

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



**DESARROLLO DE HERRAMIENTAS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS Y CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO FISICOQUÍMICO EN
SISTEMAS UNI Y MULTICOMPONENTES**

PRESENTADO POR:

PERAZA GONZÁLEZ, JOSÉ ALEXANDER

RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, MARIO IVÁN

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO.

CIUDAD UNIVERSITARIA, MARZO DE 2022

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR:

MSc. ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

SECRETARIO GENERAL:

ING. FRANCISCO ANTONIO ALARCÓN SANDOVAL

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

DECANO:

PhD. EDGAR ARMANDO PEÑA FIGUEROA

SECRETARIO:

ING. JULIO ALBERTO PORTILLO

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS.

DIRECTORA:

INGRA. SARA ELISABETH ORELLANA BERRÍOS

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERIA DE ALIMENTOS

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

INGENIERO QUÍMICO.

Título:

**DESARROLLO DE HERRAMIENTAS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS Y CARACTERIZACIÓN DEL EQUILIBRIO FISICOQUÍMICO EN
SISTEMAS UNI Y MULTICOMPONENTES**

Presentado por:

PERAZA GONZÁLEZ, JOSÉ ALEXANDER
RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, MARIO IVÁN

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docente asesora:

PhD. TANIA TORRES RIVERA

San Salvador, marzo de 2022

TRABAJO DE GRADUACIÓN

APROBADO POR

DOCENTE ASESORA:

PhD. TANIA TORRES RIVERA

Dedicatoria,

En el largo camino recorrido para llegar hasta aquí solamente hubo una persona apoyándome de principio a fin y que a pesar de las dificultades de la vida siempre me inculcó que mi prioridad tenía que ser estudiar y aprender todo lo que me fuera posible.

Es por esto que dedico este triunfo a mi madre Hilda.

*“Sé que ya no estas con nosotros,
al menos de manera física,
pero también sé que me cuidas desde el cielo
y que tus oraciones diarias han tenido frutos en mi vida,
te amo mi Madrecita”.*

Agradezco,

A Dios por las fuerzas y la sabiduría que me ha dado y me seguirá dando, sabiendo que sin Él nada es posible.

A mi madre por su apoyo sin condiciones.

A mi esposa por la paciencia.

A mis amigos y hermanos que siempre han creído en mí.

JOSÉ ALEXANDER PERAZA GONZÁLEZ.

Agradecimientos,

Todo el esfuerzo, tanto de este proyecto; como por el tiempo invertido en estos años para poder culminar esta etapa de estudios, es dedicado en primer lugar a Dios, por ser la piedra fundamental y tan importante en nuestras vidas, por ser guía para cada uno y permitirnos salir adelante a pesar de las adversidades.

A mi madre, porque siempre me apoyo incondicionalmente, por estar acompañándome en todo el camino de mi vida, convirtiéndose en el faro que guío mis pasos, durante este logro y durante toda mi vida.

A mi padre, que, aunque ya no esté con nosotros, siempre me alentó a seguir adelante, por creer y confiar en mí.

A mis hermanas, que sin su apoyo que se volvió fundamental y que siempre me animaron en esta etapa de mi vida, jamás lo hubiera conseguido.

A mi hermano por su orientación y apoyo, siempre estuvo brindando su conocimiento y guía.

A tantas personas y compañeros que conocí en la universidad, con quienes compartí este proceso tan difícil, apoyándonos en los estudios y brindando su amistad.

A los maestros que compartieron parte de su conocimiento en cada área de lo que conlleva nuestra carrera profesional. A todo el personal de la escuela de ingeniería química e ingeniería de alimentos que nos brindaron su apoyo y dedicación en el área administrativa y a nivel de laboratorio.

Y por último a nuestra asesora PhD Tania Torres Rivera por todo el apoyo y por guiarnos para poder realizar este proyecto, orientándonos con su conocimiento y sabiduría.

MARIO IVÁN RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ.

RESUMEN.

En el presente trabajo se muestra un condensado de la teoría básica de Ingeniería Química que se estudia en la materia de Termodinámica Química II de la Universidad de El Salvador, esto con la finalidad de darle solución a problemas de cálculo elaborados a mano que sirven como base para la programación de la herramienta computacional científica TQI 215.

Se describe de manera general el procedimiento y secuencia de resolución de algunos ejercicios tipo.

A partir de toda la información bibliográfica como ecuaciones y métodos de resolución de problemas se escriben porciones de códigos, los cuales sirven para dar solución a los ejercicios calculados a mano, utilizando el lenguaje de programación Java en el entorno de desarrollo Netbeans, en este mismo entorno se llevan a cabo las pruebas de códigos y la construcción de la interfaz de TQI 215.

También se presenta un resumen comparando los resultados obtenidos con los cálculos hechos a mano y mediante la aplicación, determinando así el porcentaje de error que existe entre ambos para definir si el resultado de la aplicación es confiable.

Por último, se detalla el funcionamiento de la aplicación TQI 215 por medio de un manual de usuario, explicando el procedimiento para ingresar datos y leer resultados.

ÍNDICE

Introducción.....	1	
Objetivos.....	2	
Objetivo General.....	2	
Objetivos Específicos.....	2	
1.0	Generalidades y resumen teórico del programa de la asignatura de Termodinámica Química II.....	3
1.1	Herramientas matemáticas utilizadas en Termodinámica.....	3
1.2	Relaciones Termodinámicas.....	5
1.2.1	Expresiones para la evaluación de propiedades Termodinámicas.....	5
1.2.2	Ecuaciones diferenciales para dS , du y dH	6
1.2.3	Relaciones de Maxwell y GIBBS.....	7
1.2.4	Capacidad calorífica en función de entropía.....	8
1.2.5	Tabla de Bridgman.....	8
1.3	Propiedades Termodinámicas para sustancias puras en fase homogénea.....	10
1.3.1	Propiedades residuales.....	11
1.3.2	La energía de Gibbs como una función generadora de propiedades reales y residuales.....	11
1.3.3	Entalpía y entropía de propiedades residuales.....	13
1.3.4	Propiedades residuales a partir de ecuaciones de estado	14
1.3.5	Correlaciones generalizadas para la evaluación de una propiedad para gases	16
1.3.6	Cálculo de propiedades en equilibrios de fase.....	18
1.3.7	Evaluación de calores de vaporización.....	19
1.3.8	Dependencia de la presión de vapor de los líquidos con la temperatura	20
1.4	Propiedades Termodinámicas en las mezclas homogéneas	21
1.4.1	Relaciones de propiedades para sistemas de composición variable	21

1.4.2	Termodinámica de las soluciones.....	22
1.4.3	Propiedades parciales.....	22
1.4.4	Planteamiento de las propiedades de las mezclas como función de las propiedades de sus componentes	23
1.4.5	Evaluación de las propiedades parciales.....	24
1.4.6	Propiedades para mezclas de gases ideales.....	25
1.4.7	Obtención de las propiedades en una solución ideal.....	27
1.4.8	Fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes en solución	28
1.4.9	Evaluación de ϕ_i	29
1.4.10	Comportamiento de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de una especie contenida en una solución ideal	31
1.4.11	Coeficiente de actividad.....	32
1.4.12	Relación del coeficiente de actividad con la fugacidad.....	32
1.4.13	Propiedades exceso y cambios en la propiedad por mezclado	33
1.4.14	Estados de referencia o normales para soluciones.....	35
1.4.15	Evaluación de propiedades en soluciones de gases y vapores	35
1.4.16	Cálculo de propiedades exceso de soluciones en fases líquida y sólida	37
1.5	Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.....	38
1.5.1	Formulación GAMMA/PHI del EVL.....	39
1.5.2	Cálculo para los puntos de rocío y de burbuja.....	41
1.5.3	Cálculos de vaporización instantánea.....	47
1.6	Equilibrio en reacciones químicas.....	50
1.6.1	Coordenada y coeficientes estequiométricos de la reacción	51
1.6.2	Cambio en la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio	53
1.6.3	Efecto de la temperatura con la constante de equilibrio.....	56
1.6.4	Relación de las constantes de equilibrio con la composición	58
2.0	Herramientas de computación científica.....	62
2.1	Generalidades de NetBeans.....	62

2.1.1	Inicios de Netbeans.....	62
2.1.2	Netbeans IDE – opciones de programación.....	63
2.2	Lenguaje de programación java.....	65
2.2.1	Concepto de java.....	65
2.2.2	inicios del lenguaje java.....	65
2.2.3	Los desarrolladores de software eligen java.....	66
2.2.4	Ventajas del lenguaje de programación java.....	67
2.2.5	Uso de la herramienta de java en lugar de otros programas.....	68
3.0	Metodología utilizada para el desarrollo de la herramienta de programación	69
3.1	Selección de problemas de cálculos.....	70
3.1.1	Ejemplos de aplicación unidad I: Relaciones Termodinámicas....	70
3.1.2	Ejemplo de aplicación unidad II: Propiedades Termodinámicas de los fluidos	78
3.1.3	Ejemplos de aplicación unidad III, IV y V : Equilibrio de fases de sistemas uni y multicomponentes.....	93
3.1.4	Ejemplo de aplicación unidad VI: Equilibrio en reacciones químicas	126
3.2	Comparación de resultados por método de cálculo y por la herramienta de programación.....	130
3.3	Resultados de la herramienta de cálculo de programación.....	133
4.0	Construcción de manuales de usuario para la herramienta de programación.....	136
4.1	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad I “relaciones Termodinámicas”.....	143
4.2	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad II “propiedades Termodinámicas de los fluidos”.....	147
4.3	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad III “Aplicación del cálculo de propiedades para sistemas de un componente”	151

4.4	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad IV “Propiedades Termodinámicas en las mezclas homogéneas”	157
4.5	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad V “Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes”	161
4.6	Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad VI “Equilibrio en reacciones químicas”.....	170
4.7	Conversor de unidades.....	173
4.8	Visualización de referencias bibliográficas.....	175
Conclusiones.....		178
Recomendaciones.....		180

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Resumen de principios matemáticos utilizados en Termodinámica química	4
Tabla 1.2	Expresiones para la evaluación de una propiedad en fases homogéneas.....	6
Tabla 1.3	Ecuaciones diferenciales para dS , dU y dH	7
Tabla 1.4	Relaciones de Maxwell y Gibbs.....	7
Tabla 1.5	Resumen Condensado de las relaciones Termodinámicas.....	9
Tabla 1.6	Propiedades Termodinámicas a partir de la energía libre de Gibbs como función generadora de propiedades reales y residuales	12
Tabla 1.7	Ecuaciones para la determinación de propiedades Termodinámicas residuales a partir de ecuaciones de estado.....	14
Tabla 1.8	Diferentes valores que puede tomar la integral I y los diferentes parámetros, para la evaluación de las ecuaciones de estado.....	15
Tabla 1.9	Asignación de parámetros para ecuaciones de estado.....	16
Tabla 1.10	Correlaciones generalizadas para la evaluación de una propiedad para gases.....	17
Tabla 1.11	Correlaciones generalizadas del segundo coeficiente virial.....	17
Tabla 1.12	Ecuaciones sobre las propiedades de las mezclas.....	23
Tabla 1.13	Ecuaciones para las propiedades parciales.....	25
Tabla 1.14	Resumen de ecuaciones para la determinación de propiedades Termodinámicas en mezclas de gases ideales.....	27
Tabla 1.15	Ecuaciones de las propiedades en una solución ideal y del principio de adiciónabilidad.....	28
Tabla 1.16	Ecuaciones de fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes en solución.....	29
Tabla 1.17	Ecuaciones de comportamiento de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de una especie contenida en una solución ideal.....	31

Tabla 1.18	Ecuaciones propiedades exceso y cambios en las propiedades por mezclado.....	34
Tabla 1.19	Secuencia para la determinación del coeficiente de fugacidad.....	40
Tabla 1.20	Resumen de ecuaciones necesarias para los cálculos de vaporización instantánea.....	47
Tabla 1.21	Determinación de la fracción mol tanto para una sola reacción como par varias reacciones de la especie i.....	53
Tabla 1.22	Determinación de la constante de equilibrio K y el cambio de energía libre de Gibbs estándar.....	55
Tabla 1.23	Ecuaciones para la constante de equilibrio de reacciones en fase gas.....	59
Tabla 1.24	Ecuaciones para la constante de equilibrio de reacciones en fase líquida.....	60
Tabla 2.1	Opciones de los tipos de lenguaje de programación.....	64
Tabla 2.2	Distintos tipos de versiones de Java.....	66
Tabla 3.1	Cuadro comparativo de la herramienta de cálculo y los métodos de cálculo	131
Tabla 3.2	Porcentajes de error de la herramienta de programación con relación al obtenido operacionalmente	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Comparación de relaciones para Z^0	18
Figura 1.2	Diagrama de flujo para el cálculo de Burbuja P.....	43
Figura 1.3	Diagrama de flujo para el cálculo de Rocío P.....	43
Figura 1.4	Diagrama de flujo para el cálculo de Burbuja T.....	46
Figura 1.5	Diagrama de flujo para el cálculo de Rocío T.....	46
Figura 1.6	Diagrama de flujo para un cálculo de P, T de vaporización instantánea.....	49
Figura 1.7	Cambio de la energía de Gibbs Total.....	54

NOMENCLATURA

- A Energía de Helmholtz molar (J/mol)
- A Constante para ecuaciones cúbicas de estado.
- B Constante para ecuaciones cúbicas de estado.
- a Constante que corrige la atracción potencial de las moléculas en las ecuaciones cúbicas de estado.
- b Constante que corrige para el volumen en las ecuaciones cúbicas de estado.
- σ_i Parámetro de interacción del componente i en solución.
- f_i fugacidad de i en la mezcla (bar).
- G Energía libre de Gibbs Molar (J/mol).
- H Entalpía molar (J/mol).
- Hr Entalpía residual molar(J/mol).
- K Constante de equilibrio para la reacción química.
- K_i Constante de equilibrio vapor/líquido.
- PR Peng Robinson.
- P^{SAT} Presión de saturación (bar).
- RK Redlich-Kwong.
- RKS Redlich-Kwong-Soave.
- S Entropía molar (J/mol K).
- Sr Entropía residual molar (J/mol K).
- U Energía Interna molar (J/mol).
- b_{ij} Parámetro para la ecuación NRTL (cal/mol).
- α_{ij} Parámetro para la ecuación NRTL.
- T Temperatura (K).
- a_{ij} Parámetros para la ecuación de Wilson (cal/mol).

z	Fracción molar global
V	Fracción molar de la fase vapor (mol).
VDW	Van der Waals.
V^{liqs}	Volumen molar del líquido saturado (cm ³ /mol).
x	Composición en la fase líquida
y	Composición en la fase vapor
Z	Factor de compresibilidad
γ	Coefficiente de actividad
ΔH_{gi}	Cambio de Entalpía del gas ideal (J/mol)
ΔH^{lv}	Cambio de Entalpía de vaporización (J/mol)
ΔS_{gi}	Cambio de entropía del gas ideal (J/mol K)
ΔS^{lv}	Cambio de entropía de vaporización (J/mol K)
ν_i	coeficiente estequiométrico
ξ	Grado de avance de la reacción
ϕ	coeficiente de fugacidad del componente puro.
P	Presión (bar).
V_m	Volumen molar (cm ³ /mol)
T_b	Temperatura normal de ebullición (K)
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i en solución

INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es un área de especial importancia en la formación del Ingeniero Químico. La Termodinámica se utiliza fundamentalmente para describir procesos de transferencia de calor que permiten realizar trabajo sin importar el estado físico de las sustancias o materiales que se estén estudiando.

Lo que interesa a la Termodinámica es estudiar los sistemas en el estado de equilibrio, es decir, cuando no hay ningún elemento que produce un cambio o cuando los cambios han cesado. Se trata, por tanto, de describir los cambios comparando el principio y el final, pero no cómo se han producido ni el proceso de cambio.

Para esto son necesarios cálculos matemáticos complejos, que por lo general requieren mucho esfuerzo y tiempo. Por esta razón es que tanto el estudiante de Ingeniería Química como el Ingeniero Químico requieren de herramientas que puedan facilitar estos cálculos que muchas veces contienen ecuaciones cúbicas, derivadas e integrales en los cuales hay que hacer procedimientos iterativos para llegar a la resolución del problema tornándose así en procedimientos tediosos y difíciles de resolver.

El presente trabajo tiene considerado la elaboración de diferentes herramientas condensadas en una sola aplicación, para poder calcular las propiedades termodinámicas haciendo uso de las ecuaciones necesarias encontradas en las referencias bibliográficas, convirtiéndolas así en porciones de código programadas en el lenguaje Java por medio de la plataforma NetBeans, y así poder efectuar los cálculos necesarios, obteniendo un alto grado de fiabilidad en dichas herramientas, todo esto utilizando un mínimo de información de las sustancias como datos PVT, propiedades críticas, propiedades fisicoquímicas, entre otras esto facilitará en gran medida la resolución de problemas, dejando así únicamente la parte analítica al estudiante o ingeniero que utilice la herramienta.

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar herramientas de computación científica que faciliten el cálculo de propiedades termodinámicas de las sustancias químicas, así como también los cálculos asociados a la caracterización de los equilibrios químicos y de fase en sistemas uni y multicomponentes.

Objetivos Específicos

- I. Desarrollar algoritmos para la solución de problemas clásicos contemplados en el programa de la asignatura Termodinámica Química II (plan de estudios de Ingeniería Química).
- II. Diseñar programas, utilizando la plataforma de NETBEANS con el lenguaje de programación JAVA, que permitan desarrollar los cálculos complejos correspondientes, en función del análisis de los problemas.
- III. Elaborar los programas y probar la fiabilidad de funcionamiento de los mismos.
- IV. Construir un manual de usuario que explique cómo utilizar la herramienta TQI-215.

1.0 Generalidades y resumen teórico del programa de la asignatura de Termodinámica Química II.

En esta sección se presentan los temas y aspectos más relevantes estudiados en la materia de Termodinámica Química II sirviendo como fuente de información para la resolución de problemas de cálculo los cuales son la base para el diseño y programación de la herramienta computacional TQI-215.

1.1 Herramientas matemáticas utilizadas en Termodinámica.

La Termodinámica se basa en la exactitud de las matemáticas para dar forma a los modelos que se utilizan para el cálculo de las propiedades, es por ello que es preciso conocer algunos de los principios matemáticos que se relacionan con la Termodinámica Química para tal fin. Debido a la naturaleza de los fenómenos en estudio, en muchos casos interesa obtener la variación de un parámetro con respecto a otro, esto en síntesis no es otra cosa que una derivada. Puesto que los parámetros termodinámicos son función de varias variables, se deduce que las derivadas son parciales.

Para definir mejor esto, supongamos tener tres variables x , y , z que se encuentran ligadas entre sí por una relación biunívoca de la forma:

$$F(x, y, z) = 0 \quad (1.1)$$

Si es posible expresar cada variable en forma explícita (esto es, de modo que la variable en cuestión quede sola de un lado del igual, mientras del otro lado hay una función en la que no está esa variable) donde x , y y z pueden en principio ser tres variables cualesquiera, (como por ejemplo P , V y T). Está claro que, si tal función existe, al conocer dos de las variables, la tercera está perfectamente definida, o sea que la relación podría escribirse en cualquiera de las siguientes maneras:

$$x = x(y, z) \quad y = y(x, z) \quad z = z(x, y) \quad (1.2)$$

Estas tres expresiones son explícitas. En cambio, la expresión para $f(x, y, z)$ es implícita. (Rodríguez, 2009)

Aplicando el criterio de exactitud para una expresión diferencial en una función $F = F(x, y)$, en tal caso la derivada total de F se define como:

$$dF \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

O bien

$$dF = Mdx + Ndy \quad (1.3)$$

En la tabla 1.1 se resumen algunos principios matemáticos que pueden derivarse del razonamiento anterior.

Tabla 1.1 Resumen de principios matemáticos utilizados en Termodinámica Química

$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$	
$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = M$	$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = N$
Diferenciando una segunda vez	
$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$	$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$
Por tanto, dado que no importa el orden de la diferenciación:	
$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$	
Regla del producto triple o relación cíclica	
$-1 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$	
$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{(\partial y / \partial x)_z}{(\partial y / \partial z)_x}\right)$	
Regla de la cadena	
$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{(\partial z / \partial w)_y}{(\partial x / \partial w)_y}\right)$	

Continúa...

Tabla 1.1 Resumen de principios matemáticos utilizados en Termodinámica Química (Continuación)

Relación de reciprocidad
$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$

1.2 Relaciones Termodinámicas.

La regla de la fase señala que la especificación de cierto número de propiedades intensivas de un sistema también fija los valores de las otras propiedades intensivas. Sin embargo, la regla de la fase no proporciona información alguna sobre cómo se calculan los valores de estas otras propiedades. Los valores numéricos de las propiedades Termodinámicas son esenciales para el cálculo del calor y el trabajo de los procesos industriales. A partir de la primera y segunda leyes se van a desarrollar las expresiones fundamentales para la evaluación de una propiedad, que son la base de la estructura matemática de la Termodinámica. A partir de éstas, deducimos ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de la entalpía y de la entropía a partir de la información PVT y la capacidad calorífica.

1.2.1 Expresiones para la evaluación de propiedades Termodinámicas.

Al combinar las ecuaciones para la primera ley, para un sistema cerrado de n moles y para el caso especial de un proceso reversible, con las ecuaciones de trabajo y calor se tiene:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (1.4)$$

donde U , S Y V son los valores molares de la energía interna, la entropía y el volumen. Esta ecuación contiene únicamente *propiedades* del sistema. Éstas dependen sólo del estado y no de la clase de proceso que conduce a ese estado. Por lo tanto, la *aplicación* de la ecuación (1.4) no se restringe a procesos reversibles. No obstante, no es posible liberar las restricciones impuestas en la *naturaleza del sistema*.

Los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado que el cambio ocurra entre estados de equilibrio. En la tabla 1.2 se presenta un condesado de las expresiones utilizadas para determinar las propiedades Termodinámicas de una propiedad en la fase homogénea.

Tabla 1.2 Expresiones para la evaluación de una propiedad en fases homogéneas

Equivalencias	Diferenciales	Para un mol de sustancia
$U \equiv TS - PV$	$d(\text{así}) = Td(nS) - Pd(nV)$	$dU = TdS - PdV$
$H \equiv U + PV$	$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP$	$dA = -PdV - SdT$
$A \equiv U - TS$	$d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT$	$dH = TdS + VdP$
$G \equiv H - TS$	$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$	$dG = VdP - SdT$

Todas las propiedades Termodinámicas básicas – P , V , T , U y S - están incluidas en la ecuación $H \equiv U + PV$. Las propiedades Termodinámicas adicionales sólo surgen por definición.

Estas relaciones de una propiedad fundamental son ecuaciones generales para un fluido homogéneo de composición constante.

1.2.2 Ecuaciones diferenciales para dS , du y dH .

Las relaciones de una propiedad que son más útiles para la entalpía y la entropía de una fase homogénea resultan cuando estas propiedades se expresan como funciones de T y P . Lo que se necesita saber es cómo varían H y S con la temperatura y la presión. Esta información se encuentra en las derivadas $(\partial H/\partial T)_P$, $(\partial S/\partial T)_P$, $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial P)_T$.

Considerando a S como función de T y P y aplicando los principios matemáticos para diferenciales exactas de la tabla 1.1, se tienen en la tabla 1.3 las ecuaciones para determinar la diferencial total de la entropía en función de P y T o de V y T a partir de datos PVT. También en la tabla 1.3 se pueden observar las ecuaciones para la determinación de dU y dH aplicando los principios matemáticos y haciendo las sustituciones correspondientes en cada caso.

Tabla 1.3 Ecuaciones diferenciales para dS, dU y dH.

$dS =$	$dU =$	$dH =$
$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{C_P}{T} dT$	$-T(\partial V/\partial T)_P dP - PdV + C_P dT$	$[V - T(\partial V/\partial T)_P]dP + C_P dT$
$-\left(\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T}\right) dV + \frac{C_V}{T} dT$	$- \left[P + T \left(\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \right) \right] dV + C_V dT$	$VdP - T \left[\left(\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \right) \right] dV + C_V dT$

1.2.3 Relaciones de Maxwell y Gibbs.

Las relaciones de Maxwell y las relaciones de Gibbs, son resultados importantes del análisis de relaciones Termodinámicas en el sentido que permiten la evaluación de la exactitud de información Termodinámica que se genera para las diferentes sustancias. Todas las derivadas de estas relaciones tienen cierto significado físico y permiten comprender mejor las propiedades Termodinámicas y sus relaciones.

En la tabla 1.4 se presenta un resumen de las relaciones de Maxwell y las relaciones de Gibbs.

Tabla 1.4 Relaciones de Maxwell y Gibbs.

Relaciones de Maxwell	Relaciones de Gibbs
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$
$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$
$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$
$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

1.2.4 Capacidad calorífica en función de entropía.

La cantidad de calor que debe agregarse a un sistema cerrado PVT, a fin de lograr un cambio de estado, depende del modo cómo se efectúe el proceso. Solo en un proceso reversible para el cual la trayectoria está completamente especificada es posible relacionar el calor con una propiedad del sistema. Sobre esta base se tiene:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (1.5)$$

De ahí que: $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$ y $C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$, como en todo calentamiento y enfriamiento reversible,

$dS = \frac{dQ_{reversible}}{T}$, Entonces:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad y \quad C_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

1.2.5 Tabla de Bridgman.

Un procedimiento para la deducción de las relaciones Termodinámicas consiste en la aplicación de la tabla de Bridgman sustituyendo cada término con los equivalentes proporcionados en la tabla 1.5 éste supone el método más rápido y simple para establecer la ecuación de cualquier derivada parcial que incluye P, V, T, S, H, U, G y A en función de C_p , $(dV/dT)_p$ y $(dV/dP)_T$. Por ejemplo:

$$(\partial A)_p = - \left[S + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$(\partial U)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Entonces:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial U} \right)_p = \frac{- \left[S + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]}{C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

Tabla 1.5 Resumen Condensado de las relaciones Termodinámicas

PROPIEDAD CONSTANTE Y VARIABLE	TÉRMINO DE BRIDGMAN
Presión constante y variable	$(\partial V)_p = -(\partial P)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $(\partial T)_p = -(\partial P)_T = 1$ $(\partial S)_p = -(\partial P)_S = \frac{C_p}{T}$ $(\partial U)_p = -(\partial P)_U = C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $(\partial H)_p = -(\partial P)_H = C_p$ $(\partial A)_p = -(\partial P)_A = -\left[S + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$ $(\partial G)_p = -(\partial P)_G = -S$
Temperatura constante y variable	$(\partial V)_T = -(\partial T)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $(\partial S)_T = -(\partial T)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $(\partial U)_T = -(\partial T)_U = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $(\partial H)_T = -(\partial T)_H = -V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $(\partial A)_T = -(\partial T)_A = P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $(\partial G)_T = -(\partial T)_G = -V$
Volumen constante y variable	$(\partial S)_V = -(\partial V)_S = \left(\frac{1}{T}\right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \right]$ $(\partial U)_V = -(\partial V)_U = C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$ $(\partial H)_V = -(\partial V)_H = C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 - V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $(\partial A)_V = -(\partial V)_A = -S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $(\partial G)_V = -(\partial V)_G = -\left[V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + S \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$

Continúa...

Tabla 1.5 Resumen Condensado de las relaciones Termodinámicas. (Continuación)

PROPIEDAD CONSTANTE Y VARIABLE	TÉRMINO DE BRIDGMAN
Entropía constante y variable	$(\partial U)_S = -(\partial S)_U = \left(\frac{P}{T}\right) \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right]$ $(\partial H)_S = -(\partial S)_H = -V \left(\frac{C_p}{T}\right)$ $(\partial A)_S = -(\partial S)_A = -\left(\frac{1}{T}\right) \left\{ P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right] + ST \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\}$ $(\partial G)_S = -(\partial S)_G = -\left(\frac{1}{T}\right) \left[VC_p - ST \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]$
Energía Interna constante y variable	$(\partial H)_U = -(\partial U)_H = -V \left[C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] - P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right]$ $(\partial A)_U = -(\partial U)_A = P \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$ $(\partial G)_U = -(\partial U)_G = -V \left[C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$
Entalpía constante y variable	$(\partial A)_H = -(\partial H)_A = -\left[S + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + PC_p \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$ $(\partial G)_H = -(\partial H)_G = -V(C_p + S) + TS \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
Energía Libre (Gibbs & Helmholtz) constante y variable	$(\partial A)_G = -(\partial G)_A = -S \left[V + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] - PV \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

1.3 Propiedades Termodinámicas para sustancias puras en fase homogénea.

Para utilizar los balances de entropía y de energía de cualquier sustancia real sobre la que no se disponga de cuadros termodinámicos, se deben poder calcular los cambios en su energía interna, su entalpía, entropía y energías libres respectivamente en cualquier estado, de acuerdo al comportamiento volumétrico de la misma a continuación se van a presentar los diferentes métodos para la determinación de las propiedades Termodinámicas.

1.3.1 Propiedades residuales.

Aún no se conoce un método experimental para la medición de valores numéricos de G o G/RT , y las ecuaciones que relacionan otras propiedades con la energía de Gibbs son de poco uso práctico. De cualquier modo, el concepto de la energía de Gibbs como función generadora de otras propiedades Termodinámicas conduce a una propiedad estrechamente relacionada para la cual se *obtienen* con facilidad valores numéricos.

1.3.2 La energía de Gibbs como una función generadora de propiedades reales y residuales.

Las relaciones de una propiedad fundamental para fluidos homogéneos de composición constante se conocen por las ecuaciones de la tabla 1.2 y muestran que cada una de las propiedades Termodinámicas U , H , A y G se relacionan de manera funcional con un par de variables especiales. En particular,

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.6)$$

expresa la relación funcional $G = G(P, T)$. De este modo, las variables especiales o *canónicas* para la energía de Gibbs son la temperatura y la presión. Ya que es posible observar y controlar directamente estas variables, la energía de Gibbs es una propiedad Termodinámica de gran utilidad posible.

Una forma alternativa de la ecuación (1.6), es la relación de una propiedad fundamental, la cual se obtiene mediante la identidad matemática:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} dG - \frac{G}{RT^2} dT$$

Sustituyendo las ecuaciones de dG y G , después de reducir algebraicamente se obtiene:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT \quad (1.7)$$

Todos los términos son adimensionales.

El mismo concepto se utiliza en las propiedades residuales, siendo el punto de partida la energía libre de Gibbs la que se utiliza para generar las demás propiedades Termodinámicas. Por definición, la energía de Gibbs residual es: $G^R \equiv G - G^*$, donde G y G^* son los valores del gas real e ideal, respectivamente, para la energía de Gibbs a la misma temperatura y presión. De este modo en la tabla 1.6 se muestran las propiedades Termodinámicas deducidas a partir de la energía libre de Gibbs tanto reales como residuales.

Tabla 1.6 Propiedades Termodinámicas a partir de la energía libre de Gibbs como función generadora de propiedades reales y residuales.

Propiedad Real	Propiedad Residual	T constante
$dG = Vdp - SdT$	$dG^R = V^R dp - S^R dT$	$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$
$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{RT} \right)}{\partial P} \right]_T$	$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^R}{RT} \right)}{\partial P} \right]_T$	$V^R = \frac{RT}{P} (Z - 1)$
$\frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{RT} \right)}{\partial T} \right]_P$	$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{G^R}{RT} \right)}{\partial T} \right]_P$	$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$
$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$	$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT}$	$\frac{S^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$
$\frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$		

Cabe resaltar que cuando se conoce la energía de Gibbs como una función de T y P sirve como una *función generadora* de las otras propiedades Termodinámicas, de manera implícita representa la información *íntegra* de la propiedad.

1.3.3 Entalpía y entropía de propiedades residuales.

Se hace evidente el verdadero mérito de las ecuaciones para los gases ideales, son importantes porque proporcionan una base conveniente para el cálculo de las propiedades del gas real.

Si se toma un estado de referencia arbitrario con condiciones T_0 y P_0 , y se evalúa cualquier propiedad para un gas ideal, se tiene para el caso de H y S:

$$H_{(T,P)}^* = H_0 + \int_{T_0}^T C_P^* dT \quad (1.8)$$

$$S_{(T,P)}^* = S_0 + \int_{T_0}^T C_P^* d \ln T - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.9)$$

Aplicando en concepto de propiedad residual se tiene:

$$H_{(T,P)} = H_0 + \int_{T_0}^T C_P^* dT + H^R \quad (1.10)$$

$$S_{(T,P)} = S_0 + \int_{T_0}^T C_P^* d \ln T - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S^R \quad (1.11)$$

Las propiedades residuales tienen validez para gases y líquidos. Sin embargo, cuando las ecuaciones (1.10) y (1.11) se emplean en gases tienen la ventaja de que los términos H^R y S^R , que contienen todos los cálculos complejos, son residuales y generalmente pequeños. Tienen el atributo de corregir a los términos principales, H^* y S^* . En los líquidos, esta ventaja se pierde en gran parte, ya que H^R y S^R deben incluir grandes cambios en la entalpía y la entropía debido a la vaporización.

