saturación: Si $|1 - \Sigma x_i| \leq 0.0001$ se considera correcto el valor de la temperatura actual de saturación y las y_i calculadas y se salta al inciso (o). Si no se cumple esto, se procede a modificar la temperatura.
- (n) Una vez modificada la temperatura, se regresa al inciso (c) hasta que converja el sistema y se encuentren los valores aceptables de T^{sat} y x_i .
- (o) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.
- (p) Cuando el punto anterior se cumpla, se hace $y_i = y_i + 0.1$ o bien, si el usuario definió el número de puntos que desea para el diagrama entonces se hace $y_i = y_i + \Delta y$. Después se regresa al inciso (b) hasta que $y_i = 1$.

Aquí se termina el cálculo de la temperatura de rocío.

5. Calcular la presión de saturación de la mezcla mostrando los diagramas de presión de burbuja y de rocío.

I.- Para mostrar el diagrama de presión de burbuja:

- (a) Se lee el valor de T y se identifican automáticamente las propiedades de los compuestos seleccionados.
- (b) Se hace $x_1 = 0$ y $y_1 = 0.1$.
- (c) Se obtiene una estimación inicial de la presión de la siguiente manera:

- Si $x_1 = 0$: Se calcula una presión con la ecuación de Antoine para el componente 2 puro.
 - Si $x_1 \neq 0$: Se toma la presión de saturación del punto anterior calculado. Es decir, si se desea calcular la P^{sat} para $x_1 = 0.5$ se tomará la P^{sat} del punto $x_1 = 0.4$ como una estimación inicial de la presión.
- (d) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del líquido (dependen de x_i).
- (e) Se calcula la z del líquido, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz menor.
- (f) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^l$ correspondiente a la fase líquida.
- (g) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del vapor (dependen de y_i).
- (h) Se calcula la z de vapor resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz mayor.
- (i) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^v$ correspondiente a la fase vapor.
- (j) Se obtienen los valores de la relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$.
- (k) Se normalizan los valores de la composición de vapor $y_i = K_i x_i$.
- (l) Se obtiene la suma Σy_i .
- (m) Se obtienen nuevos valores de y_i usando $y_i = y_i / \Sigma y_i$.
- (n) Se comprueba el criterio de saturación: Si $|1 - \Sigma y_i| \leq 0.0001$ se considera correcto el valor de la presión actual de saturación y las y_i calculadas y se salta al inciso (q). Pero también debe considerarse que además del criterio anterior, que la z de vapor sea diferente que la del líquido.

- (o) Si no se cumple el punto anterior se procede a modificar la presión de acuerdo con lo siguiente:
- i. Si $x_i = 0$ y las z de vapor y de líquido son iguales entonces hay problemas y hay que hacer lo siguiente: Tomar la presión crítica menor de los dos componentes y regresar al inciso (d) y activar la bandera de que ya se pasó por este punto, por si no se resuelve este problema, no se quede ciclando el programa al llegar a este punto.
 - ii. Si las z del vapor y líquido son diferentes, se procede a modificar la presión.
- (p) Una vez modificada la presión, se regresa al inciso (d) hasta que converja el sistema y se encuentren los valores aceptables de P^{sat} y y_i .
- (q) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.
- (r) Cuando el punto anterior se cumpla, se hace $x_i = x_i + 0.1$ o bien, si el usuario definió el número de puntos que desea para el diagrama entonces se hace $x_i = x_i + \Delta x$. Después se regresa al inciso (c) hasta que $x_i = 1$.

Aquí se termina el cálculo de la presión de burbuja y se sigue con el cálculo de presión de rocío.

II.- Para mostrar el diagrama de presión de rocío:

Este algoritmo supone que antes se llevó a cabo el cálculo de presión de burbuja.

- (a) Se hace $y_1 = 0$ y $x_1 = 0.1$.

