

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
INGENIERIA QUIMICA**

TITULO DE LA TESIS:

**Códigos de programación aplicados a sistemas y problemas
termodinámicos**

NOMBRE DEL AUTOR:

JOSÉ ANTONIO HERNÁNDEZ DEL VALLE

DIRECTOR DE TESIS:

I.Q. JOSÉ ANTONIO ZAMORA PLATA

UNAM 2013

**F E S
ZARAGOZA**

Agradecimientos:

Primeramente doy gracias a dios por haberme dado este regalo de la vida de culminar una carrera universitaria, por los grandes momentos que transcurrieron en esta etapa, por todas las personas que conocí en este tiempo y por que siempre me da fortaleza para seguir adelante.

Doy gracias a mis padres Josefa y Antonio, a mis hermanos: Karla y Eduardo por haberme apoyado siempre en todos los aspectos de mi vida, por darme el privilegio de estudiar, por cuidar siempre de mi y levantarme cuando he caído, creo que ahora me toca tomar las riendas de mi vida he invertir los papeles. Gracias familia.

Gracias a Lucy por haberme acompañado y soportado hasta el final de la carrera, gracias por escucharme, gracias por apoyarme, gracias por siempre estar ahí cuando te necesite. A ti te debo parte de la persona que soy, y sobre todo gracias por compartir tu vida con la mía por que crecimos juntos. “Siempre $1+1=1$ si se aprende a compartir”...

Gracias a todos mis amigos: Pepe, Vivis, Susana, Gaby, Raquel, Anita, Ricardo, Mario, Edgar y Oly, Sergio, Pily, Ivonne. NO por que sean todos, si no por que creo que fueron con los que más tuve convivencia, gracias por los momentos, por las historias buenas y malas que jamás olvidare.

Gracias al Ingeniero Zamora Plata por todo su apoyo que me ha brindado desde que esto inicio, por todas sus cátedras de la vida que comparte conmigo para que yo aprenda algo de ellas, gracias por las facilidades para poder haber realizado mi tesis, por su frase “sembrar un árbol, escribir un libro y tener un hijo” y por su mejor chiste: “para ser atractivo júntate con puros feos”...

Gracias a la familia López Pérez por su apoyo infinito conmigo, por hacerme sentir como en casa, por haberme hecho una persona “trabajadora”, por todos sus consejos dios bendiga su trabajo y a Uds. gracias: Celes, Martin, Felipe, Chenko, Chucho q.e.p.d; Román, Paty, al SR. Román y a su esposa; gracias.

Gracias a las personas de mi actual presente, a esas personas con las que me toca convivir y compartir en estos momentos y me apoyan a llegar a este momento de mi vida en mi felices 24 años, gracias a Ana lucero: por que siempre me apoya y me cuida, gracias por tu amistad, y a Erika por que nunca pensé encontrar una mujer tan linda en toda la extensión de la palabra, sencilla, que me apoya en todas mis decisiones buenas o malas y hace más alegres mis días y los llena de serenidad.

Gracias a la vida por que entiendo que las cosas sean buenas o malas, siempre pasan por alguna causa, tal vez por que algo mejor siempre viene a uno, o simplemente por que son pruebas de esta vida que uno debe aprender a manejar y superar.

Índice:

Introducción.....	3
Capítulo 1 Fundamentos de la programación en MATLAB.....	5
1.1 ¿Qué es MATLAB?.....	5
1.2 ¿Cómo funciona MATLAB?.....	6
1.3 Primeros cálculos.....	7
1.4 Edición de la línea de comando.....	8
1.5 Asignación de valores a variables.....	8
1.6 Hay variables que ya tienen asignado algún valor.....	10
1.7 Declaración de variables en forma de vector y matriz.....	11
1.8 Ejercicio común de Ingeniería Química.....	12
1.9 Uso de funciones predefinidas.....	13
Capítulo 2 Problemas seleccionados.....	16
Capítulo 3 Códigos de programación para problemas seleccionados.....	69
Capítulo 4. Análisis de resultados.....	91
Conclusiones.....	96
Bibliografía.....	97

Introducción

El laboratorio de cómputo de la carrera de Ingeniería Química de la FES ZARAGOZA ha desarrollado en los últimos años materiales didácticos para algunas asignaturas donde se requiera el uso de programas de cómputo. También se imparten cursos de computación en donde los estudiantes comienzan a dominar el uso de programas de ingeniería que les facilite la realización de sus tareas. Aun cuando no está establecida dentro del plan de estudios una asignatura donde se enseñe a utilizar estos programas, es necesario auxiliarse con cursos extracurriculares. De aquí la importancia de proponer estrategias pedagógicas en forma de materiales didácticos que incluyan las modernas tecnologías de información y comunicación para mejorar e innovar la enseñanza de la ingeniería química mediante el uso de programas visuales como el de MATLAB.

A través de mi experiencia como estudiante, se recomienda que sea indispensable manejar diferentes programas de cómputo con ambientes gráficos que permitan ilustrar lo que se estudia en el salón de clase con ayuda de una computadora. Esto se refiere específicamente a que se necesita visualizar alternativas o variantes que permitan comprender mejor la materia de estudio; esto es, intercambiar valores de presión, temperaturas, y composiciones para determinar cómo se afecta el resultado si estas cambian. Particularmente, la materia de termodinámica química es abstracta ya que solo se pueden imaginar los cambios que suceden internamente en alguna o algunas moléculas o elementos y requiere de cálculos demasiado largos para conocer parámetros de mezclas que cuando se realizan con calculadora científica, lápiz y cuaderno puede llevar mucho tiempo realizarlas. Por ello es necesario generar algoritmos de programación para cada problema que permitan agilizar la resolución del mismo.

La adopción de algoritmos de programación para que el alumno pueda a través de un software constatar que el resultado obtenido es igual al resultado que se produce de la resolución del problema hecho a pluma y a lápiz, de igual manera al resultado que un simulador proporcionaría si los datos fueran introducidos en él. No obstante, es evidente que los simuladores de proceso son de gran utilidad en la actualidad ya que gracias a ellos es posible llevar a cabo múltiples cálculos estos implican adquirirlos a un alto costo. A pesar de ser herramientas muy potentes en aspecto de trabajo y cálculos no pueden funcionar por sí solos, ni pensar, ni interpretar resultados; es necesario un ser humano que estudió ingeniería que sea capaz de realizar e interpretar todos los ajustes necesarios.

Sin llegar a crear un simulador de procesos si se pretende que los alumnos de la carrera de ingeniería química sean capaces de realizar sus propios “simuladores” codificando en algún lenguaje de programación los algoritmos de solución de los problemas vistos en clase o en los libros como una técnica que es moderna y necesaria, ya que uno debe tener conocimientos acerca de las tecnologías que facilitan el aprendizaje de las materias impartidas en la carrera. Si nuestros egresados relacionan los fundamentos de operaciones unitarias con el uso eficiente de la computación y la programación tendrán un valor agregado sobre los demás ingenieros de otras facultades, ya que generarán con sus herramientas el software que las empresas o ellos requieran.

Por esta razón se realiza este trabajo de tesis donde se muestran las técnicas básicas para generar algoritmos de programación en MATLAB. Será necesario saber codificar los problemas y su solución en algún lenguaje de programación. Para ello, se han seleccionado en el cuerpo de la tesis veinte ejercicios de la materia de termodinámica química intentando cubrir en forma detallada los temas más repetitivos de la termodinámica química, de modo que el estudiante los utilice de manera efectiva en la práctica de la ingeniería. Se muestra en cada ejercicio la línea de código para que el alumno lleve un aprendizaje paulatino al cerciorarse de que los programas funcionan correctamente.

Hipótesis:

Si los alumnos de la carrera de Ingeniería Química además de saber resolver los problemas de termodinámica química, implementan el uso de un lenguaje de programación el aprendizaje involucrara menos tiempo.

Al implementar la programación a los problemas de esta materia se entenderá que no solo existe una forma de resolver los problemas y genera una visión más amplia de cómo encontrar una solución al problema.

Objetivos:

Los objetivos que se establecen son:

1. Describir los fundamentos de la programación computacional en el software MATLAB.
2. Modelar con programas de computadora una serie de procesos típicos de la asignatura de termodinámica química.

Capítulo 1 Fundamentos de la programación en MATLAB.

En este capítulo se da a conocer los beneficios que proporciona el programa MATLAB para los estudiantes de la carrera de ingeniería química, en virtud de que permite tener una mejor visualización y rapidez en los cálculos matemáticos realizados por computadora. Este capítulo describe cómo aprender a programar en el ambiente de trabajo de MATLAB. El proceso de enseñanza se basa en mostrar mediante algoritmos la resolución de los ejercicios. Los subtemas están establecidos de tal forma que una persona inexperta puede llegar a dominar el uso del programa. Obviamente la constancia y la práctica ayudan mucho

1.1 ¿Qué es MATLAB?

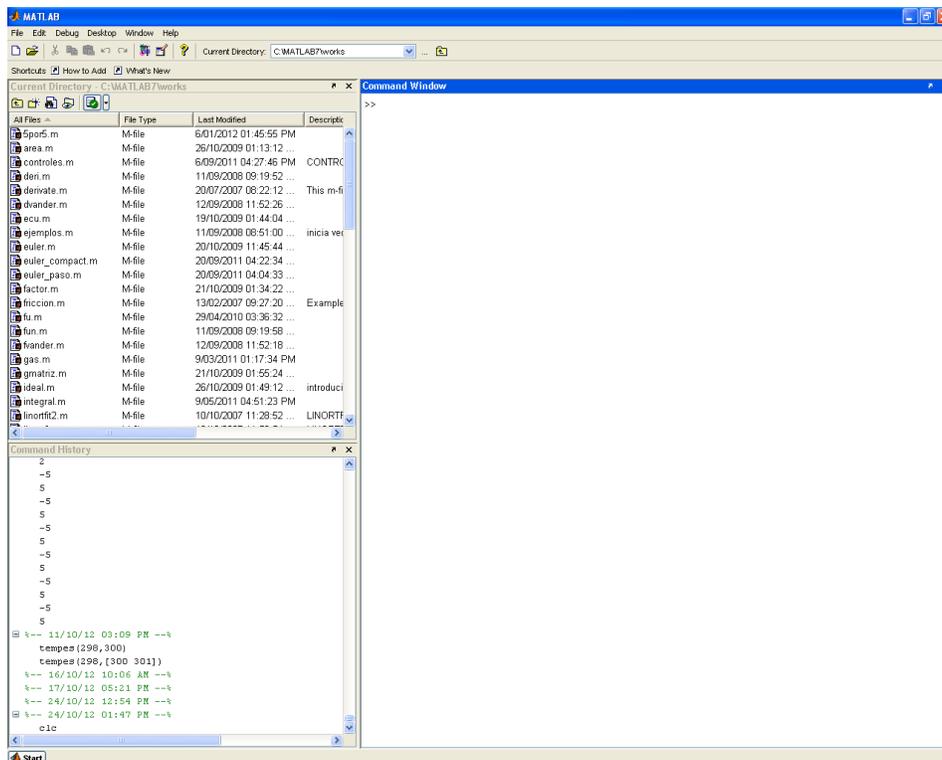
MATLAB® es un programa que proporciona al usuario un ambiente apropiado para el desarrollo de cálculos totalmente integrados y funciona como una calculadora de bolsillo. Por ello, opera interactivamente ejecutando una por una las instrucciones que el usuario va introduciendo. Esto permite al usuario resolver distintos problemas numéricos en una fracción de tiempo menor al que le tomaría el escribir un programa en algún otro lenguaje de programación. Otra de sus cualidades, es que permite guardar una serie de instrucciones, a manera de guion o texto, en un archivo M que es un programa interpretativo que se ejecuta con solo llamarlo con el nombre de archivo asignado. Esto es, se puede usar como un lenguaje de programación amigable al usuario con características mucho más avanzadas y más fáciles de utilizar que en los lenguajes tales como Fortran, C o Visual Basic. El programa MATLAB tiene funciones predefinidas, sin embargo, también es posible construir otras funciones a partir de instrucciones en el archivo M mencionado anteriormente. Las principales características de MATLAB en cálculos con vectores y matrices incluyen:

- Operaciones matemáticas.
- Resolución de ecuaciones lineales.
- Cálculo de las raíces de un polinomio.
- Realiza inversión de matrices y determina valores propios de vectores.
- Dibuja gráficos en 2 y 3 dimensiones.
- Realiza ajuste de curvas e interpolación de datos tabulados.
- Resuelve derivadas e integrales numérica y simbólicamente.
- Evalúa ecuaciones diferenciales ordinarias.
- Calcula parámetros estadísticos, y
- Diseña sistemas de control.

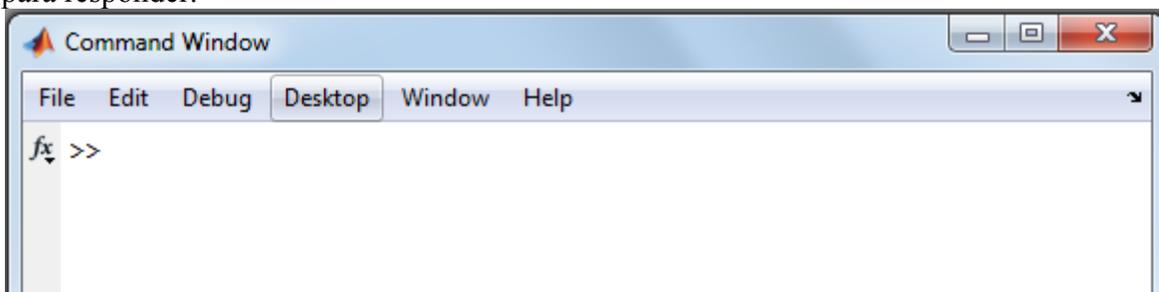
Para realizar lo anterior, el programa MATLAB tiene diferentes cajas de herramientas, llamadas toolbox que proporcionan funciones especializadas para tales propósitos (procesamiento de señales, sistemas de control, identificación de sistemas, optimización y estadística). El ambiente de MATLAB muestra en cualquier momento ayuda y guías de cualquier instrucción o función con tan sólo presionar la función 1 (help) lo que facilita el aprender a utilizar el programa.

1.2 ¿Cómo funciona MATLAB?

Hay dos formas de iniciar el programa: Del menú inicio seleccionar el programa MATLAB, y del escritorio dando doble clic en el icono de MATLAB, y esperar a que aparezca la ventana siguiente.



Esta ventana de comandos es el lugar fundamental desde donde se interactúa con MATLAB. La cadena de caracteres `>>` es el indicativo de petición de órdenes de MATLAB, esto significa que MATLAB está esperando una orden u operación matemática para responder.



1.3 Primeros Cálculos

MATLAB realiza cálculos simples de la misma forma que una calculadora. Para calcular una suma solo se escribe las cantidades y se da Enter. El programa muestra las operaciones y el resultado

```
>>2+5+3
ans =
    10
```

Observe que muestra la palabra ans que significa resultado (answer) seguido por el signo de igualdad. Temporalmente el valor queda guardado en la palabra ans. Prueba escribiendo ans y da enter. Cada vez que se realice un nuevo cálculo el valor de la variable se actualiza.

Para calcular la raíz cuadrada de 125 se emplea la función sqrt (square root).

```
>>sqrt(125)
ans =
    11.1803
```

Observe que ahora hemos empleado los paréntesis para indicar que lo que esté dentro se debe evaluar. Lo que se coloca dentro de los paréntesis se llama argumento, en otras funciones requerirá más valores. Prueba ahora con el cálculo de la raíz cuadrada de 25. El resultado debe ser el siguiente.

```
>>sqrt(25)
ans =
     5
```

Otra función definida en MATLAB, es el logaritmo natural y el logaritmo en base 10.

```
>> log(10)
ans =
     2.3026
>> log10(10)
ans =
     1
>> log10(100)
ans =
     2
```

El inverso de ambos logaritmos son respectivamente $\exp(x)$ y $10^{(x)}$.

```
>> exp(2.3026)
ans =
    10.0001
```

Observe que para elevar un número a la potencia se emplea el símbolo ^

```
>> 10^2
ans =
    100
>> 2^3
ans = 8
```

En caso de elevar a potencia negativa se recomienda utilizar paréntesis

```
>> 2^(-3)
ans =
    0.1250
```

El empleo de los paréntesis es importante debido a la prioridad en la secuencia de cálculo. Observa los siguientes cálculos.

```
>> 5+3/2+4
ans =
    10.5000
>> (5+3)/2+4
ans =
     8
>> (5+3)/(2+4)
ans =
    1.3333
```

Cada uno expresa un diferente resultado por la colocación del o los paréntesis. Para reducir los espacios entre líneas que muestra la ventana de comandos de MATLAB se escribe el comando:

```
>> format compact
```

Ahora, utilice alguna línea y da enter. Esto es, presiona la tecla flecha arriba; cada vez que se pulsa la tecla muestra la última instrucción. Selecciona alguna y da enter.

1.4 Edición de la línea de comando

- Para limpiar el contenido de la línea se utiliza la tecla Esc
- Para recordar órdenes previas MATLAB usa las flechas del teclado. Las flechas arriba y abajo nos dan las líneas anteriores y posteriores.
-

1.5 Asignación de valores a variables

En una primera explicación se comentó que el valor calculado en cada instrucción se almacena en la variable ans. La asignación de valores a la variable que se defina es semejante a la de otros lenguajes de programación. Lo más sencillo es utilizar las letras del alfabeto. MATLAB considera a los nombres de una manera sensible; es decir, el nombre a (minúscula) no es lo mismo que A (mayúscula). Realicé este ejemplo.

```
>> a=4
a =
     4
>> A=6
A = 6
>> a+A
ans =
    10
```

Observe en la pantalla que la asignación se repite para confirmar lo que el usuario escribe. Esta es una característica de MATLAB. La repetición puede eliminarse al terminar la asignación con punto y coma (;). Pruebe con

```
>> a=7; A=8; a+A;
```

El punto y coma (;) significa que no hay respuesta visible pero si el efecto existente es un resultado oculto, podemos pedir la respuesta escribiendo ans, y realizar otra operación.

```
>> ans
```

```
ans =
    15
>> ans*5
ans =
    75
```

Las variables escritas en MATLAB pueden definirse en función de otras variables.

```
>> b = a - 30
b =
   -23
```

Las variables que se crean en la asignación no es necesario declararlas y si se pueden reasignar. Pruebe con las siguientes.

```
>> a=5, b=10, c=a+b, d=a*b, d=d+c
a =
     5
b =
    10
c =
    15
d =
    50
d =
    65
```

Observe que se ha tomado la nueva asignación de a y d.

Ahora probemos con nuevas variables y nuevas operaciones. Sea el problema calcular el área de un triángulo. Necesitamos utilizar una fórmula matemática

$$\text{área} = (\text{base} \times \text{altura})/2$$

Las instrucciones en forma secuencial son

```
base = 12
altura = 5
area = base*altura/2
```

Observa que debe respetarse el orden, primero los datos y luego la fórmula. Debes notar también que no se utilizan palabras acentuadas. Cualquier modificación al texto anterior (o guion) te puede mostrar un mensaje de error.

También con el comando clear se borra el contenido de las variables. Escribe clear luego da Enter y pruebe lo siguiente

```
>> area = base*altura/2
```

Al dar enter se muestra el error

```
??? Undefined function or variable 'base'.
```

significa que la función o variable base no está definida, es decir, no conoce qué valor tiene.

Escriba base = 12, y luego repite la línea area = base*altura/2

Al dar enter vuelve a reportar un error

??? Undefined function or variable 'altura'.

Ahora no conoce el valor de la variable altura. Escribe `altura = 5` y repite la fórmula de área y obtendrá el resultado.

```
>> area = base*altura/2
area =
    30
```

1.6 Hay variables que ya tienen asignado algún valor

Existen algunas expresiones predefinidas con un valor asignado; por ejemplo, `pi`, `i`, `j`, `exp(1)`.

```
>> pi
ans =
    3.1416
>> i
ans =
    0 + 1.0000i
>> j
ans =
    0 + 1.0000i
>> exp(1)
ans =
    2.7183
```

En estas operaciones `i` y `j` son valores complejos que almacenan el resultado de la raíz cuadrada de -1 , { $i = \sqrt{-1}$ o $j = \sqrt{-1}$ }. Con estas variables predefinidas es posible realizar operaciones algebraicas para variables complejas como $x = 2 + i*4$

```
>> x=2+i*4
x =
    2.0000 + 4.0000i
```

Para la variable `pi` también se pueden incluir operaciones con funciones trigonométricas. Todos los argumentos deben estar expresados en radianes. Los resultados de un cálculo se pueden asignar a una nueva variable como en el siguiente caso

```
>> y = pi / 4
y = 0.7854
```

Ahora se pueden utilizar en otras funciones para calcular su valor, como son seno, coseno, tangente, cotangente, cosecante, y secante.

```
>> sin(y)
ans =
    0.7071
>> cos(y)
ans =
    0.7071
>> tan(y)
ans =
```

```

1.0000
>> cot(y)
ans =
1.0000
>> csc(y)
ans =
1.4142
>> sec(y)
ans =
1.4142

```

1.7 Declaración de variables en forma de vector y matriz

El verdadero potencial de MATLAB se demuestra con su capacidad para realizar cálculos con matrices. El producto interno de dos vectores (producto punto) se puede calcular usando el operador `*`, $(a * b)$ y, de la misma manera, el producto externo $(b * a)$. Un vector es una colección de elementos. El vector renglón se puede asignar como $v = [1\ 2\ 3\ 4\ 5]$. Los elementos del vector deben ir separados por espacios o por comas, $v = [1, 2, 3, 4, 5]$. En ambos formatos la variable v almacena cinco elementos en arreglo horizontal. Observa que los elementos están encerrados entre corchetes.

Para declarar una colección de elementos en arreglo vertical se debe declarar un vector columna. Aquí se requiere que los elementos vayan encerrados entre corchetes y separados por punto y coma.

```
w = [1; 2; 3; 4; 5]
```

También se puede transponer un vector renglón con el operador (apóstrofe).

```
b = [1 2 3 4 5]'
```

Una matriz de valores en dos dimensiones está conformada por vectores renglón y vectores columnas. En estas variables se puede asignar como sigue:

```
A = [1 2 3; 4 3 1; 7 8 9]
```

Para obtener una lista de todas las variables usadas hasta el momento se emplea el comando `who` o si se quiere con más detalle se emplea `whos`.

Hasta el momento hemos realizado varios cálculos, es momento de limpiar la pantalla. Para ello se debe utilizar el comando `clc`.

Observe si utiliza `whos` ahora, que las variables siguen guardando la información y sólo se limpia la pantalla.

Si ahora utiliza el comando `clear` y verifica la información almacenada con el comando `whos`, notará que todas las variables han sido eliminadas de la memoria.

Estos comandos limpiar pantalla (`clc`) y limpiar memoria (`clear`) deben ser utilizados con cuidado para evitar perder información o cálculos erróneos.

1.8 Ejercicio común de Ingeniería Química

Con la siguiente ecuación se calcula el factor acéntrico a partir de la información dada intente resolver el problema aplicando el uso de las variables en MATLAB La solución viene después de los datos, intenta resolver el problema sin consultar la solución.

Las fórmulas y datos requeridos son los siguientes:

w = es el factor acéntrico

p_{sat} = es la presión de saturación definido como la presión de vapor de antoine.

T_{sat} = es la presión de saturación.

T_r = es el factor de corrección de la temperatura

P_c = es la presión crítica

T_c = es la temperatura crítica

A, B y C: Son las constantes de antoine para este ejemplo

$$w = -1 - \log_{10} [p_{\text{sat}} / P_C]$$

$$p_{\text{sat}} = \exp \left(\frac{A-B}{T_{\text{sat}}+C} \right)$$

$$p \text{ en mmHg} \quad T_{\text{sat}} \text{ en K} \quad T_r = T_{\text{sat}} / T_C \quad T_r = 0.7$$

$$P_C = 32.5 \text{ bar} \quad T_C = 565 \text{ K}$$

$$A = 15.9253 \quad B = 2782.21 \quad C = -51.15$$

$$760 \text{ mmHg} = 1.01325 \text{ bar}$$

Solución:

1. Almacena los datos en variables, puedes usar mayúsculas o minúsculas.
2. Ordena las fórmulas según se requieran
3. Realiza la conversión de unidades
4. Realiza los cálculos
5. Reporta el resultado final

El valor que debe obtenerse $w = 0.2932$

Si el resultado obtenido es diferente al aquí reportado, es conveniente que revises la colocación de los paréntesis y el orden de las operaciones; generalmente ahí están los errores.