1.3.4 Propiedades residuales a partir de ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado que son explícitas en presión; es decir, pueden ser resueltas para Z (o V) como una función de P para T constante. La expansión virial en V y todas las ecuaciones de estado cúbicas son explícitas en presión, y su uso para la evaluación de las propiedades residuales requiere la reformulación de las ecuaciones anteriores.

A continuación, en la tabla 1.7 se condensan las ecuaciones utilizadas para el cálculo de propiedades residuales a partir de las ecuaciones de estado viriales y cúbicas.

Tabla 1.7 Ecuaciones para la determinación de propiedades Termodinámicas residuales a partir de ecuaciones de estado.

Ecuaciones Viriales	Ecuaciones cúbicas
$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT}$	$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI$
$\frac{G^R}{RT} = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 - \ln Z$	
$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right)$	$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] qI$
$\frac{H^R}{RT} = T \left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left(\frac{C}{T} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 \right]$	
$\frac{S^R}{R} = - \frac{P}{R} \frac{dB}{dT}$	$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} qI$
$\frac{S^R}{R} = \ln Z - T \left[\left(\frac{B}{T} + \frac{dB}{dT} \right) \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{C}{T} + \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 \right]$	

La evaluación de las entalpías y entropías residuales mediante las ecuaciones truncada a dos términos es directa para los valores conocidos de T, P y de la composición, con tal de que se cuente con la información suficiente para evaluar B y dB/dT. El intervalo de aplicación de estas ecuaciones es el mismo que para la ecuación que las origina.

La aplicación de las ecuaciones deducidas a partir del segundo coeficiente virial es útil para gases hasta presiones moderadas y requieren que se conozcan los coeficientes B y C como funciones de la temperatura. En general para los casos en los que no aplique la ecuación del virial truncada a dos términos la ecuación truncada a tres proporciona resultados excelentes hasta el límite de la presión crítica.

En las ecuaciones cúbicas se presenta el término de I, donde por definición:

$$I \equiv \frac{d(\rho b)}{(1 + \epsilon \rho b)(1 + \sigma \rho b)} \quad (T \text{ constante})$$

La ecuación de estado genérica presenta dos casos para la evaluación de esta integral éstos se presentan en la tabla 1.8:

Donde:

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{1 + \sigma \rho b}{1 + \epsilon \rho b} \right);$$

$$\beta \equiv \frac{bP}{RT} \quad Z \equiv \frac{P}{\rho RT} \quad \text{de donde} \quad \frac{\beta}{Z} = \rho b$$

Tabla 1.8 Diferentes valores que puede tomar la integral I y los diferentes parámetros, para la evaluación de las ecuaciones de estado.

Caso 1 $\epsilon \neq \sigma$.	Caso 2 $\epsilon = \sigma$.
$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma \beta}{Z + \epsilon \beta} \right)$	$I = \frac{\rho b}{1 + \epsilon \rho b} = \frac{\beta}{Z + \epsilon \beta}$
Parámetros	
$T_r \frac{dq}{dT_r} = \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] q$	$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}; \quad q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}$

Tabla 1.9 Asignación de parámetros para ecuaciones de estado

Ecuación de estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
van der Waals (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
Redlich/Kwong (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
Soave/Redlich/Kwong (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r, \omega)$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
Peng/Robinson (1976)	$\alpha_{PR}(T_r, \omega)$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740
$\alpha_{SRK}(T_r, \omega)=[1+(0.480+1.574\omega-0.176\omega^2)(1-T_r^{1/2})]^2$						
$\alpha_{PR}(T_r, \omega)=[1+(0.37464+1.5422\omega-0.26992\omega^2)(1-T_r^{1/2})]^2$						

1.3.5 Correlaciones generalizadas para la evaluación de una propiedad para gases.

De las dos clases de información que son necesarias para la evaluación de las propiedades Termodinámicas, información de las capacidades caloríficas y PVT , los últimos son los que faltan con más frecuencia. Por fortuna, los métodos generalizados, desarrollados para el factor de compresibilidad, también se aplican a las propiedades residuales.

En la tabla 1.10 se presenta un resumen de las ecuaciones necesarias para cálculos de propiedades residuales por medio de correlaciones generalizadas.

Los valores calculados de $(H^R)^0 / RT_c$, $(S^R)^0 / R$, $(H^R)^1 / RT_c$, $(S^R)^1 / R$ son adimensionales y se estiman en función de T_r y P_r , a partir de las tablas E-5 a E-12 de (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

Tabla 1.10 Correlaciones generalizadas para la evaluación de una propiedad para gases.

Propiedad	Ecuación
Factor de compresibilidad	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{Pr} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{Pr} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{Pr}$
Entalpía	$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c}$
Entropía	$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$

La correlación generalizada del segundo coeficiente virial forma la base de correlaciones analíticas de las propiedades residuales a presiones bajas, estas se presentan en la tabla 1.11 con sus respectivos parámetros para su evaluación.

Tabla 1.11 Correlaciones generalizadas del segundo coeficiente virial.

Propiedad	Parámetros 0	Parámetros 1
$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]$	$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$	$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$
$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right)$	$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$	$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$

La Figura 1.1, Muestra la correlación del factor de compresibilidad, también se usa como guía de la confiabilidad de las correlaciones de propiedades residuales, que se apoyan en los segundos coeficientes viriales generalizados. Todas las correlaciones de una propiedad residual son menos precisas que las correlaciones del factor de compresibilidad en el que se apoyan y son, por supuesto, menos confiables para moléculas fuertemente polares y asociadas.

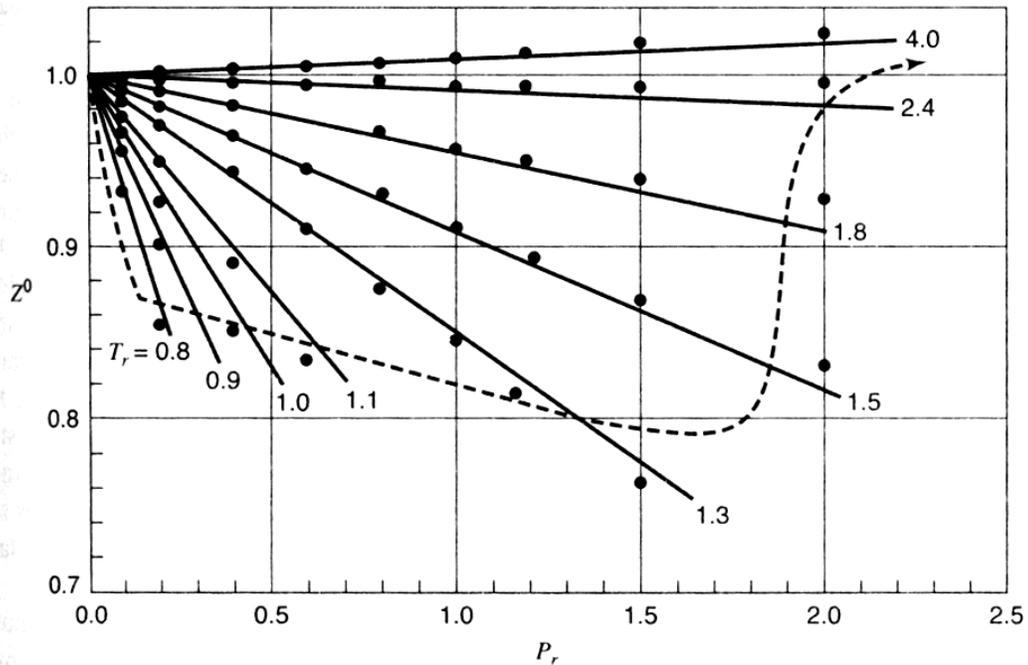


Figura 1.1 Comparación de relaciones para Z^0 . La correlación del coeficiente virial se representa por líneas rectas; la correlación de Lee/Kesler mediante los puntos. En la región de arriba de la línea punteada, las dos correlaciones difieren por menos del 2%. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

1.3.6 Cálculo de propiedades en equilibrios de fase.

El volumen específico o molar de un líquido saturado es muy diferente al volumen específico o molar del vapor saturado a las mismas T y P . Esto también es cierto para la energía interna, la entalpía y la entropía. La excepción es la energía molar o específica de Gibbs, que para una sustancia pura no cambia durante una transición de fase como en la fusión, la vaporización o la sublimación. Considere un líquido puro en equilibrio, con su vapor en un montaje pistón/cilindro a temperatura T y la correspondiente presión de vapor P^{sat} . Cuando una cantidad diferencial de un líquido se evapora a temperatura y presión constantes, la $d(nG)$ se reduce a 0. Ya que el número de moles n es constante, $dG=0$, y esto requiere que la energía de Gibbs molar (o específica) del vapor sea idéntica a la del líquido. De forma más general, para dos fases α y β de una especie pura que coexisten en equilibrio.

$$G^{\alpha} = G^{\beta}$$

Donde G^{α} y G^{β} son las energías de Gibbs específicas o molares de cada fase.

De la ecuación para dG se deduce que:

$$V^{\alpha} dP^{sat} - S^{\alpha} dT = V^{\beta} dP^{sat} - S^{\beta} dT$$

La cual, después de reordenarla, se convierte en:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}$$

Estos son los cambios que ocurren cuando una cantidad unitaria de una especie química pura se transfiere de una fase a otra fase a la temperatura y presión de equilibrio.

El calor latente de transición de fase se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta} \quad (1.12)$$

Sustituyendo el cambio de entropía en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \quad \text{Ecuacion de Clapeyron} \quad (1.13)$$

1.3.7 Evaluación de calores de vaporización.

Dado que la regla de las fases muestra que en un cambio de fase (coexistencia de dos fases) al fijar la temperatura queda fijada la presión en correspondencia, el proceso de evaporación ocurre a temperatura constante si la presión es constante. Esto sólo es cierto para sustancias puras, ya que las mezclas no tienen un punto de ebullición definido sino un rango de temperaturas de equilibrio de fases.

Existen correlaciones empíricas a través de las cuales pueden estimarse valores de calores de vaporización para sustancias puras, entre estas se encuentran:

La ecuación de Watson

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (1.14)$$

Donde: $n = 0.74T_{br} - 0.116 \quad 0.57 < T_{br} < 0.71$

$$n = 0.3 \quad T_{br} < 0.57$$

$$n = 0.41 \quad T_{br} > 0.71$$

1.3.8 Dependencia de la presión de vapor de los líquidos con la temperatura.

La ecuación de Clapeyron es una relación Termodinámica exacta, que proporciona una conexión vital entre las propiedades de diferentes fases. Cuando se aplica al cálculo del calor latente de vaporización, su uso presupone el conocimiento de la relación de la presión de vapor en función de la temperatura.

La ecuación de Antoine, que es más conveniente para uso general, tiene la forma:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (1.15)$$

La principal ventaja de esta ecuación es que los valores de las constantes A, B y C están disponibles para una gran cantidad de especies. Cada conjunto de constantes es válido para un intervalo determinado de temperaturas y no se debe utilizar fuera de ese intervalo.

La representación exacta de la información de la presión de vapor sobre un amplio intervalo de temperaturas requiere de una ecuación más compleja. La ecuación de Wagner es una de las mejores opciones disponibles; ésta expresa la presión de vapor reducida en función de la temperatura reducida:

$$\ln P_r^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \quad (1.16)$$

Donde $\tau \equiv 1 - T_r$ y A, B, C y D son constantes.

1.4 Propiedades Termodinámicas en las mezclas homogéneas.

1.4.1 Relaciones de propiedades para sistemas de composición variable.

La primera y segunda ley, son las expresiones fundamentales para la evaluación de una propiedad, y la base de la estructura matemática de la Termodinámica. A partir de éstas, deducimos ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de la entalpía, entropía, potencial químico y otras energías a partir de la información PVT y la capacidad calorífica.

Se aplican a cambios entre estados de equilibrio en cualquier sistema fluido homogéneo ya sea abierto o cerrado.

Se tiene que:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(n_i)} \right]_{nS, nV, n_j} \equiv \left[\frac{\partial(nH)}{\partial(n_i)} \right]_{nS, P, n_j} \equiv$$

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

Primera ley para un sistema cerrado de n moles para un proceso reversible.

$$d(nU) = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

$$dQ_{rev} = -Pd(nV)$$

$$dW_{rev} = Td(nS)$$

Al combinar las tres ecuaciones se tiene:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)$$

La ecuación no se restringe a procesos reversibles.

μ_i es conocido como potencial químico, y es un factor intensivo de energía interna asociada con el componente i en la mezcla.

La ecuación se aplica a *cualquier* proceso en un sistema de *masa constante* que resulta de un cambio diferencial desde un estado de *equilibrio* a otro.

Los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado y que el cambio ocurra entre estados de equilibrio.

Relación de la Propiedad Energética Fundamental	$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i$
Entalpía	$d(nH) = Td(nS) - (nV)dP + \sum_i \mu_i dn_i$
Energía de Helmholtz	$d(nA) = (-nS)dT - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i$
Energía de Gibbs	$d(nG) = Td(nS) + (nV)dP + \sum_i \mu_i dn_i$

El potencial químico definido como:

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

desempeña un papel importante en la descripción del equilibrio

En una mezcla de composición constante, las derivadas de la temperatura y presión de μ_i definida en función de G están dadas por:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, x}, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, x}$$

1.4.2 Termodinámica de las soluciones.

En la Termodinámica de las soluciones se trabaja en función de tres clases de propiedades entre las cuales se distinguen de la siguiente forma:

- I. Propiedades de los componentes puros M_i (G_i, S_i, H_i).
- II. Propiedades del sistema multicomponente M (G, S, H).
- III. Propiedades parciales de los componentes en la mezcla $\bar{M}_i(\bar{G}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i)$

1.4.3 Propiedades parciales.

El término propiedad parcial se utilizará para designar a aquellas propiedades de un componente cuando se encuentra entremezclado con uno o más componentes distintos. Los valores de las propiedades parciales tienen todas las características de las propiedades de los compuestos individuales como existen en solución.

En forma matemática, una propiedad parcial se define como el cambio diferencial en una propiedad de la solución con respecto a un diferencial en la cantidad de un componente determinado, bajo condiciones de presión, temperatura y composición constante, de esta forma se obtiene:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial(n_i)} \right]_{T,P,n_j} \quad (1.17)$$

Donde M representa a cualquier propiedad Termodinámica de una solución en la cual i es un componente.

El nombre de propiedad parcial molar indica que un mol de componente i en una solución a T, P y composición fijas está relacionado con una serie de propiedades como $(\bar{G}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i)$ etc. Que son parcialmente responsables de las propiedades G, H, S , etc. De la solución de la cual i es un componente. Las propiedades de la solución, representadas por el símbolo M , pueden expresarse con base en una unidad de masa.

Las ecuaciones que relacionan las propiedades de la solución son de la misma forma; simplemente se reemplazan las diferentes n , por las m , que representa la masa. Entonces se habla de *propiedades parciales específicas*.

$$\begin{aligned} H_i &= U_i - P\bar{V}_i \\ A_i &= U_i - TS_i \\ G_i &= H_i - TS_i \end{aligned} \quad (1.18)$$

1.4.4 Planteamiento de las propiedades de las mezclas como función de las propiedades de sus componentes.

Una propiedad parcial es la que permite calcular las propiedades de la mezcla y la derivación de una relación más directa entre las propiedades parciales y propiedades de la solución, comienza con observar que las propiedades Termodinámicas de una fase homogénea son función de la temperatura, presión y el número de moles de un compuesto particular en la fase. En la tabla 1.12 se presentan las distintas ecuaciones para las propiedades de las mezclas como función de las propiedades de sus componentes. De esta forma para la propiedad Termodinámica M , se escribe:

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

Tabla 1.12 Ecuaciones sobre las propiedades de las mezclas.

La diferenciación total de nM es:	$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum \left[\frac{\partial(nM)}{\partial(n_i)} \right]_{T,P,n_j} dn_i$
La ecuación se escribe de forma más simple como:	$d(nM) = n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i dn_i$

Continúa...

Tabla 1.12 Ecuaciones sobre las propiedades de las mezclas. (Continuación)

1.4.5 Evaluación de las propiedades parciales.

Como $n_i = x_i n$ entonces:	$dn_i = x_i dn + n dx_i$
Reemplazando dn_i por esta expresión y $d(nM)$	$d(nM) = n dM + M dn$
La ecuación se escribe como:	$ndM + Mdn = n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$
La ecuación anterior se transforma en:	$\left[dM - \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP - \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT - \sum \bar{M}_i dx_i \right] n + \left(M - \sum x_i \bar{M}_i \right) dn = 0$
En general, la única forma de que el lado izquierdo de la ecuación sea cero es que las cantidades contenidas entre los corchetes sean cero, por tanto:	
$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i dx_i$	
La ecuación es conocida como relación de actividad o adición de propiedades:	$M = \sum x_i \bar{M}_i$
Multiplicando la ecuación por n se llega a la ecuación alternativa:	$nM = \sum n_i \bar{M}_i$
La diferenciación para M , proporciona una expresión general para dM :	$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i dx_i$
Comparación con la ecuación genera la ecuación de <i>Gibbs- Duhem</i> :	$\left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$
La ecuación anterior debe satisfacerse para todos los cambios de T , P y causados por \bar{M}_i los cambios de estado de una fase homogénea.	
Para el caso especial de cambios de P y T constantes, se simplifica a:	$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$

Las ecuaciones para las propiedades parciales siempre se pueden derivar de una ecuación para la propiedad de la solución como una función de la composición por la aplicación directa de la ecuación. Para los sistemas binarios, sin embargo, un procedimiento alternativo puede ser

más conveniente. En la tabla 1.13 se muestran las ecuaciones para las propiedades parciales en sistemas binarios.

Tabla 1.13 Ecuaciones para las propiedades parciales.

Para un sistema binario, la relación de adición es:	$M = x_1\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2$ (a)
De donde:	$dM = x_1d\bar{M}_1 + \bar{M}_1dx_1 + x_2d\bar{M}_2 + \bar{M}_2dx_2$ (b)
Se sabe que M es una función de x_1 a T y P ctes, la forma de la ecuación de <i>Gibbs-Duhem</i> :	$x_1d\bar{M}_1 + x_2d\bar{M}_2 = 0$ (c)
Como $x_1 + x_2 = 1$, se deduce que $dx_1 = -dx_2$, se tiene:	$dM = \bar{M}_1dx_1 - \bar{M}_2dx_2 \rightarrow \frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$ (d)
Eliminando \bar{M}_2 entre (a) y (d) y resolviendo para \bar{M}_1 se tiene:	$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_2}$
Resolviendo para \bar{M}_2 , se tiene:	$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$

El comportamiento anterior, puede generalizarse para sistemas multicomponentes de la siguiente forma:

$$\bar{M}_i = M - \sum_{k \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_i \neq j,k} \right] \quad (1.19)$$

1.4.6 Propiedades para mezclas de gases ideales.

El modelo de gas ideal sienta las bases de los conceptos de fugacidad y solución ideal. Para este objetivo la ecuación de estado del gas ideal es por si misma insuficiente y se requiere un enunciado amplio del comportamiento de la mezcla de gases ideales, de forma que incorpore todos los rasgos conocidos de gases ideales.

La determinación del estado termodinámico de una mezcla de gases ideales se fundamenta en dos principios, que son:

A) Ley de las presiones parciales de Dalton.

B) Teorema de *Gibbs*.

A) Ley de las Presiones Parciales de Dalton.

De acuerdo a la Ley de Dalton:

$$P_T = \sum_i^n P_i \quad (1.20)$$

Y las ecuaciones para evaluar las propiedades de mezcla por medio de la ley de presiones de Dalton.

B) Teorema de Gibbs.

“Una propiedad molar parcial (diferente a su volumen) de una especie constituyente en una mezcla de gases ideales es igual a la propiedad molar correspondiente de la especie como un gas puro a la temperatura de la mezcla, pero a una presión igual a su presión parcial en la mezcla”.

Esto se expresa matemáticamente como:

$$\bar{M}_i^{gi}(T, P) = M_i^{gi}(T, P_i) \quad (1.21)$$

Donde el superíndice *g.i.* indica la propiedad del gas ideal y $\bar{M}^{gi} \neq \bar{V}^{gi}$

En la tabla 1.14 se presentan un conjunto de ecuaciones para la determinación de propiedades Termodinámicas en mezclas de sustancias puras, estas ecuaciones, notables por su simplicidad, proporcionan una descripción completa del comportamiento de un gas ideal.

Tabla 1.14 Resumen de ecuaciones para la determinación de propiedades Termodinámicas en mezclas de gases ideales.

Propiedad Termodinámica	Ecuación
Entalpia	$H_i^{gi}(T, P) - \sum_i y_i H_i^{gi}(T, P) = 0$
Energía interna	$U_i^{gi}(T, P) = \sum_i y_i U_i^{gi}(T, P)$
Capacidad Calorífica	$Cp^{gi}(T, P) = \sum_i y_i Cp_i^{gi}(T, P)$
Entropía	$S_i^{gi}(T, P) = \sum_i y_i S_i^{gi}(T, P) - R \sum_i y_i \ln y_i$
Energía Libre de Gibbs	$G^{gi}(T, P) = \sum_i y_i \Gamma_i(T) + RT \sum_i y_i \ln y_i P$

1.4.7 Obtención de las propiedades en una solución ideal.

Las propiedades para una solución ideal pueden generarse a partir del establecimiento de relaciones Termodinámicas y del principio de adiciónabilidad, de la siguiente forma:

$$-\bar{S}_i^{si} = \left[\frac{\partial \bar{G}_i^{si}}{\partial T} \right]_{P,x} = \left[\frac{\partial \bar{G}_i^0}{\partial T} \right]_{P,x} + R \ln x_i = -\bar{S}_i^0 + R \ln x_i = \bar{S}_i^0 - R \ln x_i$$

$$\left[\frac{\partial \bar{G}_i^{si}}{\partial P} \right]_{T,x} = \bar{V}_i^{si} \Rightarrow \bar{V}_i^{si} = \left[\frac{\partial \bar{G}_i^0}{\partial P} \right]_{T,x} = V_i^0 \quad (1.22)$$

$$\bar{H}_i^{si} = \bar{G}_i^{si} + T \bar{S}_i^{si} \Rightarrow \bar{H}_i^{si} = G_i^0 + R T \ln x_i + T S_i^0 - R T \ln x_i = H_i^0 \quad (1.23)$$

Otras ecuaciones que se relacionan con el principio de adiciónabilidad se muestran en la tabla 1.15 para las propiedades en una solución ideal.

Tabla 1.15 Ecuaciones de las propiedades en una solución ideal y del principio de adición de propiedades.

Si se aplica la relación de adición de propiedades al caso de una solución ideal, se tiene:	$M^{si} = \sum x_i \bar{M}_i^{si}$
De ahí que para las distintas propiedades se tiene:	$G^{si} = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i$
	$S^{si} = \sum_i x_i S_i^0 - R \sum_i x_i \ln x_i$
	$V^{si} = \sum_i x_i V_i^0$
La ecuación es análoga a la ecuación de mezcla de gas ideal, la diferencia importante es que la propiedad M_i^0 es para estados físicos más reales.	$H^{si} = \sum_i x_i H_i^0$
	$U^{si} = \sum_i x_i U_i^0$
	$Cp^{si} = \sum_i x_i Cp_i^0$

1.4.8 Fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes en solución.

La definición de la fugacidad de una especie i en solución es paralela a la definición de fugacidad de una especie pura. En la siguiente tabla 1.16 se muestran ecuaciones de fugacidad y coeficiente de fugacidad de los componentes en solución.

Tabla 1.16 Ecuaciones de fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes en solución.

$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$	<p>Donde \hat{f}_i es la fugacidad de la especie i en la solución, reemplazando el producto $x_i P$, debe hacerse notar que \hat{f}_i no es una propiedad parcial.</p>
<p>Combinando la definición de la propiedad residual ($M^R = M - M^{gi}$) con la definición de energía libre de Gibbs parcial se tiene:</p>	$nG^R = nG - nG^{gi}$
<p>También se tiene:</p> $\bar{G}_i^R = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$	<p>En donde el arreglo $\frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \hat{\phi}_i$, es decir el coeficiente de fugacidad del componente i en la solución. Así: $G = RT \ln \hat{\phi}_i$</p>
<p>Si se cumple la ecuación limitante</p>	$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i P} \right) = 1$
<p>Si G_i^R para un gas ideal $\equiv 0 \rightarrow \hat{\phi}_i = 1$ Entonces para un gas ideal:</p>	$\hat{f}_i = x_i P$
<p>Aplicando la relación de adición de $\frac{G^R}{RT}$ a de una solución se tiene:</p>	$\frac{G^R}{RT} = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i$
<p>Los valores de $\ln \hat{\phi}_i$ se deben conformar a la ecuación de Gibbs-Duhem, entonces:</p>	$\sum x_i d \ln \hat{\phi}_i = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes})$

1.4.9 Evaluación de $\hat{\phi}_i$.

Las fugacidades se determinan experimentalmente o se estiman a partir de varios modelos, como un gas Van der Waals, que están más cerca de la realidad que un gas ideal. La presión de gas ideal y la fugacidad se relacionan a través del coeficiente de fugacidad. La evaluación de $\hat{\phi}_i$ se puede dar a partir de las siguientes formas:

I. A partir de datos volumétricos.

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ y } x \text{ constantes}) \quad (1.24)$$

II. A partir de ecuaciones de estado.

La base para el uso de ecuaciones de estado para el cálculo del coeficiente de fugacidad de un componente i en solución son las ecuaciones de Van der Waals, Redlich Kwong, de Soave/Redlich/Kwong y Peng/Robinson.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{2Z + 2B}{2Z} \right) \text{ Redlich - Kwong - soave}$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B2\sqrt{2}B} \left(\frac{b_i}{b} - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z + B(1 - \sqrt{2})} \right) \text{ PengRobinson}$$

Reglas de mezclado

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}; \quad a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}; \quad A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$

$$b = \sum_i y_i b_i; \quad B = \frac{bP}{RT}; \quad \sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

III. A partir de correlaciones generalizadas.

La constante B es la que manifiesta la dependencia con la composición, de acuerdo a la ecuación:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (1.25)$$

La ecuación generalizada para cualquier componente i de una mezcla gaseosa es:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ij} - \delta_{jk}) \right] \quad (1.26)$$

1.4.10 Comportamiento de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de una especie contenida en una solución ideal.

En la tabla 1.17 se presentan distintas ecuaciones de comportamiento de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de una especie contenida en una solución ideal.

Tabla 1.17 Ecuaciones de comportamiento de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad de una especie contenida en una solución ideal.

Ecuación que definen \hat{f}_i :	$d\mu_i = RTd\ln\hat{f}_i$ (Temperatura constante)
La integración a T y P constante del estado de referencia en donde $\hat{f}_i = f_i^0$ y $\mu_i = G_i^0$ y, al estado hipotético de en una solución ideal de composición arbitraria, produce:	$\mu_i^{si} = G_i^0 + RT\ln\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$
La comparación con la ecuación:	$\mu_i^{si} = G_i^0 + RT\ln x_i$
produce:	$\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = x_i \rightarrow \hat{f}_i = x_i f_i^0$
Para una especie en una mezcla de gas ideal:	$\hat{\phi}_i^{gi} = \frac{\hat{f}_i^{gi}}{P} = 1 \text{ y } \hat{f}_i^{gi} = x_i f_i^{gi} \text{ y}$ $\hat{\phi}_i^{gi} = \phi_i^{gi}$
Por tanto:	$\hat{\phi}_i^{gi} = \frac{\hat{f}_i^{gi}}{x_i P} = 1$

La fugacidad de una especie i en una solución ideal es proporcional a la fracción molar de la especie i . El coeficiente de proporcionalidad es la fugacidad de un componente en un estado normal de referencia.

1.4.11 Coeficiente de actividad.

El comportamiento de mezclas reales puede describirse formalmente por medio de una ampliación sencilla de la definición de solución ideal. Por lo tanto, en una solución real se escribe:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.27)$$

Donde γ_i se conoce como coeficiente de actividad de la especie i .

El coeficiente de actividad es una función adimensional de la temperatura, presión y composición. Una solución ideal se caracteriza por $\gamma^{si} = 1$, para todas las i . Como μ_i^{si} llega a ser igual a G_i^0 cuando $x_i=1$.

1.4.12 Relación del coeficiente de actividad con la fugacidad.

Se sabe que:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

La integración a T y P constantes desde un estado de referencia al estado i en una solución real de composición arbitraria produce después de reordenar:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$$

La comparación con la ecuación (1.27) para γ_i da:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.28)$$

Al coeficiente $\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$ se le conoce como actividad (a_i) de ahí que:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1.29)$$

La actividad (a_i) y el coeficiente de actividad (γ_i) siempre serán cantidades cuyos valores dependerán del estado normal especificado. Se usan diversos estados normales, pero siempre deben estar a la misma temperatura de la mezcla.

1.4.13 Propiedades exceso y cambios en la propiedad por mezclado.

La energía residual de Gibbs y el coeficiente de fugacidad al estar correlacionados con los datos PVT experimentales o bien mediante ecuaciones de estado proporcionan ventajosamente información de las propiedades Termodinámicas. En la tabla 1.18 se muestran las ecuaciones de las propiedades exceso y los cambios en la propiedad por mezclado. Se define una propiedad exceso como la diferencia entre una propiedad de la mezcla real y el valor de la propiedad calculada para las mismas condiciones de P , T y x por las ecuaciones de soluciones ideales. Por la definición:

$$M^E = M - M^{si} \quad (1.30)$$

Mediante la especialización de la ecuación (1.30), para los casos en que $M = G, S, U, V, H, C_p$ y la utilización de las ecuaciones de mezcla de la solución ideal se obtienen las siguientes expresiones explícitas para las propiedades principales:

$$G^E = G - \sum x_i G_i^0 - RT \sum x_i \ln x_i$$

$$S^E = S - \sum x_i S_i^0 - R \sum x_i \ln x_i$$

$$H^E = H - \sum x_i H_i^0$$

$$U^E = U - \sum x_i U_i^0$$

$$C_p^E = C_p - \sum x_i C_{p_i}^0 \quad (1.31)$$

Las propiedades exceso están interrelacionadas del mismo modo en que lo están las propiedades totales, es decir:

$$H^E = U^E - PV^E$$

$$G^E = H^E - TS^E$$

$$A^E = U^E - TS^E$$

Tabla 1.18 Ecuaciones propiedades exceso y cambios en las propiedades por mezclado.

El lado derecho de la ecuación 1.31, contiene términos dominantes de idéntica forma funcional que se expresan como:	$M - \sum x_i M_i^0$
A esta cantidad se le llama <i>cambio en la propiedad por mezclado</i> y se designa genéricamente por ΔM	$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0$
De esta forma las ecuaciones pueden escribirse como:	$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$ $S^E = \Delta S - R \sum_i x_i \ln x_i$ $V^E = \Delta V$ $H^E = \Delta H$ $U^E = \Delta U$ $Cp^E = \Delta Cp$
Para una solución ideal:	$\Delta G^{si} = RT \sum_i x_i \ln x_i$ $\Delta S^{si} = -R \sum_i x_i \ln x_i$ $\Delta V^{si} = 0$ $\Delta H^{si} = 0$ $\Delta U^{si} = 0$ $\Delta Cp^{si} = 0$

Los cambios en las propiedades por mezclado de mayor interés, dado que es posible medirlos directamente, son ΔV y ΔH , que además son idénticas a las propiedades exceso correspondientes.

1.4.14 Estados de referencia o normales para soluciones.

El estado normal más común y útil es el del *componente puro* (gas, líquido o sólido) a la misma presión, temperatura y fase de la mezcla. Examinando esta elección de estado de referencia, se observa que:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \frac{\hat{f}_i}{f_i}; \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}; \quad \hat{f}_i^{si} = x_i f_i \quad (1.32)$$

1.4.15 Evaluación de propiedades en soluciones de gases y vapores.

Dado el modelo de mezcla de gases ideales, este puede considerarse como un modelo de solución ideal para gases, es decir:

$$M^E = M - M^{si}$$

La relación fundamental entre propiedades exceso para gases puede escribirse como:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = -\frac{nH^R}{RT^2}dT + \frac{nV^R}{RT}dP + \sum_i \frac{\bar{G}_i^0}{RT}dn_i \quad (1.33)$$

Una forma alternativa de la ecuación es la siguiente:

$$d(nLn\phi) = -\frac{nH^R}{RT^2}dT + \frac{nV^R}{RT}dP + \sum_i Ln\phi_i dn_i$$

I. Propiedades residuales a partir de ecuaciones viriales:

a) Presiones bajas.