- (b) Se obtiene una estimación inicial de la presión de la siguiente manera:
- Si $y_1 = 0$: Se obtiene la presión de saturación correspondiente al cálculo anterior de presión de burbuja para el punto $x_1 = 0$.
 - Si $y_1 \neq 0$: Se toma la presión de saturación del punto anterior calculado. Es decir, si se desea calcular la P^{sat} para $y_1 = 0.5$ se tomará la P^{sat} del punto $y_1 = 0.4$ como una estimación inicial de la presión.
- (c) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del vapor (dependen de y_i).
- (d) Se calcula la z del vapor, resolviendo la ecuación cúbica y tomando la raíz mayor.
- (e) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^v$ correspondiente a la fase vapor.
- (f) Se calculan α , $a\alpha$, A y B del líquido (dependen de x_i).
- (g) Se calcula la z del líquido resolviendo la ecuación de estado cúbica y tomando la raíz menor.
- (h) Se calcula el volumen real usando $V = zRT/P$ para después calcular los coeficientes $\hat{\phi}_i^l$ correspondiente a la fase líquida.
- (i) Se obtienen los valores de la relación de evaporación en equilibrio $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$.
- (j) Se normalizan los valores de la composición del líquido $x_i = y_i / K_i$.
- (k) Se obtiene la suma Σx_i .
- (l) Se obtienen nuevos valores de x_i usando $x_i = x_i / \Sigma x_i$.
- (m) Se comprueba el criterio de saturación: Si $|1 - \Sigma x_i| \leq 0.0001$ se considera correcto el valor de la presión actual de saturación y las y_i calculadas y se salta al inciso (o). Si no se cumple esto, se procede a modificar la presión.

- (n) Una vez modificada la presión, se regresa al inciso (c) hasta que converja el sistema y se encuentren los valores aceptables de P^{sat} y x_i .
- (o) Calcular la entalpía y entropía residuales con la ecuación de estado seleccionada.
- (p) Cuando el punto anterior se cumpla, se hace $y_i = y_i + 0.1$ o bien, si el usuario definió el número de puntos que desea para el diagrama entonces se hace $y_i = y_i + \Delta y$. Después se regresa al inciso (b) hasta que $y_i = 1$.

Aquí se termina el cálculo de la presión de rocío.

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones

Con la realización de este programa de cómputo queda claro que si bien no es un software tan poderoso como otros comerciales, por su sencillez y flexibilidad permite cuando menos la aplicación como herramienta didáctica en la enseñanza de la termodinámica.

El proceso de cálculo que realiza el programa está adecuado para modificar inteligentemente la temperatura, presión o composición de un componente de un sistema dado. Pero es necesario aclarar que hay todavía muchas mejoras pendientes. Por ejemplo, el programa no puede reconocer si la ecuación de estado empleada es la más adecuada para el sistema especificado. Esto puede provocar errores en los resultados así como dificultades en la convergencia. Así que el usuario es responsable de la elección correcta de la ecuación que utilizará.

Este programa permite ver que las ecuaciones de estado son muy buenas en la predicción de propiedades termodinámicas de ciertos sistemas, tales como mezclas de compuestos no muy polares o compuestos puros que no se encuentren a muy bajas temperaturas, y puede servir como plataforma sólida para construir las mejoras necesarias, de manera que mejore las predicciones de un mayor número de sistemas y componentes químicos.

Las ecuaciones de estado son un esfuerzo matemático y experimental por predecir las propiedades y comportamiento de un sistema termodinámico dado, pero distan mucho de la generalidad en su aplicación a todos los compuestos conocidos. Esto se debe a que hay factores que no son tomados en cuenta dentro de dichas ecuaciones y que pueden repercutir considerablemente en el cálculo de una propiedad termodinámica. Actualmente se han hecho modificaciones sobre algunos parámetros de las ecuaciones para adecuarse mejor a ciertos sistemas o compuestos y los resultados han sido muy buenos, pero no hay garantía de que esas mismas modificaciones sirvan de la misma manera a otros compuestos que no sean químicamente similares a los que se enfocaron los cambios.

A medida que el número de grados de libertad de un sistema aumenta, las ecuaciones de estado empiezan a encontrar su *punto débil*, pues pueden ser buenas prediciendo el comportamiento de ciertos sistemas pero de otros no. También los valores de las propiedades de la fase líquida pueden llegar a estar bastante alejados de la realidad. Por ello, las ecuaciones de estado deben adaptarse para describir un sistema en especial, que generalmente lo hacen bien solamente en la fase vapor, perdiendo de esta forma su generalidad. Sin embargo, cuando se les combina con un modelo de solución, pueden generar datos aceptablemente cercanos a la realidad. Por consiguiente, si se desea una buena predicción, en la mayoría de los casos, no es suficiente usar solamente una ecuación de estado y es por ello necesario que en un futuro se incorpore al programa la capacidad de manejar modelos de solución diferentes.

Algunos resultados de cálculos realizados con los algoritmos del programa para el metanol usando la ecuación de estado cúbica de Peng/Robinson pueden verse en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3, donde además se reportan el error con respecto a los datos

experimentales reportados (Perry, 1992). A pesar de las dificultades del cálculo es posible obtener resultados aceptables.