El código correcto es el siguiente:

A = 15.9253

B = 2782.21

C = -51.15

tc = 565

pc = 32.5

tsat = 0.7*tc

psat = exp (A-B / (tsat + C))

psat = psat / 760 * 1.01325

w = -1-log10(psat /pc)

1.9 Uso de funciones predefinidas

MATLAB y sus cajas de herramientas (toolbox) tienen una rica colección de funciones predefinidas. Se puede usar la ayuda en línea para encontrar más información acerca de ellas. Una de sus propiedades importantes es que operan directamente sobre cantidades vectoriales y matriciales. Por ejemplo, intenta con la matriz $A=[4 \ 9; 25 \ 81]$ evaluar $\log(A)$

Observa que la función logaritmo natural se aplica en un estilo de arreglo, elemento por elemento a la matriz A. La mayoría de las funciones, como `sqrt`, `abs`, `sin`, `acos`, `tan`, `exp`, operan en una forma de arreglo. Ciertas funciones, como la exponencial y la raíz cuadrada que ya conocimos, también tienen definiciones de matriz. MATLAB evaluará la operación de la matriz cuando se agregue la letra `m` al nombre de la función. Prueba con `sqrtm(A)`

La respuesta de MATLAB para estos cálculos es

```
>> log(A)
ans =
    1.3863    2.1972
    3.2189    4.3944
```

```
>> sqrtm(A)
ans =
    1.3620    0.8787
    2.4409    8.8800
```

Otras funciones predefinidas para matrices son:

<code>inv(A)</code>	es una función que calcula la inversa de la matriz. También se obtiene la solución al emplear el operador de división matricial a la izquierda, $x = A \setminus b$. Esta ecuación utiliza el método de factorización LU, que es una modificación de la eliminación gaussiana.
<code>det(A)</code>	calcula el determinante de la matriz cuadrada A
<code>eig(A)</code>	calcula los valores propios asociados con la matriz cuadrada A.
<code>lu(A)</code>	calcula la factorización LU de la matriz A.
<code>qr(A)</code>	calcula la factorización QR de la matriz A.
<code>svd(A)</code>	calcula la descomposición en valores singulares de la matriz A.
<code>rank(A)</code>	devuelve el rango de la matriz A.
<code>cond(A)</code>	devuelve el número de condición de A.
<code>norm(A)</code>	calcula la norma de la matriz A.
<code>poly(A)</code>	encuentra el polinomio característico de la matriz A.
<code>length(v)</code>	Indica el número de elementos del vector v
<code>diag(v)</code>	crea una matriz cuadrada con los elementos de v en la diagonal
<code>ones(n)</code>	crea una matriz cuadrada con elementos iguales a uno
<code>zeros(n)</code>	crea una matriz cuadrada con elementos iguales a cero
<code>eye(m,n)</code>	crea una matriz identidad de tamaño mxn
<code>mean(A)</code>	determina el valor promedio de los elementos de la matriz o vector
<code>sort(A)</code>	ordena en forma ascendente los elementos de un vector
<code>sum(A)</code>	suma los elementos de un vector
<code>trace(A)</code>	suma los elementos de la diagonal de una matriz

dot(a,b)	calcula el producto escalar de dos vectores del mismo tamaño
cross(a,b)	calcula el producto vectorial de dos vectores del mismo tamaño

Un uso común de las funciones es evaluar una fórmula para una serie de argumentos. Crea un vector columna t que contenga valores de 0 a 100 en incrementos de 5 con la siguiente instrucción.

$$t = [0:5:100]'$$

Ahora, supongamos que quieres evaluar una fórmula $y = f(t)$, donde la fórmula se calcula para cada valor del arreglo de t, y el resultado se asigna a una posición correspondiente en el arreglo y. Por ejemplo,

$$y = t.^{0.34} - \log_{10}(t) + 1 ./ t$$

El resultado de estas instrucciones se muestra enseguida

<pre>>> t = [0:5:100]' t = 0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100</pre>	<pre>>> y = t.^0.34 - log10(t) + 1 ./ t Warning: Log of zero. > In log10 at 17 Warning: Divide by zero. y = Inf 1.2295 1.2878 1.4017 1.5181 1.6295 1.7347 1.8340 1.9280 2.0173 2.1024 2.1837 2.2617 2.3367 2.4089 2.4786 2.5460 2.6113 2.6747 2.7364 2.7963</pre>
---	--

Observa el punto antes del signo de potencia ($.^{0.34}$) y de división ($./$), esto indica que las operaciones se deben efectuar para cada elemento; es decir, las operaciones se realizan

desde el primero y hasta el último elemento, de uno en uno. Si no incluye el punto, puede marcar error al efectuar la operación para todo el vector.
Pruebe con la matriz $a=[1\ 2;3\ 4]$ y luego con a^2 y $a.^2$

Los siguientes problemas son una colección de problemas típicos de termodinámica química con diferentes grados de dificultad, tratan de abarcar los temas más generales en la termodinámica, dichos temas son muy usuales y frecuentes en el salón de clase.

Cada problema es una recolección de los distintos libros más referenciados de la materia y esto se realiza para estar seguros que los problemas programados realizan las operaciones correctamente, este es el sustento de que la tesis es eficaz en la resolución de las operaciones matemáticas de los problemas de termodinámica química.

2.1 Ejercicios.

Ejercicio 1. Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular una masa de 6.14 kg. (Incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. La aceleración local de la gravedad es 9.82 ms^{-2} , ¿cuál es la presión manométrica medida si la presión barométrica es 748 (torr)?, ¿cuál es la presión absoluta?

Solución:

F=fuerza ejercida.

m= masa del pistón.

g= gravedad

P=presión manométrica

La fuerza ejercida sobre el pistón, la bandeja y las pesas es: $F = mg$

$$F = (6.14 \text{ kg}) (9.82 \text{ ms}^{-2}) = 60.295 \text{ N}$$

$$\text{Presión manométrica} = \frac{F}{A} = \frac{60.295}{(1/4)(\pi)(1)^2} = 76.77 \text{ Ncm}^{-2}$$

La presión absoluta es por tanto:

$$P = 76.77 \text{ Ncm}^{-2} + (748 \text{ torr}) (0.013332 \text{ Ncm}^{-2}/\text{torr}) = 86.74 \text{ Ncm}^{-2}$$

$$P = 867.4 \text{ kPa}$$

Es la cantidad de fuerza por área que se ejerce sobre el pistón

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 8

Ejercicio 2. A $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la lectura de un manómetro lleno de mercurio es de 60.5 cm. La aceleración local de la gravedad es de 9.784 ms^{-2} , ¿a qué presión le corresponde esta altura del mercurio?

Solución:

P=presión

h=es la altura de la medición del manómetro lleno

g= es la aceleración local de la gravedad

ρ =es la densidad del mercurio

De la ecuación: $P = h\rho g$

A 27 °C la densidad del mercurio es de 13.53 gcm^{-3} , entonces,

$$P = 60.5 \text{ cm} * 13.53 \text{ gcm}^{-3} * 9.784 \text{ ms}^{-2} = 8\,009 \text{ gms}^{-2}\text{cm}^{-2}$$

$$P = 8.009 \text{ kgms}^{-2}\text{cm}^{-2} = 8.009 \text{ Ncm}^{-2} = 80.09 \text{ kPa} = 0.8009 \text{ bar}$$

Es la presión que corresponde cuando el manómetro se ha llenado a una altura de 60.5cm

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 8

Ejercicio 3. Determine el valor de ΔG° para la reacción $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

a) A 298 K

b) A 2000 K, considere que la reacción se efectúa en fase gaseosa.

\bar{g} = Energía de gibbs molar.

$(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2}$ = Energía de formación del hidrógeno.

$(\bar{g}^\circ_f)_{\text{O}_2}$ = Energía de formación del oxígeno.

$(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2\text{O}}$ = Energía de formación del agua.

Solución:

Como presión del estado estándar se toma 0.1 MPa y se recuerda que \bar{g} para todos los elementos se considera cero cuando la presión es 0.1 MPa y la temperatura 298 K. Por lo tanto, a 298 K.

$$(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2} = 0 \qquad (\bar{g}^\circ_f)_{\text{O}_2} = 0$$

A partir de la tabla 2 se obtiene el dato a 298 K,

$$(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2\text{O}} = -228,582 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G^\circ = 2(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2} + (\bar{g}^\circ_f)_{\text{O}_2} - 2(\bar{g}^\circ_f)_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= (0) - 2(-228582) = 457\,164 \text{ kJ}$$

A 2000 K, a partir de la tabla 1 del H₂

$$\bar{g}^\circ_{\text{H}_2} = \bar{g}^\circ_{2000} - \bar{g}^\circ_{298} = (\bar{h}^\circ_{2000} - \bar{h}^\circ_{298}) - (2000\bar{s}^\circ_{2000} - 298.15\bar{s}^\circ_{298})$$

$$= 52\,942 - (2000 * 188.419 - 298.15 * 130.678)$$

$$= -284\,934 \text{ kJ/kmol}$$

De modo semejante, para el oxígeno a 2000 K

$$\begin{aligned}\bar{g}^{\circ}_{O_2} &= (\bar{h}^{\circ}_{2000} - \bar{h}^{\circ}_{298}) - (2000\bar{s}^{\circ}_{2000} - 298.15\bar{s}^{\circ}_{298}) \\ &= 59\,176 - (2000 * 268.748 - 298.15 * 205.148) \\ &= -417\,155 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Para el agua,

$$\begin{aligned}\bar{g}^{\circ}_{H_2O} &= \bar{g}^{\circ}_f + \bar{g}^{\circ}_{2000} - \bar{g}^{\circ}_{298} \\ &= -228\,582 + 72\,788 - (2000 * 264.769 - 298.15 * 188.835) \\ &= -629\,031 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Por lo tanto, a 2000 K,

$$\Delta G^{\circ} = 2(-284\,934) + (-417\,155) - 2(-629\,031) = 271\,039 \text{ kJ/kmol}$$

El valor para ΔG° a 2000 K se puede evaluar en otra forma si se utiliza el hecho de que a T constante,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

A 2000 K

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= 2(\bar{h}^{\circ}_{2000} - \bar{h}^{\circ}_{298})_{H_2} + (\bar{h}^{\circ}_{2000} - \bar{h}^{\circ}_{298})_{O_2} - 2(\bar{h}^{\circ}_f + \bar{h}^{\circ}_{2000} - \bar{h}^{\circ}_{298})_{H_2O} \\ &= 2(52\,942) + (59\,176) - 2(-241\,826 + 72\,788) \\ &= 503\,136 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 2(\bar{s}^{\circ}_{2000})_{H_2} + (\bar{s}^{\circ}_{2000})_{O_2} - 2(\bar{s}^{\circ}_{2000})_{H_2O} \\ &= 2(188.419) + (268.748) - 2(264.769) \\ &= 116.048 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\Delta G^{\circ} = 503\,136 - 2000 * 116.048 = 271\,040 \text{ kJ}$$

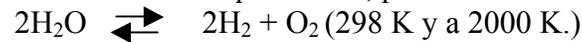
271040KJ, es el cambio de energía en una reacción a condiciones estándares. En esta reacción los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar

Observe que ambos métodos proporcionan un resultado idéntico, el segundo requiere menos cálculos y por lo tanto es más fácil de usar.

Referencia:

Van Wylen Gordon J; Sonntag Richard E; Borgnakke Claus Fundamentos de termodinámica. Ed. Limusa Wiley, Segunda Edición, México, 2009.Pag:674.

Ejercicio 4. Determine la constante de equilibrio K , para la reacción



En el Ejercicio anterior se determinó el valor de ΔG° para esta reacción a estas dos temperaturas. Por lo tanto, a 298K

$$(\ln K)_{298} = -\frac{\Delta G^\circ_{298}}{RT} = \frac{-457164}{8.3145 * 298.15} = -184.42$$

$$(\ln K)_{2000} = -\frac{\Delta G^\circ_{2000}}{RT} = \frac{-271040}{8.3145 * 2000} = -16.299$$

Por lo tanto cuando se conoce la energía de gibbs como una función de de T oP sirve como función generadora de las otras propiedades.

Referencia:

Van Wylen Gordon J; Sonntag Richard E; Borgnakke Claus Fundamentos de termodinámica. Ed. Limusa Wiley, Segunda Edición, México, 2009.Pag:676.

Ejercicio 5. Calcule el trabajo de compresión y la transferencia de calor por kilogramo cuando se comprime Etano, reversible e isotérmicamente, desde 0.1 hasta 7 MPa a una temperatura de 45 °C en un proceso a régimen permanente con flujo estable.

Volumen de control: Compresor.

Estado a la entrada: P_1 , T conocidas; estado fijo.

Estado a la Salida: P_2 , T conocidas; estado fijo.

Proceso: RPFE, isotérmico y reversible.

El RPFE (Proceso a régimen permanente con flujo estable) es un proceso con operación estable a largo plazo de dispositivos como turbinas, compresores, toberas, calderas, condensadores; no incluye oscilaciones momentáneas a corto plazo de arranque o paro de estos dispositivos, si no solamente el periodo de operación en régimen permanente.

Diagrama: Figura 1

$Q_{c.v.}$ =calor liberado por el proceso dentro del volumen de control.

$W_{c.v.}$ =trabajo suministrado por del entorno hacia el sistema dentro del volumen de control.

Solución:

Primera ley:

$$q + h_1 + EC_1 + EP_1 = h_2 + EC_2 + EP_2 + w$$

Como el proceso es reversible isotérmico,

$$q = T(s_2 - s_1) = T_2s_2 - T_1s_1$$

Por lo tanto,

$$-w = h_2 - h_1 - (T_2s_2 - T_1s_1) + \Delta EC + \Delta EP$$

$$-w = g_2 - g_1 + \Delta EC + \Delta EP$$

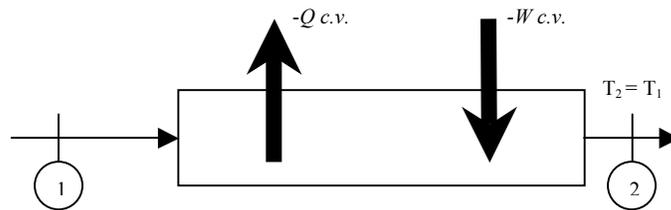


Figura 1.

Se considera que los cambios de energía cinética y potencial son insignificantes,

$$-w = g_2 - g_1 = RT \ln(f_2 / f_1)$$

La fugacidad en los estados 1 y 2 se puede determinar a partir de la tabla de fugacidad generalizada (Tabla 3),

Para el Etano,

$$P_c = 4.88 \text{ Mpa}$$

$$T_c = 305.4^\circ\text{K}$$

Por tanto:

$$P_{r1} = \frac{0.1}{4.88} = 0.0205$$

$$P_{r2} = \frac{7.0}{4.88} = 1.434$$

$$T_{r1} = T_{r2} = \frac{318.2}{305.4} = 1.042$$

A partir de la tabla de desviación de entalpía generalizada (Tabla 4 del anexo),

$$\frac{h^*_1 - h_1}{RT_c} = 0.0191$$

$$h^*_1 - h_1 = 0.0191 \times 0.2765 \times 305.4 = 1.6 \text{ kJ / kg}$$

$$\frac{h^*_2 - h_2}{RT_c} = 3.0614$$

$$h^*_2 - h_2 = 3.0614 \times 0.2765 \times 305.4 = 258.5 \text{ kJ / kg}$$

Como $h^*_2 - h^*_1 = 0$,

$$h_2 - h_1 = -258.5 + 0 + 1.6 = -256.9 \text{ kJ/kg}$$

A partir de la Tabla 3 de fugacidad generalizada,

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_1 = -0.0060$$

$$f_1 = 0.994 \times 0.1 = 0.099 \text{ MPa}$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right)_2 = -0.5494$$

$$f_2 = \cancel{0.5773} 74.041 \text{ MPa}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} -w &= g_2 - g_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \\ &= 0.2765 \times 318.2 \times \ln \frac{4.041}{0.099} = 326.3 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

$$g_2 - g_1 = (h_2 - h_1) - T(s_2 - s_1) = (h_2 - h_1) - q$$

$$q = -256.9 - 326.3 = -583.2 \text{ kJ/kg}$$

Es necesario 326.3 kJ/kg para comprimir etano a las condiciones especificadas y este proceso liberara 583.2 kJ/kg

Referencia:

Van Wylen Gordon J; Sonntag Richard E; Borgnakke Claus Fundamentos de termodinámica. Ed. Limusa Wiley, Segunda Edición, México, 2009. Pag:508.

Ejercicio 6. Determinar la fugacidad en bar para el refrigerante R – 134a 90°C y 10 bar aplicando la ecuación de Redlich – Kwong. Utilice los siguientes valores:

$$\text{Si } a = 197.10 \text{ bar (m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol)}^2\text{-K}^{1/2} = 19710 \text{ kPa (m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol)}^2\text{-K}^{1/2}$$

$$b = 0.06634 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}$$

$$T = 90^\circ\text{C} = 363\text{K}$$

$$P = 10 \text{ bar.} = 1000\text{kPa}$$

$$R = 8.314 \text{ kJ/kgmol}\cdot\text{K}$$

Con la ecuación siguiente se obtendrá el $\ln \phi$.

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)$$

Donde:

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

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

Evaluando para encontrar el valor de Z:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} = \frac{(19710)(1000)}{(8.314)^2 (363)^{2.5}} = .113579$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{(0.06634)(1000)}{(8.314)(363)} = 0.0219816$$

$$(A - B - B^2) = (0.113579 - 0.0219816 - 0.0219816^2) = 0.0911142$$

$$AB = (0.113579)(0.0219816) = 2.4966 * 10^{-3}$$

Sustituyendo en el polinomio de Z:

$$Z^3 - Z^2 + 0.0911142Z - 2.4966 * 10^{-3} = 0$$

De lo que se obtiene una Z real y dos Z complejas, teniendo como valor de la Z real = 0.90206.

Sustituyendo todos los valores en la ecuación para obtener $\ln \phi$ se obtiene:

$$\ln \phi = (0.90206) - 1 - \ln(0.90206 - 0.0219816) - \frac{.113579}{0.0219816} \ln\left(1 + \frac{0.0219816}{0.90206}\right) = -0.0945967$$

Donde:

$$\phi = .909739$$

$$f = \phi * P$$

$$= (0.909739) (10 \text{ bar.})$$

$$= 9.097396 \text{ bar.}$$

Segun la ecuacion de la correccion de la presion podemos apreciar que la presion del refrigerante R – 134a a 90°C no es 10 bar si no 9.0973, esta sería la presión correcta y correspondiente a las condiciones.

Ejercicio 7. El cloro líquido a 25 °C tiene una presión de vapor o de saturación de 770 kPa y una fugacidad de saturación de 700 kPa, su volumen molar es de $5.1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kgmol}$, ¿Cuál es su fugacidad a 10000 kPa y 25 °C? Utilice el factor de Poynting.

$$\text{Si } P = 10\,000 \text{ kPa}$$

$$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$f_{\text{sat}} = 700 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{sat}} = 770 \text{ kPa}$$

$$\bar{V} = 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kgmol}$$

De las formula siguiente obtenemos la ϕ_{sat} ya que:

$$\phi_{\text{sat}} = \frac{f_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} \phi_{\text{sat}} = \frac{700}{770} \phi_{\text{sat}} = 0.90909$$

Utilizando la ecuación del factor de Poynting:

$$f = (\phi_{\text{sat}} * P_{\text{sat}}) \exp \left[\frac{\bar{V}(P - P_{\text{sat}})}{RT} \right]$$

De lo anterior:

$$f = (0.90909 * 770) \exp \left(\frac{5.1 \cdot 10^{-2} (10000 - 770)}{8.314 * 298} \right)$$

$$f = 846.4709 \text{ kPa}$$

El ajuste de la presión del cloro líquido a partir de una presión y una temperatura dada es 846.4709 kPa una cantidad superior a la presión de vapor lo que quiere decir que esta es la presión vapor real de cloro líquido.

Ejercicio 8. Estime la fugacidad del Isobutileno como gas con el método de Pitzer.

- a) 280 °C y 20 bar
- b) 280 °C y 100 bar

a)

Si $P_c = 4001.35 \text{ kPa}$ $T_c = 417.9 \text{ K}$

Con el fin de trabajar con unidades consistentes:

$$T = 280 \text{ °C} = 553 \text{ K} \quad P = 20 \text{ bar.} = 2000 \text{ kPa}$$

Utilizando las siguientes ecuaciones para encontrar w :

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{2000}{4001.35} = 0.49983 \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{553}{417.9} = 1.3233$$

De lo anterior en tablas encontramos que $w = 0.19$

Por lo tanto de las tablas 5 y 6 obtenemos ϕ^1 y ϕ^0 con respecto a Pr y Tr como sigue:

$$\phi^0(1.3233 - 0.49983) = 0.93134$$

$$\phi^1(1.3233 - 0.49983) = 1.0339$$

De la ecuación siguiente obtenemos:

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^w$$

$$\phi = (0.93134)(1.0339)^{0.19} = 0.937258$$

Tomando la ecuación siguiente tenemos que:

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

Por lo tanto:

$$f = \phi P$$

$$f = (0.937258)(20 \text{ bar}) = 18.74516 \text{ bar}$$

b)

$$\text{Si } P_c = 4001.35 \text{ kPa} \quad T_c = 417.9 \text{ K}$$

Con el fin de trabajar con unidades consistentes:

$$T = 280 \text{ °C} = 553 \text{ K} \quad P = 100 \text{ bar.} = 10000 \text{ kPa}$$

Utilizando las siguientes ecuaciones para encontrar w :

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{10000}{4001.35} = 2.499$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{553}{417.9} = 1.3233$$

De lo anterior en tablas encontramos que $w = 0.19$

Por lo tanto de las tablas 5 y 6 del anexo obtenemos ϕ^1 y ϕ^0 con respecto a **Pr y Tr** como sigue:

$$\phi^0(1.3233 - 2.499) = 0.6999$$

$$\phi^1(1.3233 - 2.499) = 1.2333$$

De la ecuación siguiente obtenemos:

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^w$$

$$\phi = (0.6999)(1.2333)^{0.19} = 0.728348$$

Tomando la formula siguiente tenemos que:

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

Por lo tanto:

$$f = \phi P$$

$$f = (0.728348)(100\text{bar}) = 72.8348 \text{ bar}$$

Los coeficientes de fugacidad (y por tanto, las fugacidades) para gases puros se evalúan a partir de la información PVT o de una ecuación de estado explícita en el volumen.

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 423

Ejercicio 9. Para el H₂O a una temperatura de 300 °C y para presiones hasta de 10,000 kPa (100 bar.) calcule los valores de f_i y ϕ_i a partir de los datos de las tablas de vapor y trace las gráficas de los mismos en función de P .

De la ecuación:

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

Se escribe dos veces: Primero, para un estado a presión P , a continuación, para un estado de referencia de presión baja, señalado por *, ambos a la temperatura T :

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

Después del reordenamiento, la diferencia entre ambas ecuaciones es:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{RT} (G_i - G_i^*)$$

Por definición $G_i = H_i - TS_i$ y $G_i^* = H_i^* - TS_i^*$; sustituyendo se obtiene:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{R} \left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*) \right] \dots\dots\dots (1)$$

La presión más baja para la cual los datos a 300 °C se dan en las tablas de vapor es 1 kPa. El vapor en tales condiciones es para propósitos prácticos de un gas ideal, por el cual $f_i^* = P^* = 1 \text{ kPa}$. Los valores para dicho estado proveen los siguientes valores de referencia:

$$H_i^* = 3076.8 \text{ Jg}^{-1} \qquad S_i^* = 10.3450 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

La ecuación (1) ahora es posible aplicarla a estados de vapor sobrecalentado a 300 °C para diferentes valores de P desde 1 kPa hasta la presión de saturación de 8592.7 kPa. Por ejemplo, a $P = 4000 \text{ kPa}$ y 300 °C:

$$H_i = 2962.0 \text{ Jg}^{-1} \qquad S_i = 6.3642 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Los valores de H y S se deben multiplicar por la masa molar del agua (18.015) para ponerlos en una base molar para su sustitución en la ecuación(1):

$$\ln \frac{f_i}{f^*} = \frac{18.015}{8.314} \left[\frac{2962.0 - 3076.8}{573.15} - (6.3642 - 10.3450) \right] = 8.1917$$

En donde:

$$f_i / f^* = 3611.0$$

$$f_i = (3611.0)(f^*) = (3611.0)(1 \text{ kPa}) = 3611.0 \text{ kPa}$$

Así el coeficiente de fugacidad a 4000 kPa es: $\phi_i = \frac{f_i}{P} = \frac{3611.0}{4000} = 0.9028$

Cálculos similares a otras presiones conducen a los valores que se trazan en la Figura 3 a presiones hasta la presión de saturación de 8592.7 kPa, donde:

$$f_i = f_i^{sat} = 6738.9 \text{ kPa} \quad \text{y} \quad \phi_i = \phi_i^{sat} = 0.7843$$

Según las ecuaciones: $f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}$ $\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat}$

Los valores de saturación están sin cambio por la condensación. Aunque las gráficas son por tanto continuas, muestran discontinuidades en la pendiente. Los valores de f_i y ϕ_i para el agua líquida a presiones altas se encuentran por la aplicación de la ecuación:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \dots\dots\dots (2)$$

Con V_i^l igual al volumen molar del agua líquida saturada a 300°C:

$$V_i^l = (1.403)(18.015) = 25.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

A 10 000 kPa, por ejemplo, la ecuación (2) será:

$$f_i = 6738.9 \exp \frac{(25.28)(10000 - 8592.7)}{(8314)(573.15)} = 6789.4 \text{ kPa}$$

El coeficiente de fugacidad del agua líquida en dichas condiciones es:

$$\phi_i = f_i / P = 6789.4 / 10000 = 0.6789$$

Tales cálculos permiten terminar la Figura 3, donde las líneas continuas señalan como varían f_i y ϕ_i con la presión. La curva para f_i comienza en el origen, y se incrementa su

desviación conforme aumenta la presión a partir de la línea punteada, $f_i = P$, la que representa el comportamiento del gas ideal. En P_{sat} hay una discontinuidad en la pendiente, y en seguida la curva se eleva muy lentamente conforme aumenta la presión muy lentamente conforme aumenta la presión. Por esto la fugacidad del agua líquida a 300°C es una función débil de la presión. Su comportamiento es característico de los líquidos a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica. El coeficiente de fugacidad ϕ_i decrece constantemente conforme se aumenta la presión desde su valor unitario a presión cero. Su rápida disminución en la región líquida es una consecuencia de la casi invariabilidad de la fugacidad misma.