Se sabe que:

$$Ln\phi = \frac{BP}{RT} = \frac{G^R}{RT}$$

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT}$$

$$\frac{H^R}{RT} = -\left(\frac{P}{R}\right)\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right)$$

b) Presiones moderadas:

Para el cálculo de M^R a presiones más elevadas es conveniente el uso del tercer coeficiente virial C:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

$$\frac{dC}{dT} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k \frac{dC_{ijk}}{dT}$$

II. Propiedades a partir de ecuaciones cúbicas de estado

Presiones de moderadas a altas:

Así para la ecuación de *Redlich-Kwong* se tiene:

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

$$a_{ij} = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}; \quad b_i = \sum_i y_i b_i$$

a_{ij} : especies conjugadas a_{ij} y b_i : especies puras

$$a_{ij} = \frac{0.42748R^2T_{ci}^{2.5}}{P_{cij}}; \quad b_i = \frac{0.08664RT_{ci}}{P_{ci}}$$

Las ecuaciones para H^R/RT y G^R/RT viene dada por:

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi = Z - 1 - \ln(1 - h)Z - \left(\frac{a}{bRT^{1.5}}\right) \ln(1 + h)$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \left(\frac{3a}{2bRT^{1.5}}\right) \ln(1 + h)$$

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

La evaluación de M^R requiere el cálculo previo de Z . El comportamiento anterior se puede generalizar para la ecuación cúbica genérica:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2}$$

Relaciones teórico – empíricas del comportamiento molecular para el cálculo de γ_i

Es importante mencionar que una “solución ideal” de una mezcla de gases o vapores no siempre debe conceptualizarse como una mezcla de gases ideales, muchas veces es importante definir soluciones ideales de gases o vapores utilizando estados que aproximen mejor el comportamiento real, proponiéndose definiciones de soluciones ideales de gases o vapores en función de estados de referencia de comportamiento real.

Si se toma otro concepto de solución ideal en fase gas o vapor ya no existe una equivalencia directa entre la propiedad exceso y la propiedad residual.

1.4.16 Cálculo de propiedades exceso de soluciones en fases líquida y sólida.

El concepto de propiedad exceso deriva su utilidad en el caso de soluciones líquidas y sólidas porque las cantidades H^E , V^E y γ_i son accesibles a partir de:

Información experimental, ya que existe una equivalencia directa entre propiedades exceso de entalpía y volumen (H^E , V^E) y los cambios en dichas propiedades por mezclado en donde ΔH se obtiene por experimentos calorimétricos y ΔV por mediciones volumétricas de densidad.

Relaciones teórico – empíricas del comportamiento molecular para el cálculo de γ_i .

1.5 Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.

Considere un sistema cerrado que consiste en dos fases en equilibrio. Dentro de este sistema, cada una de estas fases se considera un sistema abierto libre para transferir masa al otro. La ecuación de variación de energía libre para las fases β y α puede escribirse como:

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

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

El cambio en la energía de Gibbs total del sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones. Cuando cada propiedad del sistema total se expresa por una ecuación de la forma:

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta$$

La suma es:

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

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

Los cambios dn_i^α y dn_i^β de la transferencia de masa entre las fases, así como la conservación de masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = - dn_i^\beta$$

Por lo tanto:

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

Como los μ_i son independientes y arbitrarios, la única manera en que el lado izquierdo de esta ecuación pueda ser en general cero es que cada término entre paréntesis sea cero. En consecuencia:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3 \dots N) \quad (1.34)$$

Donde N es el número de especies presentes en el sistema. Aun cuando no se ha dado aquí. Una deducción similar pero más amplia indica (como se supone) que en equilibrio se aplican las mismas T y P a ambas fases. Al considerar pares de fases sucesivas, podemos fácilmente generalizar a más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos: el resultado para π fases es:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3 \dots N) \quad (1.35)$$

O bien

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (1.36)$$

De esta manera, fases múltiples a las mismas T y P se hallan en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases. Igual definición puede hacerse en función de la fugacidad del componente i en solución.

1.5.1 Formulación GAMMA/PHI del EVL.

La ley de Raoult modificada incluye el coeficiente de actividad para explicar las no idealidades de la fase líquida, pero se encuentra limitada por la suposición de la idealidad en la fase de vapor. Esto último se supera introduciendo el coeficiente de fugacidad de la fase vapor.

La secuencia de ecuaciones para la determinación del coeficiente de fugacidad se presenta en la tabla 1.19

Tabla 1.19 Secuencia para la determinación del coeficiente de fugacidad.

Concepto	Ecuación
Para la especie i en una mezcla de vapor	$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\Phi}_i P$
Para la especie i en la fase líquida	$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$
Igualando las ecuaciones	$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$
Sustituyendo.	$y_i \hat{\Phi}_i P = x_i \gamma_i f_i$
Sustituyendo la ecuación de fugacidad.	$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1.37)$
GAMMA/PHI	$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\Phi}_i}{\hat{\Phi}_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (1.38)$

Porque el factor de Poynting (representado por la exponencial) a presiones de bajas a moderadas difiere de la unidad por tan sólo unas milésimas, su omisión introduce un error insignificante, por lo que dicha ecuación con frecuencia se simplifica:

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\Phi}_i}{\hat{\Phi}_i^{sat}} \quad (1.39)$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones (1.38) y (1.39) depende de la disponibilidad de correlaciones de la información a partir de las cuales se pueden obtener valores para P_i^{sat} , Φ_i , γ_i . La presión de vapor de una especie pura se conoce de manera más general por la ecuación de Antoine.

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (1.40)$$

A presiones moderadas, la expansión virial de dos términos en P, por lo general es adecuada para cálculos de propiedad, y los coeficientes de fugacidad de la ecuación (1.39). Por lo tanto

$$\widehat{\phi}_i = \exp \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (1.41)$$

Donde: $\delta_{ji} \equiv 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$ $\delta_{jk} \equiv 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$

con $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{jj} = 0$, etc., y $\delta_{ij} = \delta_{ji}$, etc. Los valores de los coeficientes viriales resultan de una correlación generalizada. El coeficiente de fugacidad para i pura como vapor saturado ϕ_i^{sat} se obtiene de la ecuación (1.41) con el conjunto δ_{ji} y δ_{jk} igual a cero:

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \quad (1.42)$$

Al combinar las ecuaciones (1.39), (1.41) y (1.42) se obtiene:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \quad (1.43)$$

Para un sistema binario que incluye a las especies 1 y 2, esto lleva a:

$$\Phi_1 = \exp \frac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (1.44a)$$

$$\Phi_2 = \exp \frac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (1.44b)$$

1.5.2 Cálculo para los puntos de rocío y de burbuja.

A las presiones moderadas en las que el planteamiento gamma/phi es apropiado para el EVL, los coeficientes de actividad se consideran independientes de la presión. La necesidad de iterar es evidente.

Por ejemplo, un cálculo de burbuja P para obtener $\{y_i\}$ y P , requiere valores de Φ_i los cuales son a su vez funciones de P y $\{y_i\}$. Sencillos procedimientos iterativos que son aplicables a los cálculos Burbuja P , Rocío P , Burbuja T y Rocío T .

La ecuación (1.38) puede resolverse para y_i o para x_i :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (1.45) \quad x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (1.46)$$

Como $\sum_i y_i = 1$ y $\sum_i x_i = 1$ estas ecuaciones pueden sumarse para dar:

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad 1 = \sum_i \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

Al despejar P estas ecuaciones quedan:

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad (1.47) \quad P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}} \quad (1.48)$$

Cálculos Burbuja P :

En la Figura 1.2 se muestra un diagrama de flujo que muestra de manera muy sencilla los pasos a seguir para el cálculo de burbuja P . Conociendo los parámetros de entrada T y x_i y calculando las incógnitas restantes mediante las ecuaciones indicadas.

Cálculos Rocío P :

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de flujo muy sencillo para el cálculo de rocío P . Tomando como parámetros de entrada la T y y_i constantes, para poder encontrar la presión en el punto de rocío y la composición en la fase líquida de cada componente.

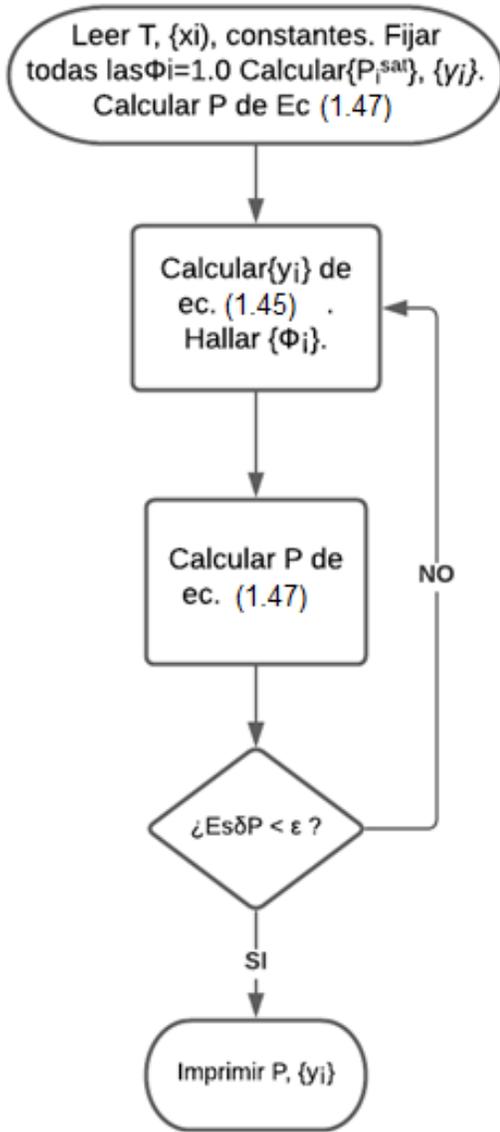


Figura 1.2 Diagrama de flujo para el cálculo de Burbuja P. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, pág. 548)

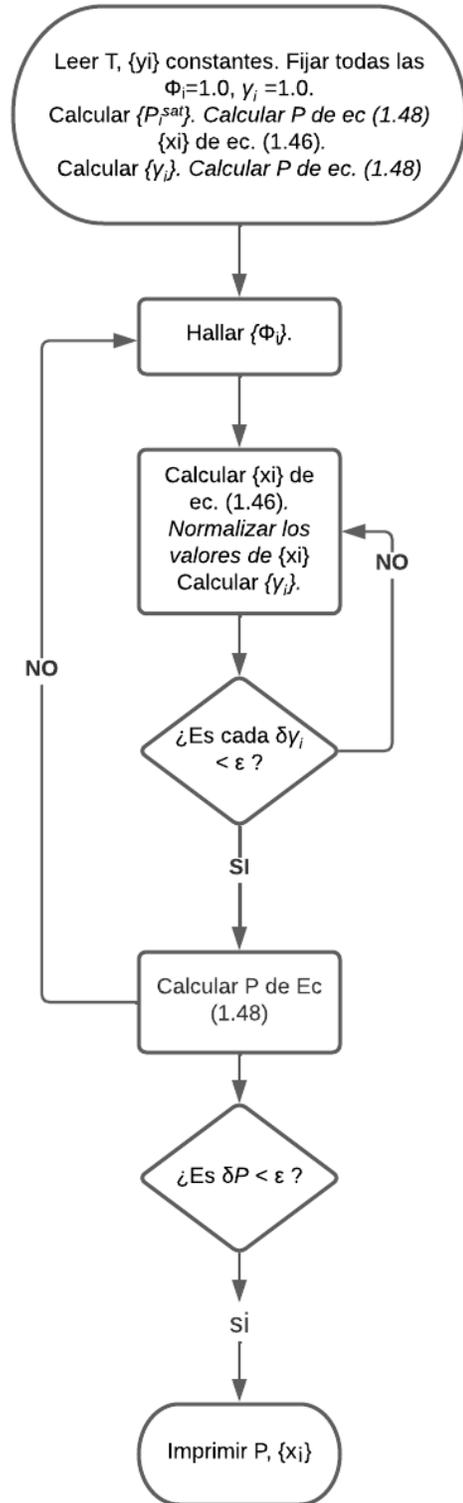


Figura 1.3 Diagrama de flujo para el cálculo de Rocío P. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, pág. 548)

En los cálculos Burbuja P y Rocío P, la temperatura es conocida, por lo que se puede calcular en forma inmediata el valor final de $\{P_i^{sat}\}$. Este no es el caso para los procedimientos Burbuja T y Rocío T en los que se desconoce la temperatura. Como la iteración es controlada por T, se requiere de una estimación inicial, la cual se obtiene, dependiendo de si se conoce $\{x_i\}$ o $\{y_i\}$, por:

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat} \quad \text{o bien} \quad T = \sum_i y_i T_i^{sat}$$

Donde:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (1.49)$$

Si bien las presiones de vapor individuales tienen una gran dependencia de la temperatura, no es así para las *relaciones* de presión de vapor, por lo que los cálculos se facilitan al introducir éstas. Al multiplicar

el lado derecho de las ecuaciones (1.47) y (1.48) por P_j^{sat} (fuera de la sumatoria), dividir entre P_j^{sat} (dentro de la sumatoria) y resolviendo para la P_j^{sat} que aparece fuera de la sumatoria se obtiene:

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i) (P_i^{sat} / P_j^{sat})} \quad (1.50)$$

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \quad (1.51)$$

Las sumatorias son sobre todas las especies incluyendo a j , que es una especie seleccionada arbitrariamente. Una vez conocida P_j^{sat} , los valores correspondientes de T se encuentran a partir de la ecuación (1.40), escrita como sigue:

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (1.52)$$

Cálculos Burbuja T:

La Figura 1.4 muestra un algoritmo iterativo con entrada de P , $\{x_i\}$ y los parámetros. En ausencia de los valores de T y $\{y_i\}$, se inicia con $\Phi_i=1$. El sencillo esquema de iteración es claro a partir de la Figura.

Cálculos Rocío T:

En este caso, no se conocen T ni $\{X_i\}$. El algoritmo iterativo se ilustra detalladamente en la Figura 1.5. Como en el procedimiento Rocío P , la suma del conjunto $\{x_i\}$ calculado dentro del circuito iterativo interno no tiene por qué ser la unidad, por lo que se normaliza estableciendo $x_i = x_i / \sum_i x_i$.

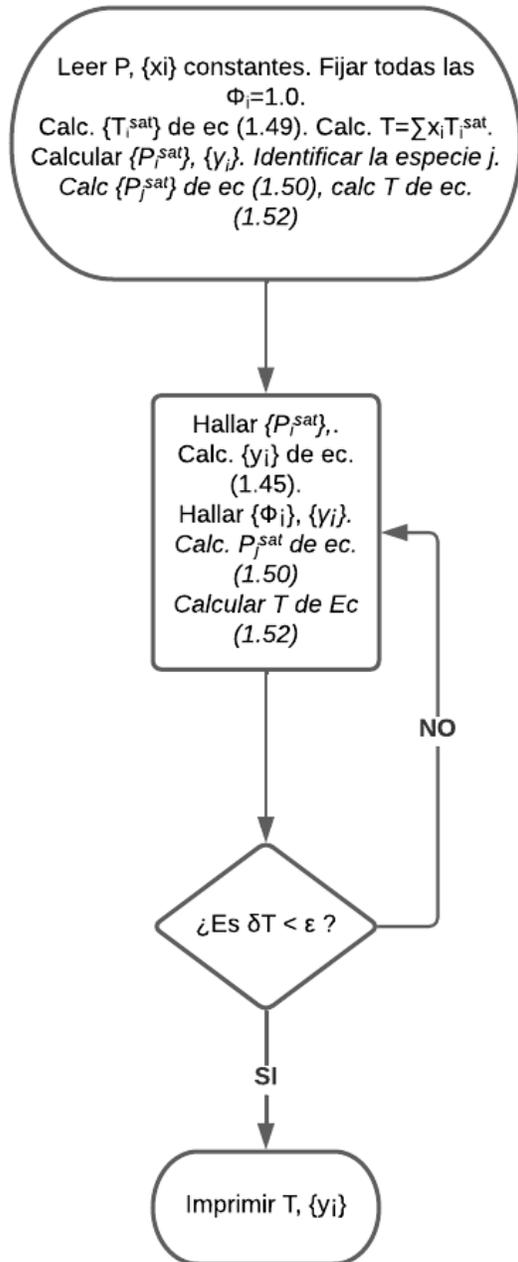


Figura 1.4 Diagrama de flujo para el cálculo de Burbuja T. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, pág. 549)

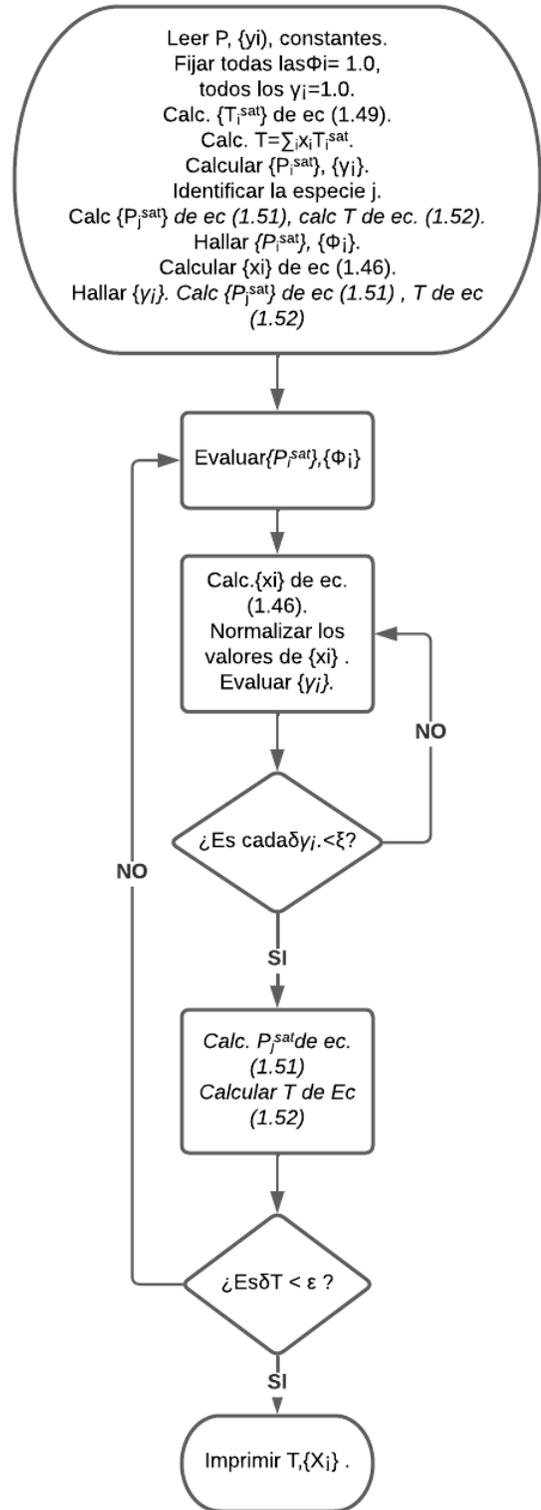


Figura 1.5 Diagrama de flujo para el cálculo de Rocío T. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, pág. 550)

1.5.3 Cálculos de vaporización instantánea.

El enfoque para los cálculos de vaporización instantánea se sustenta en la ley de Raoult y correlaciones de los valores K. El uso de la formulación gamma/phi del ELV hace los cálculos en cierto modo más complejos, pero no cambia la ecuación básica. En la tabla 1.20 se presenta un resumen de las ecuaciones necesarias para los cálculos de vaporización instantánea:

Tabla 1.20 Resumen de ecuaciones necesarias para los cálculos de vaporización instantánea.

Fracción mol de vapor	$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \quad (1.53)$
Con $x_i = y_i / K_i$,	$x_i = \frac{z_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \quad (1.54)$
Al sumar la ecuación (1.53) sobre todas las especies y restar la unidad a esta suma, la diferencia F_y debe ser cero	$F_y = \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (1.55)$
Con un tratamiento similar para la ecuación (1.54), se obtiene la diferencia F_x , que también debe ser cero:	$F_x = \sum_i \frac{z_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (1.56)$
Una función más conveniente para usarse en un procedimiento de solución general es la diferencia $F_y - F_x = F$	$F = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} = 0 \quad (1.57)$

Continúa...

Tabla 1.20 Resumen de ecuaciones necesarias para los cálculos de vaporización instantánea. (Continuación)

<p>La ventaja de esta función es evidente a partir de su derivada ya que siempre es negativa la relación F contra V es monótona lo que hace del método de Newton un procedimiento de iteración rápida.</p>	$\frac{dF}{dV} = - \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + V(K_i - 1)]^2} \quad (1.58)$
<p>La ecuación para la enésima iteración será en este caso:</p>	$F + \left(\frac{dF}{dV}\right) \Delta V = 0 \quad (1.59)$
<p>Valor K</p>	$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.60)$

Los valores K contienen toda la información Termodinámica y se relacionan de una manera complicada con T, P, {y_i} y {x_i}. Porque la solución es para {y_i} y {x_i}. Los cálculos de vaporización instantánea-P, T inevitablemente requieren de iteraciones. Un algoritmo general de solución se muestra con el diagrama de bloques de la Figura 1.6.

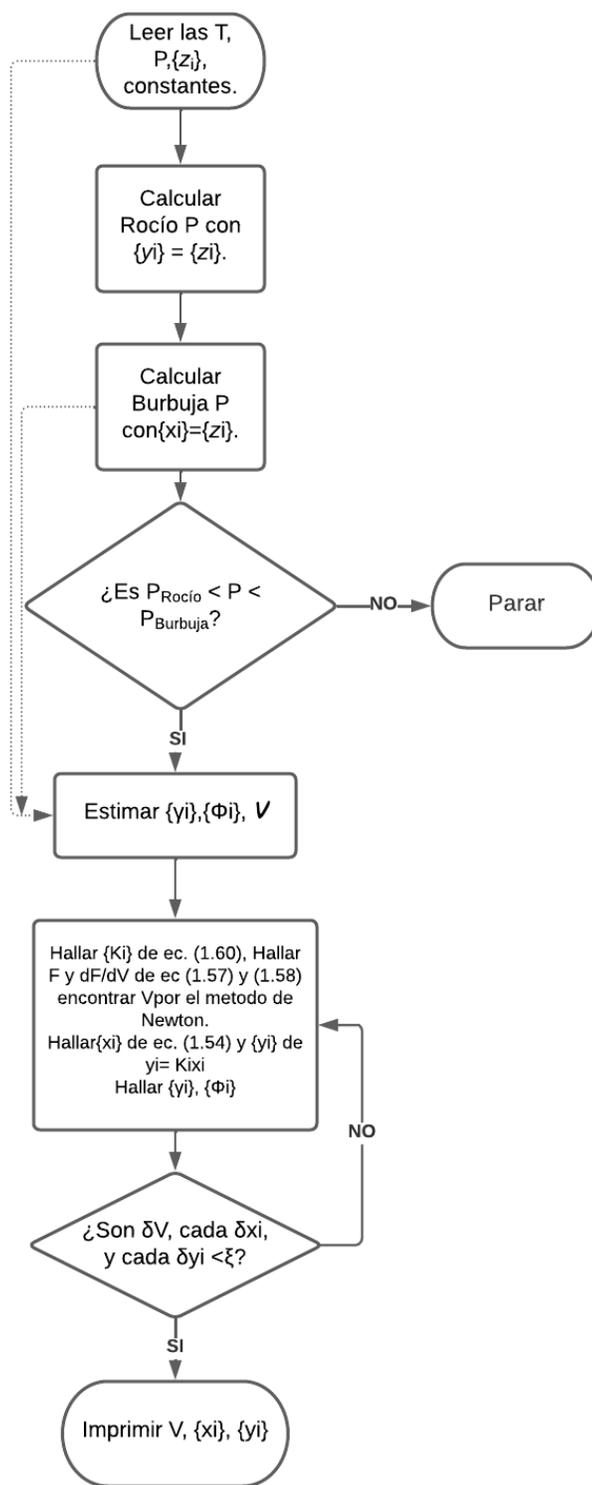


Figura 1.6 Diagrama de flujo para un cálculo de P, T de vaporización instantánea. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, pág. 553)

$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,Rocío}}{\gamma_{i,burbuja} - \gamma_{i,Rocío}} = \frac{\widehat{\phi}_i - \widehat{\phi}_{i,Rocío}}{\widehat{\phi}_{i,burbuja} - \widehat{\phi}_{i,Rocío}} = \frac{P - P_{Rocío}}{P_{Burbuja} - P_{Rocío}}$$

Y

$$\frac{\mathcal{V} - 1}{0 - 1} = \frac{P - P_{Rocío}}{P_{Burbuja} - P_{Rocío}} \quad \text{o} \quad \mathcal{V} = \frac{P_{Burbuja} - P}{P_{Burbuja} - P_{Rocío}}$$

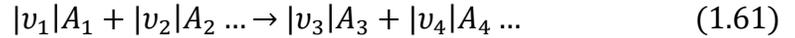
Con estos valores iniciales de $\{\gamma_i\}$, $\{\widehat{\phi}_i\}$, Es posible calcular los K_i iniciales a través de la ecuación (1.60). Los valores de P_i^{sat} y ϕ_i^{sat} se encuentran disponibles a partir de los cálculos preliminares de Rocío P y Burbuja P. Ahora, las ecuaciones (1.57) y (1.58) proporcionan los valores iniciales de F y dF/dV para el método de Newton según la ecuación (1.59). La reiterada aplicación de esta ecuación conduce al valor de \mathcal{V} para el cual la ecuación (1.57) se satisface para las estimaciones existentes de $\{K_i\}$. Los cálculos restantes sirven para obtener nuevas estimaciones de $\{\gamma_i\}$ Y $\{\Phi_i\}$ a partir de las cuales se vuelve a evaluar $\{K_i\}$. Esta secuencia de etapas (iteración externa) se repite hasta que no haya un cambio significativo en los resultados de una iteración respecto a la siguiente. Después de salir de la primera iteración externa, los valores de \mathcal{V} y $(\frac{dF}{dV})$ utilizados para iniciar el método de Newton (la iteración interna) son simplemente los valores más recientemente calculados. Una vez establecido un valor de \mathcal{V} , los valores de X_i se calculan por la ecuación (1.54) y los valores de y_i se dan por $y_i = K_i x_i$.

1.6 Equilibrio en reacciones químicas.

Tanto la rapidez como la conversión de equilibrio de una reacción química dependen de la temperatura, presión y composición de los reactivos. Con frecuencia, sólo se logra una rapidez de reacción razonable utilizando un catalizador adecuado. Tanto el equilibrio como la rapidez se deben considerar en el aprovechamiento de las reacciones químicas para fines comerciales. Aunque las velocidades de reacción no sean susceptibles de tratamiento termodinámico, las conversiones de equilibrio sí lo son.

1.6.1 Coordenada y coeficientes estequiométricos de la reacción.

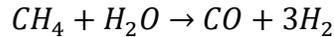
La reacción química general es:



donde $|v_i|$ es un coeficiente estequiométrico A_i representa una fórmula química. Al mismo v_i se le conoce como un *número* estequiométrico, por la convención de signos:

positivo (+) para un producto y negativo (-) para un reactivo

Así para la reacción:



Los números estequiométricos son:

$$v_{CH_4} = -1; v_{H_2O} = -1; v_{CO} = 1; v_{H_2} = 3$$

El número estequiométrico para una especie inerte es cero.

Al avanzar la reacción representada por la ecuación (1.61), los cambios en los números de mol de las especies presentes son directamente proporcionales a los números estequiométricos. Por esto, para la reacción anterior, si 0.5 mol CH_4 desaparece por la reacción, también lo hace 0.5 mol H_2O ; de modo simultáneo se forman 0.5 mol CO 1.5 mol H_2 . Aplicado a una cantidad diferencial de reacción, este principio proporciona las ecuaciones:

$$\frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_1}{v_1} \quad \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_1}{v_1} \quad etc.$$

La lista continúa para incluir a todas las especies. La comparación de estas ecuaciones produce:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots$$

Como todos los términos son iguales, se identifican colectivamente mediante un valor único que representa una medida de la reacción. Por esto, una definición de $d\varepsilon$ se da por la ecuación:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots \equiv d\varepsilon \quad (1.62)$$

Por lo tanto, la relación general entre un cambio diferencial dn_i y $d\varepsilon$ es:

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, 3 \dots N) \quad (1.63)$$

Esta nueva variable ε , llamada coordenada de la reacción, caracteriza a la extensión o grado al cual ha tenido lugar una reacción. La ecuación (1.63) únicamente define los cambios en ε respecto a los cambios en un número de mol. La definición de ε en sí misma depende de una aplicación específica de igualar su valor a cero para el estado inicial del sistema previo a la reacción. En estos términos, la integración de la ecuación (1.63) desde un estado inicial antes de la reacción donde $\varepsilon = 0$ y $n_i = n_{i0}$ hasta un estado que se alcanza después de una medida arbitraria de reacción, da:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon$$

O bien

$$n_i = n_{i0} + v_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, 3 \dots N) \quad (1.64)$$

En la tabla 1.21 se presentan las ecuaciones correspondientes para la determinación de la fracción mol de una especie i en una sola reacción y en diversas reacciones.

Tabla 1.21 Determinación de la fracción mol tanto para una sola reacción como para varias reacciones de la especie i

	Una sola reacción	Varias reacciones
La relación general entre un cambio diferencial dn_i y $d\varepsilon$	$dn_i = v_i d\varepsilon$ (1.63)	$dn_i = \sum_j v_{i,j} d\varepsilon_j$
Integrando los cambios en el número de moles y sumando sobre todas las especies se tiene.	$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \varepsilon \sum_i v_i$	$n = \sum_i n_{i0} + \sum_i \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j$ $n = n_0 + \sum_j (v_{i,j}) \varepsilon_j$
De esta manera se obtiene la fracción mol.	$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon}$	$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j}$

Cuando dos o más reacciones independientes siguen su curso simultáneamente, el subíndice j se utiliza como índice de la reacción. En tal caso, a cada reacción le corresponde una coordenada de reacción diferente ε_j . Los números estequiométricos poseen subíndices dobles para identificar su asociación tanto con una especie como con una reacción. De este modo v_{ij} designa al número estequiométrico de la especie i en la reacción j .

1.6.2 Cambio en la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio.

La relación fundamental para una propiedad en sistemas de una sola fase, proporciona una expresión para la diferencial total de la energía de Gibbs:

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

Si ocurren cambios en los números de mol n_i como resultado de una sola reacción química en un sistema cerrado, enseguida cada dn_i puede, sustituirse por el producto $v_i d\varepsilon$. Por lo tanto, la ecuación anterior se convierte en:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon$$

Puesto que nG se considera una función de estado, el lado derecho de dicha ecuación es una expresión diferencial exacta; de donde,

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P}$$

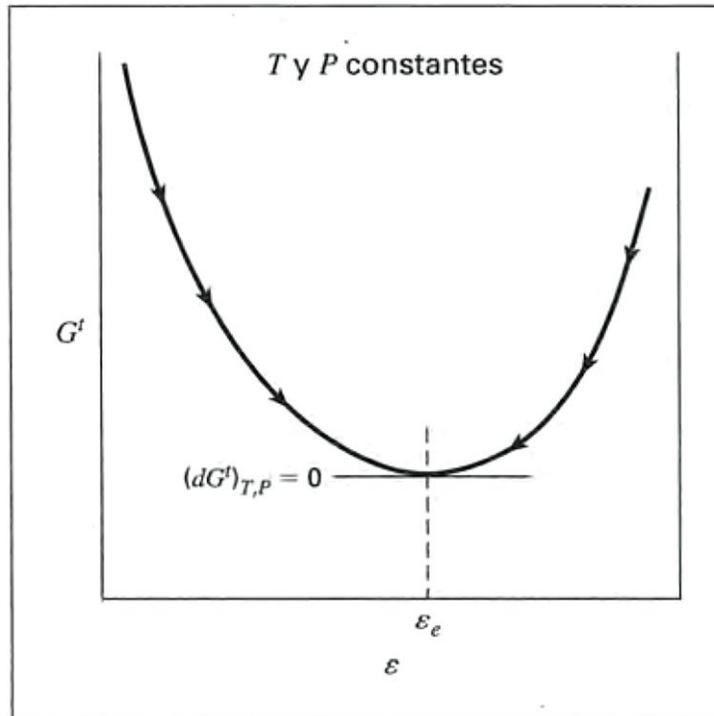


Figura 1.7 Cambio de la energía de Gibbs Total. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007, p. 489)

En estos términos, la cantidad $\sum_i v_i \mu_i$ representa, en general, la rapidez de cambio de la energía de Gibbs total del sistema con respecto a la coordenada de la reacción a T y P constantes. La Figura 1.7 muestra que dicha cantidad es cero en el estado de equilibrio. Por lo tanto, en la tabla 1.22 se muestra la secuencia de ecuaciones para la determinación de la constante de equilibrio K y el cambio de energía libre de Gibbs estándar.