	Real	Calculada	% de error
$T^{sat}(K) =$	320	-	-
$P^{sat}(bar) =$	0.4817	-	-
$V^{liq}(m^3/kg) =$	1.306E-03	1.525E-03	16.77
$V^{vap}(m^3/kg) =$	1.6610	1.706	-2.71

Tabla 4.1: Tabla de valores obtenidos para el Metanol a P y T fijas.

	Real	Calculada	% de error
$T^{sat}(K) =$	320	320.4858	-0.15
$P^{sat}(bar) =$	0.4817	-	-
$V^{liq}(m^3/kg) =$	1.306E-03	1.526E-03	16.85
$V^{vap}(m^3/kg) =$	1.6610	1.7090	-2.89

Tabla 4.2: Tabla de valores obtenidos para el Metanol a Presión fija.

	Real	Calculada	% de error
$T^{sat}(K) =$	320	-	-
$P^{sat}(bar) =$	0.4817	0.47106	2.2
$V^{liq}(m^3/kg) =$	1.306E-03	1.525E-03	16.77
$V^{vap}(m^3/kg) =$	1.6610	1.744	-5

Tabla 4.3: Tabla de valores obtenidos para el Metanol a T fija.

En las figuras 8, 9 y 10 se muestran algunas pantallas que muestran los resultados de cálculo de equilibrio de fases para el cloruro de metilo en diferentes situaciones.

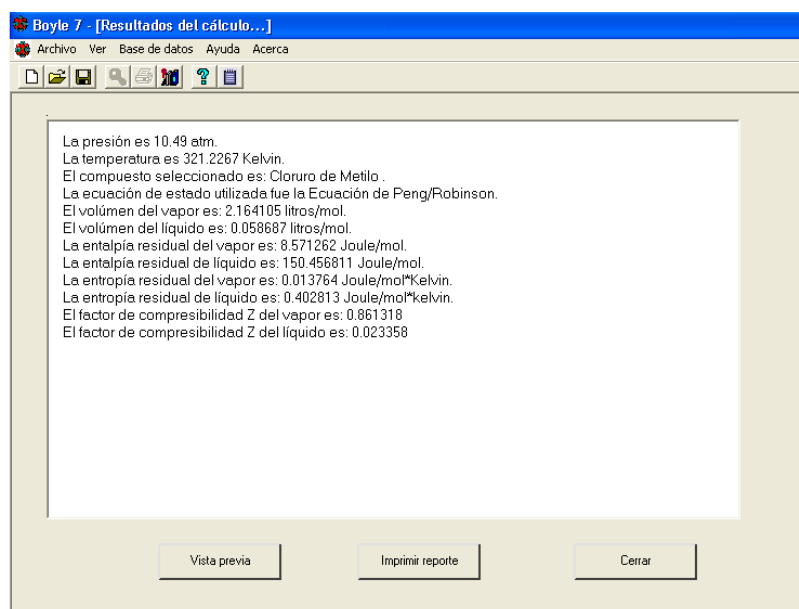


Figura 8: Pantalla de salida para el cloruro de metilo fijando el valor de P.

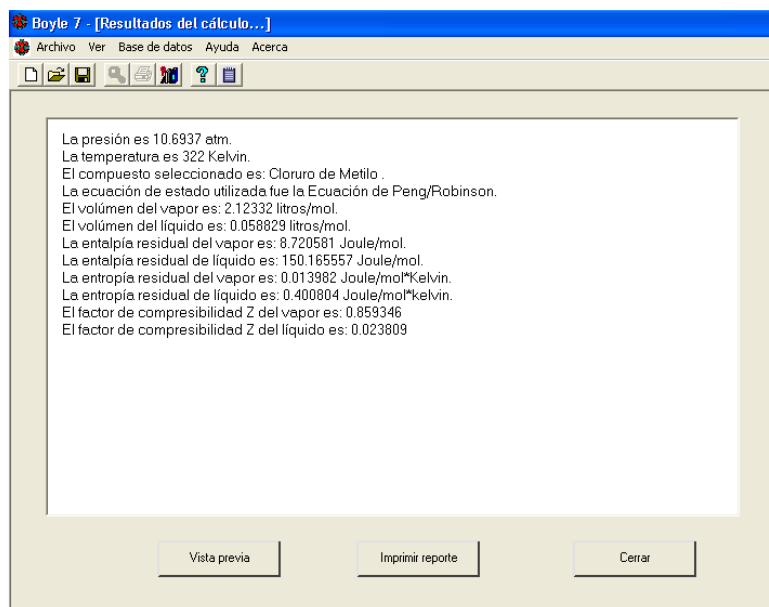


Figura 9: Pantalla de salida para el cloruro de metilo fijando el valor de T.