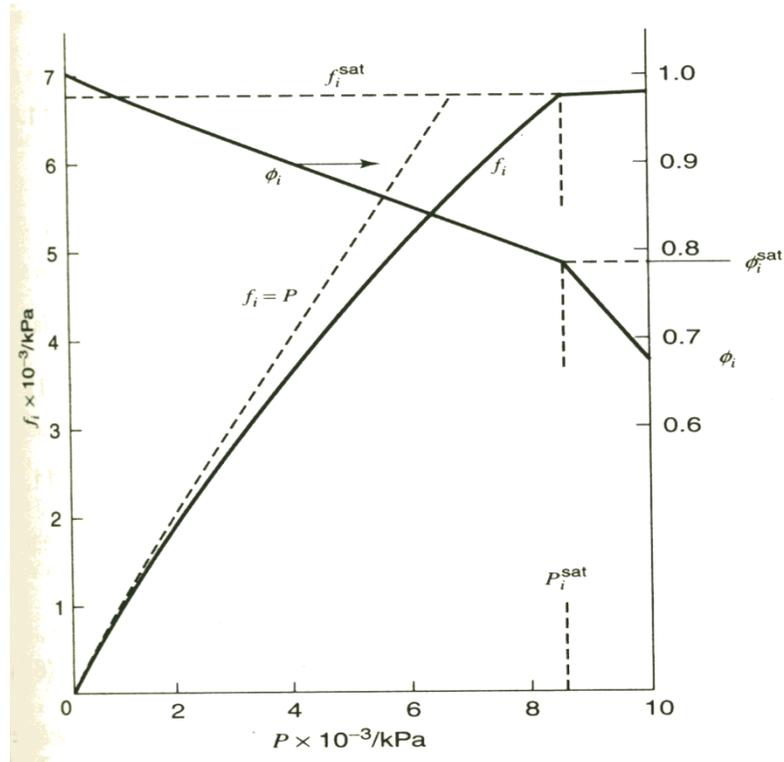


Figura 3 Fugacidad y coeficiente de fugacidad del vapor a 300 °C.

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 399

Ejercicio 10. Determine los coeficientes de fugacidad que se dan por las ecuaciones:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \dots \dots \dots (4)$$

Para el nitrógeno y el metano en una mezcla de N₂ (1) / CH₄ (2) a 200 K y 30 bar. Si la mezcla contiene 40% mol de N₂. Los datos de los coeficientes viriales experimentales son como sigue:

$$B_{11} = -35.2 \qquad B_{22} = -105.0 \qquad B_{12} = -59.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Por definición: $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$, De donde,

$$\delta_{12} = 2(-59.8) + 35.2 + 105.0 = 20.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Sustituyendo los valores numéricos en las ecuaciones (3) y (4) se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{30}{(83.14)(200)} [-35.2 + (0.6)^2 (20.6)] = -0.0501$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{30}{(83.14)(200)} [-105.0 + (0.4)^2 (20.6)] = -0.1835$$

De donde: $\hat{\phi}_1 = 0.9511$ y $\hat{\phi}_2 = 0.8324$

Observe que el segundo coeficiente virial de la mezcla que se da por la ecuación:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

Es $B = -72.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y que al remplazarlo en la ecuación:

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

Se obtiene un factor de compresibilidad de la mezcla, $Z = 0.870$.

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 406

Ejercicio 11. Para el sistema de metanol (1)/metilo acetato (2), las ecuaciones siguientes dan una correlación razonable para los coeficientes de actividad.

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad \text{Donde} \quad A = 2.771 - 0.00523T$$

Además, las ecuaciones de Antoine proporcionan las presiones de vapor siguientes:

$$\ln P_1^{sat} = 16.59158 - \frac{3643.31}{T - 33.424} \quad \ln P_2^{sat} = 14.25326 - \frac{2665.54}{T - 53.424}$$

Donde T es en kelvin y las presiones de vapor están en kPa. Suponiendo la validez de la ecuación:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots \dots \dots (1)$$

Calcule:

- P y $\{y_i\}$, para $T = 318.15$ °K y $x_i = 0.25$.
- P y $\{x_i\}$, para $T = 318.15$ °K y $y_i = 0.60$.
- T y $\{y_i\}$, para $T = 101.33$ kPa y $x_i = 0.85$.
- T y $\{x_i\}$, para $P = 101.33$ kPa y $y_i = 0.40$.
- La presión azeotrópica, y la composición azeotrópica, para $T = 318.115$ °K

a) Un cálculo de P de burbuja. Para $T = 318.15$ K, de las ecuaciones de Antoine se obtiene:

$$P_1^{sat} = 44.51 \text{ kPa} \quad P_2^{sat} = 65.64 \text{ kPa}$$

Los coeficientes de actividad se calculan a partir de las ecuaciones de correlación:

$$A = 2.771 - (0.00523)(318.15) = 1.107$$

$$\gamma_1 = \exp(Ax_2^2) = \exp[(1.107)(0.75)^2] = 1.864$$

$$\gamma_2 = \exp(Ax_1^2) = \exp[(1.107)(0.25)^2] = 1.072$$

La presión se obtiene por la ecuación:

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat} \dots \dots \dots (2)$$

$$P = (0.25)(1.864)(44.51) + (0.75)(1.072)(65.64) = 73.50 \text{ kPa}$$

Mediante la ecuación (1) se escribe, $y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} / P$,

$$y_1 = 0.282 \quad y_2 = 0.718$$

b) Un cálculo de P de rocío. Con T sin cambiar el inciso a), los de P_1^{sat} , P_2^{sat} y A son invariables. Aunque se desconoce en este caso la composición de fase líquida, se necesita en el cálculo de los coeficientes de actividad. Por tanto se indica un procedimiento

iterativo, para los valores iniciales consideramos $\gamma_1 = \gamma_2 = 1.0$. Los pasos necesarios se efectúan con valores actuales de γ_1 y γ_2 , son:

- Calcule P por la ecuación:

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{sat}} \dots \dots \dots (3)$$

- Calcule x_i mediante la ecuación (1), escrita como:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} \quad \text{Entonces} \quad x_2 = 1 - x_1$$

- Evalúe los coeficientes de actividad; vaya al primer paso y continúe hasta la convergencia.

Cuando se realiza a través de este proceso, se obtienen los valores finales:

$$P = 62.89 \text{ kPa} \quad x_1 = 0.8169 \quad \gamma_1 = 1.0378 \quad \gamma_2 = 2.0935$$

c) Un cálculo de T de burbuja. Un valor inicial para la temperatura desconocida se encuentra a partir de las temperaturas de saturación de la especie pura a presión conocida. Al resolver las ecuaciones de Antoine, para T , se convierte:

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

Si se aplica esta ecuación para $P = 101.33 \text{ kPa}$ se obtiene:

$$T_1^{sat} = 337.71 \text{ K} \quad T_2^{sat} = 330.08 \text{ K}$$

A continuación un promedio ponderado con la fracción mol de dichos valores proporciona una T inicial:

$$T = (0.85)(337.71) + (0.15)(330.08) = 336.57 \text{ K}$$

Un procedimiento iterativo consta de los pasos:

- Para el valor actual de T calcule los valores para A , γ_1 , γ_2 , y $\alpha \equiv P_1^{sat} / P_2^{sat}$ a partir de las ecuaciones proporcionadas.
- Encuentre un nuevo valor para P_1^{sat} de la ecuación (2) escrita como:

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 / \alpha}$$

- Localice un nuevo valor para T de la ecuación de Antoine, escrita para la especie 1:

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

- Regrese al paso inicial; itere hasta la convergencia en un valor para T . Tal proceso origina los valores finales.

$$\begin{array}{lll} T = 331.20^\circ\text{K} & P_1^{sat} = 95.24 \text{ kPa} & P_2^{sat} = 48.73 \text{ kPa} \\ A = 1.0388 & \gamma_1 = 1.0236 & \gamma_2 = 2.1182 \end{array}$$

Las fracciones mol de fase vapor se dan por:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = 0.670 \quad \text{y} \quad y_2 = 1 - y_1 = 0.330$$

d) Un cálculo de T de rocío. Puesto que $P = 101.33 \text{ kPa}$, las temperaturas de saturación son las mismas que las del inciso c), y el valor inicial para la temperatura desconocida se encuentra como un promedio ponderado con la fracción mol de estos valores:

$$T = (0.40)(337.71) + (0.60)(330.08) = 333.13\text{K}$$

Puesto que no se conoce la composición de la fase líquida, los coeficientes de actividad se inician como $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$. Se indica un procedimiento iterativo como en el inciso c):

- Evalúe A , P_1^{sat} , P_2^{sat} , y $\alpha \equiv P_1^{sat} / P_2^{sat}$ al valor actual de T a partir de las ecuaciones de Antoine.
- Calcule x_1 a través de la ecuación (1):

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} \quad \text{Entonces} \quad x_2 = 1 - x_1$$

- Calcule los valores de γ_1 y γ_2 a partir de las ecuaciones de correlación:
- Encuentre un nuevo valor para P_1^{sat} de la ecuación (3) escrita:

$$P_1^{sat} = P \left(\frac{y_1}{\gamma_1} + \frac{y_2}{\gamma_2} \alpha \right)$$

- Encuentre un nuevo valor para T a partir de las ecuaciones de Antoine escritas para la especie 1:

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

- Regrese al paso inicial y repita con los valores actuales de γ_1 y γ_2 hasta que el proceso converja a un valor final de T .

El proceso produce los valores finales:

$$\begin{aligned}
 T &= 326.70^\circ\text{K} & P_1^{\text{sat}} &= 64.63 \text{ kPa} & P_2^{\text{sat}} &= 90.89 \text{ kPa} \\
 A &= 1.0624 & \gamma_1 &= 1.3629 & \gamma_2 &= 1.2523 \\
 x_1 &= 0.4602 & x_2 &= 0.5398
 \end{aligned}$$

e) Primero determine si existe un azeótropo a una temperatura dada. La realización del cálculo se facilita por la definición de una cantidad llamada volatilidad relativa:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}$$

En un azeótropo $y_1 = x_1$, $y_2 = x_2$, y $\alpha_{12} = 1$. En general, mediante la ecuación (1),

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{p} \quad \text{Así,} \quad \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{\gamma_2 P_2^{\text{sat}}} \dots \dots \dots (4)$$

Las ecuaciones de correlación para los coeficientes de actividad indican que cuando $x_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$, y $\gamma_1 = \exp(A)$; cuando $x_1 = 1$, $y_1 = 1$ y $\gamma_2 = \exp(A)$. Por tanto en estos límites,

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{P_1^{\text{sat}} \exp(A)}{P_2^{\text{sat}}} \quad \text{y} \quad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}} \exp(A)}$$

Los valores de A , P_1^{sat} y P_2^{sat} se dan en el inciso a) para la temperatura de interés. Por tanto los valores límites de α_{12} son:

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{(44.51)\exp(1.107)}{65.64} = 2.052$$

$$(\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{44.51}{(65.64)\exp(1.107)} = 0.224$$

Ya que el valor en un límite es mayor que 1, mientras que el valor en el otro límite es menor que 1, existe un azeótropo, porque $\alpha_{12} = 1$ se considera una función continua de x_1 que debe pasar por el valor de 1.0 a alguna composición intermedia.

Para el azeótropo, $\alpha_{12} = 1$, y la ecuación (4) será:

$$\frac{\gamma_1^{az}}{\gamma_2^{az}} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{65.64}{44.51} = 1.4747$$

La diferencia entre las ecuaciones de correlación para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ proporciona la relación general:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = Ax_2^2 - Ax_1^2 = A(x_2 - x_1)(x_2 + x_1) = A(x_2 - x_1) = A(1 - 2x_1)$$

Así la composición azeotrópica es el valor de x_1 para el cual dicha ecuación se satisface cuando la relación de coeficiente de actividad tiene su valor azeótropo de 1.4747; es decir, para el cual:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln 1.4747 = 0.388$$

La solución es $x_1^{az} = 0.325$. Para este valor de x_1 , $\gamma_1^{az} = 1.657$. Con $x_1^{az} = y_1^{az}$, la ecuación (1) será:

$$P^{az} = \gamma_1^{az} P_1^{sat} = (1.657)(44.51)$$

Por tanto,

$$P^{az} = 73.76 \text{ kPa} \qquad x_1^{az} = y_1^{az} = 0.325$$

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 359

Ejercicio 12. El sistema binario acetonitrilo (1)-nitrometano (2) concuerda estrechamente con la ley de Raoult. Las presiones de vapor para las especies puras se dan por las siguientes ecuaciones de Antoine:

$$\ln P_1^{sat} / \text{kPa} = 14.2724 - \frac{2945.47}{t / ^\circ\text{C} + 224.00}$$

$$\ln P_2^{sat} / \text{kPa} = 14.2043 - \frac{2972.64}{t / ^\circ\text{C} + 209.00}$$

- Prepare una gráfica que presente a P en función de x_1 y P en función de y_1 para una temperatura de 75°C .
- Prepare una gráfica para exhibir a t en función de x_1 y t en función de y_1 para una presión de 70 kPa .

a) Se requieran cálculos de P de burbuja. La base es la forma del sistema binario de la ecuación:

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

A 75°C , por las ecuaciones de Antoine:

$$P_1^{sat} = 83.21 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 41.98 \text{ kPa}$$

Aquí los cálculos son muy simples, como se ilustran para $x_1 = 0.6$:

$$P = 41.98 + (83.21 - 41.98)(0.6) = 66.72 \text{ kPa}$$

El valor correspondiente de y_1 se encuentra entonces mediante la ecuación siguiente:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.6)(83.21)}{66.72} = 0.7483$$

Dichos resultados significan que a 75°C una mezcla líquida de 60% mol de acetonitrilo y 40% mol de nitrometano se halla en equilibrio con un vapor que contiene 74.83% mol de acetonitrilo a una presión de 66.72 kPa . Los resultados de los cálculos a 75°C para un número de valores de x_1 se tabulan como sigue:

x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1	P/kPa
0.0	0.0000	41.98	0.6	0.7483	66.72
0.2	0.3313	50.23	0.8	0.8880	74.96
0.4	0.5692	50.47	1.0	1.0000	83.21

Estos mismos resultados se aprecian en el diagrama $P-x_1-y_1$ de la Figura 4 tal figura es un diagrama de fase sobre el que la línea recta marcada como $P-x_1$ representa estados de líquido saturado; la región de líquido subenfriado se ubica arriba de esta línea. La curva marcada con $P-y_1$ denota estados de vapor saturado; la región de vapor sobrecalentado se encuentra abajo de esta curva. Los puntos que se hallan entre el líquido saturado y las líneas de vapor saturado se sitúan en la región de dos fases, donde el líquido y el vapor saturados coexisten en equilibrio. Las líneas $P-x_1$ y $P-y_1$ están en los bordes del diagrama, donde el líquido y el vapor saturados de las especies puras coexisten a las presiones de vapor de P_1^{sat} y P_2^{sat} .

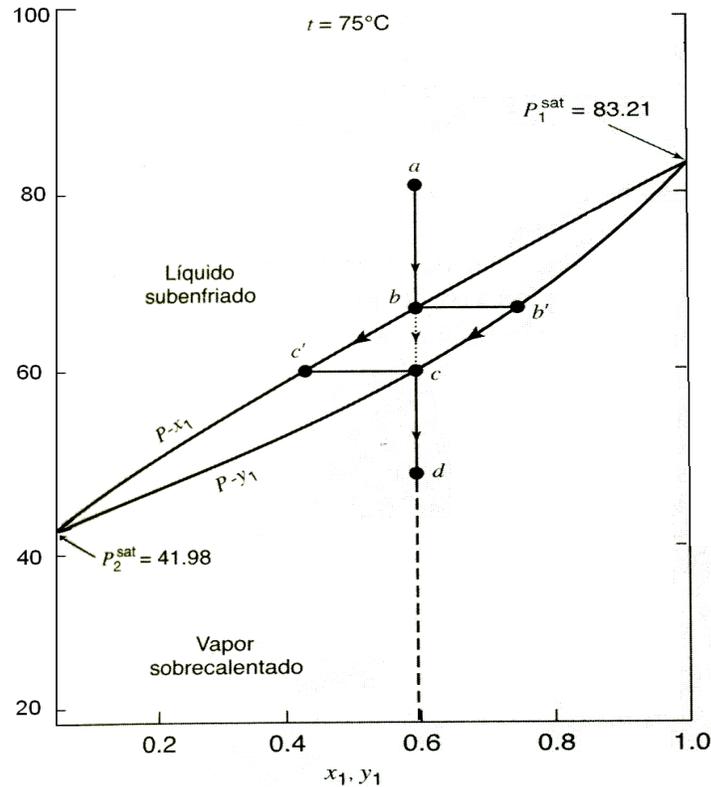


Figura 4. Diagrama Pxy para el acetonitrilo(1)/nitrometano(2) a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ como lo da la ley de Raoult.

Para ilustrar la naturaleza de comportamiento de la fase en este sistema binario se sigue el curso de un proceso a temperatura constante sobre el diagrama $P-x_1-y_1$. Suponga una mezcla de un líquido subenfriado de 60% mol de acetonitrilo y 40% mol de nitrometano que existe en una adaptación de pistón/cilindro a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Su estado se representa por el punto a en la Figura 4. Al retirar lentamente el pistón lo suficiente para reducir la presión, mientras se mantiene el sistema en equilibrio a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puesto que el sistema es cerrado, la composición global permanece constante durante el proceso, y los restos del sistema como un todo caen sobre la línea vertical que desciende desde el punto a. Cuando las presiones alcanzan el valor en el punto b, el sistema se convierte en líquido saturado a punto de vaporizar. Una disminución adicional minúscula en la presión produce una burbuja de

vapor, que se representa por el punto b'. Los puntos b y b' ($x_1=0.6$, $P = 66.72$ kPa, y $y_1 = 0.7483$) simbolizan el estado determinado por cálculos anteriores. El estado b es un punto de burbuja, y la línea $P-x_1$ es el lugar geométrico de los puntos de burbuja.

Como la presión se reduce más, la cantidad de vapor aumenta y la de líquido disminuye, con los estados de las dos fases siguiendo trayectorias b'c y bc', respectivamente. La línea punteada desde el punto b al c representa los estados globales del sistema de dos fases. Finalmente, conforme al punto c se acerca, la fase líquida, que se representa por el punto c', casi ha desaparecido, quedando únicamente gotitas (rocío). Por tanto, el punto c es un punto de rocío, y la curva $P-y_1$ es el lugar geométrico de los puntos de rocío. Una vez que el rocío se ha evaporado, sólo el vapor saturado en el punto c permanece y la reducción adicional de presión conduce al vapor sobrecalentado en el punto d.

La composición del vapor en el punto c es $y_1 = 0.6$, pero la composición del líquido al punto c' y la presión se debe leer de la gráfica o calcular. Este es un cálculo de P de rocío, y por la ecuación:

$$P = \frac{1}{y_1 / P_1^{sat} + y_2 / P_2^{sat}}$$

Para $y_1 = 0.6$ y $t = 75$ °C

$$P = \frac{1}{0.6/83.21 + 0.4/41.98} = 59.74$$

Por la ecuación:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} = \frac{(0.6)(59.74)}{83.21} = 0.4308$$

Ésta es la composición de la fase líquida en el punto c'.

b) Cuando se fija la presión P , la temperatura varía a lo largo con x_1 y y_1 . Para una presión dada, el intervalo de temperaturas se limita por las temperaturas de saturación t_1^{sat} y t_2^{sat} , las temperaturas en la cuales las especies puras ejercen presiones de vapor se igualan a P . Para el actual sistema, dichas temperaturas se calculan a partir de las ecuaciones de Antoine:

$$t_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Para $P = 70$ kPa, $t_1^{sat} = 69.84$ °C y $t_2^{sat} = 89.58$ °C. La manera más simple para preparar un diagrama $t-x_1-y_1$ es seleccionar valores de t entre las dos temperaturas, calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} para estas temperaturas, y evaluar x_1 mediante la ecuación (A), escrita:

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

Por ejemplo, a 78°C , $P_1^{\text{sat}} = 91.76 \text{ kPa}$, $P_2^{\text{sat}} = 46.84 \text{ kPa}$, y

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

De la ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$

Los resultados de éstos y cálculos similares para $P = 70 \text{ kPa}$ son los siguientes:

x_1	y_1	$t/^{\circ}\text{C}$	x_1	y_1	$t/^{\circ}\text{C}$
0.0	0.0000	$89.58(t_2^{\text{sat}})$	0.5156	0.6759	78
0.1424	0.2401	86	0.7378	0.8484	74
0.3184	0.4742	82	1.0000	1.0000	$69.84(t_1^{\text{sat}})$

La Figura 3 es el diagrama t - x_1 - y_1 que muestra estos resultados. En el diagrama de fase, trazado a una presión constante de 70 kPa , la curva t - y_1 representa estados de vapor saturado, con estados de vapor sobrecalentado que se ubican por encima de éste. La curva t - x_1 representa estados de líquido saturado, con estados de líquido subenfriado situados por debajo de éste. La región de dos fases se encuentra entre estas curvas.

Con referencia a la Figura 5, considere un proceso de calentamiento a presión constante que conduce de un estado líquido subenfriado en el punto a a un estado de vapor sobrecalentado en el punto d. La trayectoria expuesta en la figura es para una composición global constante de 605 moles de acetonitrilo. La temperatura del líquido aumenta como resultado del calentamiento del punto a al punto b, donde aparece la primera burbuja de vapor. Así el punto b es un punto de burbuja, y la curva t - x_1 es el lugar geométrico de los puntos de burbuja.

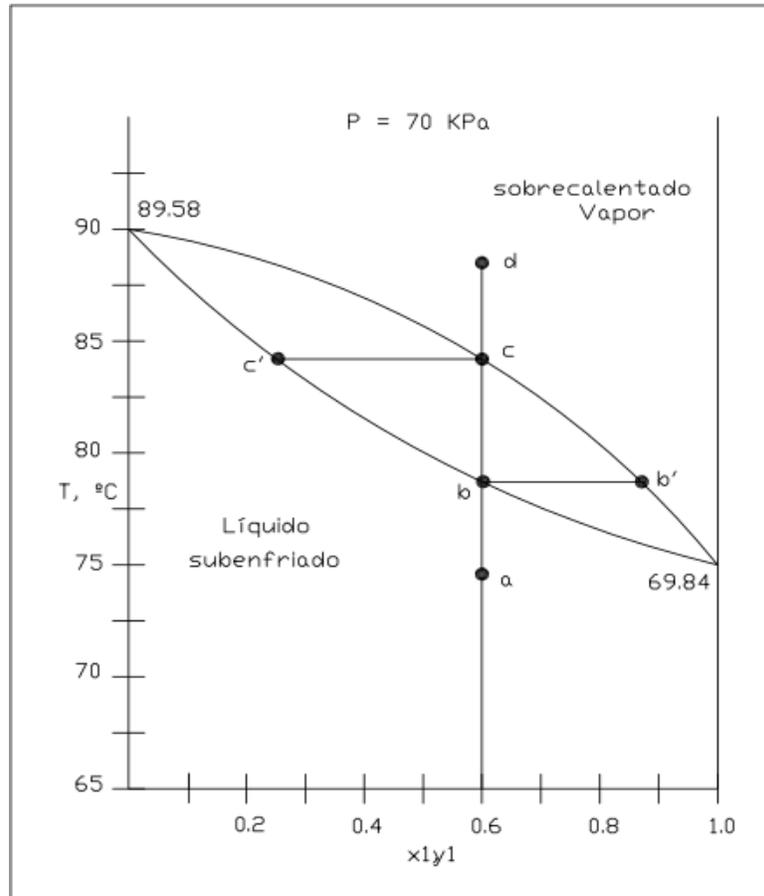


Figura 5. Diagrama txy para acetoniitrilo(1)-nitrometano(2) a 70 kPa que se da por la ley de Raoult.