Tabla 1.22 Determinación de la constante de equilibrio K y el cambio de energía libre de Gibbs estándar.

Un criterio de equilibrio de la reacción química es:	$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (1.65)$
definición de fugacidad de una especie en solución	$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \widehat{f}_i$
Energía libre de Gibbs para especie pura i en su estado estándar a la misma temperatura.	$G_i^o = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^o$
La diferencia entre ambas ecuaciones es.	$\mu_i - G_i^o = RT \ln \frac{\widehat{f}_i}{f_i^o} \quad (1.66)$
Al combinar (1.65) (1.66) para eliminar μ_i da para el estado de equilibrio de una reacción química.	$\sum_i v_i \left[G_i^o + RT \ln \frac{\widehat{f}_i}{f_i^o} \right] = 0$
O bien	$\prod_i \left(\frac{\widehat{f}_i}{f_i^o} \right)^{v_i} = K \quad (1.67)$
Donde la definición de $\ln K$ está dada por:	$\ln K \equiv \frac{-\Delta G^o}{RT}$
Y también por definición	$\Delta G^o \equiv \sum_i v_i G_i^o \quad (1.68)$

Como G_i^o es una propiedad de la especie pura i en su estado estándar a presión fija, depende sólo de la temperatura. A través de la ecuación (1.68) se obtiene que ΔG^o por lo tanto K, también sean funciones exclusivas de la temperatura.

A pesar de su dependencia de la temperatura, se conoce a K como la constante de equilibrio para la reacción; a $\sum_i v_i G_i^o$, representada por ΔG^o , se le llama cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción.

De manera similar se definen otros *cambios en una propiedad estándar de reacción*. Así, para la propiedad general M:

$$\Delta M^o \equiv \sum_i v_i M_i^o$$

$$\Delta H^o = -RT^2 \frac{d\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right)}{dT} \quad (1.69)$$

$$Cp^o = \frac{d\Delta H^o}{dT} \quad (1.70)$$

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} \quad (1.71)$$

En las ecuaciones (1.69-1.71) se utilizan derivadas ordinarias debido a que los cambios en las propiedades estándar solo son funciones de T.

1.6.3 Efecto de la temperatura con la constante de equilibrio.

Dado que la temperatura de estado estándar es la de la mezcla en equilibrio, entonces:

$$\Delta G^o, \Delta H^o, \Delta S^o \rightarrow f(T \text{ equilibrio})$$

La dependencia de ΔG^o respecto a T, está dada por la ecuación de Gibbs- Helmholtz

$$-\frac{\Delta H^o}{RT^2} = \frac{d\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right)}{dT} \quad (1.72)$$

Se sabe que

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = -\ln K$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se tiene la ecuación de Van 't Hoff

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (1.73)$$

La ecuación (1.73) da el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, de aquí, sobre la conversión de equilibrio

- I. Si ΔH^o es negativo (reacción exotérmica)

K decrece conforme aumenta T

II. Si ΔH° es positivo (reacción endotérmica)

K aumenta con T

La ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \rightarrow \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

Tiene dos posibilidades de integración:

Si el intervalo de temperatura es pequeño: $\Delta H \cong cte$ con T, por tanto

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.74)$$

Si el intervalo de temperatura es grande ΔH° varía con T por tanto,

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{T_0} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \quad (1.75)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{T_0} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (1.76)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{T_0} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} - T \Delta S^\circ_{T_0} - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (1.77)$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G^\circ = (-RT \ln K)$ que se da por la ecuación (1.77) se calcula fácilmente a cualquier temperatura a partir del calor estándar de reacción, del cambio de energía de Gibbs estándar de reacción a una temperatura de referencia (comúnmente 298.15 K), de dos funciones factibles de evaluar por procedimientos computacionales estándar.

Las ecuaciones anteriores se pueden reorganizar como un factor K compuesto de tres términos, cada uno representando una contribución básica a su valor:

$$K = K_0 K_1 K_2$$

El primer factor K_0 representa la constante de equilibrio a la temperatura de referencia T_0 :

$$K_0 \equiv \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ_{T_0}}{RT_0} \right) \quad (1.78)$$

El segundo factor K_1 es un multiplicador que proporciona el principal efecto de temperatura, de forma que el producto K_0K_1 es la constante de equilibrio a la temperatura T cuando el calor de reacción se supone independiente de la temperatura:

$$K_1 \equiv \exp\left[\frac{\Delta H_0^o}{RT_0}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (1.79)$$

El tercer factor K_2 considera la influencia, mucho más pequeña, de la temperatura que resulta del cambio de ΔH^o con la misma:

$$K_2 \equiv \exp\left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T}\right) \quad (1.80)$$

1.6.4 Relación de las constantes de equilibrio con la composición.

I. Reacciones en fase gas.

El estado estándar para un gas es el estado de gas ideal del gas puro a la presión del estado estándar P^o de 1 bar. Ya que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión, $f_i^o = P^o$ para cada especie i . En estos términos, $\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{\hat{f}_i}{P^o}$ para las reacciones en fase gas.

La constante de equilibrio K es función sólo de la temperatura sin embargo, K se relaciona con la fugacidad de mezclas reales en equilibrio reflejando así, que la mezcla en equilibrio no es ideal, y la fugacidad es función de la temperatura, presión y composición de tal manera que a una temperatura fija la composición de equilibrio debe cambiar con la presión haciendo que $\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^o}\right)^{v_i}$ permanezca constante, en la tabla 1.23 se presenta el conjunto de ecuaciones para la determinación de la constante de equilibrio de reacciones en fase gas.

Tabla 1.23 Ecuaciones para la constante de equilibrio de reacciones en fase gas.

Concepto	Gases
Para un gas ideal la fugacidad es igual a su presión, por lo tanto.	$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^o} \right)^{v_i} = K$
La fugacidad se relaciona con el coeficiente de fugacidad a través de	$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$
Expresión de equilibrio que muestra a la presión y a la composición.	$\prod_i (\hat{\phi}_i y_i)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-v} K$
Suponiendo de que la mezcla en equilibrio es una solución ideal.	$\prod_i (\phi_i y_i)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-v} K$
Para presiones suficientemente bajas o temperaturas suficientemente altas, la mezcla en equilibrio se comporta esencialmente como un gas ideal.	$\prod_i (y_i)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-v} K \quad (1.81)$

II. Reacciones en fase líquida.

Para el estado estándar acostumbrado en líquidos, f_i^o es la fugacidad de un líquido puro a la temperatura del sistema a 1 bar.

Las fugacidades de los líquidos son funciones débiles de la presión, la relación $\frac{f_i}{f_i^o}$ se toma con frecuencia igual a la unidad, aunque se puede evaluar fácilmente. En la tabla 1.24 se presenta el conjunto de ecuaciones para la determinación de la constante de equilibrio en la fase líquida.

Tabla 1.24 Ecuaciones para la constante de equilibrio de reacciones en fase líquida.

Concepto	Líquidos
Para una reacción que ocurre en la fase líquida	$\prod_i \left(\frac{\widehat{f}_i}{f_i^o} \right)^{v_i} = K$
Coeficiente de actividad	$\widehat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$
La relación de fugacidades se puede expresar como	$\frac{\widehat{f}_i}{f_i^o} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^o} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)$
Combinando las ecuaciones respectivas se tiene	$\prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} = K \exp \left[\frac{(P - P^o)}{RT} \sum_i v_i V_i \right]$
Excepto para presiones altas, el termino exponencial es igual a 1	$\prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} = K$
Si la mezcla en equilibrio es una solución ideal, entonces γ_i viene a ser la unidad. Esta relación simple se conoce como ley de acción de masas.	$\prod_i (x_i)^{v_i} = K \quad (1.82)$

Bibliografía

1. Hougen, O. A., Watson, K. M., y Ragatz , R. A. (1982). *Principio de los Procesos Químicos* (Vol. 2). Madrid,España: Reverté.
2. Planas, O. (15 de Junio de 2016). *Energía Solar*. Obtenido de <https://solar-energia.net/termodinamica>
3. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., Y O'Connell, J. P. (2000). *The Properties of Gases and Liquids* (Vol. 5 Ed). New York, USA: McGraw-Hill Companies, Inc.
4. Rodríguez, J. A. (2009). Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de Ingeniería. En J. A. Rodr., *Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de Ingeniería* (pág. 18). Buenos Aires, Argentina.
5. Skoog, D. A. (2015). *Fundamentos de Química Analítica* (9na ed.). Mexico D.F.,Mexico Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
6. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Y Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* . México: Mc Graw Hill.

2.0 Herramientas de computación científica.

NetBeans es un programa que sirve como IDE (un entorno de desarrollo integrado) que nos permite programar en diversos lenguajes. Es un entorno de desarrollo integrado que es gratuito y de código abierto para el desarrollo de aplicaciones en los sistemas operativos Windows, Mac, Linux y Solaris. El IDE simplifica el desarrollo de aplicaciones web, corporativas, de escritorio y móviles que utilizan plataformas Java y HTML5.

El problema que se presenta a la mayoría de los programadores es contar con un entorno de desarrollo que sea completo, eficaz, fácil de usar y sea en lo posible gratuito. Todos esos requerimientos los podemos encontrar en NetBeans.

2.1 Generalidades de Netbeans.

NetBeans es un proyecto de código abierto de gran éxito con una gran base de usuarios, una comunidad en constante crecimiento. Es un entorno de desarrollo integrado libre, hecho principalmente para el lenguaje de programación Java.

2.1.1 Inicios de NetBeans.

NetBeans comenzó como un proyecto estudiantil en Republica Checa (originalmente llamado Xelfi), en. La meta era escribir un entorno de desarrollo integrado (IDE) para Java con su primer pre-release en 1997.

Jarda Tulach, fue quien diseñó la arquitectura básica de la IDE, propuso la idea de llamarlo NetBeans, a fin de describir este propósito.

NetBeans se convirtió en el primer proyecto de código abierto patrocinado por ellos. En junio del 2000 NetBeans.org fue lanzado. Con Netbeans 6.01 y 6.5 Se dio soporte a frameworks comerciales como son Struts, Hibernate.

Durante el desarrollo del NetBeans IDE ocurrió una cosa interesante. La gente empezó a construir aplicaciones usando el NetBeans core runtime con sus propios plug-ins, de hecho, esto se convirtió en un mercado bastante grande.

La plataforma ofrece servicios comunes a las aplicaciones de escritorio, permitiéndole al desarrollador enfocarse en la lógica específica de su aplicación. Entre las características de la plataforma están:

- a) Administración de las interfaces de usuario (ej. Menús y barras de herramientas)
- b) Administración de las configuraciones del usuario
- c) Administración del almacenamiento (guardando y cargando cualquier tipo de dato)

2.1.2 Netbeans IDE – opciones de programación.

Existen muchas alternativas para usar en trabajos de proyectos de programación, desde programas ya establecidos, con una gran trayectoria donde puedes crear los programas a partir de cero; sin embargo esto requiere de un gran conocimiento en el lenguaje de programación para poder llevar a cabo la realización de una herramienta que sea útil y que se enfoque en la Termodinámica química, entre las opciones para programar tenemos C++, visual Basic, programas más específicos como lo son Matlab que es un entorno de cómputo numérico con un lenguaje de programación propio. También existen simuladores que son más específicos y que son enfocados al área de programación en Termodinámica química.

En la tabla 2.1 se encuentran lenguajes y simuladores de programación más utilizados.

Tabla 2.1 Opciones de los tipos de lenguaje de programación.

Tipos de lenguaje de programación.	
C Programming	Es un lenguaje procedural imperativo y estructurado con sistema de tipos débil y estático. Es una unidad constructiva de otros lenguajes de programación más modernos, su aprendizaje facilita la comprensión de dichos lenguajes.
Python	Se trata de un lenguaje de programación multiparadigma fuertemente tipado y dinámico. Tomas prestadas características de una plétora de lenguajes anteriores, entre ellos Haskell, Lisp, Perl y Java. Fácilmente extensible usando código de C Programming, C++ o Java, existen múltiples espacios de trabajo que permiten una programación extremadamente flexible.
C++	Se trata de una extensión del lenguaje C Programming ya tratado anteriormente. Fue desarrollado en 1979 como lenguaje de programación multiparadigma con sistema de tipos fuerte, estático y nominativo.
Visual Basic .NET	Visual Basic .NET es un lenguaje de programación orientado a objetos moderno, multiparadigma y con sistema de tipos estático, dinámico, fuerte, seguro y nominal. Es una evolución de Visual Basic, lenguaje con el que no es retro compatible. El <i>software</i> es diseño y propiedad de Microsoft, y lleva casi dos décadas en el mercado.
COCO Simulator	Es un simulador secuencial que incluye un entorno para diagramas de flujo de proceso, operaciones unitarias, paquete de cinética de reacciones y paquete termodinámico. También posee la funcionalidad para graficar distintos tipos de variables.

Continúa...

Tabla 2.1 Simuladores utilizados en programación de Termodinámica Química. (Continuación)

GNU Octave	Se utilizó en curso de diseño de reactores químicos.
Scilab	Es un software de código libre para computación para análisis numérico, con un lenguaje de programación de alto nivel para cálculo científico.
ChemSep	Es un simulador para las operaciones de destilación, absorción y extracción, con una interfaz fácil e intuitiva. Permite un máximo de 40 componentes y 300 etapas de equilibrio utilizando una base de datos que abarca más de 300 productos químicos.

2.2 Lenguaje de programación java.

2.2.1. Concepto de java

Java es una tecnología que se usa para el desarrollo de aplicaciones que convierten a la Web en un elemento más interesante y útil. También se hace referencia al software de Java para su computadora (o Java Runtime Environment) como Java Runtime, Runtime Environment, Runtime, JRE, máquina virtual de Java, máquina virtual, Java VM, JVM, VM, plugin de Java, complemento de Java o descarga de Java.

2.2.2 inicios del lenguaje java.

El lenguaje Java fue desarrollado en sus inicios por James Gosling, en el año 1991. Inicialmente Java era conocido como Oak o Green.

La primera versión del lenguaje Java es publicada por Sun Microsystems en 1995. Y es en la versión del lenguaje JDK 1.0.2, cuando pasa a llamarse Java, era el año 1996.

Tabla 2.2 Distintos tipos de versiones de Java.

Java Community Process (JCP)	La versión Java 1.4 pasa a ser la primera versión gestionada por la comunidad mediante el Java Community Process (JCP).
Java 5	En 2004 se estaba trabajando con la versión <i>Java 1.5</i> , pero con vistas a reflejar el nivel de madurez de la plataforma Java se renombra a <i>Java 5</i> . A partir de este momento se identifica el JDK con la versión 1.x, mientras que la plataforma Java sigue con la nueva política de versionado.
Java 6	En el año 2006 aparece la versión <i>Java 6</i> en la que podíamos encontrar cosas como el soporte de lenguajes de script, facilidades para la exposición y consumo de webservices mediante JAX-WS, nuevos tipos de drivers con JDBC 4 y la versión 2 de JAXB.
Java como Open Source	Una de las cosas que sucede en noviembre 2006 es que Sun Microsystems lo convierte en Open Source mediante una licencia GNU General Public License (GPL). Dando lugar a lo que se conoce como OpenJDK, con OpenJDK 6.
Java 7	Llegado julio de 2011 ve la luz <i>Java 7</i> , la cual trae como novedades el soporte de lenguajes dinámicos, dotando a la JVM de un soporte de múltiples lenguajes y una nueva librería I/O para el manejo de ficheros.
Versión actual: Java 8	Aparecida en marzo de 2014. Entre las características de <i>Java 8</i> tenemos el soporte expresiones Lambda y uso de Streams, que permiten un estilo más funcional para los programas Java. Dentro de este enfoque más funcional también aparecen las transformaciones MapReduce.

2.2.3 Los desarrolladores de software eligen java.

Java está diseñado para permitir el desarrollo de aplicaciones portátiles de elevado rendimiento para el más amplio rango de plataformas informáticas posible. Al poner a disposición de todo el mundo aplicaciones en entornos heterogéneos, las empresas pueden proporcionar más servicios y mejorar la productividad, las comunicaciones y colaboración del usuario final y reducir drásticamente el costo de propiedad tanto para aplicaciones de usuario como de empresa. Java se ha convertido en un valor impagable para los desarrolladores, ya que les permite:

- I. Escribir software en una plataforma y ejecutarla virtualmente en otra
- II. Crear programas que se puedan ejecutar en un explorador y acceder a servicios Web disponibles
- III. Desarrollar aplicaciones de servidor para foros en línea, almacenes, encuestas, procesamiento de formularios HTML y mucho más
- IV. Combinar aplicaciones o servicios que utilizan el lenguaje Java para crear aplicaciones o servicios con un gran nivel de personalización
- V. Escribir aplicaciones potentes y eficaces para teléfonos móviles, procesadores remotos, microcontroladores, módulos inalámbricos, sensores, gateways, productos de consumo y prácticamente cualquier otro dispositivo electrónico.

2.2.4 Ventajas del lenguaje de programación java.

Criterios de comparación de un lenguaje de programación.

Comparar lenguajes de programación nunca ha sido una tarea sencilla ni objetiva. Existen nueve “criterios para la evaluación y comparación de lenguajes”.

Un listado de estos criterios (con ligeras modificaciones) se presenta a continuación:

- a) Expresividad: Facilidad del lenguaje para expresar los algoritmos
- b) Bien Definido: Consistencia y falta de ambigüedad
- c) Tipos y estructuras de datos
- d) Modularidad: permitir el desarrollo de componentes independientemente
- e) Facilidades de entrada-salida: Soporte para interacción con el entorno
- f) Transportabilidad/Portabilidad
- g) Eficiencia/Performance
- h) Pedagogía: Facilidad de aprendizaje y enseñanza
- i) Generalidad: Aplicabilidad, Uso.

2.2.5 Uso de la herramienta de java en lugar de otros programas.

Existen variedad de herramientas que se pueden utilizar para realizar una infinidad de cálculos en el área de Termodinámica química, hay herramientas de programación como lo son MATLAB que es un sistema de cómputo numérico que ofrece un entorno de desarrollo integrado con un lenguaje de programación propio. Es uno de los sistemas más completos, con el único inconveniente que es un programa considerablemente pesado ocupando un espacio de mínimo de 2 GB y con una Memoria RAM de 4 GB, A pesar de ello este software es muy completo ya que puede comunicarse con otros programas y otros lenguajes, y poseer interfases graficas en 2D y 3D. También existen otras herramientas como lo son los simuladores de código que te permiten programar y desarrollar proyectos sobre ingeniería química y especialmente en la Termodinámica química, donde hay simuladores comerciales, es decir, de paga y los hay de código abierto, que son gratuitos , entre estos últimos tenemos: COCO simulator, Python, Scilab, sin embargo todos estos simuladores poseen las desventajas de no ser muy conocidos como se deberían, otros no están respaldados por grandes compañías que ofrezcan soporte técnico, la interfases no son muy atractivas y no existen cursos de capacitación para todos estos recursos a utilizar.

Con la finalidad de no tener que recurrir a software que puede ocupar mucho espacio en nuestro hardware y que el operador no requiera conocimientos de programación complicados donde cualquiera pueda operar la herramienta teniendo una interfaz simple y fácil se construye una herramienta de programación en la que no sea necesario tener que instalar programas externos y no muy conocidos, bastando únicamente tener el software de java que se utiliza en una computadora para otras áreas y que se usa en la vida cotidiana.

Bibliografía

1. Castillo, R., O., Ramírez, F., y Sigüenza, P. (2019). *Modelación y Simulación de Procesos de Tránsito de Masa en Ingeniería Química*. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad de El Salvador, Facultad de Ingeniería y Arquitectura.
2. López, E. (28 de abril de 2012). *Portafolio Netbeans*. Obtenido de <https://sites.google.com/site/portafolionetbeans/que-es-netbeans>
3. ManualWeb. (2021). Obtenido de <http://www.manualweb.net/java/historia-java/>
4. *Netbeansx*. (1 de Junio de 2016). Obtenido de <http://netbeansx.blogspot.com/p/historia-de-netbeans.html>
5. Network, O. T. (2021). *Oracle*. Obtenido de <https://www.java.com/es/about/>
6. Progsoft.net. (2020). <https://progsoft.net/es/software/netbeans>

3.0 Metodología utilizada para el desarrollo de la herramienta de programación.

3.1 Selección de problemas de cálculos.

La metodología utilizada para el desarrollo de la herramienta computacional para resolver problemas de cálculo se hace con base en la selección de una serie de ejercicios representativos y que deben ser parte de la temática de la asignatura de Termodinámica Química II de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad de El Salvador.

Los problemas de cálculo seleccionado que se han propuestos son supervisados por el docente encargado y se obtuvieron de los libros utilizados como referencia bibliográfica de la asignatura y su resolución es efectuada en su mayoría utilizando ecuaciones cúbicas de estado, como las ecuaciones de Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong y Van der Waals, cuando corresponda.

Los problemas de cálculo se resolverán primero sin programas computacionales específicos, usando únicamente calculadoras básicas o programables.

Primeramente, se debe resolver el problema de cálculo, para proceder a la elaboración del código de programación, una vez creado el programa se procede a correr y probar su funcionalidad, para luego comparar los dos métodos utilizados.

Por último, se presentan los resultados obtenidos para su revisión y aceptación con sus posibles observaciones.

3.1.1 Ejemplos de aplicación unidad I: Relaciones Termodinámicas.

A continuación, se presentan problemas de cálculo con su solución relacionados la unidad uno del programa de estudio de Termodinámica Química II.

EJEMPLO 1: Comprobación de la exactitud de datos Termodinámicos.

Compruébese la exactitud de los datos de la tabla. Para el vapor de agua a 300 psia y 500°F, siendo $V = 1.7675 \text{ pie}^3/\text{lb}$ y $S = 1.5701 \text{ BTU}/\text{lb } ^\circ\text{R}$:

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

P(psia)	P(lb/pie2)	T(°F)	T(°R)	V(pie3/lb)	S (BTU/lb °R)	S (lbf-pie)
250	36000	460.62	920.29	1.5513	1.5126	1177.10
260	37440	469.01	928.68	1.609	1.5286	1189.55
270	38880	476.99	936.66	1.6638	1.5434	1201.07
280	40320	484.92	944.59	1.7165	1.5572	1211.81
290	41760	492.63	952.3	1.7675	1.5701	1221.85
300	43200	500.0	959.67	1.817	1.5824	1231.42
310	44640	507.35	967.02	1.8654	1.5941	1240.52
320	46080	514.37	974.04	1.9128	1.6054	1249.32
330	47520	521.32	980.99	1.959	1.6163	1257.80
340	48960	528.09	987.76			

Los datos para el primer término ya están igualmente espaciados así que se utiliza la fórmula para la derivada directamente. Luego se procede a espaciar los datos del segundo término con un valor $h = 10.04$ interpolando por medio del método de Lagrange se tiene:

Datos interpolados	
P(lb/pie2)	T(°R)
40320	944.59
41760	952.3
43200	959.67
44640	967.02
46080	974.04

V(pie ³ /lb)	S(pie lb)
1.6672	1201.77
1.7165	1211.81
1.7675	1221.85
1.8195	1231.89
1.873	1241.93

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{12h} * (f(x_0) - 8f(x_1) + 8f(x_3) - f(x_4))$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{12 * (1440)} (944.589 - 8 * 952.3 + 8 * 967.02 - 974.04)$$

$$= 0.00511^\circ R * \text{pie}^2 / \text{lb}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{1}{12 * (10.04)} (1.6672 - 8 * 1.7165 + 8 * 1.8195 - 1.873) = 0.00513^\circ R * \frac{\text{pie}^2}{\text{lb}}$$

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

$$0.00511^\circ R * \frac{\text{pie}^2}{\text{lb}} = 0.00513^\circ R * \frac{\text{pie}^2}{\text{lb}}$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.00513 - 0.00511}{0.00511} \right| * 100 = 0.39\%$$

Como se puede observar, los resultados son aproximadamente iguales con un porcentaje de error de uno con respecto al otro del 0.39%. Por lo tanto, se comprueba la exactitud de los datos.

EJEMPLO 2: Comprobación de la exactitud de datos Termodinámicos.

Compruebe la exactitud de los datos de vapor sobrecalentado para el agua partiendo de la relación:

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

Tomando una temperatura de 760 °R y los siguientes datos tabulados:

S (BTU/lb°R)	H(BTU/lb)
1.761	1149.8
1.7682	1154.6
1.7752	1159.4
1.7821	1164.2
1.7889	1169
1.7956	1173.8
1.8021	1178.5
1.8086	1183.3
1.815	1188
1.8213	1192.8
1.8275	1197.5
1.8336	1202.2
1.8396	1207
1.8456	1211.7
1.8514	1216.4

Tomando el punto (1.8213, 1192.8) se tienen los datos interpolados:

Datos interpolados	
1.8203	1192.03509
1.8208	1192.41786
1.8213	1192.8
1.8218	1193.1813
1.8223	1193.5619

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \frac{1}{12 * 0.0005} (1992.035 - 8 * 1192.418 + 8 * 1193.1813 - 1193.5619) = 763.25 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{763.25 - 760}{760} \right| * 100 = 0.43\%$$

Se ha comprobado que la exactitud de los datos solo varía en un 0.43% del valor de 760°R que proporciona el ejercicio y el calculado manualmente, por lo tanto, se toma el resultado como válido.

Código de programación de la herramienta que permite calcular y resolver este tipo de ejercicios.

Código para calcular la derivada parcial en un punto

```
double[] x = new double[datosxy.length];
double[] y = new double[datosxy.length];

for (int i = 0; i < datosxy.length; i++) {
    x[i] = Double.parseDouble(datosxy[i][0]);
    y[i] = Double.parseDouble(datosxy[i][1]);
}
UnivariateInterpolator interpolador = new SplineInterpolator();
UnivariateFunction polinomio = interpolador.interpolate(x, y);

double h = x[dato]-x[dato-1], x0, x1, x2, x3, x4, y0, y1, y2, y3, y4,
pendiente = 0, a, b, H, acumulador = 0;
x0 = x[dato] - 2 * h;
x1 = x[dato] - h;
x2 = x[dato];
x3 = x[dato] + h;
x4 = x[dato] + 2 * h;
y0 = polinomio.value(x0);
y1 = polinomio.value(x1);
y2 = polinomio.value(x2);
y3 = polinomio.value(x3);
y4 = polinomio.value(x4);
pendiente = (y0 - (8 * y1) + (8 * y3) - y4) / (12 * h);

Object[][] resultados = {{x0, y0}, {x1, y1}, {x2, y2}, {x3, y3}, {x4,
y4}, {"∂f(x)/∂x:", pendiente}};
```

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \begin{bmatrix} 0.0051105 \\ 0.0051292 \\ 763.49 \end{bmatrix}$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{763.49 - 763.25}{763.25} \right| * 100 = 0.031\%$$

En conclusión, al comparar los resultados obtenidos de manera manual y por medio de la herramienta computacional se puede ver que éstos varían únicamente en un 0.031% lo que significa que el resultado es confiable.

EJEMPLO 3: Comprobación de la exactitud de datos Termodinámicos.

Compruebe la exactitud de los datos de la tabla. Utilizándolas en la forma integrada de la ecuación para dU. Al hacer la integración seleccione como condiciones terminales los primeros y los últimos datos.

	P psia	V Pie ³ /lb	V Pulg ³ /lb	T °F	T °R	S BTU/lb °R	U BTU/lb
0	280	1.6789	2901.1392	420	880	1.5238	1121.8
1	285	1.7047	2945.7216	440	900	1.5365	1131.6
2	290	1.7277	2985.4656	460	920	1.5484	1141.5
3	295	1.7485	3021.408	480	940	1.5396	1150.5
4	300	1.7675	3054.24	500	960	1.5701	1159.5
5	305	1.7849	3084.3072	520	980	1.5802	1168.2
6	310	1.8010	3112.128	540	1000	1.5898	1176.8
7	315	1.8159	3137.8752	560	1020	1.5990	1185.4
8	320	1.8298	3161.8944	580	1040	1.6079	1194.0
9	325	1.8429	3184.5312	600	1060	1.6166	1202.0
10	330	1.8552	3205.7856	620	1080	1.6249	1210.4
11	335	1.8667	3225.6576	640	1100	1.6331	1218.5

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\int_{S_1}^{S_2} TdS = \frac{h}{2} (f(x_0) + 2 * \sum_{x_1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n))$$

Donde

$$h = \frac{b - a}{n} = \frac{1.6331 - 1.5238}{11} = 0.009936$$

$$\int_{S_1}^{S_2} TdS = \frac{0.009936}{2} (880 + 2 * (900 + 920 + 940 + 960 + 980 + 1000 + 1020 + 1040 + 1060 + 1080) + 1100) =$$

$$0.004968(880 + 2 * 9900 + 1100) = 108.203 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = \frac{h}{2} (f(x_0) + 2 * \sum_{x_1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n))$$

$$h = \frac{b - a}{n} = \frac{3225.6576 - 2901.1392}{11} = 29.502$$

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = \frac{29.502}{2} (280 + 2 * (285 + 290 + 295 + 300 + 305 + 310 + 315 + 320 + 325 + 330) + 335)$$

$$= 99790.52 \frac{\text{lb f pulg}^3}{\text{pulg}^2 \text{ lbm}} * \frac{1 \text{ pie}}{12 \text{ pulg}} * \frac{1 \text{ BTU}}{778.16 \text{ lb f pie}} = 10.69 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

$$\Delta U = 108.203 - 10.69 = 97.54 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

Calculando

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = 1218.5 - 1121.8 = 96.7 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

Por tanto, comparando ambos lados de la relación que se quiere comprobar para establecer la validez de dicha información termodinámica, se tiene:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$96.7 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \approx 97.54 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

En conclusión, se tiene que el porcentaje de error entre ambos resultados es:

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\left| \frac{97.54 - 96.7}{96.7} \right| * 100 = 0.86\%$$

Lo cual representa un porcentaje de error, entre los valores, muy pequeño por lo que se puede concluir que ambos valores son aproximadamente iguales, comprobando así la exactitud de los datos.

Mediante el siguiente código se logra resolver ejercicios utilizados para la integración numérica por medio del método del trapecio.

```

Código para integración numérica, método del trapecio
public double IntTrapecio(String[][] datosxy) {
    double a, b, H, acumulador = 0;
    double[] x = new double[datosxy.length];
    double[] y = new double[datosxy.length];
    for (int i = 0; i < datosxy.length; i++) {
        x[i] = Double.parseDouble(datosxy[i][0]);
        y[i] = Double.parseDouble(datosxy[i][1]);
    }
    UnivariateInterpolator interpolador = new SplineInterpolator();
    UnivariateFunction polinomio = interpolador.interpolate(x, y);
    double[] yi = new double[x.length];
    double[] xi = new double[x.length];
    a = StatUtils.min(x);
    b = StatUtils.max(x);
    int N = x.length;
    H = (b - a) / (N - 1);
    for (int i = 0; i < x.length; i++) {
        xi[i]=a+i*H;
        yi[i] = polinomio.value(xi[i]);
    }
    for (int i = 1; i < x.length - 1; i++) {
        acumulador += yi[i];
    }
    double Integral = (H / 2) * (y[0] + (2 * acumulador) + y[y.length -
1]);
    return Integral;
}

```

**Integral = [107.035
98492,28]**

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{108.52 - 108.203}{108.203} \right| * 100 = 0.293\%$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{99789.408 - 99790.52}{99790.52} \right| * 100 = 0.001\%$$

Los resultados obtenidos por medio de la aplicación computacional varían en un 0.001% y 0.293% respectivamente por lo tanto los resultados se toman como válidos.

3.1.2 Ejemplo de aplicación unidad II: Propiedades Termodinámicas de los fluidos.

A continuación, se presenta una serie de ejemplos aplicados al desarrollo de la unidad 2 del programa de estudio de Termodinámica Química II incluyendo presiones de saturación.

EJEMPLO 1: Cálculo de la presión de saturación por medio de las ecuaciones de Antoine y Wagner.