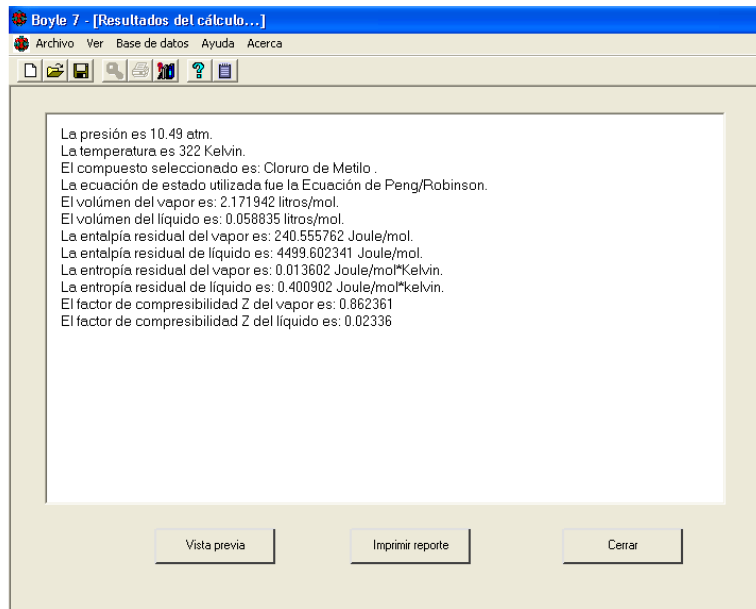


Figura 10: Pantalla de salida para el cloruro de metilo fijando P y T.

4.2 Recomendaciones

Las ecuaciones de estado están en proceso de perfección, es por ello que este programa se distribuirá con su código fuente, de esta forma, se podrá ajustar a los nuevos cambios para que no se vuelva obsoleto. Un aspecto importante en la aplicación de una ecuación de estado es el uso de reglas de mezclado. Hay investigaciones y trabajos recientes que hacen adaptaciones a las reglas de mezclado para mejorar la información que se obtienen con las ecuaciones de estado en situaciones especiales como altas temperaturas y presiones.

Apéndice A

Ecuaciones de Estado

A.1 Ecuación de estado de Redlich-Kwong

Su forma estándar es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)} \quad (\text{A.1})$$

Los parámetros que se utilizan son:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{A.2})$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} = \frac{0.08664 RT_c}{P_c} \quad (\text{A.3})$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} = \frac{0.42748 P_r}{T_r^{2.5}} \quad (\text{A.4})$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0.08664 P_r}{T_r} \quad (\text{A.5})$$

Formas Polinomiales:

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P} \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right) V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (\text{A.7})$$

Parámetros para mezclas:

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (\text{A.8})$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (\text{A.9})$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \text{ o bien : } a_{ij} = (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{A.10})$$

$$A = (\sum y_i \sqrt{A_i})^2 \quad (\text{A.11})$$

$$B = \sum y_i B_i \quad (\text{A.12})$$

Para el cálculo de fugacidades en mezclas:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left(\frac{ab_i}{b} - 2\sqrt{aa_i} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - 2\sqrt{\frac{A_i}{A}} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (\text{A.14})$$

Para calcular entalpía y entropía residuales:

$$\Delta H' = RT \left[1 - z + \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \right] \quad (\text{A.15})$$

$$\Delta S' = -R \left\{ \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a}{2bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \right\} \quad (\text{A.16})$$

A.2 Ecuación de estado de Soave

Su forma estándar es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (\text{A.17})$$

Los parámetros que se utilizan son:

$$a = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{A.18})$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (\text{A.19})$$

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{A.20})$$

$$\text{o bien : } \alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{A.21})$$

$$\text{donde } m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (\text{A.22})$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2T^2} = \frac{0.42747P_r}{T_r^2} \quad (\text{A.23})$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0.08664P_r}{T_r} \quad (\text{A.24})$$

Para el hidrógeno (Graboski y Daubert, 1979):

$$\alpha = 1.202 \exp(-0.30288T_r) \quad (\text{A.25})$$

Formas Polinomiales:

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P}(a\alpha - bRT - Pb^2)V - \frac{a\alpha b}{P} = 0 \quad (\text{A.26})$$

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (\text{A.27})$$

Parámetros para mezclas:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_{ii}(a\alpha)_{jj}} \quad (\text{A.28})$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (\text{A.29})$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (\text{A.30})$$

$$A = (a\alpha)P/(RT)^2 \quad (\text{A.31})$$

$$B = bP/RT \quad (\text{A.32})$$

$$B_i = b_i P/RT \quad (\text{A.33})$$

k_{ij} es un parámetro numérico que incluye la interacción entre moléculas, tiene un valor diferente para cada mezcla de sustancias y es cero para pares de hidrocarburos e hidrógeno.

Para el cálculo de fugacidades en mezclas:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{a\alpha}{bRT} \left(\frac{b_i}{b} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (\text{A.34})$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B}(z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (\text{A.35})$$

Para calcular entalpía y entropía residuales:

$$D_i = -T \frac{d(a\alpha)_i}{dT} = \left[m(a\alpha) \sqrt{T_r/\alpha} \right]_i \quad (\text{A.36})$$

$$D = \sum_i \sum_j y_i y_j m_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i \alpha_i} \sqrt{a_j T_{rj}} \quad (\text{A.37})$$

$$\Delta \frac{H'}{RT} = 1 - z + \frac{1}{bRT} (a\alpha + D) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (\text{A.38})$$

$$\Delta \frac{H'}{RT} = 1 - z + \frac{A}{B} \left(1 + \frac{D}{a\alpha} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (\text{A.39})$$

$$\Delta \frac{S'}{R} = -\ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{D}{bRT} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (\text{A.40})$$

$$\Delta \frac{S'}{R} = -\ln(z - B) - \frac{BD}{Aa\alpha} \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (\text{A.41})$$

A.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson

En su forma estandar, esta ecuación tiene la forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 - 2bV - b^2} \quad (\text{A.42})$$

Los parámetros que se utilizan son:

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{A.43})$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (\text{A.44})$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{A.45})$$

$$\text{o bien : } \alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{A.46})$$

$$\text{donde : } m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{A.47})$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2T^2} = \frac{0.45724\alpha P_r}{T_r^2} \quad (\text{A.48})$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{0.07780P_r}{T_r} \quad (\text{A.49})$$

Su forma polinomial es:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{A.50})$$

Parámetros para mezclas:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_{ii}(a\alpha)_{jj}} \quad (\text{A.51})$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (\text{A.52})$$

$$a\alpha = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (\text{A.53})$$

$$A = (a\alpha)P/(RT)^2 \quad (\text{A.54})$$

$$B = bP/RT \quad (\text{A.55})$$

$$B_i = b_i P/RT \quad (\text{A.56})$$

k_{ij} es un parámetro numérico que incluye la interacción entre las moléculas y es diferente para cada mezcla.

Para el cálculo de fugacidades en mezclas:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B}(z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{2.828B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (\text{A.57})$$

Para calcular entalpía y entropía residuales.

$$D_i = -T \frac{d(a\alpha)_i}{dT} = \left[m(a\alpha) \sqrt{T_r/\alpha} \right]_i \quad (\text{A.58})$$

$$D = \sum_i \sum_j y_i y_j m_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i \alpha_i} \sqrt{a_j T_{rj}} \quad (\text{A.59})$$

$$\Delta \frac{H'}{RT} = 1 - z + \frac{A}{2.828B} \left(1 + \frac{D}{a\alpha} \right) \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (\text{A.60})$$

$$\Delta \frac{S'}{R} = -\ln(z - B) - \frac{BD}{2.828Aa\alpha} \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (\text{A.61})$$

Bibliografía

Perry, Robert H. 1992. *Manual del ingeniero químico*.

Smith, J.M., Van Ness, H.C., & Abbott, M.M. 1989. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Ed. McGraw Hill, quinta edición.

Twu, Chornng H., Coon, John E., & Cunninham, John R. 1999. A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1- Peng-Robinson equation. *Simulation Sciences, Inc.*

Twu, Chornng H., Tassone, Vince, & Sim, Wayne D. 2004. Accurately predict the VLE of thiol-hydrocarbon mixtures. *Chemical Engineering Progress*.

Wallas, Stanley M. 1985. *Phase equilibria in Chemical Engineering*. Ed. Butterworth-Heinemann.