Para $x_1 = 0.6$ y $P = 70$ kPa, t se determina por un cálculo de T de burbuja, que requiere iteración. En tal caso con la ecuación.

$$P_2^{sat} = \frac{P}{x_1 \alpha + x_2} \dots \dots \dots (B)$$

Donde $\alpha \equiv P_1^{sat} / P_2^{sat}$. Al restar $\ln P_2^{sat}$ de $\ln P_1^{sat}$ dados por las ecuaciones de Antoine se obtiene:

$$\ln \alpha = 0.0681 - \frac{2945.47}{t + 224.00} + \frac{2972.64}{t + 209.00} \dots \dots \dots (C)$$

La razón para introducir α es como la variable de control que es menos sensible a t que una presión de vapor individual. Se encontró un valor inicial α para una temperatura intermedia arbitraria. Por tanto, la iteración es como enseguida se indica:

- Con el valor actual de α , calcule P_2^{sat} mediante la ecuación (B).
- Calcule t de la ecuación de Antoine para la especie 2:

$$t = \frac{2972.64}{14.2043 - \ln P_2^{\text{sat}}} - 209.00$$

- Encuentre un nuevo valor de α a través de la ecuación (C).
- Regrese al paso inicial y repita hasta la convergencia a un valor final de t .

El resultado es $t = 76.42^\circ\text{C}$, la temperatura de los puntos b y b'. A partir de la ecuación de Antoine, $P_1^{\text{sat}} = 87.17$ kPa, y por la ecuación:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots \dots \dots (D)$$

La composición al punto b' es:

$$y_i = \frac{x_i P_i^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.6)(87.17)}{70} = 0.7472$$

A diferencia de la vaporización de especies puras, la vaporización de una mezcla a presión constante no ocurre en general a temperatura constante. Conforme el proceso de calentamiento continúa más allá del punto b, la temperatura aumenta, la cantidad de vapor se incrementa y la de líquido disminuye. Durante el proceso, las composiciones de fase vapor y líquido cambian como se indica por las trayectorias b'c y bc', hasta que el punto de rocío se alcanza en el punto c, donde desaparecen las últimas gotitas de líquido. La curva t - y_1 es el lugar geométrico de los puntos de rocío.

La composición de vapor en el punto c es $y = 0.6$; por que la presión también se conoce ($P = 70$ kPa), resulta posible hacer un cálculo T de rocío. Con $\alpha \equiv P_1^{\text{sat}}/P_2^{\text{sat}}$, por lo tanto de la ecuación siguiente:

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / P_i^{\text{sat}}}$$

Tenemos:

$$P_1^{\text{sat}} = P(y_1 + y_2 \alpha)$$

Los pasos de iteración son como antes, pero se basan en P_1^{sat} más que en P_2^{sat} , con:

$$t = 2 \frac{2945.47}{14.2724 - \ln P_1^{\text{sat}}} - 224.00$$

El resultado de este caso es $t = 79.58^\circ\text{C}$, la temperatura de los puntos c y c'. A partir de la ecuación de Antoine, $P_1^{\text{sat}} = 96.53 \text{ kPa}$, y la ecuación (D) proporciona la composición en el punto c':

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{\text{sat}}} = \frac{(0.6)(70)}{96.53} = 0.4351$$

De ese modo, la temperatura aumenta de 76.42°C a 79.58°C durante la etapa de vaporización del punto b al punto c. el calentamiento continuo simplemente sobrecalienta el vapor hasta el punto d.

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, pag: 352

Ejercicio 13. Se requieren preparar 2000 cm^3 de una solución anticongelante que consiste en 30% mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de metanol y agua puros a 25°C se deben mezclar para formar el volumen requerido de anticongelante también a 25°C . Los volúmenes molares parciales para el metanol y el agua en una solución de 30% mol de metanol y sus volúmenes molares puros, ambos a 25°C , son los siguientes:

$$1) \text{ Metanol} \quad \bar{\mu}_1 = 38.632 \text{ cm}^3/\text{gmol} \quad \bar{V}_1 = 40.727 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$2) \text{ Agua} \quad \bar{\mu}_2 = 17.765 \text{ cm}^3/\text{gmol} \quad \bar{V}_2 = 18.068 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Si

$$V = 2000 \text{ cm}^3 \quad T = 25^\circ\text{C} \quad x_1 = 0.3 \quad x_2 = 0.7$$

De la formula siguiente obtenemos:

$$\bar{V} = x_1 \bar{\mu}_1 + x_2 \bar{\mu}_2$$

$$\bar{V} = (0.3)(38.632) + (0.7)(17.765) = 24.0251 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Si sabemos que:

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

Por lo tanto:

$$n = \frac{V}{\bar{V}} = \frac{2000}{24.0251} = 83.246 \text{ gmol}$$

Si $x_m = \frac{n_m}{n_T}$ entonces $n_m = x_m n_T$ de lo anterior:

$$n_1 = x_1 n_T = (0.3)(83.246) = 24.97 \text{ gmol}$$

$$n_2 = x_2 n_T = (0.7)(83.246) = 58.27 \text{ gmol}$$

Si $V_m = \bar{V}_m n_m$ entonces:

$$V_1 = \bar{V}_1 n_1 = (40.727)(24.97) = 1016.950 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \bar{V}_2 n_2 = (18.068)(58.27) = 1052.822 \text{ cm}^3$$

Así para sistemas binarios, las propiedades parciales se calculan fácilmente en forma directa y de una expresión para la propiedad de la solución, como una función de la composición a T y P constantes.

Referencia:

Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, México, 2007, Séptima Edición, Pag: 388

Ejercicio 14. Determinar y graficar $\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2, \bar{V}$ para todo el rango de composición de y_1 , con intervalos de 0.1, a una $T = 400 \text{ K}$ y $P = 20 \text{ atm}$ si $R = 82.06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}$

Para el CO_2 (1):

$$T_{c1} = 304.2 \text{ K} \quad P_{c1} = 72.8 \text{ atm}$$

Para el C_3H_6 (2):

$$T_{c2} = 365 \text{ K} \quad P_{c2} = 45.6 \text{ atm}$$

Con las siguientes formulas se obtiene:

$$P_{r1} = \frac{P}{P_{c1}} = \frac{20}{72.8} = 0.27472527$$

$$T_{r1} = \frac{T}{T_{c1}} = \frac{400}{304.2} = 1.31492439$$

$$P_{r2} = \frac{P}{P_{c2}} = \frac{20}{45.6} = 0.43859649$$

$$T_{r2} = \frac{T}{T_{c2}} = \frac{400}{365} = 1.09589041$$

De las siguientes formulas se obtienen los datos requeridos:

$$A_i = \frac{0.42748P_{ri}}{T_{ri}^{2.5}} \dots\dots\dots(1)$$

$$B_i = \frac{0.08664P_{ri}}{T_{ri}} \dots\dots\dots(2)$$

$$A_{12} = \sqrt{A_1 A_2} \dots\dots\dots(3)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y_1}\right) = 2(A_1 + A_2 - 2A_{12})y_1 + (2A_{12} - 2A_2) \dots\dots\dots(4)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right) = B_1 - B_2 \dots\dots\dots(5)$$

$$A = (A_1 + A_2 - 2A_{12})y_1^2 + (2A_{12} - 2A_2)y_1 + A_2 \dots\dots\dots(6)$$

$$B = y_1 B_1 + B_2 - y_1 B_2 \dots\dots\dots(7)$$

En la formula siguiente si hay 3 raíces se toma la de valor mayor debido a que este sistema es para una mezcla gaseosa.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB \dots\dots\dots(8)$$

Continuando con las siguientes formulas:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y_1}\right) = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial y_1}\right)(B - Z) + \left(\frac{\partial B}{\partial y_1}\right)(Z + 2BZ + A)}{3Z^2 - 2Z + (A - B - B^2)} \dots\dots\dots(9)$$

$$\bar{\mu}_1 = \frac{RT}{P} \left[Z + (1 - y_1) \left(\frac{\partial Z}{\partial y_1}\right) \right] \dots\dots\dots(10)$$

$$\bar{\mu}_2 = \frac{RT}{P} \left[Z - y_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial y_1}\right) \right] \dots\dots\dots(11)$$

$$\bar{V} = \frac{RTZ}{P} \dots\dots\dots(12)$$

De lo anterior se obtiene:

y_1	A_1	A_2	B_1	B_2	A_{12}	$\partial A / \partial y_1$	$\partial B / \partial y_1$
0	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.11028687	-0.01657343
0.1	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.1062088	-0.01657343
0.2	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.10213073	-0.01657343
0.3	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.09805266	-0.01657343
0.4	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.09397459	-0.01657343
0.5	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.08989653	-0.01657343
0.6	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.08581846	-0.01657343
0.7	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.08174039	-0.01657343
0.8	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.07766232	-0.01657343
0.9	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.07358425	-0.01657343
1	0.05923283	0.14912935	0.01810157	0.034675	0.09398592	-0.06950619	-0.01657343

A	B	Z	$\partial Z / \partial y_1$	$\bar{\mu}_1$	$\bar{\mu}_2$	\bar{V}
0.14912935	0.03467500	0.8777	0.11204220	1624.3649	1440.48124	1440.48124
0.13830457	0.03301766	0.8885	0.10477406	1612.96587	1441.01068	1458.20620
0.12788759	0.03136031	0.8986	0.09798325	1603.43040	1442.62030	1474.78232
0.11787842	0.02970297	0.9081	0.09158169	1595.58643	1445.28256	1490.37372
0.10827706	0.02804563	0.9169	0.08555605	1589.06503	1448.65045	1504.81628
0.09908351	0.02638829	0.9252	0.07980772	1583.92846	1452.94802	1518.43824
0.09029776	0.02473094	0.9329	0.07433381	1579.87414	1457.87749	1531.07548
0.08191981	0.02307360	0.9401	0.06908047	1576.90458	1463.52971	1542.89212
0.07394968	0.02141626	0.9467	0.06404548	1574.74633	1469.63489	1553.72404
0.06638735	0.01975891	0.9529	0.05916450	1573.60956	1476.50879	1563.89948
0.05923283	0.01810157	0.9586	0.05444034	1573.25432	1483.90683	1573.25432

Graficando:

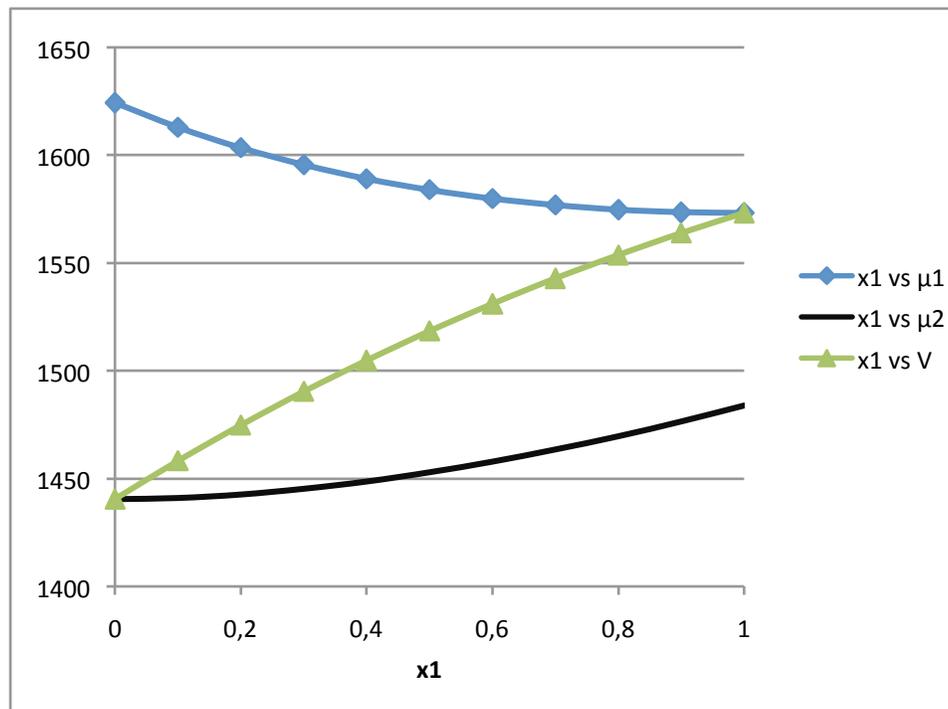


Figura6

Ejercicio 15. Se tiene un sistema binario constituido por argón (1) y oxígeno (2), se sabe que la solución puede describirse con el modelo de Margules de 2° orden. El coeficiente de actividad a dilución infinita para el componente (1) tiene el siguiente valor $\gamma_1^\infty = 1.2369$ a $T = 83.8$ K. Determinar el valor de las siguientes propiedades: $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$, γ_1 , γ_2 , y \overline{G}^E para todo el rango de composiciones. Construir las graficas en función de x_1 .

Datos

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 83.8 \text{ K}$$

$$\gamma_1^\infty = 1.2369$$

Con las siguientes formulas:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$\gamma_1^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \dots\dots\dots(3)$$

$$\gamma_2^\infty = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \dots\dots\dots(4)$$

$$x_2 = (1 - x_1) \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{\overline{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^{c=2} x_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots(6)$$

Despejando A de (3)

$$A = \ln \gamma_1^\infty (RT)$$

$$A = \ln(1.2369)(8.314 * 83.8)$$

$$A = 148.1269738$$

De las formulas anteriores se obtiene:

x_1	$x_2=1-x_1$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	\bar{G}^E
0.0	1.0	0.21260825	0.000	1.23690000	1.00000000	0.000
0.1	0.9	0.17221268	0.00212608	1.18793046	1.00212834	13.3314276
0.2	0.8	0.13606928	0.00850433	1.14576127	1.00854059	23.7003158
0.3	0.7	0.10417804	0.01913474	1.10979803	1.01931898	31.1066645
0.4	0.6	0.07653897	0.03401732	1.07954426	1.03460253	35.5504737
0.5	0.5	0.05315206	0.05315206	1.05459000	1.05459000	37.0317434
0.6	0.4	0.03401732	0.07653897	1.03460253	1.07954426	35.5504737
0.7	0.3	0.01913474	0.10417804	1.01931898	1.10979803	31.1066645
0.8	0.2	0.00850433	0.13606928	1.00854059	1.14576127	23.7003158
0.9	0.1	0.00212608	0.17221268	1.00212834	1.18793046	13.3314276
1.0	0.0	0.000	0.21260825	1.00000000	1.23690000	0.000

Graficando:

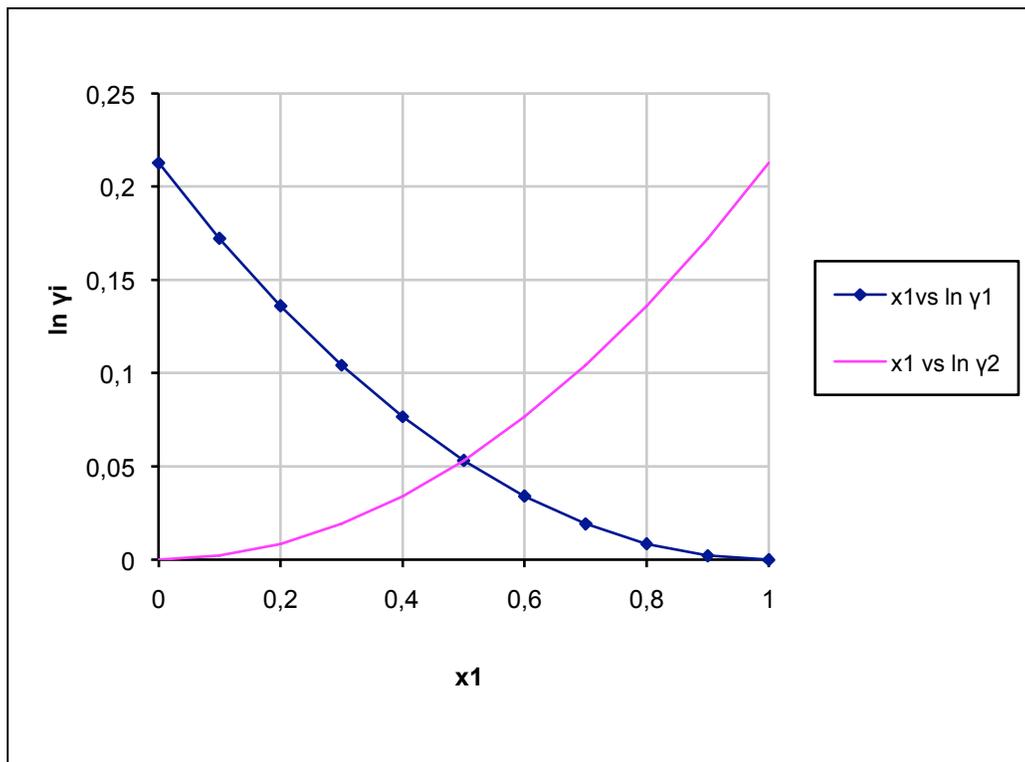


Figura 7

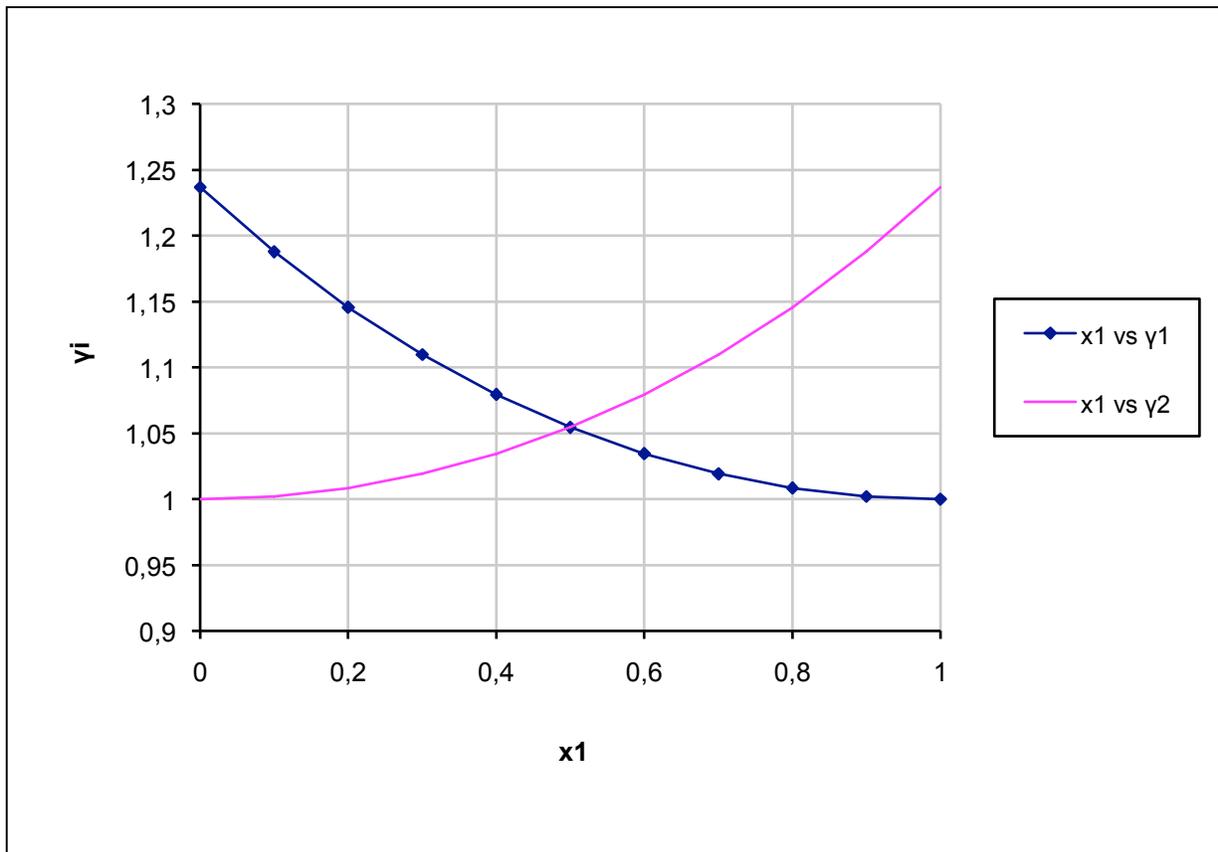


Figura 8

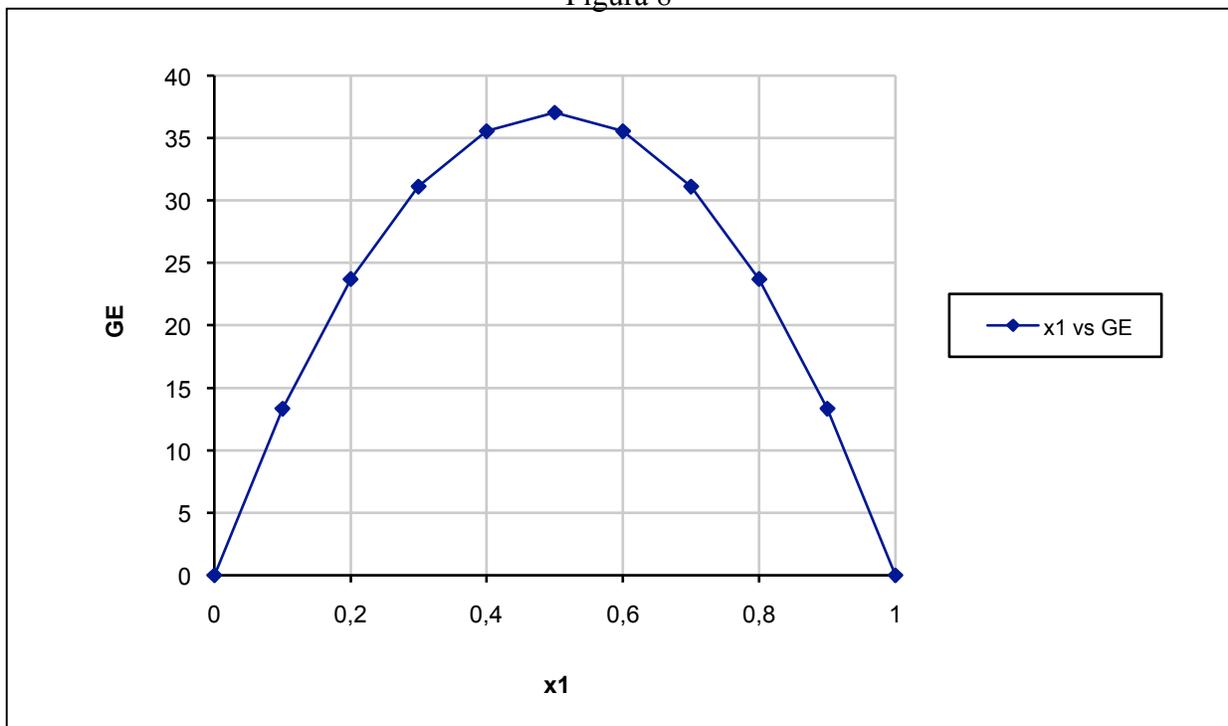


Figura 9

Ejercicio 16. Se tiene un sistema binario constituido por benceno (1) e isoctano (2) y se sabe que la solución puede describirse con el modelo de Van Laar. El coeficiente de actividad a dilución infinita para el componente (1) tiene el siguiente valor $\gamma_1^* = 1.5204$ y para el componente (2) $\gamma_2^* = 2.1064$ a $T = 45^\circ\text{C}$.

Determinar el valor de las siguientes propiedades: $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y \overline{G}^E para todo el rango de composiciones. Construir las gráficas en función de x_1 .