Calcule la presión de saturación del agua a 300 K con las siguientes ecuaciones: Antoine y Wagner

Datos:

$$A=5.11564$$

$$B=1687.537$$

$$C=230.17$$

$$a=-7.8687$$

$$b=1.9014$$

$$c=-2.3004$$

$$d=-2.0845$$

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

$$P_c=220.64 \text{ bar}$$

Antoine:

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$$

$$\log P_{sat} = 5.11564 - \frac{1687.537}{300 + 230.17 - 273.15} = -1.45014$$

$$P_{sat} = 10^{-1.45014} = \mathbf{0.03547 \text{ bar}}$$

Wagner

$$\ln P_{sat} = \ln P_c + \frac{T_c}{T} * (a * t + b * t^{1.5} + c * t^{2.5} + d * t^5)$$

Donde $t = 1 - \frac{T}{T_c}$

$$t = 1 - \frac{300}{647.3} = 0.537$$

$$\ln P_{sat} = \ln 220.64 + \frac{647.3}{300} \\ * (-7.8687 * 0.537 + 1.9014 * 0.537^{1.5} - 2.3004 * 0.537^{2.5} - 2.0845 * 0.537^5) \\ = -3.356$$

$$P_{sat} = e^{-3.356} = 0.035188 \text{ bar}$$

Los valores calculados mediante ambas ecuaciones son aproximadamente iguales, es decir que ambas se pueden utilizar mientras se respeten las condiciones y limitantes que han sido establecidas para cada ecuación.

EJEMPLO 2: Cálculo de la presión de saturación por medio de la ecuación de Antoine Extendida.

Calcular la presión de saturación del Propileno a 310 K con la ecuación de Antoine extendida.

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} + 0.43429 * X^n + E * X^8 + F * X^{12}$$

$$\text{Donde: } X = \frac{T - t_0 - 273.15}{T_c}$$

Datos:

$$A=3.95606$$

$$n = 2.67417$$

$$B=789.62$$

$$E = 22.13$$

$$C=247.58$$

$$F = -199.34$$

$$t_0=-41$$

$$T_c = 365.57$$

$$X = \frac{310 + 41 - 273.15}{365.57} = 0.213$$

$$\log P_{sat} = 3.95606 - \frac{789.62}{310 + 247.58 - 273.15} + 0.43429 * 0.213^{2.67417} +$$

$$22.13 * 0.213^8 - 199.34 * 0.213^{12} = 1.187$$

$$P_{sat} = 10^{1.187} = 15.3796 \text{ bar}$$

Código para el cálculo de la presión de saturación

```
public double PvpEcl(double A, double B, double C, double c, double to, double n,
double E, double F, double tipo, double T) {
    double pvp=0;
    if(tipo==1.0) {
        pvp = Math.pow(10, (A- (B/ (T+C-273.15)))); //bar
    } if(tipo==2.0) {
        double X=(T-to-273.15)/c;
        pvp = Math.pow(10, ((A- (B/ (T+C-273.15)))+0.43429*Math.pow(X,
n)+E*Math.pow(X, 8)+F*Math.pow(X, 12))) ;
    } if(tipo==3.0) {
        double ta=1-(T/A);
        pvp= Math.exp(Math.log(n)+(A/T)*((B*ta)+(C*Math.pow(ta,
1.5)))+(c*Math.pow(ta, 2.5))+(to*Math.pow(ta, 5))));
    }
    return pvp;
}
```

$P_{satAgua} = \begin{bmatrix} 0.03547 \\ 0.03519 \end{bmatrix} \text{ bar}$ $P_{satPropileno} = [15.37961] \text{ bar}$

Como se puede observar, entre los datos calculados de forma manual y los calculados con la aplicación computacional, no hay diferencias significativas por lo que se concluye que los resultados obtenidos con la aplicación son confiables.

EJEMPLO 3: Determinación de propiedades Termodinámicas.

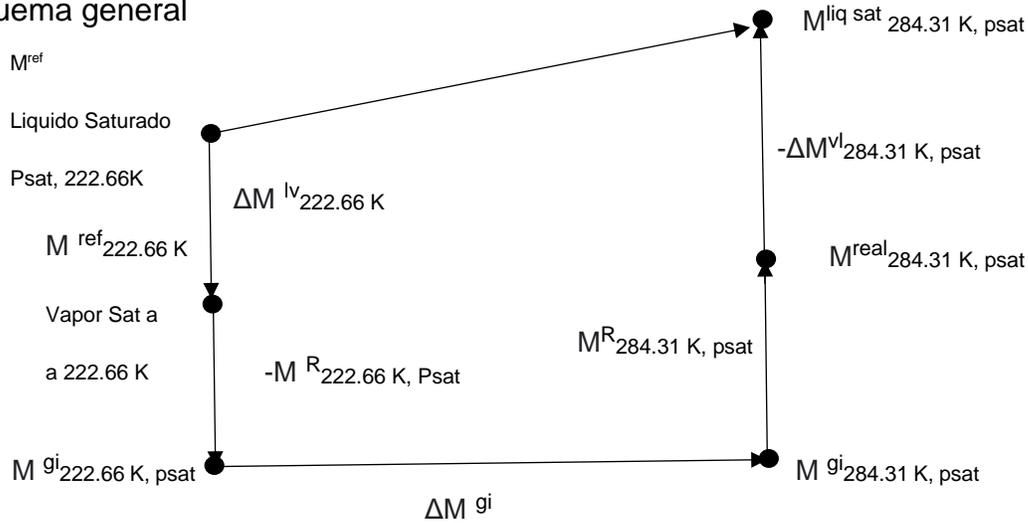
Determine H, S, G, U y A para el propano como líquido saturado a 284.31 K, tomando como referencia, líquido saturado a 222.66 K. Considerar que H y S para líquido saturado a 222.66 K son cero.

Solución:

Partiendo de un estado de referencia

Estado de referencia: liquido saturado a 222.66 K

Esquema general



En general cualquier propiedad vendrá dada por:

$$M_{284.31}^{liq sat} = M_{222.66}^{liq sat} + \Delta M_{222.66}^{lv} - M_{222.66, Psat}^R + \Delta M_{222.66-284.31, Psat}^{gi} + M_{284.31, Psat}^R - \Delta M_{284.31}^{lv}$$

Así para la entalpía y entropía se tiene:

$$H_{284.31}^{liq sat} = H_{222.66}^{liq sat} + \Delta H_{222.66}^{lv} - H_{222.66, Psat}^R + \int_{222.66}^{284.31} Cp^* dT + H_{284.31, Psat}^R - \Delta H_{284.31}^{lv}$$

$$S_{284.31}^{liq sat} = S_{222.66}^{liq sat} + \Delta S_{222.66}^{lv} - S_{222.66, Psat}^R + \int_{222.66}^{284.31} Cp^* d \ln T - R \ln \left(\frac{P_{284.66 K}^{liq sat}}{P_{222.66}^{Liq sat}} \right) + S_{284.31, Psat}^R - \Delta S_{284.31}^{lv}$$

Energía interna:

$$U_{284.31}^{liq sat} = H_{284.31}^{liq sat} - P_{284.66 K}^{liq sat} * V_{284.66 K}^{liq sat}$$

Energía Libre:

$$G_{284.31}^{liq sat} = H_{284.31}^{liq sat} - T_{284.66 K} * S_{284.66 K}^{liq sat}$$

Energía de Helmholtz:

$$A_{284.31}^{liq sat} = U_{284.31}^{liq sat} - T_{284.66 K} * S_{284.66 K}^{liq sat}$$

Cálculos:

Calculando las presiones de saturación a $T_{222.66}^{sat}$ y $T_{284.31}^{sat}$ por medio de la ecuación de Wagner

$$\ln P_{sat} = \ln P_c + \left(\frac{T_c}{T}\right) (At + Bt^{1.5} + Ct^{2.5} + Dt^5)$$

$$P_{sat} = e^{\ln P_c + \left(\frac{T_c}{T}\right) (At + Bt^{1.5} + Ct^{2.5} + Dt^5)}$$

Donde:

$$A = -6.76368$$

$$Z_c = 0.281$$

$$B = 1.55481$$

$$T_c = 369.8$$

$$C = -1.5872$$

$$T_b = 231.1$$

$$D = -2.024$$

$$P_c = 42.5$$

$$V_c = 203 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol}$$

Sustituyendo en la ecuación A para $T = 222.66 \text{ K}$ y $T = 284.31 \text{ K}$ se tiene:

$$Tr_0 = \frac{T}{T_c} = \frac{222.66}{369.8} = 0.6021$$

$$P_0 = P_{222.66}^{sat} = 0.69009 \text{ bar}$$

$$Tr_f = \frac{T}{T_c} = \frac{284.31}{369.8} = 0.7688$$

$$P_F = P_{284.31}^{sat} = 6.57931 \text{ bar}$$

Código para el cálculo de la presión de saturación

```
public double PvpEc1(double A, double B, double C, double c, double to, double
n, double E, double F, double tipo, double T) {
    double pvp=0;
    if(tipo==1.0){
        pvp = Math.pow(10, (A-(B/(T+C-273.15))))); //bar
    }
    if(tipo==2.0){
        double X=(T-to-273.15)/c;
        pvp = Math.pow(10, ((A-(B/(T+C-273.15)))+0.43429*Math.pow(X,
n)+E*Math.pow(X, 8)+F*Math.pow(X, 12))) );
    }
    if(tipo==3.0){
        double ta=1-(T/A);
        pvp= Math.exp(Math.log(n)+(A/T)*((B*ta)+(C*Math.pow(ta,
1.5))+(c*Math.pow(ta, 2.5))+(to*Math.pow(ta, 5)))));
    }
    return pvp;
}
```

$$P_{sat} \begin{pmatrix} 0.6906 \\ 6.5793 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

Los datos de presión de saturación calculados con la aplicación para el propano a la temperatura inicial y final están muy cercanos a los calculados manualmente con un porcentaje de error del 0.074% y 1.5e-4%.

Para calcular los calores de vaporización en el punto normal de ebullición se utiliza la ecuación de Riedel:

$$\frac{\Delta H_{Tb}}{RT_b} = 1.093 * \frac{(\ln Pc - 1.013)}{0.93 - Trb}$$

Calculando:

$$Tr_0 = \frac{T}{T_c} = \frac{222.66}{369.8} = 0.6021$$

$$Tr_F = \frac{T}{T_c} = \frac{284.31}{369.8} = 0.7688$$

$$Tr_b = \frac{T_b}{T_c} = \frac{231.1}{369.8} = 0.6249$$

$$\Delta H_{Tb} = \left(8.314 \frac{J}{mol}\right) * (231.1) * 1.093 * \frac{(\ln 42.5 - 1.013)}{0.93 - 0.6249} = 18835.798 \frac{J}{mol}$$

Código para el cálculo del calor de vaporización en el punto normal.

```
public class Hlvn {

    public double Hlvn(double R, double Tn, double Pc, double Tc) {
        double Hlvn;
        Hlvn=(1.093*R*Tn)*(Math.log(Pc)-1.013)/(0.93-(Tn/Tc));

        return Hlvn;
    }
}
```

Hlvn=(18837.798)

Y para el cálculo de los calores de vaporización a su temperatura respectiva se utiliza el método de Watson

$$\Delta H^{lv}_T = \Delta H^{lv}_{Tb} * \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{rb}} \right)^n$$

$$\Delta S^{lv}_T = \frac{\Delta H^{lv}_T}{T}$$

Como $0.5 < Tr_b < 0.71$ entonces $n = (0.74 * Tr_b) - 0.116$

Asi que:

$$n = (0.74 * 0.6249) - 0.116 = 0.3464$$

$$\Delta H^{lv}_{222.66} = 18835.798 * \left(\frac{1 - 0.6021}{1 - 0.6249} \right)^{0.3464} = 19224.770 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S^{lv}_{222.66} = \frac{19227.29}{222.66} = 86.35 \frac{J}{molK}$$

$$\Delta H^{lv}_{284.31} = 18835.798 * \left(\frac{1 - 0.7688}{1 - 0.6249} \right)^{0.3464} = 15927.86 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S^{lv}_{284.31} = \frac{15927.86}{284.31} = 56.03 \frac{J}{molK}$$

Código para el cálculo del calor de vaporización

```
public class Hlv {
    public double Hlv(double T, double Tc, double Tn, double R, double Pc) {
        Hlvn dhlvn = new Hlvn();

        double Hlv = 0, Tr, Tnr, n = 0, X, Tr2, deltahlvn, N;
        Tr = T / Tc;
        Tnr = Tn / Tc;
        deltahlvn = dhlvn.Hlvn(R, Tn, Pc, Tc);
        if (0.57 < Tnr && Tnr < 0.71) {
            n = (0.74 * Tnr) - 0.116;
        }
        if (Tnr < 0.57) {
            n = 0.2;
        }
        if (Tnr > 0.71) {
            n = 0.41;
        }
        X = (1 - Tr) / (1 - Tnr);
        Hlv = deltahlvn * Math.pow(X, n);
        return Hlv;
    }
}
```

$$Hlv = \begin{matrix} 19196.39 \\ 15907.058 \end{matrix}$$

Los datos de entalpía de vaporización calculados con la aplicación para el propano a la temperatura inicial y final están muy cercanos a los calculados manualmente con un porcentaje de error del 0.15% y 0.13%.

Para el cambio de gas ideal se utiliza la ecuación del databank

$$Cp/R = CpA + CpB * T + CpC * T^2 + CpD * T^3 + CpF * T^4$$

Por lo tanto,

$$\Delta H_{gi} = R * \int_{222.66}^{284.31} (CpA + CpB * T + CpC * T^2 + CpD * T^3 + CpF * T^4) dT$$

Donde:

$$CpA = 3.847$$

$$CpD = -7.893e-8$$

$$CpB = 0.005131$$

$$CpF = 3.079e-11$$

$$CpC = -6.011e-5$$

Lo que da como resultado:

$$\Delta H_{gi} = 4026.3 \frac{J}{mol}$$

Ahora se calcula ΔS_{gi} de la siguiente manera:

$$\Delta S_{gi} = R \int_{222.66}^{284.31} (CpA + CpB * T + CpC * T^2 + CpD * T^3 + CpF * T^4) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_F}{P_0}$$

Resolviendo se obtiene:

$$\Delta S_{gi} = -2.8414 \frac{J}{mol K}$$

Código para el cálculo del cambio de entalpia del gas ideal

```
public double deltaHgi(double T0, double TF, double A, double B, double C,
double D, double F) {
//datos desde el data bank
double CPR = 0; //
CPR = (A * (TF - T0)) + ((0.5 * B) * (Math.pow(TF, 2) - Math.pow(T0, 2)))
+ ((1.0 / 3.0) * C * (Math.pow(TF, 3) - Math.pow(T0, 3))) + (1.0 / 4.0) * (D *
(Math.pow(TF, 4) - Math.pow(T0, 4))) + ((1.0/5.0)* (F * (Math.pow(TF, 5) -
Math.pow(T0, 5))));

return CPR;
}
}
```

CPR=(4026.3)

Código para el cálculo del cambio de entropia del gas ideal

```
public class deltaSgi {
public double deltaSgi(double A, double B, double C, double D, double F, double
T1, double T2) {
double CPR = 0;
double deltaSgi;

deltaSgi = ((A * (Math.log(T2) - Math.log(T1)) )+ (B * (T2 - T1)) + (0.5
* C * (Math.pow(T2, 2) - Math.pow(T1, 2))) + ((1.0 / 3.0) * D * (Math.pow(T2, 3)
- Math.pow(T1, 3)))+(1.0 / 4.0) * F * (Math.pow(T2, 4) - Math.pow(T1, 4))) ;

return deltaSgi;
}
}
```

deltaSgi=(-2.841)

Los datos de entalpia y entropía para el gas ideal calculados con la aplicación para el propano desde la temperatura inicial hasta la final no presentan diferencias en su valor.

Calculando las propiedades residuales a $T_0=222.66$ K y $P_0=0.6906$ bar por medio de la ecuación de Redlich Kwong con $\epsilon=0$ y $\sigma=1$ se tiene:

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0.08664 \frac{0.01625}{0.6021} = 0.00234$$

Sustituyendo los valores a partir de los datos de la Tabla 1 se tiene:

$$q = \frac{\psi\alpha(T_r)}{\Omega T_r} = 10.56$$

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon \beta)(Z + \sigma \beta)}$$

$$Z = 1 + 0.00234 - (10.56)(0.00234) \frac{Z - 0.00234}{(Z + (0)0.00234)(Z + (1)(0.00234))}$$

$$Z = 1.00234 - 0,0247104 \frac{Z - 0.00234}{(Z)(Z + 0.00234)}$$

Resolviendo iterativamente hasta la igualdad se tiene que:

$$Z = 0.9772$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma \beta}{Z + \epsilon \beta} \right) = \frac{1}{1 - 0} \ln \left(\frac{0.9772 + 1 * 0.00234}{0.9772 + 0 * 0.00234} \right) = 0.00239$$

Código iterativo para el cálculo de Z según ecuación de estado.

```
public double ZEstado(double T, double P, double Tc, double Pc, double w,
String TipoEc) {
    double Tr, Pr, beta = 0, q, Z = 1, Q = 0, alphaTr = 0, HR = 0, I = 0, SR =
0, R = 8.314, omega = 0, psi = 0, elip = 0, sigma = 0, BB = 0;
    Tr = T / Tc;
    Pr = P / Pc;
    if (TipoEc == "RK") {
        elip = 0;
        sigma = 1;
        psi = 0.42748;
        omega = 0.08664;
        alphaTr = Math.pow(Tr, -0.5);
        beta = omega * Pr / Tr; }
    if (TipoEc == "VDW") {
        elip = 0;
        sigma = 0;
        alphaTr = 1;
        omega = 0.125;
psi = 0.421875;
        beta = omega * Pr / Tr; }
    if (TipoEc == "SRK") {
        elip = 0;
        sigma = 1;
        omega = 0.08664;
        psi = 0.42748;
        beta = omega * Pr / Tr;
```

Continuación código iterativo para el cálculo de Z según ecuación de estado.

```

alphaTr = Math.pow((1 + ((0.48 + (1.574 * w) - (Math.pow(w, 2.0) *
0.176)) * (1 - Math.pow(Tr, 0.5))))), 2);
}
    if (TipoEc == "PR") {
        elip = 1 - Math.pow(2, 0.5);
        sigma = 1 + Math.pow(2, 0.5);
        psi = 0.45724;
        omega = 0.07780;
        alphaTr = Math.pow((1 + (0.37464 + 1.54226 * w - 0.26992 *
Math.pow(w, 2)) * (1 - (Math.pow(Tr, 0.5))))), 2);
        beta = omega * Pr / Tr; }
    q = (psi * alphaTr) / (omega * Tr);
int n = 100;
    int k = 0;
    double E = 1;
    double e = 0;
    while (E > e && k < n) {
        Q = 1 + beta - (q * beta) * (((Z - beta) / ((Z + elip * beta) * (Z
+ sigma * beta))));
        E = Math.abs(Z - Q);
        Z = Q;
        k++; }
    return Z;

```

Z=(0.9772)

$$\frac{H_0^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha (Tr)}{d \ln Tr} - 1 \right] qI = 0.9772 - 1 + (-0.5 - 1) * 10.56 * 0.00239 = -0.06066$$

$$H_0^R = -0.06066 * 8.314 * 222.66 = -112.289 \text{ j/mol}$$

$$\frac{S_0^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha (Tr)}{d \ln Tr} qI = \ln(0.9772 - 0.00234) - 0.5 * 10.56 * 0.00239 = -0.038$$

$$S_0^R = -0.038 * 8.314 = -0.3166 \frac{\text{j}}{\text{mol K}}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para el cálculo de las propiedades residuales a las condiciones finales se tiene:

$$q = \frac{\psi \alpha (T_r)}{\Omega T_r} = 7.32$$

$$Z = 0.877$$

Entonces,

$$H_F^R = -802.091 \frac{J}{mol}$$

$$S_F^R = -1.84 \frac{J}{molK}$$

Código para el cálculo de entalpía y entropía residual

```
public double[] ResidualEstado(double Z, double T, double P, double Tc, double
Pc, double w, String TipoEc) {
    double Tr, Pr, beta = 0, q, alphaTr = 0, HR = 0, I = 0, R = 8.314, omega
= 0, psi = 0, elip = 0, sigma = 0, BB = 0, SR;
    Tr = T / Tc;
    Pr = P / Pc;
    if (TipoEc == "RK") {
        elip = 0;
        sigma = 1;
psi = 0.42748;
        omega = 0.08664;
alphaTr = Math.pow(Tr, -0.5);
        beta = omega * Pr / Tr;
    }
    if (TipoEc == "VDW") {
        elip = 0;
        sigma = 0;
        alphaTr = 1;
        omega = 0.125;
        psi = 0.421875;
        beta = omega * Pr / Tr; }
    if (TipoEc == "SRK") {
psi = 0;
        sigma = 1;
        omega = 0.08664;
        psi = 0.42748;
```

Continuación código para el cálculo de entalpía y entropía residual

```

        beta = omega * Pr / Tr;
        alphaTr = Math.pow((1 + ((0.48 + (1.574 * w) - (Math.pow(w, 2.0) *
0.176)) * (1 - Math.pow(Tr, 0.5))))), 2);
    }
    if (TipoEc == "PR") {
elip = 1 - Math.pow(2, 0.5);;
        sigma = 1 + Math.pow(2, 0.5);
        psi = 0.45724;
omega = 0.07780;
alphaTr = Math.pow((1 + (0.37464 + 1.54226 * w - 0.26992 * Math.pow(w, 2)) * (1
- (Math.pow(Tr, 0.5))))), 2);
        beta = omega * Pr / Tr;    }
        q = (psi * alphaTr) / (omega * Tr);
        BB = (Math.log(alphaTr) / Math.log(Tr));
        if (TipoEc == "VDW") {
            I = beta / Z;
        } else {
            I = (1 / (sigma - elip)) * Math.log((Z + (sigma * beta)) / (Z + (elip
* beta)));
        }
HR = (Z - 1 + (BB - 1) * q * I) * R * T;
        SR = (Math.log(Z - beta) + BB * q * I) * R;
        double[] Propiedades = {HR, SR};
        return Propiedades;
    }

```

$$S^R = \begin{bmatrix} -0.31014 \\ -1.86464 \end{bmatrix} H^R = \begin{bmatrix} -109.75016 \\ -806.47883 \end{bmatrix}$$

Los datos de entalpía y entropía residual calculados con la aplicación para el propano a las condiciones iniciales y finales están muy cercanos a los calculados manualmente con un porcentaje de error para la entalpía residual inicial del 2.26 % y 2.04% para la entropía residual inicial, así también un porcentaje de error del 0.546% para la entalpía residual final y 1.33% para la entropía residual final.

Sustituyendo todos los valores en las ecuaciones de entalpía y entropía

$$H_{284.31}^{liq\ sat} = H_{222.66}^{liq\ sat} + \Delta H_{222.66}^{lv} - H_{222.66,Psat}^R + \int_{222.66}^{284.31} Cp^* dT + H_{284.31,Psat}^R - \Delta H_{284.31}^{lv}$$

$$H_{284.31}^{liq\ sat} = 0 + 19227.290 - (-112.31) + 4026.3 - 802.091 - 15930.148 = 6633.66 \frac{J}{mol}$$

$$S_{284.31}^{liq\ sat} = S_{222.66}^{liq\ sat} + \Delta S_{222.66}^{lv} - S_{222.66,Psat}^R + \int_{222.66}^{284.31} Cp^* d \ln T - R \ln \left(\frac{P_{284.66\ K}^{liq\ sat}}{P_{222.66}^{Liq\ sat}} \right) + S_{284.31,Psat}^R - \Delta S_{284.31}^{lv}$$

$$S_{284.31}^{liq\ sat} = 0 + 86.35 + 0.3167 - 2.8414 - 1.84 - 56.03 = 25.95 \frac{J}{molK}$$

Código para el cálculo de entalpía y entropía	
S = S _{vapRef} - S _{rTref} + C _{Sgi} + S _{rTF} - S _{vapF} ;	
H = (H _{vapRef} - H _{rTref} + C _{Hgi} + H _{rTF} - H _{vapF});	
H= (6627.25)	S= (25.88)

Calculando la energía interna:

$$U_{284.31}^{liq\ sat} = H_{284.31}^{liq\ sat} - P_{284.31\ K}^{liq\ sat} * V_{284.31\ K}^{liq\ sat}$$

Utilizando la ecuación de Rackett se tiene:

$$V_{284.31 K}^{liq sat} = V_c Z_c^{(1-Tr)^{\frac{2}{7}}} = (203 * 0.281)^{(1-0.7688)^{2/7}} = 88.042 \frac{cm^3}{mol} * \frac{1m^3}{1000000cm^3}$$

$$= 8.8E - 5 m^3/mol$$

Código para el cálculo del volumen del líquido saturado.

```
public class VRackett {
    public double VRackett(double T, double Tc, double Vc, double Zc) {
        double a, V, Tr;
        Tr=T/Tc;
        a=Math.pow((1-Tr), (2.0/7.0));
        V=Vc*(Math.pow(Zc, a));
        return V;
    }
}
```

V=(88.045)

$$U_{284.31}^{liq sat} = 6633.66 \frac{J}{mol} - \left(6.594 bar * 88.042 \frac{cm^3}{mol} \right) * \frac{1J}{10bar * cm^3} = 6575.61 \frac{J}{mol}$$

Calculando la energía libre de Gibbs.

$$G_{284.31}^{liq sat} = H_{284.31}^{liq sat} - T_{284.66 K} * S_{284.66 K}^{liq sat}$$

$$G_{284.31}^{liq sat} = 6633.66 \frac{J}{mol} - \left(284.66K * \frac{25.95J}{molK} \right) = -753.27 \frac{J}{mol}$$

Calculando la energía de Helmholtz.

$$A_{284.31}^{liq sat} = U_{284.31}^{liq sat} - T_{284.66 K} * S_{284.66 K}^{liq sat}$$

$$A_{284.31}^{liq sat} = 6575.61 \frac{J}{mol} - \left(284.66K * \frac{25.95J}{molK} \right) = -811.35 \frac{J}{mol}$$

Código para el cálculo de propiedades Termodinámicas
$U = H - (PF * Vls / 10);$ $G = H - TF * S;$ $A = U - TF * S;$
U=6570.85 J/mol
G=-732.72 J/mol
A=-789.11 J/mol

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\text{Entalpía \% error} = \left| \frac{6627.25 - 6633.66}{6633.66} \right| * 100 = 0.097\%$$

$$\text{Entropía \% error} = \left| \frac{25.88 - 25.95}{25.95} \right| * 100 = 0.267\%$$

En conclusión, se puede observar que todos los valores calculados con la aplicación computacional son aproximadamente iguales a los datos calculados manualmente obteniendo así un porcentaje de error del 0.097 para la entalpía a las condiciones finales y un 0.267% de error para la entropía, es decir que los datos calculados por medio de la aplicación se toman como válidos.

3.1.3 Ejemplos de aplicación unidad III, IV y V : Equilibrio de fases de sistemas uni y multicomponentes.

A continuación, se presentan ejemplos de cálculos aplicados al desarrollo de las unidades III y IV.

EJEMPLO 1: Cálculo de fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes puros.

Calcule la fugacidad de isobutileno como un gas:

A 553.15 y 20 bar

A 553.15 y 100 bar

Datos:

$T_c=417.9K$

$P_c=40bar$

$w=0.199$

$$a = \frac{0.42748 * R^2 * T_c^{2.5}}{P_c * T^{0.5}}$$

$$b = \frac{0.08664 * R * T_c}{P_c}$$

$$A = \frac{a * P}{R^2 * T^2}$$

$$B = \frac{b * P}{R * T}$$

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

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

Sustituyendo los datos en las ecuaciones:

$$a = \frac{0.42748 * 0.08314^2 * 417.9^{2.5}}{40 * 553.15^{0.5}} = 11.213$$

$$b = \frac{0.08664 * 0.08314 * 417.9}{40} = 0.07526$$

$$A = \frac{11.213 * 20}{0.08314^2 * 553.15^2} = 0.1060$$

$$B = \frac{b * P}{R * T}$$

$$B = \frac{0.07526 * 20}{0.08314 * 553.15} = 0.03273$$

$$Z^3 + Z^2 + (0.1060 - 0.03273 - 0.03273^2) * Z - 0.1060 * 0.03273 = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + 0.1049 * Z - 0.047 = 0$$

Resolviendo Z se tiene:

$$Z = 0.9416$$

$$\ln \phi = 0.9416 - 1 - \ln(0.9416 - 0.03273) - \frac{0.1060}{0.03273} \ln\left(1 + \frac{0.03273}{0.9416}\right)$$

$$\ln \phi = -0.07351; \phi = 0.929; f = 0.929 * 20 = 18.58 \text{ bar}$$

Realizando el mismo procedimiento para el literal b se tiene:

$$a=11.2133 \quad A=0.5302$$

$$b=0.0753 \quad B=0.16363$$

$$Z=0.6899$$

$$\ln \phi = 0.6899 - 1 - \ln(0.6899 - 0.16363) - \frac{0.5302}{0.16363} \ln\left(1 + \frac{0.16363}{0.6899}\right)$$

$$\ln \phi = -0.3578; \phi = 0.6992; f = 0.6992 * 100 = 69.92 \text{ bar}$$

Código para el cálculo de fugacidad: componente puro

```
public double PRPuro(double w, double Tc, double Pc, double T, double P, String
tipo) {
    Zmezcla ZM = new Zmezcla();
    double alfa, a = 0, b = 0, A, B, R = 0.08314, Tr, Z, lnfi, fi, diferencia = 0;
    Tr = T / Tc;
    alfa = Math.pow((1 + (0.37464 + 1.54226 * w - 0.26992 * Math.pow(w, 2))
* (1 - (Math.pow(Tr, 0.5))))), 2);
    if (tipo == "PR") {
a = (((0.45724 * (Math.pow(R, 2) * Math.pow(Tc, 2))) * alfa) / Pc);
        b = (0.07780 * R * Tc) / (Pc);
    } if (tipo == "RK") {
        a = (0.42748 * Math.pow(R, 2) * Math.pow(Tc, 2.5)) / (Pc * Math.pow(T,
0.5));
        b = (0.08664 * R * Tc) / Pc;
    }
    if (tipo == "RKS") {
```

Continuación código para el cálculo de fugacidad: componente puro

```

    alfa = Math.pow((1 + (0.48508 + 1.5517 * w - 0.15613 * Math.pow(w,
2)) * (1 - (Math.sqrt(Tr))))), 2);
    a = (0.42747 * Math.pow(R, 2) * Math.pow(Tc, 2) * alfa) / (Pc);
    b = (0.08664 * R * Tc) / Pc;
}
A = (a * P) / (Math.pow(R, 2) * Math.pow(T, 2));
B = b * P / (R * T);
System.out.println("A="+A+" B="+B+" a="+a+" b="+b);
Z = ZM.Zmezcla(A, B, tipo);
if (tipo == "PR") {
    diferencia = (A / (2 * Math.sqrt(2) * B)) * Math.log((Z + 2.414 * B)
/ (Z - (0.414 * B)));
}
if (tipo == "RK" || tipo == "RKS") {
    diferencia = (A / B) * Math.log(1 + (B / Z));
}
lnfi = (Z - 1) - Math.log(Z - B) - diferencia;
fi = Math.exp(lnfi);
return fi;
}

```

$$\phi = \begin{bmatrix} 0.9289 \\ 0.6993 \end{bmatrix}; f = \begin{bmatrix} 18.579 \\ 69.925 \end{bmatrix} \text{ bar}$$

$$\text{Coeficiente de Fugacidad \% error} = \left| \frac{0.9289 - 0.929}{0.929} \right| * 100 = 0.01\%$$

$$\text{Coeficiente de Fugacidad \% error} = \left| \frac{0.6993 - 0.6992}{0.6992} \right| * 100 = 0.014\%$$

Como conclusión se tiene que al comparar los resultados obtenidos de manera manual y por medio de la aplicación computacional se puede observar que el coeficiente de fugacidad para el isobutileno tiene un porcentaje de error del 0.01% para el primer literal y 0.014% para el segundo literal, es decir que los datos tienen alto grado de confiabilidad y se toman como válidos.

EJEMPLO 2: Cálculo de fugacidad y coeficiente de fugacidad de componentes en mezcla.

Una mezcla de vapor de N₂(1) y CH₄(2) a 200 K y 30 bar contiene 40% mol de N₂. Calcule los coeficientes de fugacidad del nitrógeno y del metano en la mezcla utilizando la ecuación de estado de Redlich/Kwong

Solución:

Las constantes críticas para el nitrógeno y el metano obtenidas de la Tabla B.1 (Smith, Van Ness, & Abbott, 2007)

	T _{ci} /K	T _{ri}	P _{ci} /bar
N₂(1)	126.2	1.5848	34.00
CH₄(2)	190.6	1.0493	45.99

Para la ecuación de Redlich/Kwong queda la forma polinómica:

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

Donde las ecuaciones $B \equiv \frac{bP}{RT}$ $A \equiv \frac{aP}{R^2T^2}$.

Los parámetros de especie pura conocidos escrita para la ecuación de Redlich/Kwong como:

$$a_i = 0.42748 \frac{(R)^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci} T^{0.5}} \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} (B)$$

$$a_1 = 0.42748 \frac{0.08314^2 * 126.2^{2.5}}{34 * 200^{0.5}} = 1.09948 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$a_2 = 0.42748 \frac{0.08314^2 * 190.6^{2.5}}{45.99 * 200^{0.5}} = 2.2785 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

En la ecuación (C), b₁ y b₂ son parámetros de especie pura, definidos por la ecuación

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} (C)$$

$$b_1 = 0.08664 * \frac{0.08314 * 126.2}{34} = 0.0267 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b_2 = 0.08664 * \frac{0.08314 * 190.6}{45.99} = 0.02985 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Código
<pre>for (int i = 0; i < y.length; i++) { ai[i] = (0.42748 * Math.pow(R, 2) * Math.pow(Tc[i], 2.5)) / (Pc[i] * Math.pow(T, 0.5)); bi[i] = (0.08664 * R * Tc[i]) / Pc[i]; }</pre>
$ai = \begin{pmatrix} 1.099 \\ 2.277 \end{pmatrix}, bi = \begin{pmatrix} 0.0267 \\ 0.0298 \end{pmatrix}$

Las ecuaciones:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2}$$

son las reglas de mezclado que usualmente se usan más con la ecuación de Redlich/Kwong.

Los parámetros de la mezcla son:

$$a = 1.7559 \text{ bar } m^6 mol^{-2} \quad b = 0.0286 m^3 mol^{-1}$$

$$A = 0.199052 \quad B = 0.0505$$

Código para el cálculo de los parámetros de mezclado
<pre>for (int i = 0; i < y.length; i++) { b += y[i] * bi[i]; for (int j = 0; j < y.length; j++) { aij[i][j] = Math.sqrt(ai[i] * ai[j]); a += y[i] * y[j] * aij[i][j]; } } A = (a * P) / (Math.pow(R, 2) * Math.pow(T, 2)); B = b * P / (R * T);</pre>
a=1.7559 b=0.0286 A=0.1991 B=0.0505

$$\sigma_i = 2 * \left(\frac{ai}{a}\right)^{0.5} \quad (D)$$

Código para el cálculo de sigma de cada componente
<pre>for (int i = 0; i < y.length; i++) { sigmai[i] = 2 * (Math.pow((ai[i] / a), 0.5)); }</pre>
$\sigma_i = \begin{pmatrix} 1.582 \\ 2.278 \end{pmatrix}$

Los valores para b_i y a_i calculados de las ecuaciones (B) , (C) y (D) son:

	b_i	a_i	σ_i
N₂(1)	0.0267	1.099	1.582
CH₄(2)	0.0298	2.278	2.278

La ecuación (A) queda:

$$Z^3 - Z^2 + (0,146)Z - 0.01 = 0$$

Resolviendo Z con el software maple se tiene que:

$$Z = 0.8404$$

```

Código para el cálculo iterativo de Z
double L = 1, Z = 1, a = 0, b = 0, c = 0;

    if(tipo=="RK"){
        a=1;
        b=A-B-(Math.pow(B, 2));
        c=A*B;
    }

    double E = 1;
    double e = 0;
    int n = 100;
    int k = 0;
    while (E > e && k < n) {
        L = a - b / Z + c / (Math.pow(Z, 2));
        E = Math.abs(Z - L);

        Z = L;
        k++;
    }

    Z=0.8539

```

Al sustituir los valores numéricos en la ecuación $\ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{b_i}{b}\right) (Z - 1) - \ln(Z - B) +$

$\left(\frac{A}{B}\right) \left(\left(\frac{b_i}{b}\right) - \sigma_i\right) \ln\left(\frac{(2Z) + (2B)}{2Z}\right)$, se obtienen los siguientes resultados:

```

Código
for (int i = 0; i < y.length; i++) {
    lnfi[i] = (bi[i] / b) * (Z - 1) - Math.log(Z - B) + (A / B) * ((bi[i] / b) - sigma[i]) * Math.log(((2 * Z) + (2 * B)) / (2 * Z));
    fi[i] = Math.exp(lnfi[i]);
}

     $\hat{\varphi}_i = \begin{pmatrix} 0.94493 \\ 0.81901 \end{pmatrix}$ 

```

	Z	$\ln \hat{\phi}_i$	$\hat{\phi}_i$
N₂(1)	0.8404	-0.06236	0.93954
CH₄(2)		-0.21470	0.80678

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

$$\text{Coeficiente de fugacidad } N_2 \% \text{ error} = \left| \frac{0.94493 - 0.93954}{0.93954} \right| * 100 = 0.57\%$$

$$\text{Coeficiente de fugacidad } CH_4 \% \text{ error} = \left| \frac{0.81901 - 0.80678}{0.80678} \right| * 100 = 1.5\%$$

Haciendo el análisis de resultados obtenidos para el coeficiente de fugacidad se encuentra que los datos calculados con la aplicación computacional tienen un porcentaje de error del 0.57% y 1.5% para cada sustancia, con respecto a los resultados obtenidos por medio de los cálculos manuales.

Esto significa que los resultados obtenidos por medio de la herramienta computacional se pueden tomar como válidos a la hora de calcular coeficientes de fugacidad en mezclas.

EJEMPLO 3: Caracterización del Equilibrio líquido vapor en sistemas multicomponentes.

Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3) en base a la ecuación de Raoult modificada y la ecuación de Wilson, realice los siguientes cálculos:

- I. Burbuja P: T=65°C, x₁=0.3, x₂=0.4.
- II. Rocío P: T=65°C, y₁=0.3, y₂=0.4.
- III. Burbuja T: P=1.013 bar, x₁=0.3, x₂=0.4.
- IV. Rocío T: P=1.013 bar, y₁=0.3, y₂=0.4.

Datos:

		Parámetros de la ecuación de Antoine			Volúmenes molares
Nombre	Formula	A	B	C	(cm ³ /mol)
Acetona	C ₃ H ₆ O	4.2184	1197.01	228.060	74.05
Metanol	CH ₄ O	5.2028	1580.08	239.500	40.73
Agua	H ₂ O	5.11564	1687.537	230.170	18.07

Sistema	Ecuación de Wilson	
	a ₁₂	a ₂₁
Acetona/Agua	291.27	1448.01
Metanol/Agua	107.38	469.55
Acetona/Metanol	-161.88	583.11

Utilizando la aplicación para el cálculo de las presiones de saturación se tienen:

$$p^{sat} = \begin{bmatrix} 1.36106 \\ 1.03198 \\ 0.2531 \end{bmatrix} \text{ bar}$$

Presión de saturación	$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$p^{sat} = \begin{bmatrix} 1.36106 \\ 1.03198 \\ 0.2531 \end{bmatrix} \text{ bar}$
<i>Código para el cálculo de la presión de saturación</i>		
<pre>public double[] AntoineVector(double T, double[] A, double[] B, double[] C) { double[] psatbar = new double[A.length]; for (int i = 0; i < A.length; i++) { psatbar[i] = Math.pow(10, (A[i] - (B[i] / ((T) + C[i] - 273.15))))); System.out.println(psatbar[i]); } return psatbar; }</pre>		
$p^{sat} = \begin{bmatrix} 1.36106 \\ 1.03198 \\ 0.2531 \end{bmatrix} \text{ bar}$		

Temperatura de saturación	$T_{sat} = \frac{B}{A - \log P} - C + 273.15$	$T^{sat} = \begin{bmatrix} 329.235 \\ 337.685 \\ 373.228 \end{bmatrix} K$
Código para el cálculo de la temperatura de saturación		
<pre>public double[] AntoineTVector(double P, double[] A, double[] B, double[] C) { double[] Tsat = new double[A.length]; for (int i = 0; i < A.length; i++) { Tsat[i] = ((B[i] / (A[i] - Math.log10(P))) - C[i])+273.15; } return Tsat; }</pre>		
$Tsat[i] = \begin{pmatrix} 329.235 \\ 337.685 \\ 373.228 \end{pmatrix}$		

Calculando los parámetros de la ecuación de Wilson se tiene para la acetona (1) /metanol (2).

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-a_{12}}{RT}\right) = \frac{40.73}{74.05} \exp\left(\frac{161.88}{1.987 * 333.15}\right) = 0.6999$$

Código para el cálculo de los parámetros de la ecuación de Wilson		
<pre>for (int i = 0; i < x.length; i++) { //filas suma[i] = 0; for (int j = 0; j < x.length; j++) { //columnas A[i][j] = (V[j] / V[i]) * Math.exp(-a[i][j] / (R * T)); } }</pre>		
$\Lambda_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0.6999 & 0.1582 \\ 0.7633 & 1 & 0.3779 \\ 0.4749 & 1.1206 & 1 \end{bmatrix}$		

Realizando los cálculos de la misma manera para las demás combinaciones de componentes se tiene:

$$\Lambda_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0.6999 & 0.1582 \\ 0.7633 & 1 & 0.3779 \\ 0.4749 & 1.1206 & 1 \end{bmatrix}$$

Partiendo de los parámetros anteriores se procede a calcular los coeficientes de actividad correspondientes por medio de la ecuación de Wilson para mezclas.

$$\gamma_i = \exp \left[1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \right]$$

$$\sum_j x_j \Lambda_{ij} = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13} = (0.3 * 1) + (0.4 * 0.699) + (0.3 * 0.1582) = 0.62706$$

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} &= \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}} \\ &= \frac{0.3 * 1}{0.3 * 1 + 0.4 * 0.699 + 0.3 * 0.1582} + \frac{0.4 * 0.7633}{0.3 * 0.7633 + 0.4 * 1 + 0.3 * 0.3799} \\ &\quad + \frac{0.3 * 0.4749}{0.3 * 0.4749 + 0.4 * 1.1206 + 0.3 * 1} \\ &= 0.4781 + 0.41095 + 0.15995 = 1.0493 \end{aligned}$$

<p><i>Parámetros para la ecuación de Wilson</i></p>	$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \left(\frac{-a_{12}}{RT} \right)$	$\begin{aligned} \Lambda_{12} &= \frac{V_2}{V_1} \exp \left(\frac{-a_{12}}{RT} \right) \\ &= \frac{40.73}{74.05} \exp \left(\frac{161.88}{1.987 * 333.15} \right) \\ &= 0.6999 \end{aligned}$ $\Lambda_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0.6999 & 0.1582 \\ 0.7633 & 1 & 0.3779 \\ 0.4749 & 1.1206 & 1 \end{bmatrix}$
---	---	--

<p>Código para el cálculo de los parámetros de la ecuación de Wilson.</p>	
<pre>for (int i = 0; i < x.length; i++) { suma[i] = 0; for (int j = 0; j < x.length; j++) { A[i][j] = (V[j] / V[i]) * Math.exp(-a[i][j] / (R * T)); } }</pre>	
	$\Lambda_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0.6999 & 0.1582 \\ 0.7633 & 1 & 0.3779 \\ 0.4749 & 1.1206 & 1 \end{bmatrix}$

Código para el cálculo de presión por la ecuación

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

```
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    Pburi += PSatS[i] * Composicion[i] * gamma[i] / phiR[i];
}
```

Código para el cálculo de la composición (y) por la ecuación

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

```
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    y[i] = (Composicion[i] * PSatS[i] * gamma[i]) / (phiR[i] * Pburi);
}
```

Código para el cálculo de la composición (x) por la ecuación:

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$$

```
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    xi[i] = (Composicion[i] * phiR[i] * PSistema) / gamma1[i] * PSatS[i];
    suma += xi[i];
}
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    xi[i] = xi[i] / suma;
}
```

Código para el cálculo de la presión por medio de la ecuación

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$$

```
double sumatorio = 0, sumatoriol = 0;
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    sumatorio += Composicion[i] * phiR[i] / (gamma[i] * PSatS[i]);
    Procio = 1 / sumatorio;
}
```

Código para el cálculo de γ con la ecuación de Wilson

$$\gamma_i = \exp \left[\begin{aligned} &1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ &- \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{aligned} \right]$$

$$\sum_j x_j \Lambda_{ij} = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}$$

$$\sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} = \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}}$$

Continuación código para el cálculo de γ con la ecuación de Wilson

$$\sum_j x_j \Lambda_{ij} = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}$$

$$\sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} = \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}}$$

$$\gamma_i = \exp(1 + 0.4667 - 1.0493) = 1.518$$

$$\gamma_i = \begin{bmatrix} 1.518 \\ 1.048 \\ 1.648 \end{bmatrix}$$

```
public double[] WilsonM(double[] x, double[][] a, double V[], double T) {
    for (int i = 0; i < x.length; i++) { //filas
        suma[i] = 0;
        for (int j = 0; j < x.length; j++) { //columnas
            A[i][j] = (V[j] / V[i]) * Math.exp(-a[i][j] / (R * T));
            suma[i] = suma[i] + x[j] * A[i][j];
        }
    }
    for (int i = 0; i < x.length; i++) {
        cociente[i] = 0;
        for (int j = 0; j < x.length; j++) {
            sumal[j] = 0;
            C[j] = x[j] * A[j][i];
            for (int k = 0; k < x.length; k++) {
                sumal[j] += x[k] * A[j][k];
            }
            cociente[i] += C[j] / sumal[j];
        }
    }
    for (int i = 0; i < x.length; i++) {

        lngamma[i] = 1.0 - Math.log(suma[i]) - cociente[i];
        gamma[i] = Math.exp(lngamma[i]);
    }
    return gamma;
}
```

Código para el cálculo de la T con la ecuación.

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat}$$

```
TSatS = antoineTVector.AntoineTVector(PSistema, A, B, C);
```

```
for (int i = 0; i < TSatS.length; i++) {
    Ti += TSatS[i] * Composicion[i];
}
```

I. Burbuja P.

Solución semi ideal $\Phi_i = 1$

Presión de saturación	$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$P^{sat} = \begin{bmatrix} 1.36106 \\ 1.03198 \\ 0.2531 \end{bmatrix} \text{ bar}$
Coefficiente de actividad	$\gamma_i = \exp \left[\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{array} \right]$ $\sum_j x_j \Lambda_{ij} = x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}$ $= 0.62706$ $\sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} =$ $\frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}}$ $= 1.0493$	$\gamma_i = \exp(1 - \ln(0.4667) - 1.0493)$ $= 1.518$ $\gamma_i = \begin{bmatrix} 1.518 \\ 1.048 \\ 1.648 \end{bmatrix}$

Continuación burbuja P

Presión	$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$	$P = 0.3 * 1.518 * 1.36106 + 0.4 * 1.048 * 1.03191 + 0.3 * 1.648 * 0.2531 = 1.1775 \text{ bar}$
Composición	$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$	$y_i = \frac{0.3 * 1.518 * 1.36106}{1.1775} = 0.5264 \quad y_i = \begin{bmatrix} 0.5264 \\ 0.3674 \\ 0.1062 \end{bmatrix}$
<i>Solución real</i>		
PHI Φ	$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$ $\hat{\phi}_i = EXP \left(\left(\frac{bi}{b} \right) (Z - 1) - \ln(Z - B) + \left(\frac{A}{B} \right) \left(\frac{bi}{b} \right) - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{(2Z) + (2B)}{2Z} \right)$ $\phi_i^{sat} = EXP \left(Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right)$ <p><i>El código para los cálculos de $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i^{sat} se presentan en la sección de fugacidad.</i></p>	$\hat{\phi}_i = \begin{bmatrix} 0.97434 \\ 0.98479 \\ 0.99132 \end{bmatrix}$ $\phi_i^{sat} = \begin{bmatrix} 0.963876 \\ 0.981671 \\ 0.997239 \end{bmatrix}$ $\Phi_i = \begin{bmatrix} 1.010857 \\ 1.003176 \\ 0.994060 \end{bmatrix}$
Presión	$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$	$P = 1.1685 \text{ bar}$
Composición	$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$	$y_i = \begin{bmatrix} 0.5208 \\ 0.3662 \\ 0.1130 \end{bmatrix}$

Código iterativo para el cálculo de Burbuja P

```

double e = 1e-5, E = 1;
    int n = 100, k = 0;
    while (E > e && k < n) {
        Pbur = 0;
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            y[i] = (Composicion[i] * PSatS[i] * gamma[i]) / (phiR[i] * Pburi);
        }
        phiSol = phi.FugacidadM(TSistema, Pburi, Tc, W, y, Pc, EcPhi);
        if (tipo == 0) {
            for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
phiR[i] = 1.0;
            }
        }
        if (tipo == 1) {
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
phiSat[i] = phisat.PRPuro(W[i], Tc[i], Pc[i], TSistema, PSatS[i], "PR");
phiR[i] = phiSol[i] / phiSat[i];
System.out.println("phi="+phiR[i]+" phisat="+phiSat[i]+"phisol="+phiSol[i]);
            }
        }
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            Pbur += PSatS[i] * Composicion[i] * gamma[i] / phiR[i];
        }
        E = Math.abs(Pburi - Pbur);
        Pburi = Pbur;
        k++;
    }

```

$y = \begin{bmatrix} 0.52681 \\ 0.36794 \\ 0.10524 \end{bmatrix}$
 $P = [1.17585] \text{bar semi ideal}$

$y = \begin{bmatrix} 0.52440 \\ 0.36906 \\ 0.10653 \end{bmatrix}$
 $P = [1.1685] \text{bar real}$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Presión real en el punto de burbuja

$$\% \text{ error} = \left| \frac{1.1685 - 1.1685}{1.1685} \right| * 100 = 0\%$$

Composición de vapor para el primer componente

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.5244 - 0.5208}{0.5208} \right| * 100 = 0.69\%$$

Al comparar los resultados obtenidos, tanto para una solución semi ideal como para una solución real, obtenidos por medio de la aplicación computacional y por medio de cálculos realizados a mano, se concluye que son aproximadamente iguales obteniendo porcentajes de error tan bajos, de 0% para la presión real y tan elevados como 0.69% para la composición del vapor en la solución de uno de los componentes, basados en el supuesto que los resultados obtenidos a mano son los correctos.

II. Rocío P

<i>Solución semi ideal $\Phi_i = 1$</i>		
<i>Coeficiente de Actividad</i>	γ_i	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 1.0 \\ 1.0 \\ 1.0 \end{bmatrix}$
<i>Solución semi ideal $\Phi_i = 1$</i>		
<i>Presión</i>	$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$	$P = \frac{1}{\frac{0.3}{1 * 1.36106} + \frac{0.4}{1 * 1.03191} + \frac{0.3}{1 * 0.2531}} = 0.55762 \text{ bar}$
<i>Composición</i>	$x_i = \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x = \frac{0.3 * 0.55762}{1 * 1.36106} = 0.1225$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.12250 \\ 0.21615 \\ 0.66135 \end{bmatrix}$

Continuacion Rocío P

Coeficiente de actividad inicial	$\gamma_i = \exp \left[\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{array} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 2.792 \\ 1.218 \\ 1.167 \end{bmatrix}$
Presión final	$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$	$P = [0.69073] \text{ bar}$
Composición final	$x_i = \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \begin{bmatrix} 0.0355 \\ 0.1897 \\ 0.7748 \end{bmatrix}$
Solución real		
PHI Φ	$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$ $\hat{\phi}_i = \text{EXP} \left(\begin{array}{l} \left(\frac{bi}{b} \right) (Z - 1) - \ln(Z - B) + \\ \left(\frac{A}{B} \right) \left(\left(\frac{bi}{b} \right) - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{(2Z) + (2B)}{2Z} \right) \end{array} \right)$ $\phi_i^{sat} = \text{EXP} \left(Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right)$ <p><i>El código para los cálculos de $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i^{sat} se presentan en la sección de fugacidad.</i></p>	$\hat{\phi}_i = \begin{bmatrix} 0.97434 \\ 0.98479 \\ 0.99132 \end{bmatrix}$ $\phi_i^{sat} = \begin{bmatrix} 0.963876 \\ 0.981671 \\ 0.997239 \end{bmatrix}$ $\Phi_i = \begin{bmatrix} 1.010857 \\ 1.003176 \\ 0.994060 \end{bmatrix}$
Coeficiente de Actividad	$\gamma_i = \exp \left[\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{array} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 4.34852 \\ 1.42674 \\ 1.06500 \end{bmatrix}$
Presión final	$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}}$	$P = \frac{1}{\frac{0.3 * 1.0109}{4.34852 * 1.36106} + \frac{0.4 * 1.0032}{1.42674 * 1.03198} + \frac{0.3 * 0.9941}{1.065 * 0.2531}} = 0.6933 \text{ bar}$
Composición final	$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \begin{bmatrix} 0.03501 \\ 0.18765 \\ 0.77734 \end{bmatrix}$

Código para el cálculo de rocío P

```
double xsuma = 0;
double e = 1e-5, ee = 1e-5, kk = 0, k = 0, N = 100, n = 100, E = 1, EE = 1;
while (EE > ee && kk < N) {
    System.out.println("kk=" + kk);
    E = 1;
    k = 0;
    sumatoriol = 0;
    phiSol = phi.FugacidadM(TSistema, Procio, Tc, W, Composicion, Pc, EcPhi);
    if (tipo == 0) {
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            phiR[i] = 1.0;
        }
    }
    if (tipo == 1) {
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            phiSat[i] = phisat.PRPuro(W[i], Tc[i], Pc[i], TSistema, PSatS[i], "RK");
            phiR[i] = phiSol[i] / phiSat[i];
        }
    }
    while (E > e && k < n) {
        System.out.println(k);
        sumatorio = 0;
        xsuma = 0;
        for (int i = 0; i < PSatS.length; i++) {
            xii[i] = (Composicion[i] * phiR[i] * Procio) / (gamma[i] * PSatS[i]);
            xsuma += xii[i];
        }
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            xii[i] = xii[i] / xsuma;
        }
        if (EcAct == "Wilson") {
            gamma2 = GammaWilson.WilsonM(xii, a, Vm, TSistema);
        }
        if (EcAct == "NRTL") {
            gamma2 = NRTLM.NRTLM(xii, a, TSistema, alfa);
        }
        E = Math.abs(gamma2[0] - gamma[0]);
        gamma = gamma2;
        k++;
    }
    for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
        sumatoriol += Composicion[i] * phiR[i] / (gamma[i] * PSatS[i]);
    }
    Procio2 = 1 / sumatoriol;
    EE = Math.abs(Procio2 - Procio);
    Procio = Procio2;
    kk++;
}
```

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Presión real en el punto de rocío

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.69073 - 0.69073}{0.69073} \right| * 100 = 0\%$$

Composición de líquido para el primer componente

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.03597 - 0.03501}{0.03501} \right| * 100 = 2.74\%$$

Al comparar los resultados obtenidos, tanto para una solución semi ideal como para una solución real, obtenidos por medio de la aplicación computacional y por medio de cálculos realizados a mano, se concluye que son aproximadamente iguales obteniendo porcentajes de error tan bajos como 0% para la presión semi ideal y tan altos como 2.74% para la composición real del líquido en la solución del primer componente, basados en el supuesto que los resultados obtenidos a mano son los correctos.

III. Burbuja T

<i>Solución semi ideal $\Phi_i = 1$</i>		
<i>Temperatura</i>	$T = \sum_i x_i T_i^{sat}$	$T = \begin{bmatrix} 329.235 \\ 337.685 \\ 373.228 \end{bmatrix}$ $T = \left(\begin{array}{l} 0.3 * 329.235 + \\ 0.4 * 337.685 + \\ 0.3 * 373.228 \end{array} \right)$ $= 345.813 \text{ K}$
<i>Presión de saturación</i>	$\log Psat = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$Psat = \begin{bmatrix} 1.7297 \\ 1.3838 \\ 0.3493 \end{bmatrix} \text{ bar}$

Continuación burbuja T

<p>Coeficiente de actividad</p>	$\gamma_i = \exp \left[\begin{aligned} &1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ &- \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{aligned} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 1.52525 \\ 1.04915 \\ 1.65772 \end{bmatrix}$
<p>Solución semi ideal $\Phi_i = 1$</p>		
<p>Presión J (sustancia 1)</p>	$P_j = \frac{P}{\sum_i \frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_j} \right)}$	$P_j = 1.1879 \text{ bar}$
<p>Temperatura de burbuja</p>	$T = \frac{B_j}{A_j - \log P_j} - C_j + 273.15$	$T = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 1.1879} - 228.06 + 273.15 = 333.97 \text{ K}$
<p>Composición</p>	$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$	$y_1 = \frac{0.3 * 1.52525 * 1.1878}{1 * 1.013} = 0.5364$ $y_i = \begin{bmatrix} 0.53641 \\ 0.36191 \\ 0.10168 \end{bmatrix}$
<p>Solución real</p>		
<p>PHI Φ</p>	$\Phi_i = \frac{\hat{\Phi}_i}{\phi_i^{sat}}$ $\hat{\Phi}_i = \text{EXP} \left(\left(\frac{bi}{b} \right) (Z - 1) - \ln(Z - B) + \left(\frac{A}{B} \right) \left(\left(\frac{bi}{b} \right) - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{(2Z) + (2B)}{2Z} \right) \right)$ $\phi_i^{sat} = \text{EXP} \left(Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right)$ <p>El código para los cálculos de $\hat{\Phi}_i$ y ϕ_i^{sat} se presentan en la sección de fugacidad.</p>	$\hat{\Phi}_i = \begin{bmatrix} 0.97699 \\ 0.98639 \\ 0.99225 \end{bmatrix}$ $\phi_i^{sat} = \begin{bmatrix} 0.9672 \\ 0.98382 \\ 0.99760 \end{bmatrix}$ $\Phi_i = \begin{bmatrix} 1.01009 \\ 1.00261 \\ 0.99462 \end{bmatrix}$

Continuación burbuja T

Coeficiente de actividad	$\gamma_i = \exp \left[1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 1.5249 \\ 1.0491 \\ 1.6573 \end{bmatrix}$
Presión saturación especie j (1)	$P_j = \frac{P}{\sum_i \frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \right)}$	$P_j = 1.1941 \text{ bar}$
Temperatura de burbuja	$T = \frac{B_j}{A_j - \log P_j} - C_j + 273.15$	$T = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 1.1941} - 228.06 + 273.15 = 334.13 \text{ K}$
Composición	$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$	$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} = \frac{0.3 * 1.5249 * 1.1878}{1.01009 * 1.0133} = 0.53089$ $y_i = \begin{bmatrix} 0.53089 \\ 0.36096 \\ 0.10815 \end{bmatrix}$

Código iterativo para el cálculo de burbuja T

```

while (E > e && k < n) {
    sumatorio2 = 0;
    PSatS = AntoineV.AntoineVector(TburbujaTi, A, B, C);
    for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
        yii[i] = (Composicion[i] * gamma[i] * PSatS[i]) / (phiR[i] *
PSistema); }
    phiSol = phi.FugacidadM(TburbujaTi, PSistema, Tc, W, yii, Pc, EcPhi);
    if (tipo == 0) {
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
            phiR[i] = 1.0; }}
    if (tipo == 1) {
        for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {

```

Continuación código iterativo para el cálculo de burbuja T

```

phiSat[i] = phisat.PRPuro(W[i], Tc[i], Pc[i], TburbujaTi, PSatS[i], "PR");
    phiR[i] = phiSol[i] / phiSat[i];
    System.out.println("phi="+phiR[i]+"
phisat="+phiSat[i]+"phisol="+phiSol[i]); }
    if (EcAct == "Wilson") {
        gamma = GammaWilson.WilsonM(Composicion, a, Vm, TburbujaTi); }
    if (EcAct == "NRTL") {
        gamma = NRTLM.NRTLM(Composicion, a, TburbujaTi, alfa); }
    for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
        sumatorio2 += (Composicion[i] * gamma[i] * PSatS[i]) / (phiR[i]
* PSatS[0]); }
    PjSats = PSistema / sumatorio2;
    Tjj = antoineTVector.AntoineTVector(PjSats, A, B, C);
    TburbujaTF = Tjj[0];
    E = Math.abs((TburbujaTF - TburbujaTi));
    TburbujaTi = TburbujaTF;
    k++; }

```

$y = \begin{bmatrix} 0.53641 \\ 0.36191 \\ 0.10168 \end{bmatrix} T = [333.97]K$ semi ideal

$y = \begin{bmatrix} 0.53375 \\ 0.36329 \\ 0.10296 \end{bmatrix} T = [334.13]K$ real

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Composición de vapor para el pimer componente

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.53375 - 0.53089}{0.53089} \right| * 100 = 0.69\%$$

Al comparar los resultados obtenidos, tanto para una solución semi ideal como para una solución real, obtenidos por medio de la aplicación computacional y por medio de cálculos realizados a mano, se concluye que son aproximadamente iguales obteniendo porcentajes de error tan bajos como 0% para la temperatura real e ideal, de igual manera para la composición del vapor de uno de los componentes en la solución semi ideal. Y también se encuentran porcentajes de error tan elevados como 0.53% para la composición del vapor en

la solución real de uno de los componentes, basados en el supuesto que los resultados obtenidos a mano son los correctos.

I. Rocío T

Solución semi ideal $\Phi_i = 1$		
Temperatura de saturación	$T_i = \frac{B_i}{A_i - \log P} - C_i + 273.15$	$T_i = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 1.0133} - 228.06 = 329.235$ $T^{sat} = \begin{bmatrix} 329.235 \\ 337.685 \\ 373.228 \end{bmatrix} K$
Temperatura inicial	$T = \sum_i x_i T_i^{sat}$	$T = (0.3 * 329.235 + 0.4 * 337.685 + 0.3 * 373.228)$ $= 345.813 K$
Presión de saturación	$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$P_{sat} = 10^{4.2184 - \frac{1197.01}{345.813 + 228.06 - 273.15}}$ $= 1.7297$ $P_{sat} = \begin{bmatrix} 1.7297 \\ 1.3838 \\ 0.3493 \end{bmatrix} bar$
Presión saturación especie j (1)	$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right)$	$1.013 * \left(0.3 \left(\frac{1.7297}{1.7297} \right) + 0.4 \left(\frac{1.7297}{1.3838} \right) + 0.3 \left(\frac{1.7297}{0.3493} \right) \right)$ $= 2.31454 bar$
Temperatura	$T_j = \frac{B_j}{A_j - \log P_j} - C_j + 273.15$	$T_j = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 2.3154} - 228.06 + 273.15 = 355.69 K$

Continuación Rocío T

<p>Presión de saturación</p>	$\log P_{sat}$ $= A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$P_{sat} = 10^{4.2184 - \frac{1197.01}{355.69 + 228.06 - 273.15}}$ $= 2.315 \text{ bar}$ $P_{sat} = \begin{bmatrix} 2.3154 \\ 1.9789 \\ 0.5239 \end{bmatrix} \text{ bar}$
<p>Composición inicial</p>	$x_i = \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \frac{0.3 * 1.013}{1 * 2.3154} = 0.1312$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.1312 \\ 0.2047 \\ 0.5800 \end{bmatrix}$
<p>Normalizar x</p>	$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$	$x_i = \begin{bmatrix} 0.1433 \\ 0.2235 \\ 0.6332 \end{bmatrix}$
<p>Coefficiente de actividad</p>	γ_i $= \exp \left[\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \\ - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \end{array} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 2.44027 \\ 1.162253 \\ 1.194354 \end{bmatrix}$

Continuación de Rocío T.

<p>Presión saturación especie j (1)</p>	$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right)}{\gamma_i}$	$1.013 * \left(\frac{0.3}{2.44027} \left(\frac{1.7297}{1.7297} \right) \right) + \frac{0.4}{1.1622} \left(\frac{1.7297}{1.3838} \right) + \frac{0.3}{1.1944} \left(\frac{1.7297}{0.3493} \right) = 1.6569 \text{ bar}$
<p>Temperatura</p>	$T_j = \frac{B_j}{A_j - \log P_j} - C_j + 273.15$	$T_j = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 1.6569} - 228.06 + 273.15 = 344.89 \text{ K}$
<p>Presión de saturación</p>	$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$P_{sat} = 10^{4.2184 - \frac{1197.01}{344.89 + 228.06 - 273.15}} = 1.6815$ $P_{sat} = \begin{bmatrix} 1.6815 \\ 1.3368 \\ 0.3358 \end{bmatrix} \text{ bar}$
<p>Composición</p>	$x_i = \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \frac{0.3 * 1.013}{2.44027 * 1.6815} = 0.0799$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.074 \\ 0.2608 \\ 0.7576 \end{bmatrix}$
<p>Normalizar x</p>	$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$	$x_i = \begin{bmatrix} 0.0677 \\ 0.2387 \\ 0.6935 \end{bmatrix}$

Continuación de Rocío T.