Datos

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 45^\circ\text{C} = 318.15\text{K}$$

$$\gamma_1^* = 1.5204$$

$$\gamma_2^* = 2.1064$$

Con las siguientes formulas:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A'x_1}{B'x_2}\right]^2} \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B'x_2}{A'x_1}\right]^2} \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{\overline{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^{c=2} x_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots(3)$$

Sabiendo que:

$$\ln \gamma_1^* = A'$$

$$\ln \gamma_2^* = B'$$

Por lo tanto:

$$\ln \gamma_1^* = A' = 0.41897$$

$$\ln \gamma_2^* = B' = 0.74498$$

De lo anterior se obtiene:

x_1	$x_2=1-x_1$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E
0	1	0.4190	0	0
0.1	0.9	0.3711	0.0026	104.3048
0.2	0.8	0.3220	0.0113	194.3236
0.3	0.7	0.2720	0.0281	267.8975
0.4	0.6	0.2216	0.0554	322.4095
0.5	0.5	0.1716	0.0965	354.6562
0.6	0.4	0.1233	0.1560	360.6739
0.7	0.3	0.0784	0.2399	335.4985
0.8	0.2	0.0397	0.3570	272.8293
0.9	0.1	0.0114	0.5195	164.5458
1	0	0	0.7450	0

Graficando:

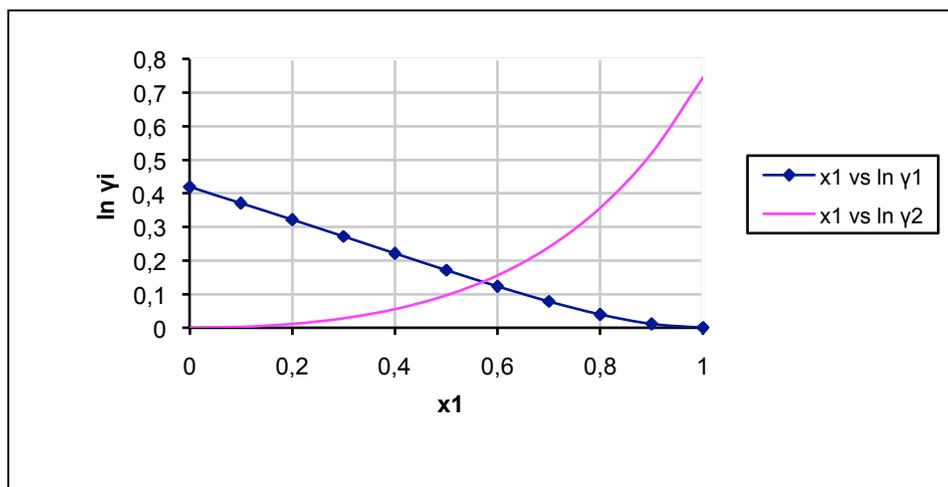


Figura 10

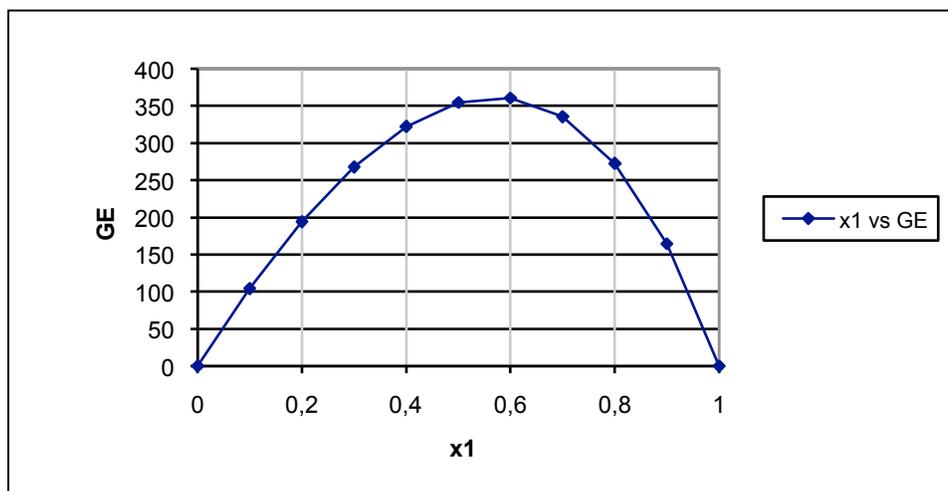


Figura 11

Ejercicio 17. El modelo de Wilson es aplicable a la solución binaria formada por acetona (1) con un $\gamma_1^* = 1.65$ y benceno (2) con un $\gamma_2^* = 1.57$ a 45°C .

Encontrar y graficar $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y \overline{G}^E en función de x_1 .

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 45^\circ\text{C} = 318.15 \text{ K}$$

$$\gamma_1^* = 1.65$$

$$\gamma_2^* = 1.57$$

A partir de las siguientes formulas:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(2)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \dots\dots\dots(3)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \dots\dots\dots(4)$$

$$\overline{G}^E = RT \sum_{i=1}^{c=2} x_i \ln \gamma_i \dots\dots\dots(5)$$

A partir de las formulas (c) y (d) obtenemos:

$$\ln(1.65) = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21}$$

$$\ln(1.57) = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12}$$

Formulas que nos llevan a:

$$0.4993 = \ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21}$$

$$0.5490 = \ln \Lambda_{21} + \Lambda_{12}$$

Despejando:

$$\Lambda_{12} = e^{(0.4993 - \Lambda_{21})} \dots\dots\dots(3')$$

$$\Lambda_{21} = e^{(0.5490 - \Lambda_{12})} \dots\dots\dots(4')$$

El sistema formado por (3') y (4') se resuelve por un método numérico para sistemas no lineales. Para este caso puede aplicarse el método de Gauss-Seidel.

Siguiendo la siguiente secuencia de pasos:

1.- Proponer Λ_{21}^* y sustituir en (3') para hallar Λ_{12} .

2.- Con Λ_{12} hallar Λ_{21} de (4').

3.- Comparar Λ_{21} con Λ_{21}^* , si son iguales terminan los cálculos y si son diferentes se hace $\Lambda_{21}^* = \Lambda_{21}$ y se regresa al paso 1.

De lo anterior obtenemos lo siguiente:

$$\Lambda_{12} = .6934$$

$$\Lambda_{21} = .8656$$

Con los datos anteriores obtenemos:

	x_1	$x_2=1-x_1$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	\bar{G}^E
	0	1	0.4509	0.0000	0.0000
	0.1	0.9	0.3714	0.0042	108.2331
	0.2	0.8	0.2987	0.0170	194.0835
	0.3	0.7	0.2331	0.0389	257.0600
	0.4	0.6	0.1748	0.0704	296.6048
	0.5	0.5	0.1241	0.1119	312.0864
	0.6	0.4	0.0813	0.1643	302.7903
	0.7	0.3	0.0469	0.2282	267.9090
	0.8	0.2	0.0214	0.3048	206.5293
	0.9	0.1	0.0055	0.3951	117.6173
	1	0	0.0000	0.5005	0.0000

Graficando:

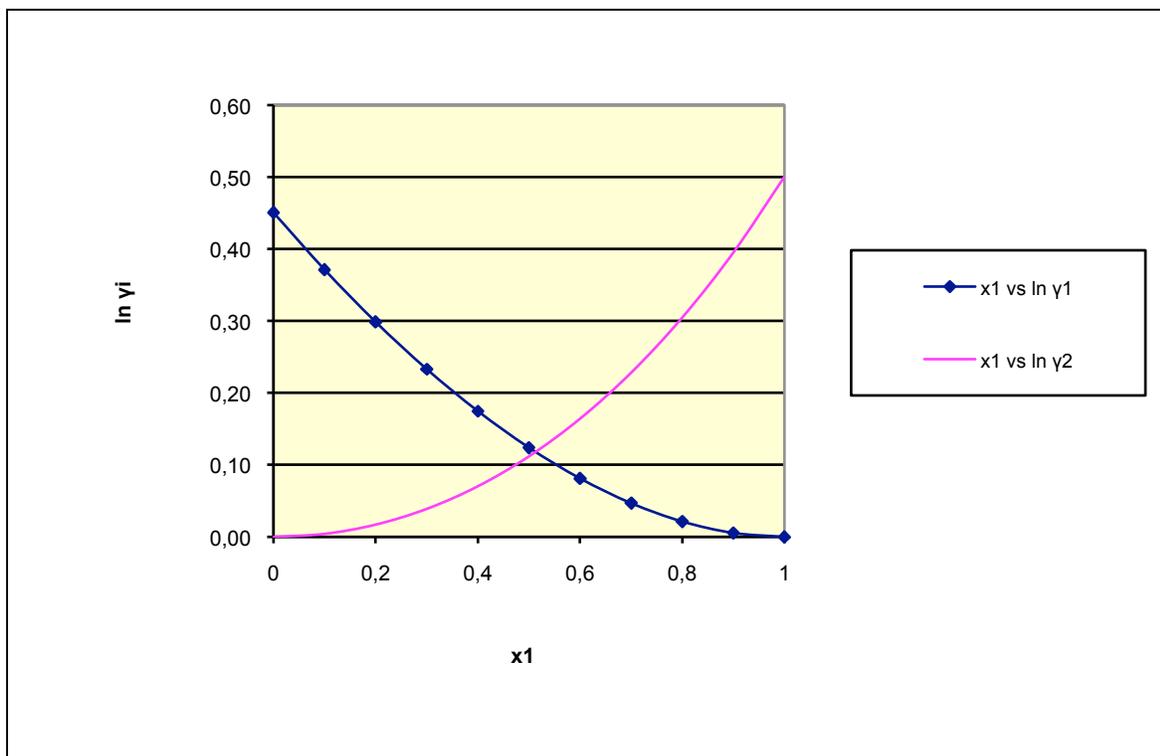


Figura 12

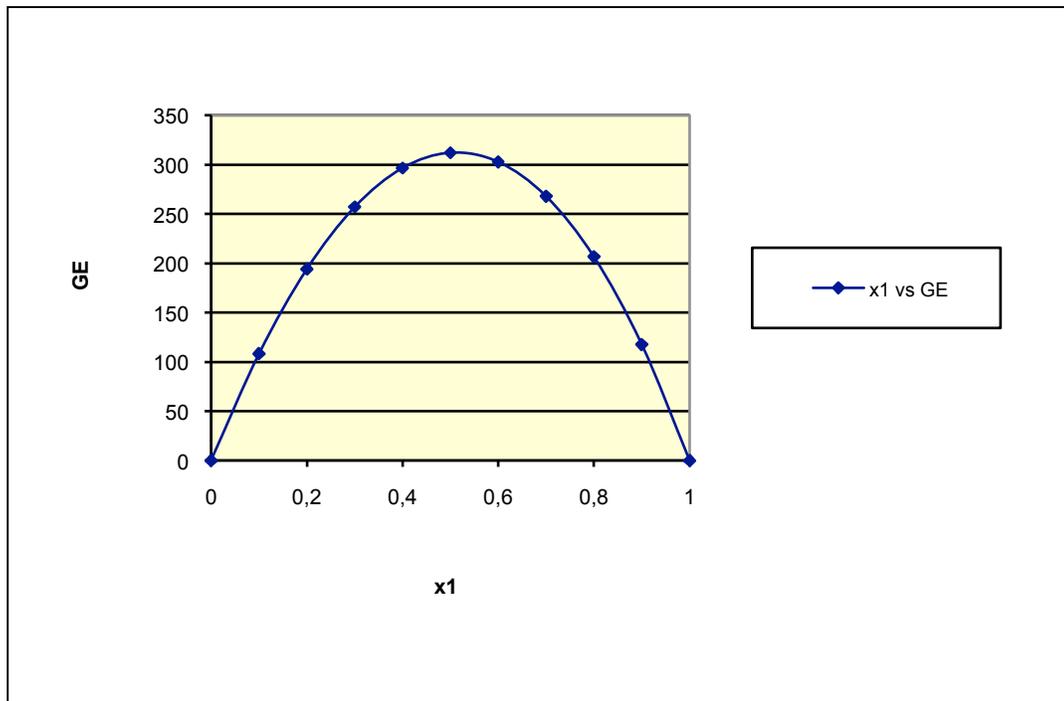


Figura 13

Ejercicio 18. Para el sistema metanol (1)/ agua (2) a 323.15 K s tiene el siguiente conjunto de datos de equilibrio líquido-vapor:

$P(\text{kPa})$	x_1	y_1
19.953	0	0
39.223	0.1686	0.5714
42.984	0.2167	0.6268
48.852	0.3039	0.6943
52.784	0.3681	0.7345
56.652	0.4461	0.7742
60.614	0.5282	0.8085
63.998	0.6044	0.8383
67.924	0.6804	0.8733
70.229	0.7255	0.8922
72.832	0.7776	0.9141
84.562	1	1

Encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules de 3^{er} orden que proporcionen el mejor ajuste de G^E/RT a los datos y pruebe la consistencia termodinámica de la correlación que más se ajuste.

Datos:

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 323.15 \text{ K}$$

De las formulas:

$$\gamma_1^* = \frac{y_1 P}{x_1 P_{1sat}} \dots\dots\dots(1)$$

$$\gamma_2^* = \frac{y_2 P}{x_2 P_{2sat}} \dots\dots\dots(2)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \dots\dots\dots(3)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \dots\dots\dots(4)$$

$$G / x_1 x_2 RT^* = \frac{(x_1 \ln \gamma_1^*) + (x_2 \ln \gamma_2^*)}{x_1 x_2} \dots\dots\dots(5)$$

$$G / RT^* = (x_1 \ln \gamma_1^*) + (x_2 \ln \gamma_2^*) \dots\dots\dots(6)$$

Con lo anterior y sabiendo que:

$$\ln \gamma_1^* = 0.68 = A_{12}$$

$$\ln \gamma_2^* = 0.48 = A_{21}$$

Con las formulas siguientes:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \dots\dots\dots(7)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \dots\dots\dots(8)$$

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \dots\dots\dots(9)$$

$$\delta \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) - \ln \left(\frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} \right) \dots\dots\dots(10)$$

$$\delta \left(\frac{\bar{G}^E}{RT} \right) = \left(\frac{\bar{G}^E}{RT} \right) - \left(\frac{\bar{G}^E}{RT} \right)^* \dots\dots\dots(11)$$

Con el valor promedio absoluto de $\delta \ln (\gamma_1/\gamma_2)$ podemos analizar el grado de la consistencia termodinámica ya que.

A) Si este valor es ≤ 0.03 el grado de consistencia es elevado.

B) Si este valor es > 0.03 pero ≤ 0.1 el grado de consistencia es aceptable.

C) Si este valor es > 0.1 los datos son consistentes con la ecuación de Gibbs-Duhem.

De lo anterior:

x_2	y_2	γ_1^*	$\ln \gamma_1^*$	γ_2^*	$\ln \gamma_2^*$	$(G/x_1x_2RT^*)(G/RT^*)$	
1	1	#iDIV/0!	#iDIV/0!	1	0		
0.8314	0.4286	1.57198438	0.45233876	1.01338565	0.01329686	0.62293505	0.08731932
0.7833	0.3732	1.47028545	0.38545656	1.02638934	0.02604715	0.61229227	0.10393117
0.6961	0.3057	1.31984693	0.27751577	1.07522153	0.07252671	0.63732549	0.13482289
0.6319	0.2655	1.24552668	0.21955848	1.11150204	0.10571229	0.63464126	0.14761907
0.5539	0.2258	1.16268199	0.15072939	1.15744301	0.14621327	0.59988279	0.14822791
0.4718	0.1915	1.09718365	0.09274658	1.23303551	0.20947902	0.59317063	0.14782094
0.3956	0.1617	1.04970234	0.04850664	1.31102791	0.27081149	0.57068204	0.13645044
0.3196	0.1267	1.03097269	0.03050272	1.34953731	0.2997618	0.53600731	0.11655792
0.2745	0.1078	1.02132989	0.02110559	1.38224394	0.32370822	0.52307377	0.10417001
0.2224	0.0859	1.01247532	0.01239815	1.4098484	0.34348218	0.49746797	0.08603124
0	0	1	0				

$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G/RT	$\delta(G^E/RT)$	$\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$	Absolutos
0.68	0	0			
0.42341737	0.0230978	0.09059168	0.00327236	-0.03872233	0.03872233
0.36403676	0.03725343	0.10806738	0.00413621	-0.03262608	0.03262608
0.27059501	0.07004589	0.13099276	-0.00383012	-0.00443993	0.00443993
0.21272979	0.09928723	0.14104544	-0.00657364	-0.00040362	0.00040362
0.15388122	0.1396141	0.14597866	-0.00224925	0.009751	0.009751
0.10433484	0.1865697	0.14313325	-0.0046877	0.03449759	0.03449759
0.06858428	0.23314866	0.13368595	-0.00276449	0.05774047	0.05774047
0.04165847	0.28139598	0.11827858	0.00172066	0.02952158	0.02952158
0.02937153	0.31044138	0.1065252	0.00235519	0.02153278	0.02153278
0.01824941	0.34402835	0.09070265	0.00467141	0.00530509	0.00530509
0	0.48	0			

Con un valor de $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2) = 0.023454046$

Graficando:

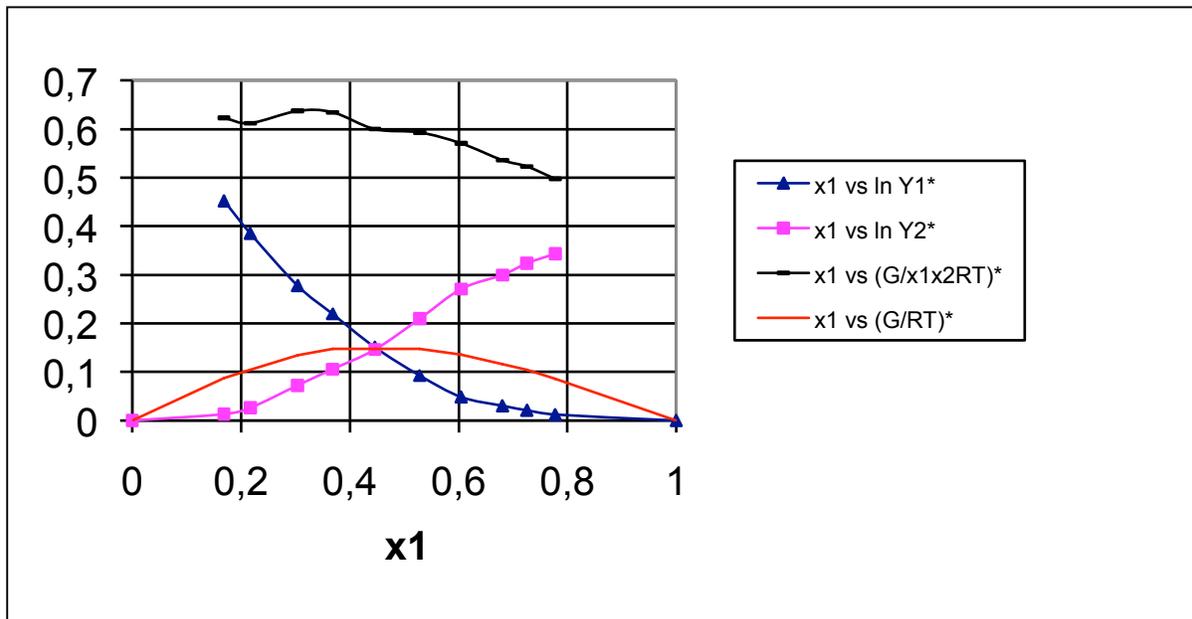


Figura 14

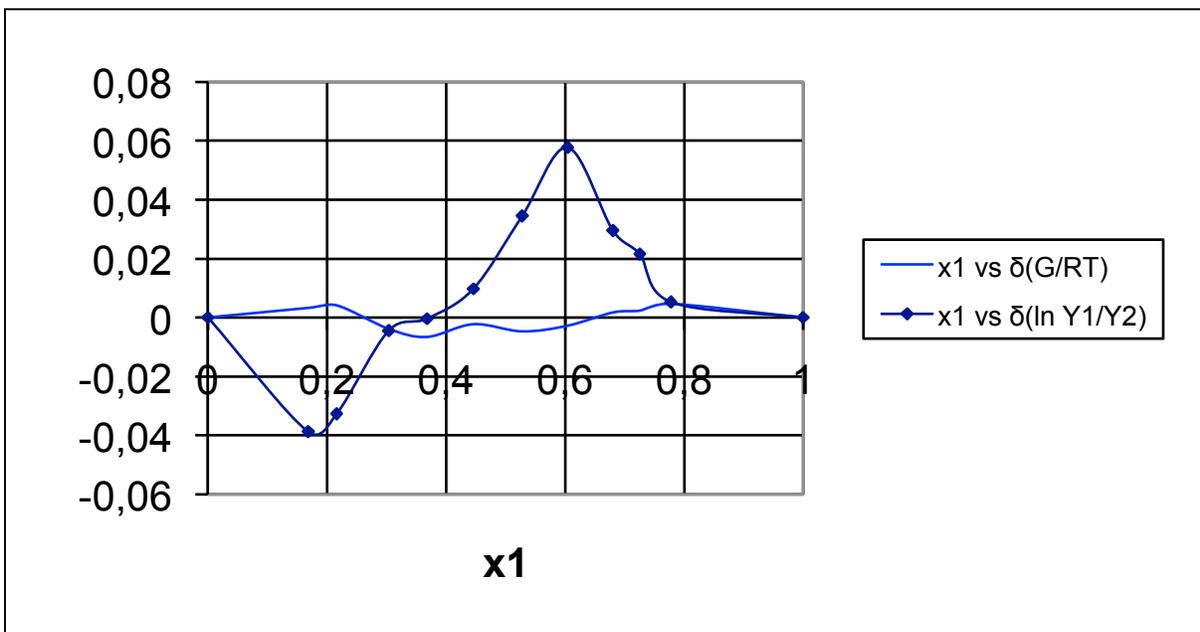


Figura 15

Tablas 1. Propiedades de diversas sustancias, como gases ideales (unidades SI), entalpías a la presión de 0.1 MPa (1 bar.)

Agua(H₂O)
 h_f 298 = -241
 826kJ/kmol
 M= 18.017

Hidroxilo (OH)
 h_f 298 = 38987
 kJ/kmol
 M= 17.009

T K	(h-h°298) kJ/kmol	s° kJ/kmol K	(h-h°298) kJ/kmol	s° kJ/kmol K
0	-9904	0	-9172	0
100	-6617	152.386	-6140	149.591
200	-3282	175.488	-2975	171.592
298	0	188.835	0	183.709
300	62	189.043	55	183.894
400	3450	198.787	3034	192.466
500	6922	206.532	5991	199.066
600	10499	213.051	8943	204.448
700	14190	218.739	11902	209.008
800	18002	223.826	14881	212.984
900	21937	228.46	17889	216.526
1000	26000	232.739	20935	219.735
1100	30190	236.732	24024	222.68
1200	34506	240.485	27159	225.408
1300	38941	244.035	30340	227.955
1400	43491	247.406	33567	230.347
1500	48149	250.62	36838	232.604
1600	52907	253.69	40151	234.741
1700	57757	256.631	43502	236.772
1800	62693	259.452	46890	238.707
1900	67706	262.162	50311	240.556
2000	72788	264.769	53763	242.328
2200	83153	269.706	60751	245.659
2400	93741	274.312	67840	248.743
2600	104520	278.625	75018	251.614
2800	115463	282.68	82268	254.301
3000	126548	286.504	89585	256.825
3200	137756	290.12	96960	259.205
3400	149073	293.55	104388	261.456
3600	160484	296.812	111864	263.592
3800	171981	299.919	119382	265.625
4000	183552	302.887	126940	267.563
4400	206892	308.448	142165	271.191
4800	230456	313.573	157522	274.531
5200	254216	318.328	173002	277.629
5600	278161	322.764	188598	280.518
6000	302295	326.926	204309	283.227

Tablas 1. Propiedades de diversas sustancias, como gases ideales (unidades SI), entalpías a la presión de 0.1 MPa (1 bar.)

Hidrógeno (H₂)

hf 298 = 0 kJ/kmol

M= 2.016

Hidrógeno monoatómico

(H)

h °f, 298 = 217 999

kJ/kmol

M= 1.008

T K	(h-h°298) kJ/kmol	s° kJ/kmol K	(h-h°298) kJ/kmol	s° kJ/kmol K
0	-8467	0	-6197	0
100	-5467	100.727	-4119	92.009
200	-2774	119.410	-2040	106.417
298	0	130.678	0	114.716
300	53	130.856	38	114.845
400	2961	139.219	2117	120.825
500	5883	145.738	4196	125.463
600	8799	151.078	6274	129.253
700	11730	155.609	8353	132.457
800	14681	159.554	10431	135.233
900	17657	163.060	12510	137.681
1000	20663	166.225	14589	139.871
1100	23704	169.121	16667	141.852
1200	26785	171.798	18746	143.661
1300	29907	174.294	20825	145.324
1400	33073	176.637	22903	146.865
1500	36281	178.849	24982	148.299
1600	39533	180.946	27060	149.640
1700	42826	182.941	29139	150.900
1800	46160	184.846	31218	152.089
1900	49532	186.670	33296	153.212
2000	52942	188.419	35375	154.279
2200	59865	191.719	39532	156.260
2400	66915	194.789	43689	158.069
2600	74082	197.659	47847	159.732
2800	81355	200.355	52004	161.273
3000	88725	202.898	56161	162.707
3200	96187	205.306	60318	164.048
3400	103736	207.593	64475	165.308
3600	111367	209.773	68633	166.497
3800	119077	211.856	72790	167.620
4000	126864	213.851	76947	168.687
4400	142658	217.612	85261	170.668
4800	158730	221.109	93576	172.476
5200	175057	224.379	101890	174.140
5600	191607	227.447	110205	175.681
6000	208332	230.322	118519	177.114

Tabla 2. Entalpía de formación, función de formación de Gibbs y entropía absoluta de diversas sustancias a 25 °C, 100 kPa de presión

Sustancia	Fórmula	M	Estado	hf	gf	sf
				kJ/kmol K	kJ/kmol K	kJ/kmol K
Agua	H ₂ O	18.015	gas	-241 826	-228 582	188.834
Agua	H ₂ O	18.015	líquido	-285 830	-237 141	69.950
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	34.015	gas	-136106	-105405	232.991
Ozono	O ₃	47.998	gas	142674	163184	238.932
Carbono (grafito)	C	12.011	sólido	0	0	5.740
Monóxido de carbono	CO	28.011	gas	-110527	-137163	197.653
Dióxido de carbono	CO ₂	44.010	gas	-393 522	-394389	213.795
Metano	CH ₄	16.043	gas	-74 873	-50768	186.251
Acetileno	C ₂ H ₂	26.038	gas	226731	209200	200.958
Eteno	C ₂ H ₄	28.054	gas	+52 467	68421	219.330
Etano	C ₂ H ₆	30.070	gas	-84740	-32885	229.597
Propeno	C ₃ H ₆	42.081	gas	20430	62825	267.066
Propano	C ₃ H ₈	44.094	gas	-103900	-23393	269.917
Butano	C ₄ H ₁₀	58.124	gas	-126200	-15970	306.647
Pentano	C ₅ H ₁₂	72.151	gas	-146500	-8028	348.945
Benceno	C ₆ H ₆	78.114	gas	+82 980	129765	269.562
i-Hexano	C ₆ H ₁₄	86.178	gas	-167300	28	387.979
Heptano	C ₇ H ₁₆	100.205	gas	-187900	8227	427.805
n-Octano	C ₈ H ₁₈	114.232	gas	-208 600	16660	466.514
n-Octano	C ₈ H ₁₈	114.232	líquido	-250 105	6741	360.575
Metanol	CH ₃ OH	32.042	gas	-201 300	-162551	239.709
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.069	gas	-235 000	-168319	282.444
Amoniaco	NH ₃	17.031	gas	-45 720	-16128	192.572
Diesel T-T	C ₁₄ H ₂₄	198.060	líquido	-174000	178919	525.900
Azufre	S	32.060	sólido	0	0	32.056
Dióxido de azufre	SO ₂	64.059	gas	-296 842	-300125	248.212
Trióxido de azufre	SO ₃	80.058	gas	-395 765	-371016	256.769
Óxido de nitrógeno	N ₂ O	44.013	gas	82050	104179	219.957
Nitrometano	CH ₃ NO ₂	61.040	líquido	-113 100	-14439	171.800

Tabla 3. Coeficiente de fugacidad de un fluido simple, $\ln(f/P)$

Tr / Pr	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.70	2.00	2.50	3.00	5.00	7.00	10.00
0.30	-10.815	-11.479	-12.114	-12.462	-12.692	-12.857	-12.981	-13.078	-13.185	-13.261	-13.340	-13.378	-13.313	-13.076	-12.576
0.40	-5.887	-6.556	-7.202	-7.559	-7.800	-7.975	-8.110	-8.216	-8.339	-8.431	-8.535	-8.599	-8.638	-8.506	-8.164
0.50	-3.077	-3.749	-4.401	-4.766	-5.012	-5.194	-5.335	-5.448	-5.581	-5.682	-5.803	-5.883	-5.989	-5.923	-5.682
0.60	-1.304	-1.979	-2.635	-3.003	-3.254	-3.440	-3.586	-3.703	-3.842	-3.950	-4.082	-4.173	-4.323	-4.304	-4.133
0.70	-0.110	-0.786	-1.445	-1.816	-2.069	-2.258	-2.407	-2.527	-2.670	-2.782	-2.922	-3.021	-3.202	-3.215	-3.095
0.75	-0.080	-0.332	-0.991	-1.363	-1.618	-1.808	-1.957	-2.078	-2.223	-2.336	-2.478	-2.580	-2.773	-2.799	-2.699
0.80	-0.066	0.137	-0.608	-0.981	-1.236	-1.426	-1.576	-1.698	-1.844	-1.959	-2.103	-2.206	-2.409	-2.445	-2.362
0.85	-0.055	-0.113	-0.284	-0.656	-0.911	-1.102	-1.252	-1.374	-1.521	-1.636	-1.782	-1.887	-2.097	-2.142	-2.074
0.90	-0.046	-0.095	-0.198	-0.382	-0.636	-0.826	-0.976	-1.098	-1.245	-1.360	-1.506	-1.613	-1.829	-1.881	-1.826
0.95	-0.039	-0.080	-0.166	-0.261	-0.405	-0.594	-0.742	-0.864	-1.009	-1.124	-1.270	-1.376	-1.596	-1.655	-1.610
1.00	-0.034	-0.068	-0.140	-0.218	-0.303	-0.406	-0.548	-0.667	-0.809	-0.923	-1.067	-1.173	-1.394	-1.457	-1.422
1.05	-0.029	-0.059	-0.120	-0.185	-0.254	-0.329	-0.414	-0.511	-0.644	-0.753	-0.893	-0.997	-1.217	-1.284	-1.256
1.10	-0.025	-0.051	-0.103	-0.158	-0.215	-0.276	-0.340	-0.410	-0.517	-0.615	-0.747	-0.847	-1.063	-1.131	-1.110
1.15	-0.022	-0.044	-0.089	-0.136	-0.184	-0.235	-0.287	-0.341	-0.425	-0.507	-0.626	-0.719	-0.929	-0.997	-0.981
1.20	-0.019	-0.038	-0.078	-0.118	-0.159	-0.202	-0.245	-0.289	-0.357	-0.425	-0.527	-0.612	-0.811	-0.879	-0.867
1.30	-0.015	-0.030	-0.060	-0.090	-0.121	-0.152	-0.183	-0.215	-0.262	-0.309	-0.384	-0.450	-0.619	-0.682	-0.674
1.40	-0.012	-0.023	-0.046	-0.070	-0.093	-0.117	-0.140	-0.163	-0.198	-0.232	-0.287	-0.336	-0.472	-0.527	-0.521
1.50	-0.009	-0.018	-0.036	-0.055	-0.073	-0.091	-0.109	-0.126	-0.152	-0.178	-0.218	-0.255	-0.361	-0.406	-0.397
1.60	-0.007	-0.014	-0.029	-0.043	-0.057	-0.071	-0.085	-0.098	-0.118	-0.137	-0.168	-0.196	-0.277	-0.310	-0.298
1.80	-0.005	-0.009	-0.018	-0.027	-0.035	-0.044	-0.052	-0.060	-0.072	-0.083	-0.100	-0.116	-0.159	-0.174	-0.152
2.00	-0.003	-0.006	-0.011	-0.016	-0.022	-0.027	-0.032	-0.036	-0.043	-0.049	-0.058	-0.067	-0.086	-0.086	-0.055
2.50	-0.001	-0.001	-0.002	-0.003	-0.004	-0.005	-0.005	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.005	0.006	0.026	0.072
3.00	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.009	0.011	0.016	0.020	0.042	0.070	0.121
3.50	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.009	0.011	0.013	0.016	0.019	0.025	0.031	0.058	0.089	0.141
4.00	0.001	0.002	0.004	0.006	0.009	0.011	0.013	0.016	0.019	0.023	0.029	0.036	0.064	0.095	0.146
5.00	0.001	0.002	0.005	0.007	0.010	0.012	0.015	0.017	0.021	0.025	0.031	0.038	0.066	0.096	0.143

Tabla 4. Desviación de la entalpía de un fluido simple, $(h - h^*) / RT_c$

Tr\Pr	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.7	2.0	2.5	3.0	5.0	7.0	10.0
0.30	6.040	6.034	6.022	6.011	5.999	5.987	5.975	5.963	5.945	5.927	5.898	5.868	5.748	5.628	5.446
0.40	5.757	5.751	5.738	5.726	5.713	5.700	5.687	5.675	5.655	5.636	5.604	5.572	5.442	5.311	5.113
0.50	5.459	5.453	5.440	5.427	5.414	5.401	5.388	5.375	5.355	5.336	5.303	5.270	5.135	4.999	4.791
0.60	5.159	5.153	5.141	5.129	5.116	5.104	5.091	5.079	5.060	5.041	5.008	4.976	4.842	4.704	4.492
0.70	4.853	4.848	4.839	4.828	4.818	4.808	4.797	4.786	4.769	4.752	4.723	4.693	4.566	4.432	4.221
0.75	0.183	4.687	4.679	4.672	4.664	4.655	4.646	4.637	4.622	4.607	4.581	4.554	4.434	4.303	4.095
0.80	0.160	0.345	4.507	4.504	4.499	4.494	4.488	4.481	4.470	4.459	4.437	4.413	4.303	4.178	3.974
0.85	0.141	0.300	4.308	4.313	4.316	4.316	4.316	4.314	4.309	4.302	4.287	4.269	4.173	4.056	3.857
0.90	0.126	0.264	0.596	4.074	4.094	4.108	4.118	4.125	4.130	4.132	4.129	4.119	4.043	3.935	3.744
0.95	0.113	0.235	0.516	0.885	3.763	3.825	3.865	3.893	3.922	3.939	3.955	3.958	3.910	3.815	3.634
1.00	0.103	0.212	0.455	0.750	1.151	2.584	3.441	3.560	3.653	3.706	3.757	3.782	3.774	3.695	3.526
1.05	0.094	0.192	0.407	0.654	0.955	1.359	2.034	2.831	3.243	3.398	3.521	3.583	3.632	3.575	3.420
1.10	0.086	0.175	0.367	0.581	0.827	1.120	1.487	1.955	2.609	2.965	3.231	3.353	3.484	3.453	3.315
1.15	0.079	0.160	0.334	0.523	0.732	0.968	1.239	1.550	2.059	2.479	2.888	3.091	3.329	3.329	3.211
1.20	0.073	0.148	0.305	0.474	0.657	0.857	1.076	1.315	1.704	2.079	2.537	2.807	3.166	3.202	3.107
1.30	0.063	0.127	0.259	0.399	0.545	0.698	0.860	1.029	1.293	1.560	1.964	2.274	2.825	2.942	2.899
1.40	0.055	0.110	0.224	0.341	0.463	0.588	0.716	0.848	1.050	1.253	1.576	1.857	2.486	2.679	2.692
1.50	0.048	0.097	0.196	0.297	0.400	0.505	0.611	0.719	0.883	1.046	1.309	1.549	2.175	2.421	2.486
1.60	0.043	0.086	0.173	0.261	0.350	0.440	0.531	0.622	0.759	0.894	1.114	1.318	1.904	2.177	2.285
1.80	0.034	0.068	0.137	0.206	0.275	0.344	0.413	0.481	0.583	0.683	0.844	0.996	1.476	1.751	1.908
2.00	0.028	0.056	0.111	0.167	0.222	0.276	0.330	0.384	0.463	0.541	0.665	0.782	1.167	1.411	1.577
2.50	0.018	0.035	0.070	0.104	0.137	0.170	0.203	0.234	0.281	0.326	0.398	0.465	0.687	0.838	0.954
3.00	0.011	0.023	0.045	0.067	0.088	0.109	0.129	0.149	0.177	0.205	0.248	0.288	0.415	0.495	0.545
3.50	0.007	0.015	0.029	0.043	0.056	0.069	0.081	0.093	0.111	0.127	0.152	0.174	0.239	0.270	0.264
4.00	0.005	0.009	0.017	0.026	0.033	0.041	0.048	0.054	0.064	0.072	0.085	0.095	0.116	0.110	0.061
5.00	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.001	-0.003	-0.009	-0.045	-0.101	-0.213

Tabla 5. Correlaciones generalizadas de Lee/kesler valores de ϕ^0

Pr	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
Tr								
0.30	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0034	0.0007	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
0.40	0.0272	0.0055	0.0028	0.0014	0.0007	0.0005	0.0004	0.0003
0.45	0.1321	0.0266	0.0135	0.0069	0.0036	0.0025	0.0020	0.0016
0.50	0.4529	0.0912	0.0461	0.0235	0.0122	0.0085	0.0067	0.0055
0.55	0.9817	0.2432	0.1227	0.0625	0.0325	0.0225	0.0176	0.0146
0.60	0.9840	0.5383	0.2716	0.1384	0.0718	0.0497	0.0356	0.0321
0.65	0.9886	0.9419	0.5212	0.2655	0.1374	0.0948	0.0735	0.0611
0.70	0.9908	0.9528	0.9057	0.4560	0.2360	0.1626	0.1262	0.1045
0.75	0.9931	0.9616	0.9226	0.7178	0.3715	0.2559	0.1982	0.1641
0.80	0.9931	0.9683	0.9354	0.8730	0.5445	0.3750	0.2904	0.2404
0.85	0.9954	0.9727	0.9462	0.8933	0.7534	0.5188	0.4018	0.3319
0.90	0.9954	0.9772	0.9550	0.9099	0.8204	0.6823	0.5297	0.4375
0.93	0.9954	0.9795	0.9594	0.9183	0.8375	0.7551	0.6109	0.5058
0.95	0.9954	0.9817	0.9616	0.9226	0.8472	0.7709	0.6668	0.5521
0.97	0.9954	0.9817	0.9638	0.9268	0.8570	0.7852	0.7112	0.5984
0.98	0.9954	0.9817	0.9638	0.9290	0.8610	0.7925	0.7211	0.6223
0.99	0.9977	0.9840	0.9661	0.9311	0.8650	0.7980	0.7295	0.6442
1.00	0.9977	0.9840	0.9661	0.9333	0.8690	0.8035	0.7379	0.6668
1.01	0.9977	0.9840	0.9683	0.9354	0.8730	0.8110	0.7464	0.6792
1.02	0.9977	0.9840	0.9683	0.9376	0.8770	0.8166	0.7551	0.6902
1.05	0.9977	0.9863	0.9705	0.9441	0.8872	0.8318	0.7762	0.7194
1.10	0.9977	0.9886	0.9705	0.9506	0.9016	0.8531	0.8072	0.7586
1.15	0.9977	0.9886	0.9795	0.9572	0.9141	0.8730	0.8318	0.7907
1.20	0.9977	0.9908	0.9817	0.9616	0.9247	0.8892	0.8531	0.8166
1.30	0.9977	0.9931	0.9863	0.9705	0.9419	0.9141	0.8872	0.8590
1.40	0.9977	0.9931	0.9886	0.9272	0.9550	0.9333	0.9120	0.8892
1.50	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9462	0.9290	0.9141
1.60	1.0000	0.9954	0.9931	0.9863	0.9727	0.9572	0.9441	0.9311
1.70	1.0000	0.9977	0.9954	0.9886	0.9772	0.9661	0.9550	0.9462
1.80	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9817	0.9727	0.9661	0.9572
1.90	1.0000	0.9977	0.9954	0.9931	0.9863	0.9795	0.9727	0.9661
2.00	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9886	0.9840	0.9795	0.9727
2.20	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9931	0.9908	0.9886	0.9840
2.40	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9931	0.9931
2.60	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9977
2.80	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023
3.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0046
3.50	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093
4.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093	1.0116

Tabla 6. Correlaciones generalizadas de Lee/kesler valores de ϕ^1

Pr	0.0000	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
Tr								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
0.50	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013
0.55	0.9705	0.0069	0.0068	0.0068	0.0066	0.0065	0.0064	0.0063
0.60	0.9795	0.0227	0.0226	0.0223	0.0220	0.0216	0.0213	0.0210
0.65	0.9863	0.9311	0.0572	0.0572	0.0559	0.0551	0.0543	0.0535
0.70	0.9908	0.9528	0.9036	0.1182	0.1163	0.1147	0.1131	0.1116
0.75	0.9931	0.9683	0.9332	0.2112	0.2078	0.2050	0.2022	0.1994
0.80	0.9954	0.9772	0.9550	0.9057	0.3302	0.3257	0.3212	0.3168
0.85	0.9977	0.9863	0.9705	0.9375	0.4774	0.4708	0.4654	0.4590
0.90	0.9977	0.9908	0.9795	0.9594	0.9141	0.6323	0.6250	0.6165
0.93	0.9977	0.9931	0.9840	0.9705	0.9354	0.8953	0.7227	0.7144
0.95	0.9977	0.9931	0.9885	0.9750	0.9484	0.9183	0.7888	0.7797
0.97	1.0000	0.9954	0.9908	0.9795	0.9594	0.9354	0.9078	0.8413
0.98	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9440	0.9225	0.8729
0.99	1.0000	0.9954	0.9931	0.9840	0.9638	0.9528	0.9332	0.9036
1.00	1.0000	0.9977	0.9931	0.9863	0.9727	0.9594	0.9440	0.9311
1.01	1.0000	0.9977	0.9931	0.9885	0.9772	0.9638	0.9528	0.9462
1.02	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9795	0.9705	0.9616	0.9572
1.05	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9885	0.9863	0.9840	0.9840
1.10	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0163
1.15	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0116	1.0186	1.0257	1.0375
1.20	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0163	1.0280	1.0399	1.0544
1.30	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0257	1.0399	1.0544	1.0716
1.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
1.50	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0865
1.60	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.70	1.0000	1.0046	1.0093	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.80	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0840
1.90	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0815
2.00	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
2.20	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0447	1.0593	1.0765
2.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0280	1.0423	1.0568	1.0716
2.60	1.0000	1.0023	1.0069	1.0139	1.0257	1.0399	1.0544	1.0666
2.80	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0257	1.0375	1.0496	1.0642
3.00	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0233	1.0352	1.0471	1.0593
3.50	1.0000	1.0023	1.0046	1.0023	1.0209	1.0304	1.0423	1.0520
4.00	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0186	1.0280	1.0375	1.0471

Capítulo 3 Códigos de programación para problemas seleccionados

En este capítulo se colocan los problemas anteriores pero con las líneas de código en MATLAB respectivas de cada problema. Estos códigos de programación están disponibles para que el usuario que desee observar como MATLAB resuelve el problema solo debe pegar el código de programación del problema seleccionado en la ventana del editor del programa. Los códigos de programación son una solución posible a la resolución del problema; NO son la única resolución del problema.

Ejercicio 1. Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm. de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular una masa de 6.14 kg. (Incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. La aceleración local de la gravedad es 9.82 ms^{-2} , ¿Cuál es la presión manométrica medida si la presión barométrica es 748 (torr)?, ¿Cuál es la presión absoluta?

Código de programación en MATLAB:

```
clear
m=6.14
g=9.82
f=mg
a=(1/4)*(3.1416)*((1)^2)
pm=f/a
```

Ejercicio 2. A 27°C la lectura de un manómetro lleno de mercurio es de 60.5 cm. La aceleración local de la gravedad es de 9.784 ms^{-2} , ¿a qué presión le corresponde esta altura del mercurio?

Código de programación en MATLAB:

```
clear
h=60.5;
d=13.53;
g=9.784;
P=h*d*g;
fprintf('la presión que corresponde a esta altura es %f g*m/s2*cm2 \n',P)
```

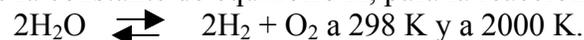
Ejercicio 3. Determine el valor de ΔG° para la reacción $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
a) A 298 K
b) A 2000 K, considere que la reacción se efectúa en fase gaseosa.

Como presión del estado estándar se toma 0.1 MPa y se recuerda que \bar{g} para todos los elementos se considera cero cuando la presión es 0.1 MPa y la temperatura 298 K. Por lo tanto, a 298 K.

Código de programación en MATLAB:

```
gh2=0;
go2=0;
gh2o=-228582;
g=2*gh2+go2-2*gh2o;
fprintf('el incremento de G a 298 K es %f KJ \n',g)
dh=52942;
ds=(2000*188.419)-(298.15*130.678);
gh22=dh-ds;
fprintf('la energia de g para el H2 a 2000K es %f KJ/Kmol \n',gh22)
dho=59176;
dso=(2000*268.748)-(298.15*205.148);
go2=dho-dso;
fprintf('la energia de g para el O2 a 2000 K es %f KJ/Kmol \n',go2)
dh2o=-228582+72788;
dsh2o=(2000*264.769-298.15*188.835);
gh2o=dh2o-dsh2o;
fprintf('la energia de gibbs para el H2O a 2000 K es %f KJ/Kmol \n',gh2o)
dg2000=(2*gh22)+(go2)-(2*gh2o);
fprintf('por lo tanto a 2000K DELTAG es %f KJ/Kmol \n',dg2000)
```

Ejercicio 4. Determine la constante de equilibrio K, para la reacción



Código de programación en MATLAB:

```
clear
g=-457155/(8.3145*298.15);
fprintf('El ln K a 298.15 K es %f \n',g)
g2000=-271040/(8.314*2000);
fprintf('el ln K a 2000 K es %f \n',g2000)
```

Ejercicio 5. Calcule el trabajo de compresión y la transferencia de calor por kilogramo cuando se comprime Etano, reversible e isotérmicamente, desde 0.1 hasta 7 MPa a una temperatura de 45 °C en un proceso a régimen permanente con flujo estable.

Volumen de control: Compresor.

Estado a la entrada: P1, T conocidas; estado fijo.

Estado a la Salida: P2, t conocidas; estado fijo.

Proceso: RPFEE, isotérmico y reversible.

Código de programación en MATLAB:

```
p1=.1;
p2=7;
pc=4.88;
tc=305.4;
pr1=.1/pc;
pr2=7.0/pc;
tr1=318.2/305.4;
tr2=tr1;
dh1=0.0191*.2765*305.4;
dh2=3.01614*0.2765*305.4;
dh=-dh2+dh1;
f1=(exp(-0.0060))*p1;
f2=(exp(-0.5494))*p2;
w=0.2765*318.2*(log(4.041/0.099));
q=dh-w
```

Ejercicio 6. Determinar la fugacidad en bar para el refrigerante R – 134 a 90°C y 10 bar aplicando la ecuación de Redlich – Kwong. Utilice los siguientes valores:

$$\text{Si } a = 197.10 \text{ bar (m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol)}^2\text{K}^{1/2} = 19710 \text{ kPa (m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol)}^2\text{K}^{1/2}$$

$$b = 0.06634 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol} \quad T = 90^\circ\text{C} = 363\text{K}$$

$$P = 10 \text{ bar.} = 1000\text{kPa} \quad R = 8.314 \text{ kJ/kgmol}\cdot\text{K}$$

Código de programación en MATLAB:

```
clc
t=90+273;
p=1000;
a=19710;
b=0.06634;
r=8.314;
za=(a*p)/((r^2)*(t^2.5));
zb=(b*p)/(r*t);
zc=(za-zb-(zb^2));
zd=za*zb;
z=[1 -1 zc -zd]
zr=roots(z)
for i=1:3
    if imag(zr(i))==0
        z1=(zr(i));
    end
```

```

end
lnfi=z1-1-(log(z1-zb))-((za/zb)*(log(1+(zb/z1))));
fi=exp(lnfi);
f=fi*p/100;
fprintf('la fugacidad es %f bar \n',f)

```

Ejercicio 7. El cloro líquido a 25 °C tiene una presión de vapor o de saturación de 770 kPa y una fugacidad de saturación de 700 kPa, su volumen molar es de $5.1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kgmol}$, ¿Cuál es su fugacidad a 10000 kPa y 25 °C? Utilice el factor de Poynting.