<p>Coeficiente de actividad</p>	$\gamma_i = \exp \left[1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 3.9399 \\ 1.3622 \\ 1.0763 \end{bmatrix}$
<p>Resultado final</p>	$T = 347.2$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.0483 \\ 0.2020 \\ 0.7497 \end{bmatrix}$	
<p><i>Solución real</i></p>		
<p>Presión de saturación</p>	$\log Psat = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$Psat = 10^{4.2184 - \frac{1197.01}{347.2 + 228.06 - 273.15}}$ $= 1.8039 \text{ bar}$ $Psat = \begin{bmatrix} 1.8039 \\ 1.4570 \\ 0.3703 \end{bmatrix} \text{ bar}$
<p>PHI Φ</p>	$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$ $\hat{\phi}_i = \text{EXP} \left(\left(\frac{bi}{b} \right) (Z - 1) - \ln(Z - B) + \left(\frac{A}{B} \right) \left(\left(\frac{bi}{b} \right) - \sigma_i \right) \ln \left(\frac{(2Z) + (2B)}{2Z} \right) \right)$ $\phi_i^{sat} = \text{EXP} \left(Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right)$ <p><i>El código para los cálculos de $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i^{sat} se presentan en la sección de fugacidad.</i></p>	$\hat{\phi}_i = \begin{bmatrix} 0.9812 \\ 0.9882 \\ 0.9926 \end{bmatrix}$ $\phi_i^{sat} = \begin{bmatrix} 0.9623 \\ 0.9818 \\ 0.9968 \end{bmatrix}$ $\Phi_i = \begin{bmatrix} 1.0196 \\ 1.0065 \\ 0.9958 \end{bmatrix}$

Continuación de Rocío T.

<p><i>Composición</i></p>	$x_i = \frac{y_i P \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \frac{0.3 * 1.013 * 1.0196}{3.9399 * 1.8039}$ $= 0.204$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.04323 \\ 0.2037 \\ 0.7529 \end{bmatrix}$
<p><i>Coefficiente de actividad</i></p>	$\gamma_i = \exp \left[\frac{1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)}{- \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j * \Lambda_{kj}}} \right]$	$\gamma_i = \begin{bmatrix} 3.8973 \\ 1.3557 \\ 1.0784 \end{bmatrix}$
<p><i>Presión saturación especie j (1)</i></p>	$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right)$	1.013 $* \left(\frac{0.3}{2.44027} \left(\frac{1.8039}{1.8039} \right) \right)$ $+ \frac{0.4}{1.1622} \left(\frac{1.8039}{1.4570} \right)$ $+ \frac{0.3}{1.1944} \left(\frac{1.8039}{0.3703} \right)$ $= 1.819 \text{ bar}$
<p><i>Composición</i></p>	$x_i = \frac{y_i P \Phi_i}{\gamma_i P_i^{sat}}$	$x_i = \frac{0.3 * 1.013 * 1.0196}{3.8973 * 1.8039}$ $= 0.044$ $x_i = \begin{bmatrix} 0.044 \\ 0.2065 \\ 0.7578 \end{bmatrix}$
<p><i>Temperatura</i></p>	$T_j = \frac{B_j}{A_j - \log P_j} - C_j + 273.15$	$T_j = \frac{1197.01}{4.2184 - \log 1.819}$ $-228.06 + 273.15 = 347.5 \text{ K}$

Código iterativo para el cálculo de Rocío T

```

double[] gamma2 = new double[Composicion.length];
    while (E > e && k < N) {
        kk = 0;
        EE = 1;
        sumatorio3 = 0;
        PSatS = AntoineV.AntoineVector(Ti1, A, B, C);
        if (tipo == 0) {
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
    phiR[i] = 1.0; }}
phiSol = PRM.FugacidadM(Ti1, PSistema, Tc, W, Composicion, Pc, EcPhi);
        if (tipo == 1) {
            for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
                phiSat[i] = phisat.PRPuro(W[i], Tc[i], Pc[i], Ti1, PSatS[i],
"RK");

                phiR[i] = phiSol[i] / phiSat[i];
                System.out.println("phi="+phiR[i]+"
phisat="+phiSat[i]+"phisol="+phiSol[i]); }}
            while (EE > ee && kk < n) {
                suma = 0;
for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
                    xi[i] = (Composicion[i] * phiR[i] * PSistema) /
(gamma1[i] * PSatS[i]);
                    suma += xi[i]; }
                for (int i = 0; i < Composicion.length; i++) {
xi[i] = xi[i] / suma;
                }
                if (EcAct == "Wilson") {
                    gamma2 = GammaWilson.WilsonM(xi, a, Vm, Ti1);
                }
                if (EcAct == "NRTL") {
                    gamma2 = NRTLM.NRTLM(xi, a, Ti1, alfa);
                }
                EE = Math.abs(gamma2[0] - gamma1[0]);
                gamma1 = gamma2;

                kk++;
            }
            for (int i = 0; i < PSatS.length; i++) {
sumatorio3 += (Composicion[i] * PSatS[0] * phiR[i]) / (gamma1[i] * PSatS[i]);
            }
PjSats = PSistema * sumatorio3;
            Tjj = antoinetVector.AntoinetVector(PjSats, A, B, C);
            Ti2 = Tjj[0];
            E = Math.abs((Ti2 - Ti1) / Ti1);
            Ti1 = Ti2;
            k++;
        }
    }

```

$$x = \begin{bmatrix} 0.04246 \\ 0.20241 \\ 0.75512 \end{bmatrix} T = [347.44]K \text{ semi ideal}$$

$$x = \begin{bmatrix} 0.04389 \\ 0.20510 \\ 0.75101 \end{bmatrix} T = [347.41]K \text{ real}$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Temperatura real en el punto de rocío

$$\% \text{ error} = \left| \frac{347.41 - 347.5}{347.5} \right| * 100 = 0.026\%$$

Temperatura real en el punto de rocío

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.04246 - 0.0483}{0.0483} \right| * 100 = 12\%$$

Al comparar los resultados, tanto para una solución semi ideal como para una solución real, obtenidos por medio de la aplicación computacional y por medio de cálculos realizados a mano, se concluye que en algunos casos las diferencias son muy marcadas obteniendo porcentajes de error tan bajos como 0.026% para la temperatura real y tan elevados como 12% para la composición del líquido en la solución semi ideal del primer componente, en este caso se tiene que analizar más a fondo el porqué del porcentaje de error tan elevado y buscar posibles soluciones.

EJEMPLO 4: Cálculos de vaporización instantánea

Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3), con base en la ecuación de Wilson, realice los cálculos de las composiciones en la fase vapor como en la fase líquida y la fracción mol de vapor

$$Z_1=0.3, z_2=0.4, T=338.15 \text{ K}$$

Datos

		Parámetros de la ecuación de Antoine			Volumenes molares
Nombre	Formula	A	B	C	(cm ³ /mol)
Acetona	C ₃ H ₆ O	4.2184	1197.01	228.060	74.05
Metanol	CH ₄ O	5.2028	1580.08	239.500	40.73
Agua	H ₂ O	5.11564	1687.53 7	230.170	18.07
Sistema		Ecuación de Wilson			
		a ₁₂		a ₂₁	
Acetona/Agua		291.27		1448.01	
Metanol/Agua		107.38		469.55	
Acetona/Metanol		-161.88		583.11	

Utilizando las aplicaciones para el cálculo de Presión de rocío y Presión de burbuja, se tiene:

$$P_{\text{burbuja}} = 1.1686 \text{ bar}; P_{\text{rocío}} = 0.6916 \text{ bar}$$

Utilizando una presión de trabajo promedio entre la presión de burbuja y la presión de rocío se tiene.

$$P = \frac{P_{\text{burbuja}} + P_{\text{rocío}}}{2} = 0.9301 \text{ bar}$$

Se va hacer uso de las aplicaciones ya programadas, esta vez para hacer el cálculo de los coeficientes de actividad y fugacidad necesarios, obteniendo:

$$\gamma = \begin{pmatrix} 1.3580 \\ 1.0725 \\ 1.7948 \end{pmatrix}; \hat{\phi} = \begin{pmatrix} 0.9771 \\ 0.9839 \\ 0.9908 \end{pmatrix}$$

Y se calcula la fracción molar de la fase vapor inicial, tomando como base 1 mol, de la siguiente manera:

$$V = \frac{(P_{\text{burbuja}} - P)}{(P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}})} = 0.4466 \text{ mol}$$

Vaporización Instantánea

Presión de saturación	$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273.15}$	$P^{sat} = \begin{bmatrix} 1.36106 \\ 1.03198 \\ 0.2531 \end{bmatrix} \text{ bar}$
Ki	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P \Phi_i}$	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P \Phi_i} = \frac{1.517 * 1.36106}{0.9301 * .9771} = 2.2719$ $K_i = \begin{bmatrix} 2.2719 \\ 1.1818 \\ 0.4526 \end{bmatrix}$
Valor de F en las diferentes iteraciones	$F = \sum \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)}$	$\begin{bmatrix} 0.93266 \\ -0.00034867 \\ -9.669E - 8 \\ -1.057E - 9 \end{bmatrix}$
Valor de df/dV en las diferentes iteraciones	$\frac{dF}{dV} = - \sum \frac{z_i(K_i - 1)^2}{(1 + V(K_i - 1))^2}$	$\begin{bmatrix} -0.3661 \\ -0.3828 \\ -0.3826 \\ -0.3826 \end{bmatrix}$
Composiciones finales	$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$	$\begin{bmatrix} 0.3605 \\ 0.4193 \\ 0.2200 \end{bmatrix}$
	$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}$	$\begin{bmatrix} 0.109 \\ 0.345 \\ 0.546 \end{bmatrix}$
	V1	0.44660000 0.70130934 0.70039843 0.70039818
Valor de la fracción mol en las diferentes iteraciones	$F + \frac{dF}{dV} \Delta V = 0 \quad \frac{-F + \frac{dF}{dV} V_1}{\frac{dF}{dV}} = V_2$	$\begin{bmatrix} 0.70130934 \\ 0.70039843 \\ 0.70039818 \\ 0.70039818 \end{bmatrix}$

Luego se sigue el proceso iterativo planteado en el siguiente código para encontrar las K_i , las composiciones en la fase vapor y en la fase líquida, y la fracción mol final de la fase vapor.

```

Código iterativo para el cálculo de P, T de Vaporización Instantánea.
if (Procio < P && P < Pburbuja) {
    gamma = WilsonM.WilsonM(z, a, Vm, T);
    phi = phiM.FugacidadM(T, P, Tc, W, z, Pc, EcPhi);

    V = (Pburbuja - P) / (Pburbuja - Procio);
    double DV = 0, cero;
    double E = 1, e = 1e-4, DF = 0, VF = 0, n = 100, k = 0;
    for (int i = 0; i < z.length; i++) {
        System.out.println("gamml="+gamma[i]+" phi="+phi[i]+" V="+V);
        Ki[i] = (Psati[i] * gamma[i]) / (phi[i] * P);
    }
    while (E > e && k < n) {
        F = 0;
        DF = 0;
        for (int i = 0; i < z.length; i++) {
            F += (z[i] * (Ki[i] - 1)) / (1 + V * (Ki[i] - 1));
            DF += -(z[i] * Math.pow((Ki[i] - 1), 2)) / Math.pow((1 + V * (Ki[i] - 1)), 2);
            xi[i] = z[i] / (1 + V * (Ki[i] - 1));
            yi[i] = Ki[i] * xi[i];
            gamma = WilsonM.WilsonM(xi, a, Vm, T);
            phi = phiM.FugacidadM(T, P, Tc, W, yi, Pc, EcPhi);
            Ki[i] = (Psati[i] * gamma[i]) / (phi[i] * P);
        }
        VF = ((DF * V) - F) / DF;
        E = Math.abs(VF - V);
        V = VF;
        k++;
    }

    for (int i = 0; i < z.length; i++) {
        milista.add("K" + i + "= " + df.format(Ki[i]));
    }

    for (int i = 0; i < z.length; i++) {
        milista.add("x" + i + "= " + df.format(xi[i]));
    }
    for (int i = 0; i < z.length; i++) {
        milista.add("y" + i + "= " + df.format(yi[i]));
    }
    milista.add("V=" + df.format(V));
}

```

$$K = \begin{pmatrix} 4.4497 \\ 1.4407 \\ 0.3124 \end{pmatrix} \quad y = \begin{pmatrix} 0.3741 \\ 0.4339 \\ 0.1920 \end{pmatrix} \quad x = \begin{pmatrix} 0.101 \\ 0.3353 \\ 0.5636 \end{pmatrix} \quad V = 0.69986 \text{ mol}$$

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Composición del tercer componente en la fase vapor

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.192 - 0.22}{0.22} \right| * 100 = 12.72\%$$

Composición del segundo componente en la fase líquida

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.3353 - 0.345}{0.345} \right| * 100 = 2.81\%$$

En este caso, los cálculos por medio de la aplicación computacional tienen porcentajes de error tan altos como un 12.7% para y_3 y tan bajos como 2.81% para x_2 en este caso se puede observar una mayor discrepancia en el tercer componente de la solución para la fase vapor.

En conclusión, por la variación de los porcentajes de error se pudiera decir que los resultados obtenidos por medio de la aplicación computacional pueden ser válidos en algunos casos, sin embargo, es necesario hacer más pruebas con ejercicios en los cuales se conozcan los resultados de los cálculos de vaporización instantánea para una solución real.

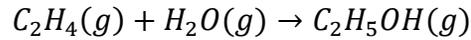
3.1.4 Ejemplo de aplicación unidad VI: Equilibrio en reacciones químicas.

A continuación, se presenta un ejemplo de aplicación de la unidad VI del programa de estudio de Termodinámica Química II.

EJEMPLO 7: Determinación de la Constante de Equilibrio (K)

Calcule la constante de equilibrio para la hidratación en fase vapor del etileno a 145 °C y a 320 °C a partir de la información que se proporciona en el apéndice A (Property Data Bank) del libro (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2000).

Primero se fijan los valores de $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_3$ Y Δa_4 para la reacción:



Las ecuaciones para el cálculo de la constante de equilibrio se pueden reorganizar como un factor K compuesto de tres términos, cada uno representando una contribución básica a su valor:

$$K = K_0 K_1 K_2$$

El primer factor K_0 representa la constante de equilibrio a la temperatura de referencia T_0 :

$$K_0 \equiv \exp\left(-\frac{\Delta G_0^o}{RT_0}\right)$$

El segundo factor K_1 es un multiplicador que proporciona el principal efecto de temperatura:

$$K_1 \equiv \exp\left(\frac{\Delta H_0^o}{RT_0}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right)$$

El tercer factor K_2 considera la influencia, mucho más pequeña, de la temperatura que resulta del cambio de ΔH^o con la misma:

$$K_2 \equiv \exp\left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T}\right)$$

El significado de Δ se indica por: $\Delta = (C_2H_5OH) - (C_2H_4) - (H_2O)$. De este modo, a partir de la información de la capacidad térmica del anexo A1 de (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2000):

$$\Delta a_0 = 4.396 - 4.221 - 4.395 = -4.22$$

$$\Delta a_1 = (0.628 - (-8.782) - (-4.186)) \times 10^{-3} = 13.596 \times 10^{-3}$$

$$\Delta a_2 = (5.546 - 5.795 - 1.405) \times 10^{-5} = -1.654 \times 10^{-5}$$

$$\Delta a_3 = (-7.024 - (-6.729) - (-1.564)) \times 10^{-8} = 1.269 \times 10^{-8}$$

$$\Delta a_4 = (2.685 - 2.511 - 0.632) \times 10^{-11} = -0.458 \times 10^{-11}$$

Los valores de ΔH_{298}° y ΔG_{298}° a 298.15K para la reacción de hidratación se encuentra a partir de los datos del anexo A1 de (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2000) para el calor de formación y la energía de Gibbs de formación:

$$\Delta H_{298}^\circ = -234950 - 52500 - (-241810) = -45640 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -167730 - 68480 - (-228420) = -7790 \text{ Jmol}^{-1}$$

Código para el cálculo de cambios en las propiedades.

```
for (int i = 0; i < A.length; i++) {
    AT += vi[i] * A[i];
    BT += vi[i] * B[i];
    CT += vi[i] * C[i];
    DT += vi[i] * D[i];
    HET += vi[i] * HE[i];
    GFT += vi[i] * GF[i];
}
```

$$K_0 \equiv \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) = \exp\left(\frac{7790}{8.314 * 298.15}\right) = 23.164$$

Para T=418.15:

$$K_1 \equiv \exp\left(\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right) = \exp\left(-\frac{45640}{8.314 * 298.15} * \left(1 - \frac{298.15}{418.15}\right)\right) = 0.00507$$

$$K_2 \equiv \exp\left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T}\right)$$

Donde:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT = IDCPH(T_0, T, A, B, C, D, F)$$

$$= IDCPH(298.15, 418.15; -4.22 + 13.596E^{-3}T, -1.654E^{-5}T^2, +1.269E^{-8}T^3, -0.458E^{-11}T^4)$$

$$= -14.0337$$

Código para el cálculo del cambio de entalpía del gas ideal

```
public class deltaHgi {
    public double deltaHgi(double T0, double TF, double A, double B, double C,
double D, double F) {
        double CPR = 0;
        CPR = (A * (TF - T0)) + ((0.5 * B) * (Math.pow(TF, 2) - Math.pow(T0, 2)))
+ ((1.0 / 3.0) * C * (Math.pow(TF, 3) - Math.pow(T0, 3)))
        +((1.0 / 4.0) * (D * (Math.pow(TF, 4) - Math.pow(T0,
4))))+((1.0/5.0)* (F * (Math.pow(TF, 5) - Math.pow(T0, 5))));
        return CPR;    }}

```

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = IDCPS(T_0, T, A, B, C, D)$$

$$= IDCPS\left(298.15, 418.15; \frac{-4.22}{T} + 13.596E^{-3}, -1.654E^{-5}T, +1.269E^{-8}T^2, -0.458E^{-11}T^3\right)$$

$$= -0.040356$$

Código para el cambio de entropía del gas ideal

```
public class deltaSgi {
    public double deltaSgi(double A, double B, double C, double D, double F, double
T1, double T2) {
        double CPR = 0, deltaSgi;
        deltaSgi = ((A * (Math.log(T2) - Math.log(T1))) + (B * (T2 - T1)) + (0.5 * C *
(Math.pow(T2, 2) - Math.pow(T1, 2))) + ((1.0 / 3.0) * D * (Math.pow(T2, 3) -
Math.pow(T1, 3)))+(1.0 / 4.0) * F * (Math.pow(T2, 4) - Math.pow(T1, 4)))) ;
        return deltaSgi;    }}

```

$$K_2 \equiv \exp\left(-\frac{1}{418.15}(-14.0337) - 0.040356\right) = 0.99332$$

Por lo tanto:

$$K = 23.164 * 0.00507 * 0.99332 = 0.11666$$

Con estos valores los siguientes resultados se obtienen con facilidad:

T/K	K ₀	K ₁	K ₂	K
298.15	23.164	1	1	23.1646
418.15	23.164	0.00507	0.99332	0.11666

Código para el cálculo de la constante de equilibrio K
<pre> K0 = Math.exp(-GFT / (R * 298.15)); K10 = Math.exp((HET / (R * 298.15)) * (1 - (298.15 / T0))); K20 = Math.exp(-(1 / T0) * deltaHgi0 + deltaSgi0); K1F = Math.exp((HET / (R * 298.15)) * (1 - (298.15 / TF))); K2F = Math.exp(-(1 / TF) * deltaHgiF + deltaSgiF); KT0 = K0 * K10 * K20; KTF = K0 * K1F * K2F; </pre>
Ko=23.16460 K1=0.00507 K2=0.94489 K=0.11104

En conclusión, los datos obtenidos por medio de la aplicación computacional son bastantes cercanos a los obtenidos realizando los cálculos de manera manual, obteniendo porcentajes de errores relativamente bajos para todos los factores de la constante K, para los factores K₀ y K₁ se tiene un porcentaje de error muy cercano a 0%, para K₂ el porcentaje de error es del 4.87% y para la constante de equilibrio existe un porcentaje de error del 4.81%

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Factor K₂

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.94489 - 0.99332}{0.99332} \right| * 100 = 4.87\%$$

Constante de equilibrio

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.11104 - 0.11666}{0.11666} \right| * 100 = 4.81\%$$

3.2 Comparación de resultados por método de cálculo y por la herramienta de programación.

En la tabla 3.1 se presenta la recopilación de todos los resultados obtenidos tanto para la herramienta de cálculo, como los resultados obtenidos por métodos de resolución.

Tabla 3.1 Cuadro comparativo de la herramienta de cálculo y los métodos de cálculo.

Tema evaluado	Resultado por método de cálculo.	Resultado por la herramienta de programación.
Derivada e Integral numérica		
Ejercicio 1		
$(\partial T/\partial P)S$ °R pie ² /lb	0.00511	0.00511005
$(\partial v/\partial S)P$ °R pie ² /lb	0.00513	0.0051292
Ejercicio 2		
$(\partial H/\partial S)P$ °R	763.25	763.49
Ejercicio 3		
$\int_{S_1}^{S_2} T dS$ BTU/lb	108.203	108.52
$\int_{V_1}^{V_2} P dV$ lbf pulg ³ /pulg ² lbm	99790.52	99789.408
Presión de Saturación		
Agua por Antoine bar	0.03547	0.03547
Agua por Wagner bar	0.035188	0.03519
Propileno Antoine bar	15.3796	15.37961
Constante de Equilibrio		
Hidratación Etileno (vapor)		
Ko 418.15K	23.1646	23.16460
K1 418.15K	0.005073	0.00510
K2 418.15K	0.993228	0.94499
K 418.15K	0.121932	0.11157
Propiedades Termodinámicas		
Entalpía(H) J/mol	6633.66	6627.25
Entropía (S) J/mol K	25.95	25.88
Energía Interna (U) J/mol	6575.61	6570.85
Energía libre de Gibbs (G) J/mol	-753.27	-732.72
Energía de Helmholtz (A) J/mol	-811.35	-789.11
Fugacidad		
Fugacidad en solución		
ϕ_a	0.93954	0.94493
ϕ_b	0.80678	0.81901
Fugacidad componente puro		
ϕ_a	0.929	0.9289
ϕ_b	0.6992	0.6993
f_a bar	18.58	18.579
f_b bar	69.92	69.925
Equilibrio liquido vapor		
Presión de burbuja(semi ideal) bar	1.17576	1.17573

Tabla 3.1 Cuadro comparativo de la herramienta de cálculo y los métodos de cálculo. (Continuación)

y(burbuja semi ideal)	[0.5264] 0.3674 0.1062]	[0.5268] 0.3679 0.1052]
Presión de burbuja(real) <i>bar</i>	1.1685	1.16844
	[0.5208] 0.3662 0.1130]	[0.5244] 0.3691 0.1065]
Presión de Rocío(semi ideal) <i>bar</i>	0.69074	0.69069
x(rocio semi ideal)	[0.0355] 0.1897 0.7748]	[0.03502] 0.18774 0.77724]
Presión de Rocío (real)	0.6933	0.69157
x(rocio real)	[0.0350] 0.1877 0.7773]	[0.03598] 0.18971 0.77431]
Temperatura de burbuja(semi ideal) K	333.97	333.96
y(semi ideal)	[0.53641] 0.36191 0.10168]	[0.53643] 0.36190 0.10167]
Temperatura de burbuja(real)K	334.13	334.12
y(real)	[0.53089] 0.36096 0.10815]	[0.53377] 0.36328 0.10295]
Temperatura de Rocío (semi ideal) K	347.2	347.43
x (semi ideal)	[0.0483] 0.2020 0.7497]	[0.0425] 0.2024 0.7551]
Temperatura de Rocío(real) K	347.5	347.41
x (real)	[0.044] 0.2065 0.7578]	[0.0439] 0.2051 0.7510]
Vaporización Instantánea		
Fracción molar vapor <i>V</i> (mol)	0.700398	0.6999

3.3 Resultados de la herramienta de cálculo de programación.

En la tabla 3.2 se presentan los porcentajes de error de todos los calculo

Formula del porcentaje de error:

$$\% \text{ error} = \left| \frac{\text{Valor}_{\text{aproximado}} - \text{Valor}_{\text{exacto}}}{\text{Valor}_{\text{exacto}}} \right| * 100$$

Donde: El valor aproximado es el obtenido por la herramienta de programación y el valor exacto es el obtenido por otros métodos de resolución.

Ejemplo de cálculo del porcentaje de error del valor calculado con la herramienta de programación con respecto al calculado con otros métodos de cálculos.

Derivada e integral numérica

Ejercicio 1.

$$\% \text{ error} = \left| \frac{0.0051105 - (0.00511)}{0.00511} \right| * 100$$

$$\% \text{ error} = 0.009785\%$$

Tabla 3.2 Porcentajes de error de la herramienta de programación con relación al obtenido operativamente.

Tema evaluado	Resultado por método de cálculo.
Derivada e integral numérica	
Ejercicio 1	
$(\partial T/\partial P)_S$ ($^{\circ}R \cdot \text{pie}^2/\text{lb}$)	0.009785%
$(\partial V/\partial S)_P$ ($^{\circ}R \cdot \text{pie}^2/\text{lb}$)	0.015595%
Ejercicio 2	
$(\partial H/\partial S)_P$ ($^{\circ}R$)	0.031%
Ejercicio 3	
$\int_{S_1}^{S_2} T dS$ (BTU/lb)	0.293%
$\int_{V_1}^{V_2} P dV$ (lbf pulg³/pulg²lbm)	0.001114%
Presión de Saturación	
Agua por Antoine (bar)	0

Continua...

Tabla 3.2 Porcentajes de error de la herramienta de programación con relación al obtenido operacionalmente. (Continuación)

Tema evaluado	Resultado por método de cálculo.
Agua por Wagner (bar)	0.00568%
Propileno Antoine (bar)	$6.5 \cdot 10^{-3}$ %
Constante de Equilibrio	
Hidratación Etileno (vapor)	
Ko 418.15K	0
K1 418.15K	0.53%
K2 418.15K	4.856%
K 418.15K	8.498%
Propiedades Termodinámicas	
Entalpía(H)	0.097%
Entropía (S)	0.27%
Energía Interna (U)	0.07%
Energía libre de Gibbs (G)	2.73%
Energía de Helmholtz (A)	2.74%
Fugacidad	
Componente puro	
f_b (bar)	0%
ϕ_b	0%
Fugacidad en solución	
ϕ_a	0.574%
ϕ_b	1.5%
Equilibrio liquido vapor	
Presión de burbuja(semi ideal) (bar)	0.00255%
y(burbuja semi ideal)	[0.075988% 0.1361% 0.9416%]
Presión de burbuja(real) (bar)	0.005135%
y(burbuja real)	[0.6912% 0.7919% 5.75%]
Presión de Rocío(semi ideal) (bar)	0.00724%
x(rocio semi ideal)	[1.35% 1.033% 0.315%]
Presión de Rocío (real)	0.2495%
x(rocio real)	[2.8% 1.071% 0.38%]
Temperatura de burbuja (semi ideal) K	0.00299%

Continua...

Tabla 3.2 Porcentajes de error de la herramienta de programación con relación al obtenido operacionalmente. (Continuación)

Tema evaluado	Resultado por método de cálculo.
Temperatura de burbuja(real)K	0.002993%
y(semi ideal)	[0.00373% 0.00276% 0.0098%]
y(real)	[0.54% 0.643% 4.81%]
Temperatura de Rocío (semi ideal) K	0.066%
x(semi ideal)	[12% 0.198% 0.72%]
Temperatura de Rocío(real) K	0.026%
x(real)	[0.227% 0.6779% 0.897%]
Vaporización Instantánea	
Fracción molar vapor V (mol)	0.071%

Bibliografía

1. Hougen, O. A., Watson, K. M., y Ragatz , R. A. (1982). *Principio de los Procesos Químicos* (Vol. 2). Madrid,España: Reverté.
2. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., Y O'Connell, J. P. (2000). *The Properties of Gases and Liquids* (Vol. 5 Ed). New York, USA: McGraw-Hill Companies, Inc.
3. Rodríguez, J. A. (2009). Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de Ingeniería. En J. A. Rodr., *Introducción a la Termodinámica con algunas aplicaciones de Ingeniería* (pág. 18). Buenos Aires, Argentina
4. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Y Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* . México: Mc Graw Hill.

4.0 Construcción de manuales de usuario para la herramienta de programación.

Este manual tiene como finalidad dar las instrucciones necesarias para facilitar el uso de la aplicación computacional científica encargada de realizar los distintos procedimientos de cálculo en el área de la Termodinámica Química.

En primer lugar, se tiene que tener instalado Java en el equipo para que la aplicación funcione correctamente, principalmente el JDK versión 12 en adelante y de ser necesario el JRE. Estos complementos se encuentran en sus versiones más actualizadas en los siguientes links:

Link JDK: <https://www.oracle.com/java/technologies/downloads/>

Link JRE: <https://www.java.com/es/download/>

La herramienta de programación se puede ejecutar de dos maneras diferentes.

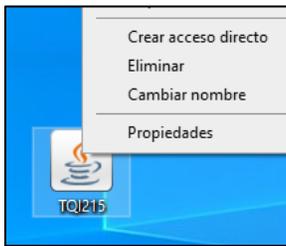
I. Ejecutar el archivo .jar desde la consola:

Este procedimiento consta de dos archivos, una carpeta llamada lib que es necesaria para que el programa funcione adecuadamente, el segundo archivo es un archivo ejecutable con extensión .jar, estos dos archivos siempre tienen que estar en la misma ubicación.



para ejecutarlo se tiene que:

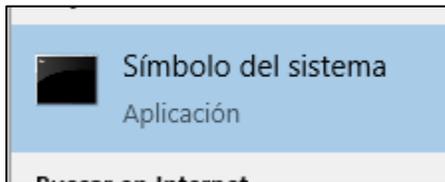
1. Saber la ubicación de los archivos, haciendo click derecho en el archivo .jar y dar click en propiedades.



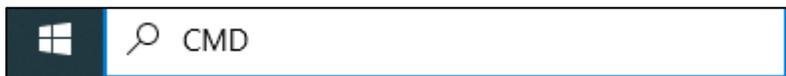
2. Luego ver la ubicación del archivo en la ficha de propiedades.



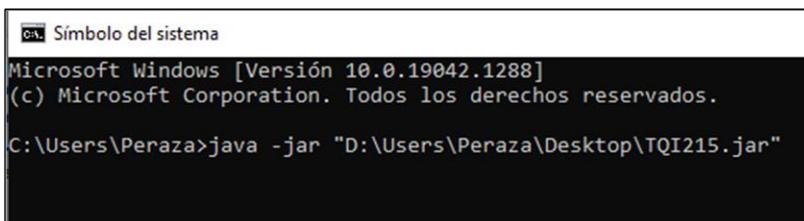
3. Después abrir la consola de Windows, escribiendo CMD en el buscador de la barra de herramientas de Windows.



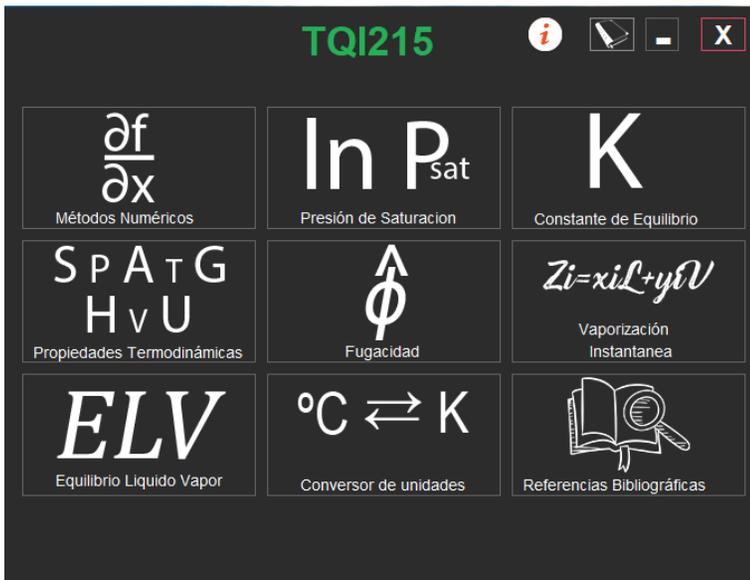
4. Hacer click en la aplicación símbolo del sistema.