Si $P = 10\,000 \text{ kPa}$

$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ °K}$

$f_{\text{sat}} = 700 \text{ kPa}$

$P_{\text{sat}} = 770 \text{ kPa}$

$\bar{V} = 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kgmol}$

Código de programación en MATLAB:

```

clc
psat=770;
fsat= 700;
vm=0.051;
P=10000;
T=298;
fi=fsat/psat;
f=(fi*psat)*exp((vm*(P-psat))/(8.314*298));
fprintf('La fugacidad a 1000 kPa y 25 C es %f kPa\n',f)

```

Ejercicio 8. Estime la fugacidad del Isobutileno como un gas utilizando el método de Pitzer.

- c) 280 °C y 20 bar
- d) 280 °C y 100 bar

Código de programación en MATLAB:

```

clc
pc=4001.35;
tc=417.9;

```

```

t=553;
p=2000;
pr=p/pc;
tr=t/tc;
w=0.19;
fi0=0.93134;
fi1=1.0339;
fi=fi0*(fi1^0.19);
f=(fi*p)/100;
fprintf('El resultado del primer ejercicio es %f bar \n',f)
pc=4001.35;
tc=417.9;
t=553;
p=1000;
pr=p/pc;
tr=t/tc;
w=0.19;
fi0=0.6999;
fi1=1.2333;
fi=fi0*(fi1^0.19);
f=(fi*p)/100;
fprintf('El resultado del primer ejercicio es %f bar \n',f)

```

Ejercicio 9. Para el H₂O a una temperatura de 300 °C y para presiones hasta de 10,000 kPa (100 bar.) calcule los valores de f_i y ϕ_i a partir de los datos de las tablas de vapor y trace las gráficas de los mismos en función de P.

Código de programación en MATLAB:

```

clc
HI=3076.8;
SI=10.3450;
P=4000;
T=300+273;
H=2962;
S=6.3642;
R=8.314;
FI=1;
LF=(18.015/R)*((H-HI)/T)-(S-SI);
L=exp(LF);
F=L*FI
fi=F/P

F1=6738.9;
fi1=0.7843;
v=25.28;
p1=10000;
r1=8314;
F1=F1*exp((v*(p1-8592.7))/(r1*T))
fi1=F1/p1

II=[0 P];

```

```

OO=[0 F];
plot(II,OO);
hold on
FG=[0 p1];
eg=[0 F1];
plot(FG,eg);
title('Figura 1.Fugacidad del vapor a 300 C');
xlabel('Presion kPa');
ylabel('Fugacidad kPa');
grid
hold off

re=[0 P];
tg=[0 fi];
plot(re,tg);
hold on
we=[0 p1];
wa=[0 fi1];
plot(we,wa);
title('Figura 1.1 Coeficiente de Fugacidad del vapor a 300 C');
xlabel('Presion kPa');
ylabel('Coeficiente de Fugacidad kPa');
grid
hold off

```

Ejercicio 10. Determine los coeficientes de fugacidad que se dan por las ecuaciones:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \dots \dots \dots (4)$$

Para el nitrógeno y el metano en una mezcla de N₂ (1) / CH₄ (2) a 200 °K y 30 bar. Si la mezcla contiene 40% mol de N₂. Los datos de los coeficientes viriales experimentales son como sigue:

$$B_{11} = -35.2 \qquad B_{22} = -105.0 \qquad B_{12} = -59.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Código de programación en MATLAB:

```

clc
p=30;
t=200;
r=82.05
y1=0.4;
y2=0.6;
b11=-35.2;
b22=-105.0;
b12=-59.8;
d12=(2*-59.8)+35.2+105.0;

```

```

lnfi1=(30/(83.14*200))*(-35.2+((0.6^2)*20.6));
lnfi2=(30/(83.14*200))*(-105.0+((0.4^2)*20.6));
fi1=exp(lnfi1)
fi2=exp(lnfi2)
B=((y1^2)*(b11))+(2*y1*y2*b12)+((y2^2)*b22)
z=1+((B*p)/(r*t))
fprintf('El factor de compresibilidad de la mezcla es Z=%f \n',z)

```

Ejercicio 11. Para el sistema de metanol (1)/metilo acetato (2), las ecuaciones siguientes dan una correlación razonable para los coeficientes de actividad.

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad \text{Donde} \quad A = 2.771 - 0.00523T$$

Además, las ecuaciones de Antoine proporcionan las presiones de vapor siguientes:

$$\ln P_1^{sat} = 16.59158 - \frac{3643.31}{T - 33.424} \quad \ln P_2^{sat} = 14.25326 - \frac{2665.54}{T - 53.424}$$

Donde T es en kelvin y las presiones de vapor están en kPa. Suponiendo la validez de la ecuación:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots \dots \dots (1)$$

Calcule:

- P y $\{y_i\}$, para $T = 318.15$ °K y $x_i = 0.25$.
- P y $\{x_i\}$, para $T = 318.15$ °K y $y_i = 0.60$.
- T y $\{y_i\}$, para $T = 101.33$ kPa y $x_i = 0.85$.
- T y $\{x_i\}$, para $P = 101.33$ kPa y $y_i = 0.40$.
- La presión azeotrópica, y la composición azeotrópica, para $T = 318.115$ °K

Código de programación en MATLAB:

```

clc
x1a=0.25;
x2a=1-x1a;
ta=318.15;
psat1=exp(16.59158-(3643.31/(ta-33.424)));
psat2=exp(14.25326-(2665.54/(ta-53.424)));
Aa=2.771-(0.00523*318.15);
ga1=exp(Aa*(x2a^2));
ga2=exp(Aa*(x1a^2));
p=(x1a*ga1*psat1)+(x2a*ga2*psat2);
y1a=(x1a*ga1*psat1)/p;
y2a=(x2a*ga2*psat2)/p;
fprintf('a) para T=318.15 K y xi=0.25 le corresponde yi=%f y P=%f kPa
\n',y1a,p)

y1=0.60;
y2=1-y1;
ga1=1;
ga2=1;

```

```

p=1/((y1/(ga1*psat1))+(y2/(ga2*psat2)));
x1=(y1*p)/(ga1*psat1);
x2=1-x1;
z=1;
while z==1
    nga1=exp(Aa*(x2^2));
    nga2=exp(Aa*(x1^2));
    np=1/((y1/(nga1*psat1))+(y2/(nga2*psat2)));
    nx1=(y1*np)/(nga1*psat1);
    nx2=1-nx1;
    newga1=exp(Aa*(nx2^2));
    newga2=exp(Aa*(nx1^2));
di=abs(p-np);
if di<1e-5;
    z=0;
    end
    nga1=newga1;
nga2=newga2;
p=np;
    x1=nx1;
    x2=nx2;
end
fprintf('b) para T=318.15 K y yi=0.60 le corresponde
x1=%f,gamma1=%f,gamma2=%f y P=%f kPa \n',x1,nga1,nga2,p)

p=101.33;
tsat1=3643.31/(16.59158-(log(p)))+33.424;
tsat2=2665.54/(14.25326-(log(p)))+53.424;
x1=0.85;
x2=1-x1;
t=(x1*tsat1)+(x2*tsat2);
A=2.771-(0.00523*t);
ga1=exp(A*(x2^2));
ga2=exp(A*(x1^2));
psat1=exp(16.59158-(3643.31/(t-33.424)));
psat2=exp(14.25326-(2665.54/(t-53.424)));
a=psat1/psat2;
ps1=p/((x1*ga1)+((x2*ga2)/a));
ts=3643.31/(16.59158-(log(ps1)))+33.424;

for i=1:10
    newA=2.771-(0.00523*ts);
    newga1=exp(newA*(x2^2));
    newga2=exp(newA*(x1^2));
    newpsat1=exp(16.59158-(3643.31/(ts-33.424)));
    newpsat2=exp(14.25326-(2665.54/(ts-53.424)));
    newa=newpsat1/newpsat2;
    newps1=p/((x1*newga1)+((x2*newga2)/newa));
    newts=3643.31/(16.59158-(log(newps1)))+33.424;
    nts=newts;
end
y1=(x1*newga1*ps1)/p;
y2=1-y1;
fprintf('c) para P=101.33kPa y xi=0.85 le corresponde
y1=%f,gamma1=%f,gamma2=%f y T=%f kPa \n',y1,newga1,newga2,nts)

```

```

y1=0.40;
y2=1-y1;
ga=1;
t=(y1*tsat1)+(y2*tsat2);

for i=1:10
A=2.771-(0.00523*t);
psat1=exp(16.59158-(3643.31/(t-33.424)));
psat2=exp(14.25326-(2665.54/(t-53.424)));
a=psat1/psat2;
x1=(y1*p)/(ga1*psat1);
x2=1-x1;
ga1=exp(A*(x2^2));
ga2=exp(A*(x1^2));
ps1=p*((y1/ga1)+((y2/ga2)*a));
ts=3643.31/(16.59158-(log(ps1)))+33.424;
t=ts;
end

fprintf('\n\npara el inciso d) a P=101.33Y y1=0.40 se obtuvieron los
siguientes resultados:\n')
t
A
x1
x2
psat1
psat2
ga1
ga2

```

Ejercicio 12. El sistema binario acetonitrilo (1)-nitrometano (2) concuerda estrechamente con la ley de Raoult. Las presiones de vapor para las especies puras se dan por las siguientes ecuaciones de Antoine:

$$\ln P_1^{sat} / kpa = 14.2724 - \frac{2945.47}{t / ^\circ C + 224.00}$$

$$\ln P_2^{sat} / kpa = 14.2043 - \frac{2972.64}{t / ^\circ C + 209.00}$$

- c) Prepare una gráfica que presente a P en función de x1 y P en función de y1 para una temperatura de 75 °C.
- d) Prepare una gráfica para exhibir a t en función de x1 y t en función de y1 para una presión de 70 kPa.

Código de programación en MATLAB:

```

clc;clear;
fprintf('acetonitrilo(1)nitrometano(2)\n')

```

```

fprintf('a) P de burbuja')
t=75;
ps1=exp(14.2724-(2945.47/(t+224)));
ps2=exp(14.2043-(2972.64/(t+209)));
x=0:10;

for i=1:10
    x1=(x*0.1);
    p=ps2+(ps1-ps2)*x1;
y1=(x1*ps1)./p;
end
[x1' p' y1']
subplot(2,1,1)
plot(x1,p)
grid on
hold on
plot(y1,p)
title('Diagrama P-x-y el acetoneitrilo(1)/nitrometano(2) a 75 C como lo da
la ley de Raoult')
xlabel('x1, y1')
ylabel('P ,kPa')

y1r=0.6
y2r=1-y1r;
pr=1/((y1r/ps1)+(y2r/ps2));
x1r=(y1r*pr)/ps1
hold off

clear
fprintf('b)Diagrama T-x-y')
p=ones(1,6);
p=70*p;
ts1=69.84;
ts2=89.58;
tp=(ts2-ts1)/10;
t=[89.58 86 82 78 74 69.84];
ps1=exp(14.2724-(2945.47./(t+224)));
ps2=exp(14.2043-(2972.64./(t+209)));
x1=(p-ps2)./(ps1-ps2);
y1=(x1.*ps1)./p;
[t' x1' y1']

subplot(2,1,2)
plot(x1,t)
grid on
hold on
plot(y1,t)
title('Diagrama T-x-y el acetoneitrilo(1)/nitrometano(2) a 70 kPa como lo
da la ley de Raoult')
xlabel('x1, y1')
ylabel('t ,C')

x1a=0.6;
x2a=1-x1a;
z=1;
p=p(1);

```

```

a=ps1/ps2;
psat2=p/((x1a*a)+x2a);
t=(2972.64/(14.2043-(log(psat2))))-209.00;
while z==1;
na=exp(0.0681-(2945.47/(t+224))+(2972.64/(t+209)));
np2=p/((x1a*na)+x2a);
nt=(2972.64/(14.2043-(log(np2))))-209.00;
di=abs(t-nt);
if di<1e-15;
z=0;
end
a=na;
psat2=np2;
t=nt;
end

p1=exp(14.2724-(2945.47/(t+224)))
yi=(x1a*p1)/p

z=1;
a=ps1/ps2;
y1a=0.6;
y2a=1-y1a;
psat1=p*(y1a+(y2a*a));
t=(2945.47/(14.2724-(log(psat1))))-224;
while z==1;
na=exp(0.0681-(2945.47/(t+224))+(2972.64/(t+209)));
np1=p*(y1a+(y2a*na));
nt=(2945.47/(14.2724-(log(np1))))-224.00;
di=abs(t-nt);
if di<1e-5;
z=0;
end
a=na;
psat1=np1;
t=nt;
end
p1r =exp(14.2724-(2945.47/(t+224)))
xi=(y1a*p)/p1

```

Ejercicio 13. Se requieren preparar 2000 cm³ de una solución anticongelante que consiste en 30% mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de metanol y agua puros a 25 °C se deben mezclar para formar el volumen requerido de anticongelante también a 25 °C. Los volúmenes molares parciales para el metanol y el agua en una solución de 30% mol de metanol y sus volúmenes molares puros, ambos a 25 °C, son los siguientes:

$$1) \text{ Metanol} \quad \bar{\mu}_1 = 38.632 \text{ cm}^3/\text{gmol} \quad \bar{V}_1 = 40.727 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$2) \text{ Agua} \quad \bar{\mu}_2 = 17.765 \text{ cm}^3/\text{gmol} \quad \bar{V}_2 = 18.068 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Si

$$V = 2000 \text{ cm}^3 \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad x_1 = 0.3 \quad x_2 = 0.7$$

Código de programación en MATLAB:

```

clc
v=2000;
vmm=40.727;
vma=18.068;
t=25;
x1=0.3;
x2=0.7;
m1=38.632;
m2=17.765;

vm=(x1*m1)+(x2*m2);
n=v/vm;
n1=x1*n;
n2=x2*n;
v1=vmm*n1;
v2=vma*n2;
fprintf('El volumen de metanol requerido es %f cm3 \n',v1)
fprintf('El volumen de etanol requerido es %f cm3 \n',v2)

```

Ejercicio 14. Determinar y graficar $\bar{\mu}_1$, $\bar{\mu}_2$, \bar{V} para todo el rango de composición de y_1 , con intervalos de 0.1, a una $T = 400$ K y $P = 20$ atm si $R = 82.06$ cm³-atm/mol-K

Para el CO₂ (1):

$$T_{c1} = 304.2 \text{ K} \quad P_{c1} = 72.8 \text{ atm}$$

Para el C₃H₆ (2):

$$T_{c2} = 365 \text{ K} \quad P_{c2} = 45.6 \text{ atm}$$

Código de programación en MATLAB:

```

clc;format short g
tc1=304.2;
pc1=72.8;
tc2=365;
pc2=45.6;
p=20;
r=82.06;
t=400;
pr1=p/pc1;
tr1=t/tc1;
pr2=p/pc2;
tr2=t/tc2;
for i=1:11
    m1(i)=i-1;

```

```

y=m1*0.1;
A1(i)=0.42748*pr1/tr1^2.5;
A2(i)=0.42748*pr2/tr2^2.5;
B1(i)=0.08664*pr1/tr1;
B2(i)=0.08664*pr2/tr2;
A12(i)=sqrt(A1(i)*A2(i));
DA(i)=(2*(A1(i)+A2(i)-(2*A12(i)))*y(i))+((2*A12(i))-(2*A2(i)));
DB(i)=B1(i)-B2(i);
A(i)=(A1(i)+A2(i)-(2*A12(i)))*y(i).^2+((2*A12(i))-
(2*A2(i)))*y(i))+A2(i);
B(i)=y(i)*B1(i)+B2(i)-y(i)*B2(i);
end

z1(1:11)=1;
z=[z1' -z1' (A-B-B.^2)' -(A.*B)'];
rz=zeros(11,1);
for i=1:11
    rz=z(i,:);
    pr=roots(rz);
    c(i)=max(pr);
    dz(i)=(DA(i)*(B(i)-
c(i)))+(DB(i)*(c(i)+(2*B(i)*c(i))+A(i)))/((3*c(i)^2)-(2*c(i))+A(i)-
B(i)-B(i)^2));
n1(i)=(r*t/p)*(c(i)+((1-y(i))*dz(i)));
n2(i)=(r*t/p)*(c(i)-(y(i))*dz(i));
v(i)=(r*t*c(i))/p;
end

[m1' y' A1' A2' B1' B2' A12' DA' DB' A' B' c' dz' n1' n2' v']
plot(y,n1)
grid
hold on
plot(y,n2)
plot(y,v)
title('Grafica')
xlabel('Composicion y1')
ylabel('mu')
hold off

```

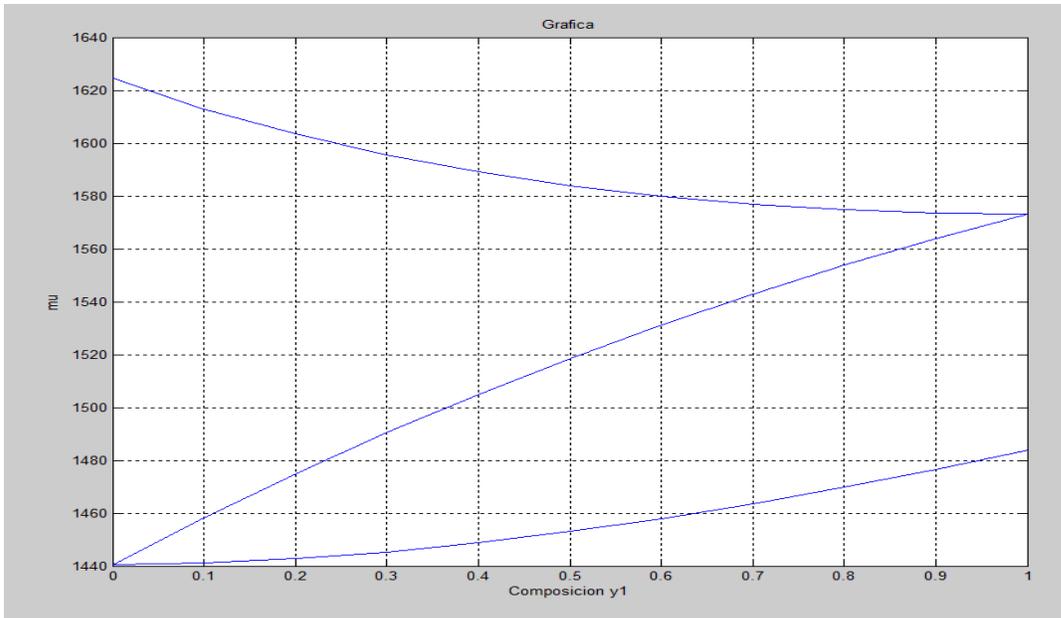


Figura 12

Ejercicio 15. Se tiene un sistema binario constituido por argón (1) y oxígeno (2), se sabe que la solución puede describirse con el modelo de Margules de 2° orden. El coeficiente de actividad a dilución infinita para el componente (1) tiene el siguiente valor $\gamma_{1\infty} = 1.2369$ a $T = 83.8$ K. Determinar el valor de las siguientes propiedades: $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$, γ_1 , γ_2 , y \overline{G}^E para todo el rango de composiciones. Construir las gráficas en función de x_1 .

Datos

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 83.8 \text{ K}$$

$$\gamma_{1\infty} = 1.2369$$

Código de programación en MATLAB:

```

clc
ga1=1.2369;
t=83.8;
r=8.314;
a=(log(ga1))*(r*t);
for i=1:11
    m(i)=i-1;
    x1=m*0.1;
    x2=1-x1;
    lg1=(a/(r*t))*x2.^2;
    lg2=(a/(r*t))*x1.^2;
    ga=exp(lg1);

```

```
ga2=exp(lg2);
G=(x1.*(log(ga))+x2.*(log(ga2)))*r*t;

end

[x1' x2' lg1' lg2' ga' ga2' G']
subplot(2,2,1)
plot(x1,lg1)
hold on
grid
plot(x1,lg2)
title('Ln \gamma vs X1')
xlabel('x1')
ylabel('ln \gamma')
hold off

subplot(2,2,2)
plot(x1,ga)
grid on
hold on
plot(x1,ga2)
title('\gamma vs X1')
xlabel('x1')
ylabel('\gamma')
hold off

subplot(2,2,3)
plot(G,x1)
grid
title('GE vs X1')
xlabel('x1')
ylabel('GE')
```

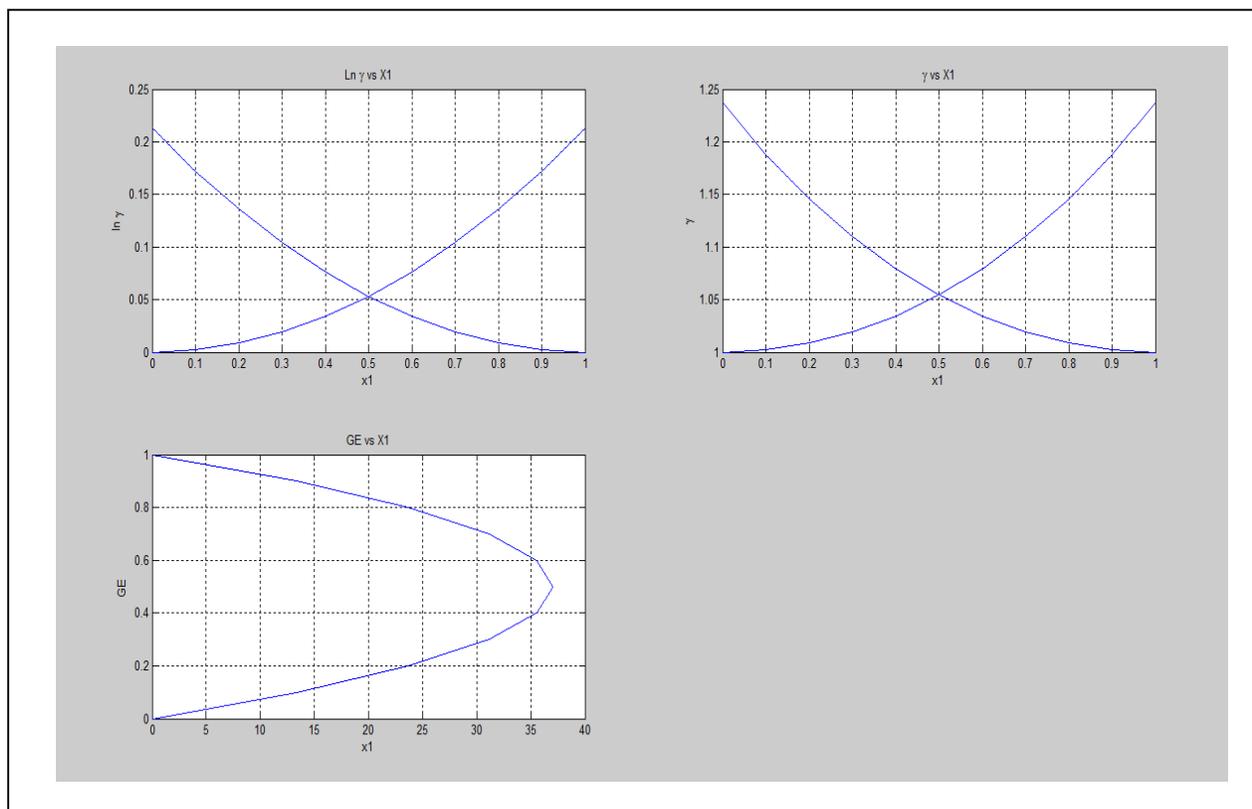


Figura 13

Ejercicio 16. Se tiene un sistema binario constituido por benceno (1) e isoctano (2) y se sabe que la solución puede describirse con el modelo de Van Laar. El coeficiente de actividad a dilución infinita para el componente (1) tiene el siguiente valor $\gamma_{1\infty} = 1.5204$ y para el componente (2) $\gamma_{2\infty} = 2.1064$ a $T = 45^\circ\text{C}$.

Determinar el valor de las siguientes propiedades: $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y \bar{G}^E para todo el rango de composiciones. Construir las gráficas en función de x_1 .

Datos

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 45^\circ\text{C} = 318.15\text{K}$$

$$\gamma_{1\infty} = 1.5204$$

$$\gamma_{2\infty} = 2.1064$$

Código de programación en MATLAB:

```
clc;format short g
r=8.314;
```

```

t=318.15;
ga1=1.5204;
ga2=2.1064;
a=log(ga1);
b=log(ga2);
for i=1:11
    x(i)=i-1;
    x1=x*0.1;
    x2=1-x1;
    lg1(i)=a/((1+((a*x1(i))/(b*x2(i))))^2);
    lg2(i)=b/((1+((b*x2(i))/(a*x1(i))))^2);
    ge(i)=(x1(i)*lg1(i)+x2(i)*lg2(i))*r*t;
end
[x1' x2' lg1' lg2' ge']
subplot(2,1,1)
plot(x1,lg1)
grid on
hold on
plot(x1,lg2)
title('X1 vs Ln\gamma')
xlabel('X1')
ylabel('ln \gamma')
hold off

subplot(2,1,2)

plot(x1,ge)
title('X1 vs GE')
xlabel('X1')
ylabel('GE')

```

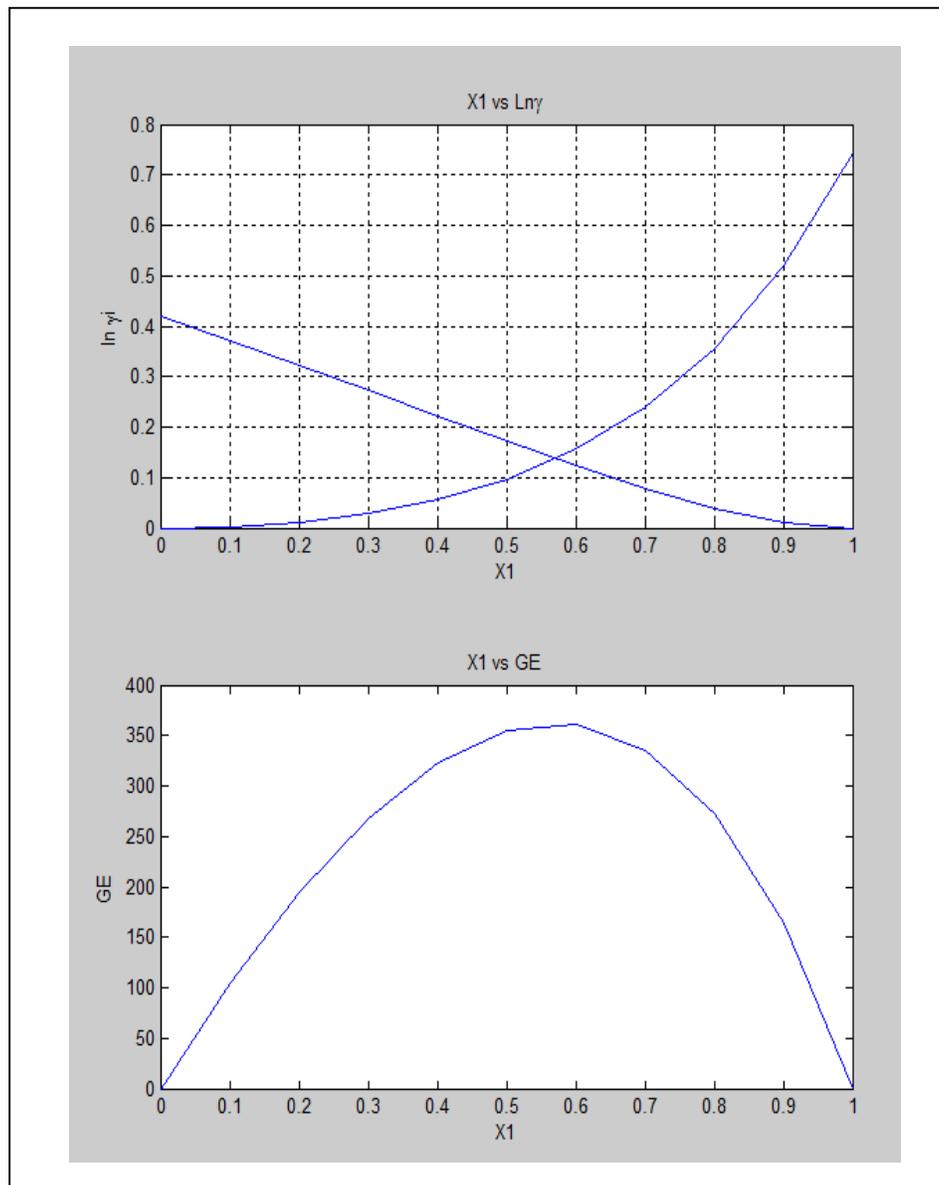


Figura 14

Ejercicio 17. El modelo de Wilson es aplicable a la solución binaria formada por acetona (1) con un $\gamma_1^* = 1.65$ y benceno (2) con un $\gamma_2^* = 1.57$ a 45°C .

Encontrar y graficar $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y \overline{G}^E en función de x_1 .

$$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$$

$$T = 45^\circ\text{C} = 318.15 \text{ -K}$$

$$\gamma_1^* = 1.65$$

$$\gamma_2^* = 1.57$$

Código de programación en MATLAB:

```

clc;format short g
r=8.314;
t=318.15;
ga1=1.65;
ga2=1.57;

z=1;
a21=1;
while z==1;
a12=exp(0.4993-a21);
newa21=exp(0.5490-a12);
di=abs(a21-newa21);
if di<1e-15;
    z=0;

end
a21=newa21;
end
a21;,a12;
for i=1:11;
    x(i)=i-1;
    x1=x*0.1;
    x2=1-x1;
    lga1(i)=(-
log(x1(i)+(a12*x2(i))))+(x2(i))*((a12/(x1(i)+(a12*x2(i))))+(a21/((a21*x1(i)
))+x2(i)))));
    lga2(i)=(-
log(x2(i)+(a21*x1(i))))+(x1(i))*((a12/(x1(i)+(a12*x2(i))))+(a21/((a21*x1(i)
))+x2(i)))));
    ge(i)=((x1(i)*lga1(i))+(x2(i)*lga2(i)))*r*t;
end
[x1' x2' lga1' lga2' ge']
subplot(2,1,1)
plot(x1,lga1)
grid on
hold on
plot(x1,lga2)
title('X1 vs Ln\gamma')
xlabel('X1')
ylabel('ln \gamma')
hold off

subplot(2,1,2)

plot(x1,ge)
title('X1 vs GE')
xlabel('X1')
ylabel('GE')

```

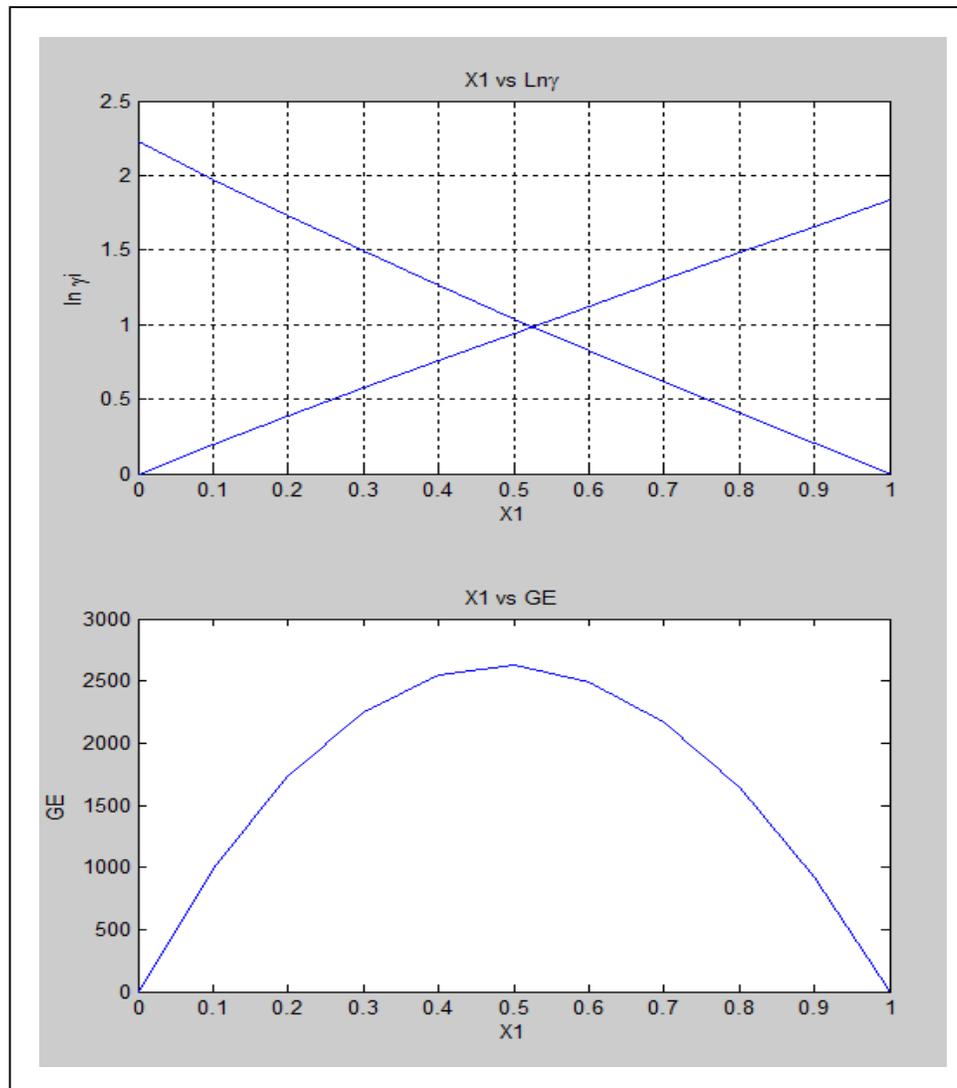


Figura 15

Ejercicio 18. Para el sistema metanol (1)/ agua (2) a 323.15 K se tiene el siguiente conjunto de datos de equilibrio líquido-vapor:

$P(\text{kPa})$	x_1	y_1
19.953	0	0
39.223	0.1686	0.5714
42.984	0.2167	0.6268
48.852	0.3039	0.6943
52.784	0.3681	0.7345
56.652	0.4461	0.7742
60.614	0.5282	0.8085
63.998	0.6044	0.8383
67.924	0.6804	0.8733
70.229	0.7255	0.8922

72.832	0.7776	0.9141
84.562	1	1

Encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules de 3^{er} orden que proporcionen el mejor ajuste de G^E/RT a los datos y pruebe la consistencia termodinámica de la correlación que más se ajuste.

Datos:

$R = 8.314 \text{ J/gmol-K}$

$T = 323.15 \text{ K}$

Código de programación en MATLAB:

```

clc
p=[19.953 39.223 42.984 48.852 52.784 56.652 60.614 63.998 67.924 70.229
72.832 84.562];
x1=[0 0.1686 0.2167 0.3039 0.3681 0.4461 0.5282 0.6044 0.6804 0.7255
0.7776 1];
y1=[0 0.5714 0.6268 0.6943 0.7345 0.7742 0.8085 0.8383 0.8733 0.8922
0.9141 1];
p1=84.562;
r=8.314;
t=323.15;
p2=19.953;
a12=0.68;
a21=0.48;
for i=1:12
    x2=(1-x1);
    y2=(1-y1);
    g1(i)=abs((y1(i)*p(i))/(x1(i)*p1));
    lg1(i)=abs(log(g1(i)));
    g2(i)=abs((y2(i)*p(i))/(x2(i)*p2));
    lg2(i)=log(g2(i));
    gx1x2(i)=((x1(i)*lg1(i))+(x2(i)*lg2(i)))/(x1(i)*x2(i));
    grt(i)=(x1(i)*lg1(i))+(x2(i)*lg2(i));
    if isnan(g1(i):g2(i):lg1(i):lg2(i):gx1x2(i):grt(i))
        g1(i)=0;
        g2(i)=0;
        lg1(i)=0;
        lg2(i)=0;
        gx1x2(i)=0;
        grt(i)=0;
    end
    lga1(i)=(x2(i)^2)*(a12+(2*(a21-a12)*x1(i)));
    lga2(i)=(x1(i)^2)*(a21+(2*(a12-a21)*x2(i)));
    ge(i)=(x1(i)*lga1(i))+(x2(i)*lga2(i));
    dl(i)=abs(lga1(i)-lga2(i)-(lg1(i)-lg2(i)));
    dg(i)=ge(i)-grt(i);
end
end

```

```
[p' x1' y1' x2' y2' g1' lg1' g2' lg2' gx1x2' grt' lga1' lga2' ge' dl'
dg']
pr=mean(dl(2:11));
fprintf('El valor promedio absoluto de d = %f por lo que el grado de
consistencia termodinámica es elevado \n',pr)
subplot(2,1,1)
plot(x1,lg1)
grid on
hold on
plot(x1,lg2)
plot(x1,gx1x2)
plot(x1,grt)
hold off

subplot(2,1,2)
plot(x1,dg)
grid on
hold on
plot(x1(2:11),dl(2:11))
hold off
```

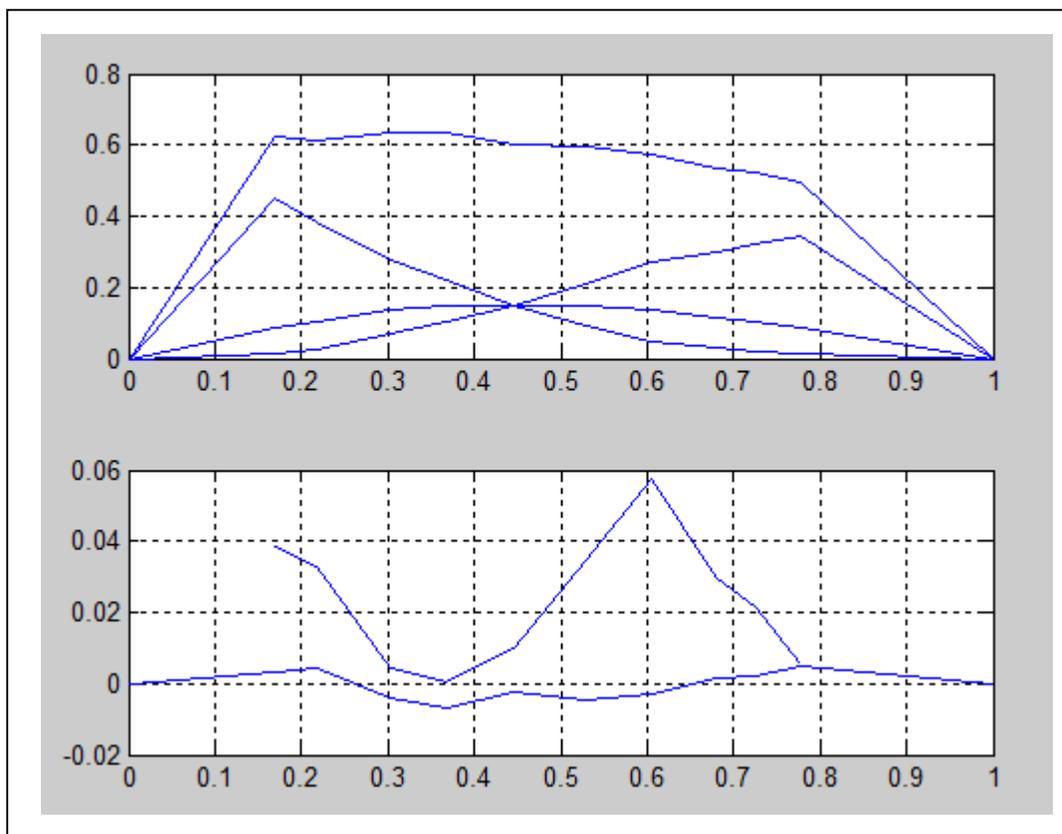


Figura 16

Capítulo 4. Análisis de resultados

En esta parte se han seleccionado cinco problemas que incluyen los códigos en Matlab del capítulo anterior, pero se ha incluido una interfaz gráfica para visualizar mejor el enunciado, los datos y resultados de cada ejemplo. De esta forma se facilitan los cálculos y el programa puede operar como si fuera un simulador.

Ejemplo1

Es indispensable mencionar la cantidad de tiempo que se necesita para programar un ejercicio de termodinámica, ya que lo importante aquí es el tiempo que se ahorra en cada cálculo. Además de obtener un gran beneficio en tiempo, ahora se puede interactuar con las variables del problema e ir modificando cada una de ellas. Este programa se complementa con la herramienta GUIDE de MATLAB.

prob1_termo

Ejercicio 1. Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular una masa de 6.14 kg. (incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. La aceleración local de la gravedad es 9.82 ms^{-2} , ¿Cual es la presión manométrica medida si la presión barométrica es 748 (torr)? ¿cual es la presión absoluta?

Masa kg

Longitud cm Presión Absoluta kPa

Presión kPa

Es el mismo problema mostrado en el capítulo 2 solo que en este programa ejecutable se pueden introducir otros datos diferentes al problema. En este problema en específico tal vez sea el mismo tiempo si se realiza en papel y lápiz pero si se necesitara repetir el cálculo pero ahora con otra masa, longitud o presión barométrica consumiría más tiempo. En contraste, en el programa solo borramos datos e introducimos los nuevos y se da clic en calcular.

La siguiente ventana muestra el resultado con los nuevos datos. Es idéntico al reportado con la teoría.

prob1_termo

Ejercicio 1. Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular una masa de 6.14 kg. (incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. La aceleración local de la gravedad es 9.82 ms^{-2} , ¿Cual es la presión manométrica medida si la presión barométrica es 748 (torr)? ¿cual es la presión absoluta?

Masa kg

Longitud cm

Presión kPa

Presión Absoluta kPa

Ahora se cambiará la variable masa por una más grande por ejemplo 600kg, claro es burdo el ejemplo, pero la idea es que se vea la facilidad con la que se pueden modificar datos.

prob1_termo

Ejercicio 1. Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular una masa de 6.14 kg. (incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. La aceleración local de la gravedad es 9.82 ms^{-2} , ¿Cual es la presión manométrica medida si la presión barométrica es 748 (torr)? ¿cual es la presión absoluta?

Masa kg

Longitud cm

Presión kPa

Presión Absoluta kPa

Ejemplo 2

Este ejemplo está ligado con el ejercicio 4 del capítulo 2. El problema es acerca de la constante de equilibrio y se basa en determinar la constante de equilibrio a diferentes temperaturas

prob2_termo

Ejercicio 4. Determine la constante de equilibrio K, para la reaccion $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
a 298 K y 200 K

DG J/gmol K

Calcular

Ln K

TEMPERATURA K

Este programa realizado en GUIDE está diseñado para que no solo calcule la constante de equilibrio de la reacción química involucrada en el ejercicio, si no para que si se tiene el incremento de la energía de Gibbs a la temperatura deseada solo se inserte en los cuadros de texto correspondientes y se calcule cualquier constante.

Ejemplo 3

Este programa es una interfaz grafica del ejercicio 10 del capítulo 2. El ejemplo calcula la fugacidad del isobutileno a partir de las propiedades críticas, temperatura y presión, Se leen las propiedades reducidas y se leen los parámetros necesarios en tablas al final para estimar la fugacidad.

Al igual que los demás ejemplos, este programa está diseñado para estimar la fugacidad de cualquier sustancia si se tienen las propiedades críticas de esta y las tablas correspondientes de los parámetros necesarios.

prob3_termo

Ejercicio 10. Estime la fugacidad del isobutileno

Pc kPa

Tc K

Temperatura K

Presion kPa

Pr

Tr

Con base a la presion y temperatura reducida deben de buscarse los siguientes valores en tablas

w

f1

f2

CALCULAR PROPIEDADES CRITICAS

CALCULAR FI y F

Coefficiente de fugacidad

Fugacidad kPa

Ejemplo 4

Este programa determina los coeficientes de fugacidad mediante la ecuación virial y el factor de compresibilidad para cualquier mezcla binaria. Lo único que se tiene que conocer es el porcentaje de mol de alguna de las dos especies, la temperatura, la presión y los coeficientes viriales.

prob4_termo

Ejercicio 12. Determine los coeficientes de fugacidad y el facto de compresibilidad de la mezcla. Para el nitrógeno y el metano en un amezcla de N2(1)/CH4(2) a 200 K y 30 bar. Si la mezcla contiene 40% mol de N2.

P bar

T K

y1

y2

B11 cm³mol⁻¹

B22 cm³mol⁻¹

B12 cm³mol⁻¹

CF 1

CF 2

Z

Calcular

Ejemplo 5

Este último programa es un ejercicio práctico donde permite calcular la proporción de cada componente que se necesita para tener un volumen de anticongelante conocido. Se necesita especificar los componentes, volúmenes puros, volúmenes molares parciales y la fracción de una de ellas.

prob5_termo

Ejercicio 15. Se requieren preparar 2000cm³ de una solución anticongelante que consiste en 30% mo de metanol en agua. ¿Que volúmenes de metanol y agua puros a 25 C se deben de mezclar para formar el volumen requerido de anticongelante tambien a 25 C se deben de mezclar para formar el volumen requerido de anticongelante tambien a 25 C.

	Volúmenes molares puros		Volúmenes molares parciales	
Componente 1	38.632	cm ³ / gmol	40.727	cm ³ / gmol
Componente 2	17.765	cm ³ / gmol	18.068	cm ³ / gmol

V cm³ x1 x2

V1 cm³ V2 cm³

Estos pequeños programas por lo regular requieren de aproximadamente 15 min de tiempo de programación para los más sencillos y hasta 30 min para los más complicados. El cálculo a distintos valores prácticamente es instantáneo al dar clic sobre el botón de cálculo. La herramienta computacional aquí mostrada permite realizar los ejercicios más fácilmente, nos da la facilidad de interactuar con las variables y recibir el cálculo en segundos. Estos ejemplos que se utilizaron para comprobar lo dicho solo son para propósitos de análisis de la eficacia y eficiencia de los ejercicios programados.

Conclusiones

Ingeniero es la persona capaz de hallar solución a un problema y tiene que hacer uso de todos los recursos disponibles a su alcance. La tecnología es su herramienta y ella está al alcance casi de cualquier persona a través de una computadora, entonces en su búsqueda de recursos no está mal acceder a tecnología como solución confiable y actualizada. Hoy en día al estudiar cualquier ingeniería el alumno debe realizar numerosos cálculos que llegan a ser bastante extensos, tediosos y hasta generan estrés. Afortunadamente, ahora existen más herramientas que tal vez hace unos años no se tenían, herramientas computacionales que permiten obtener un resultado más rápido y más exacto, cálculos con mayor precisión y accesibilidad. Pero como nadie nace sabiendo se debe adquirir el conocimiento gradualmente. Por ello es importante dedicar una parte de la carrera ingenieril a la programación, ya que actualmente todo está automatizado, y la automatización junto con la programación van de la mano.

En la carrera de ingeniería química es necesario para la materia de termodinámica química realizar los cálculos involucrados con esta, desde presiones hasta temperaturas, o presiones de burbuja y rocío; la principal finalidad de este proyecto considera enseñar una técnica que permitan resolver problemas de termodinámica química con programación. Si los alumnos de la carrera logran aprender técnicas de programación desde cuarto semestre las demás materias a lo largo de la carrera serían más fáciles de comprender y razonar. Es una ventaja crear nuestros propios programas con códigos de programación por que funcionan como simuladores, se evitaría pagar licencias de simuladores que son muy caras y no están al alcance de todos.

Aprendiendo a utilizar MATLAB se pueden crear muchos programas tanto como se necesiten. Los problemas aquí planteados siguen esa lógica. Incluso para generar graficas de diferentes sistemas se requiere del procesamiento de datos o propiedades termodinámicas que faciliten la comprensión de la materia. El software seleccionado tiene la posibilidad de crear interfaces gráficas que no solo permiten ejecutar la secuencia de datos, si no que ya están programadas para que se puedan intercambiar variables o cualquier dato y se realice el cálculo en cuestión de segundos. Así, el profesor puede generar distintos ejemplos con diferentes datos e introducirlos en los programas gráficos incluidos en el último capítulo de este trabajo. Ya no se requiere reprogramar, la base del problema ya está establecida. Ahora el profesor puede mostrar variantes de operación y realizar un análisis comparativo de los resultados con la finalidad de comprender más la materia de termodinámica química.

Bibliografía

1. Smith J. M; Van Ness H.C; Abbott M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ed McGraw Hill, Séptima Edición, México, 2007.
2. Van Wylen Gordon J; Sonntag Richard E; Borgnakke Claus Fundamentos de termodinámica. Ed. Limusa Wiley, Segunda Edición, México, 2009.
3. Quintero Torres Rafael y col; MATLAB para principiantes, Ed Universidad Nacional Autónoma de México; México, 2012.
4. Getting Starded with MATLAB 7, The MathWorks, Inc; The MathWorks Inc., Natick, MA; 2007.
5. Gilat Amos y col; *MATLAB an Introduction with Applications*, 3ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 2008.
6. José Jaime Esqueda Elizondo, Instituto Interfaces Gráficas en MATLAB usando la GUIDE, M.C. Tecnológico de la Ciudad Madero, Tamaulipas Méx., 2002.
7. Diego Orlando Barragán Manual de Interfaz Gráfica de Usuario en MATLAB, Guerrero, The Mathworks, Ecuador, 2008.
8. P. Marchand y col; Graphics and GUIs with MATLAB, 3ª Ed. A CRC Press Company, USA, 2003.