5. Una vez dentro de la consola escribir el comando 'java -jar' seguido de la ubicación de su archivo.



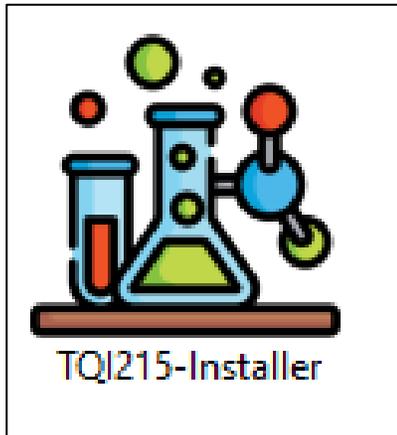
6. Dar 'enter' y se abrirá la interfaz de la aplicación.



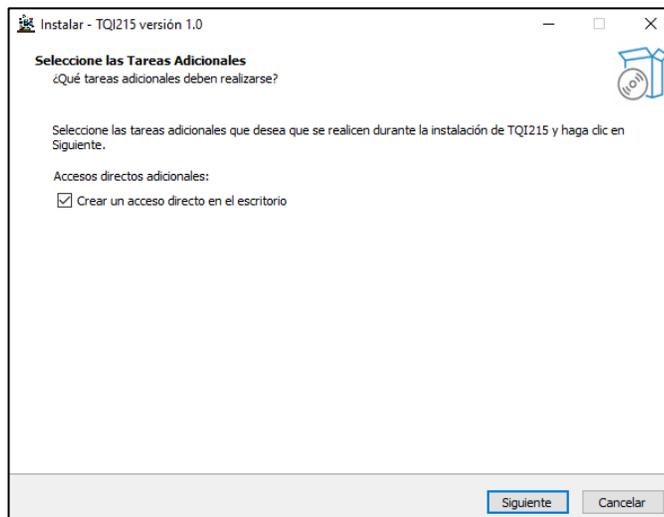
7. Depende de la versión de Java que el equipo tenga instalada también se podrá iniciar la aplicación dando doble click directamente al icono de TQI215

II. Utilizar el instalador de para Windows TQI215-Installer:

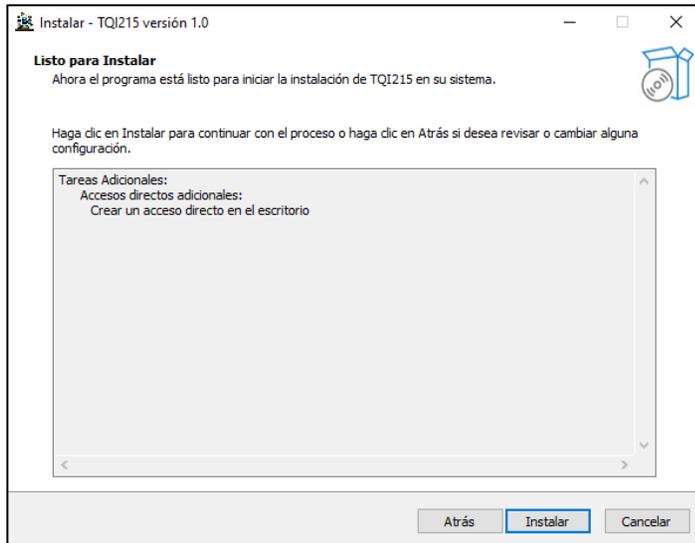
1. Hacer doble click en el instalador y se va a abrir una ventana preguntando si quiere que la aplicación haga cambios en su dispositivo, dar click en 'si'.



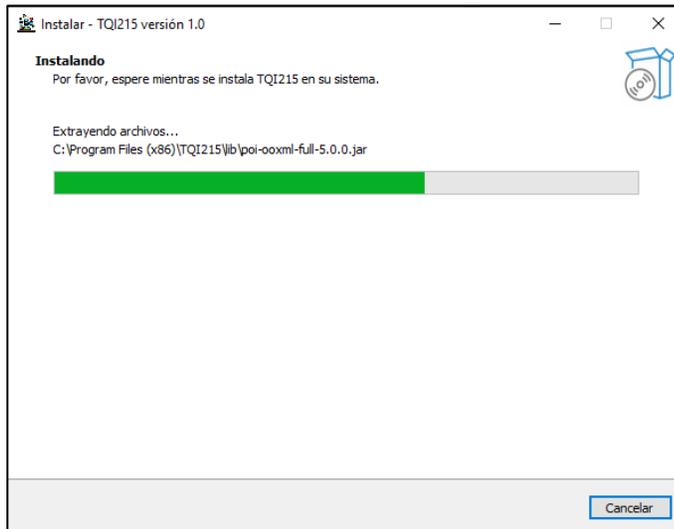
2. Entonces se inicia el proceso de instalación con la opción de crear un acceso directo al escritorio. Hacer click en siguiente



3. Luego click en Instalar



Se van a extraer los archivos a la ubicación correspondiente.



- Al completar la instalación dar click en 'finalizar' y la aplicación se ejecutará automáticamente si la casilla está seleccionada.



- De lo contrario ejecutarla dando doble click en el acceso directo creado en el escritorio.



4.1 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad I “Relaciones Termodinámicas”.

Derivaciones sistemáticas de las relaciones Termodinámicas.

En las relaciones Termodinámicas existen muchos cálculos que requieren derivadas o integrales numéricas, y para facilitarlos es necesario programar rutinas numéricas a modo de reducir el tiempo que se emplea en la solución de ejercicios.

Con esta herramienta se programan dos técnicas numéricas de cálculo que son:

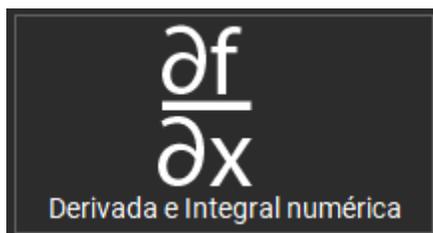
Derivación numérica (cinco puntos).

Integración numérica (método del trapecio).

En cada sección, las instrucciones de uso a parecen en la parte izquierda de la ventana.

4.1.1 Pasos para el uso de la herramienta de programación de derivación e integración numérica .

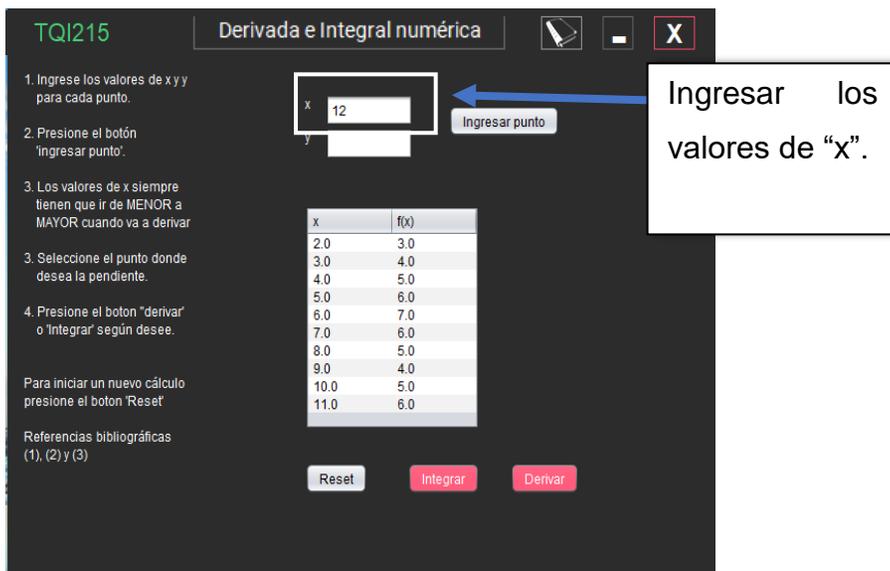
1. Una vez abierta la interface principal se selecciona la primera opción de derivación e integración numérica dando click en el siguiente botón:



Permite abrir la ventana siguiente:



2. Se ingresa el valor de "x" en la primera casilla.



3. Se ingresa el valor de “y” en la casilla.

The screenshot shows the TQI215 software interface with the title "Derivada e Integral numérica". On the left, there are four numbered instructions: 1. Ingrese los valores de x y y para cada punto. 2. Presione el botón 'Ingresar punto'. 3. Los valores de x siempre tienen que ir de MENOR a MAYOR cuando va a derivar. 4. Presione el botón 'derivar' o 'Integrar' según desee. Below these instructions, it says "Para iniciar un nuevo cálculo presione el botón 'Reset'" and "Referencias bibliográficas (1), (2) y (3)". In the center, there are input fields for 'x' (containing '12') and 'y' (containing '0'). A blue arrow points from a text box on the right to the 'y' input field. The text box says "Ingresar el valor de 'y' a utilizar." Below the input fields is a table with two columns: 'x' and 'f(x)'. The table contains the following data:

x	f(x)
2.0	3.0
3.0	4.0
4.0	5.0
5.0	6.0
6.0	7.0
7.0	6.0
8.0	5.0
9.0	4.0
10.0	5.0
11.0	6.0

At the bottom, there are three buttons: "Reset", "Integrar", and "Derivar".

4. Con los datos de “x” y “y” ingresados se da click al botón de ingresar punto. Se repite el mismo proceso para todos los pares de datos con los que se cuentan.

The screenshot shows the TQI215 software interface with the title "Derivada e Integral numérica". On the left, there are four numbered instructions: 1. Ingrese los valores de x y y para cada punto. 2. Presione el botón 'Ingresar punto'. 3. Los valores de x siempre tienen que ir de MENOR a MAYOR cuando va a derivar. 4. Presione el botón 'derivar' o 'Integrar' según desee. Below these instructions, it says "Para iniciar un nuevo cálculo presione el botón 'Reset'" and "Referencias bibliográficas (1), (2) y (3)". In the center, there are empty input fields for 'x' and 'y'. A blue arrow points from a text box on the right to the "Ingresar punto" button. The text box says "Dar click en el botón ingresar punto." Below the input fields is a table with two columns: 'x' and 'f(x)'. The table contains the following data:

x	f(x)
2.0	3.0
3.0	4.0
4.0	5.0
5.0	6.0
6.0	7.0
7.0	6.0
8.0	5.0
9.0	4.0
10.0	5.0
11.0	6.0

At the bottom, there are three buttons: "Reset", "Integrar", and "Derivar".

Recordando que los valores de “x” siempre tienen que ir de menor a mayor si se desea derivar.

5. Se procede a elegir entre las opciones de integrar o derivar según se necesite.

The screenshot shows the 'Derivada e Integral numérica' window. It includes instructions for entering points, a table of points, and buttons for 'Reset', 'Integrar', and 'Derivar'. A callout box points to the 'Integrar' and 'Derivar' buttons.

1. Ingrese los valores de x y y para cada punto.

2. Presione el botón 'Ingresar punto'.

3. Los valores de x siempre tienen que ir de MENOR a MAYOR cuando va a derivar.

3. Seleccione el punto donde desea la pendiente.

4. Presione el botón 'Derivar' o 'Integrar' según desee.

Para iniciar un nuevo cálculo presione el botón 'Reset'

Referencias bibliográficas (1), (2) y (3)

x	f(x)
2.0	3.0
3.0	4.0
4.0	5.0
5.0	6.0
6.0	7.0
7.0	6.0
8.0	5.0
9.0	4.0
10.0	5.0
11.0	6.0

Reset Integrar Derivar

Dar click en el botón ya sea de integrar o

En la tabla aparecen los resultados de la función derivada, interpolando 5 puntos igualmente espaciados.

Ejemplo de la derivación.

The screenshot shows the 'Métodos numéricos' window. It includes instructions for entering points, a table of points, and buttons for 'Reset', 'Integrar', and 'Derivar'. A callout box explains the data entry process.

1. Ingrese los valores de x y y para cada punto.

2. Presione el botón 'Ingresar punto'.

3. Los valores de x siempre tienen que ir de MENOR a MAYOR cuando va a derivar.

3. Seleccione el punto donde desea la pendiente.

4. Presione el botón 'Derivar' o 'Integrar' según desee.

Para iniciar un nuevo cálculo presione el botón 'Reset'

Referencias bibliográficas (1), (2) y (3)

x	y
2.0	3.0
3.0	4.0
4.0	5.0
5.0	6.0
6.0	7.0
7.0	6.0
8.0	5.0
9.0	4.0
10.0	5.0
11.0	6.0

x	y
5.999	7.0000173...
5.9995	7.0000091...
6.0	7.0
6.0005	6.9999899...
6.001	6.9999790...
$df(x)/dx$	0.0191638...

Reset Integrar Derivar

Se ingresa los datos en orden ascendente para los valores de "x" y luego se elige el punto donde se desea la pendiente. Y en la tabla anexa aparecen los resultados.

- Si se desea integrar se presiona el botón de integrar sin necesidad de seleccionar ningún punto y se muestra el resultado en la parte inferior.

Instrucciones:

- Ingresar los valores de x y y para cada punto.
- Presionar el botón 'ingresar punto'.
- Repetir 1 y 2 para todos los puntos.
- Los valores de x siempre tienen que ir de MENOR a MAYOR cuando va a derivar.
- Para derivar seleccionar el punto donde se desea la pendiente y click en 'Derivar'.
- Presionar el botón 'Integrar' para obtener el integral numérica.

Para iniciar un nuevo cálculo presione el botón 'Reset'

Referencias bibliográficas
(1), (2) y (3)

x	y
1.0	2.0
3.0	4.0
5.0	6.0
7.0	4.0
8.0	36.0
12.0	12.0
13.0	21.0

Resultado de la Integral: 147.0

Si se desea hacer un nuevo cálculo se da click en el botón de reset.

4.2 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad II “propiedades termodinámicas de los fluidos”.

Evaluación del cálculo de la presión de saturación.

La **Presión de vapor** o más comúnmente conocida como presión de saturación es la presión a la que a cada temperatura las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio; su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas. En la situación de equilibrio, las fases reciben la denominación de líquido saturado y vapor saturado.

Para la herramienta de programación se utilizan las ecuaciones de Antoine, Antoine extendida y la ecuación de Wagner con los parámetros obtenidos del apéndice A de (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2000).

4.2.1 Pasos para el uso de la herramienta de programación de la presión de saturación.

1. Se selecciona la opción de presión de saturación dando click en el botón siguiente:



Se abre la interfaz para el cálculo de la presión de saturación:

Una ventana de software con un fondo oscuro. En la parte superior izquierda, se muestra 'TQI215' en verde. En la parte superior central, el título de la ventana es 'Cálculo de presión de saturación'. A la derecha del título hay tres iconos de control de ventana: un icono de lápiz, un icono de menos y un icono de cerrar (X).
El contenido principal de la interfaz está dividido en varias secciones:
- A la izquierda, un panel de 'Instrucciones' con cuatro pasos numerados:
1. Elija una sustancia.
2. Ingrese la Temperatura en Kelvin a la que desea calcular la presión de saturación.
3. Haga click en el boton 'Calcular'
4. Lea los parámetros de la sustancia y la presión de saturación calculada.
Debajo de las instrucciones, se indica 'Referencias bibliográficas (3)'.
- En el centro, hay un menú desplegable etiquetado 'Name'.
- Debajo del menú, hay un campo de entrada etiquetado 'T(K)'.
- Más abajo, se indica 'Calculada con la ecuación' y 'Rango de Temperatura' con un guión '-'.
- En la parte inferior central, hay un área etiquetada 'Resultados:' con un espacio blanco rectangular.
- En la parte inferior derecha, hay un botón rectangular de color rosa con el texto 'Calcular'.

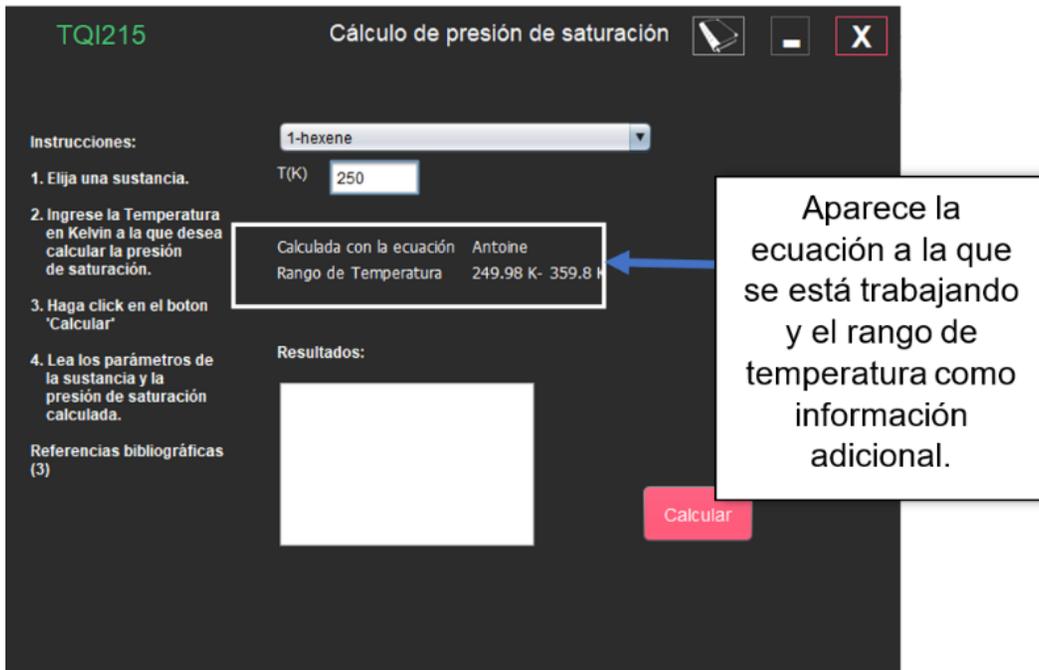
2. Se elige la sustancia de la cual se desea conocer la presión de saturación.

The screenshot shows the TQI215 software interface titled "Cálculo de presión de saturación". On the left, there are instructions: "1. Elija una sustancia.", "2. Ingrese la Temperatura en Kelvin a la que desea calcular la presión de saturación.", "3. Haga click en el boton 'Calcular'", and "4. Lea los parámetros de la sustancia y la presión de saturación calculada." Below the instructions are "Referencias bibliográficas (3)". The main area has a "Name" input field with a dropdown arrow, a "T(K)" input field, and a "Calcular" button. A blue arrow points to the dropdown arrow of the "Name" field. A text box on the right says: "Se da clickn el botón y se despliegan listado de sustancias".

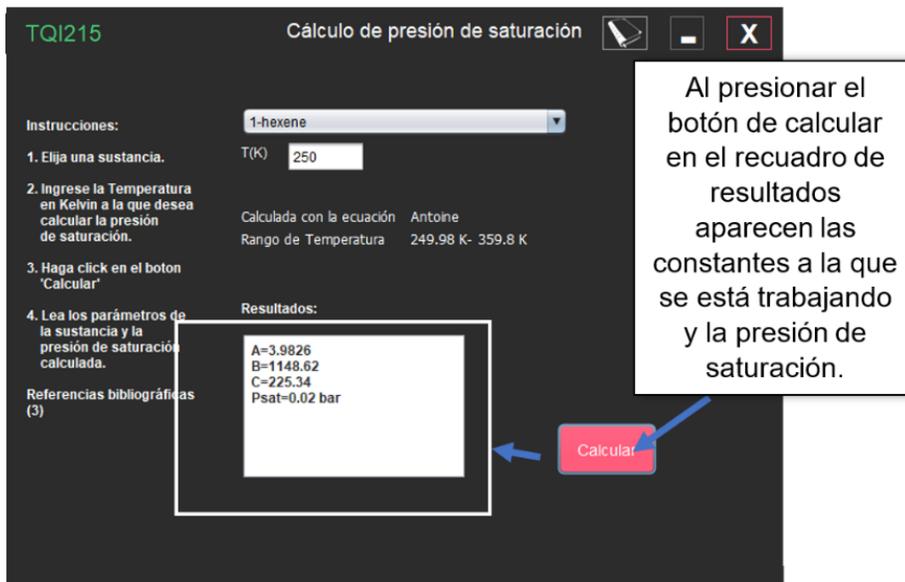
3. Se escribe la temperatura (K) a la cual se desean hacer los cálculos.

The screenshot shows the TQI215 software interface. The "Name" dropdown now shows "butane(3)". The "T(K)" input field contains the value "300". A blue arrow points to the "300" in the input field. A text box on the right says: "Se escribe la temperatura en Kelvin a la cual se trabaja los cálculos". The "Calcular" button is still visible.

Una vez colocada la temperatura aparece el rango de temperatura y el nombre de la ecuación que se está usando.



4. Se presiona el botón de calcular y aparece el resultado de la presión de vapor y las constantes de la sustancia utilizada.



4.3 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad III

“aplicación del cálculo de propiedades para sistemas de un componente”.

Fugacidad.

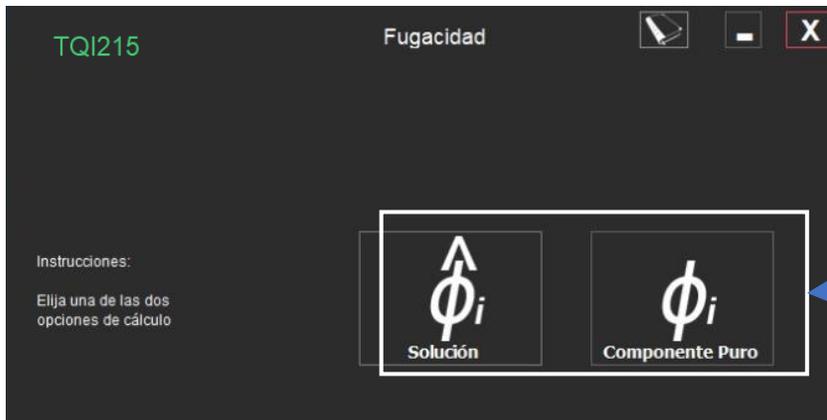
Se define como una propiedad auxiliar que actúa como un factor de corrección para transformar una ecuación ideal en un caso real. Tiene dimensiones de presión y es función de la presión. Esta propiedad auxiliar se crea en busca de dar sentido físico a las definiciones de equilibrio mostradas por el potencial químico.

4.3.1 Pasos para el uso de la herramienta de la fugacidad.

1. Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



2. Se abre la siguiente ventana.



Puede elegir entre dos opciones, para cálculos en solución y para

3. Al darle click en la opción de fugacidad en solución se tiene la siguiente ventana donde se puede elegir las sustancias a trabajar de la lista desplegable:

TQI215 Fugacidad en solución

methane

Instrucciones:

- Ingrese la Temperatura y Presión del sistema
- Elija la ecuación de estado con la que desea hacer los cálculos
- Seleccione la sustancia y proporcione su composición
- Presione el boton 'agregar'
- Repita los pasos del 1 al 4 para todas las sustancias de la Solución.
- Presione el boton 'calcular'

Referencias bibliográficas (3), (4) y (5)

Formula	Nombre	Tc (K)	Pc (bar)	w	y
N2	nitrogen	126.2	33.98	0.037	0.4
CH4	methane	190.56	45.99	0.011	0.6

Composición(y): Agregar

Eliminar Sustancia

T(K) 200 P(bar) 30 Seleccione Ecuación

Resultados

Calcular

Elegir las sustancias con las que se desea trabajar.

4. Se le ingresa la composición de la primera sustancia y se le da click a agregar y se repite para todas las sustancias de la solución.

TQI215 Fugacidad en solución

methane

Instrucciones:

- Ingrese la Temperatura y Presión del sistema
- Elija la ecuación de estado con la que desea hacer los cálculos
- Seleccione la sustancia y proporcione su composición
- Presione el boton 'agregar'
- Repita los pasos del 1 al 4 para todas las sustancias de la Solución.
- Presione el boton 'calcular'

Referencias bibliográficas (3), (4) y (5)

Formula	Nombre	Tc (K)	Pc (bar)	w	y
N2	nitrogen	126.2	33.98	0.037	0.4
CH4	methane	190.56	45.99	0.011	0.6

Composición(y): Agregar

Eliminar Sustancia

T(K) 200 P(bar) 30 Seleccione E

Resultados

Calcular

Se ingresa cual es la composición de la sustancia en la casilla y click en agregar.

En la tabla de abajo aparece la sustancia y sus parámetros obtenidos del Data Bank.

The screenshot shows the 'Fugacidad en solución' window in TQI215. A dropdown menu is set to 'methane'. A table lists substances with their properties. A callout box points to the table with the text: 'Aquí aparece las sustancias seleccionada y se repite desde el paso 2 para las demás sustancias a evaluar.'

Formula	Nombre	Tc (K)	Pc (bar)	w	y
N2	nitrogen	126.2	33.98	0.037	0.4
CH4	methane	190.56	45.99	0.011	0.6

Si desea eliminar las sustancias para colocar una nueva, se selecciona la sustancia que desea borrar y se presiona el botón de eliminar sustancia.

5. Luego se ingresa la temperatura y presión del sistema a trabajar.

The screenshot shows the same software interface. A callout box points to the 'Eliminar Sustancia' button with the text: 'Se selecciona la sustancia que se desea borrar de esta tabla.' Another callout box points to the temperature and pressure input fields with the text: 'Escribir la temperatura en Kelvin y la presión en bar.'

6. Se selecciona la ecuación que se desea usar.

The screenshot shows the 'Fugacidad en solución' window in TQI215. The substance 'methane' is selected in the dropdown menu. A table lists properties for N2 and CH4. The temperature is set to 200 K and pressure to 30 bar. The 'RK' equation of state is selected in the 'Seleccione Ecuación' dropdown. A callout box points to this dropdown with the text: 'Seleccionar de la lista desplegable la ecuación a trabajar, elegir entre: Redlich Kwong, Redlich-Kwong-Soave y Peng Robinson'.

Formula	Nombre	Tc (K)	Pc (bar)	w	y
N2	nitrogen	126.2	33.98	0.037	0.4
CH4	methane	190.56	45.99	0.011	0.6

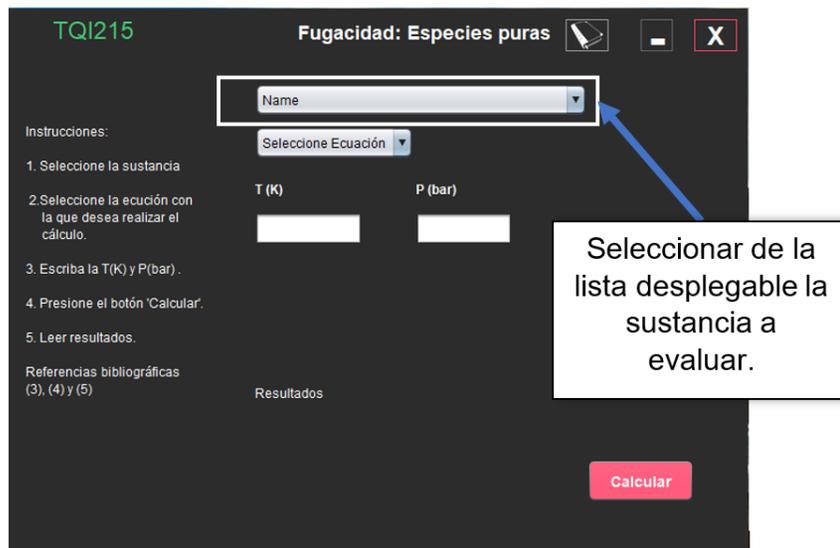
7. Se presiona el botón de calcular y en el cuadro de resultados aparecen todos los parámetros calculados.

The screenshot shows the same software interface after clicking the 'Calcular' button. The 'RK' equation is now selected in the dropdown. The 'Resultados' section displays the following values: 4525, $\ln(\phi_1) = -0.1995408377004898$, $\phi_0 = 0.9448622936133179$, and $\phi_1 = 0.8191067696929654$. A callout box points to the 'Calcular' button with the text: 'Se presiona el botón de calcular y en el recuadro aparecen los resultados.'

Si se selecciona el siguiente botón para componente puro:



Se abre la siguiente ventana, donde se puede seleccionar la sustancia a evaluar.

A screenshot of a software interface titled "Fugacidad: Especies puras". The interface is dark-themed. On the left, there are instructions in Spanish: "Instrucciones: 1. Seleccione la sustancia, 2. Seleccione la ecuación con la que desea realizar el cálculo, 3. Escriba la T(K) y P(bar), 4. Presione el botón 'Calcular', 5. Leer resultados." Below the instructions are input fields for "T (K)" and "P (bar)", and a "Calcular" button. A callout box with a blue arrow points to a dropdown menu labeled "Name" which is currently open. The callout box contains the text: "Seleccionar de la lista desplegable la sustancia a evaluar." The window title bar shows "TQI215" and "Fugacidad: Especies puras" with standard window control icons.

1. Se selecciona la ecuación para realizar los cálculos.

The screenshot shows the TQI215 software window titled "Fugacidad: Especies puras". The substance is set to "nitrogen". A dropdown menu for "Selección Ecuación" is open, showing options: "RK", "RKS", and "PR". A blue arrow points from a text box to the "RKS" option. The text box contains the following text:

Seleccionar de la lista desplegable la ecuación a evaluar. Entre las ecuaciones de:

Redlich Kwong,
Redlich-Kwong-
Soave y Peng
Robinson

Instructions on the left side of the window:

- 1. Seleccione la sustancia
- 2. Seleccione la ecuación con la que desea realizar el cálculo.
- 3. Escriba la T(K) y P(bar).
- 4. Presione el botón 'Calcular'.
- 5. Leer resultados.

Current values displayed: Tc= 126.2 K, Pc= 33.98 bar, W= 0.037. A "Resultados" button is visible at the bottom right.

2. Se ingresa la temperatura y la presión a la cual se va a trabajar.

The screenshot shows the TQI215 software window with the "Selección Ecuación" dropdown set to "RKS". The "T (K)" input field contains "200" and the "P (bar)" input field contains "30". A blue arrow points from a text box to these input fields. The text box contains the following text:

Se ingresa la temperatura en Kelvin y la presión en bar.

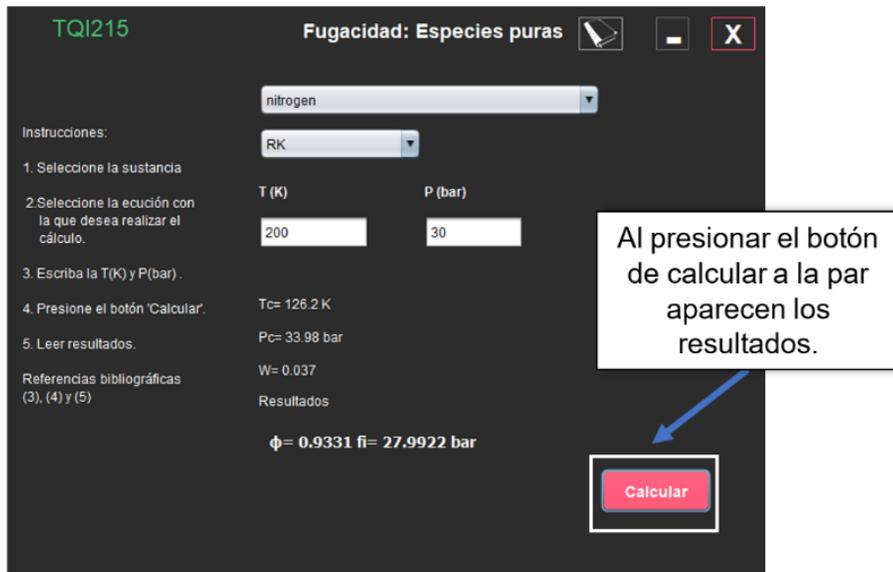
The "Calcular" button is highlighted in red at the bottom right.

Instructions on the left side of the window:

- 1. Seleccione la sustancia
- 2. Seleccione la ecuación con la que desea realizar el cálculo.
- 3. Escriba la T(K) y P(bar).
- 4. Presione el botón 'Calcular'.
- 5. Leer resultados.

Current values displayed: Tc= 126.2 K, Pc= 33.98 bar, W= 0.037. A "Resultados" button is visible at the bottom right.

Se presiona el botón de calcular para que aparezcan los resultados.



4.4 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad IV “propiedades termodinámicas en las mezclas homogéneas”.

Propiedades Termodinámicas.

Las propiedades Termodinámicas son atributos macroscópicos del sistema, las cuales pueden medirse o determinarse mediante el método adecuado asignando así valores numéricos a cada una de estas propiedades.

Existen las propiedades intensivas (No dependen de la masa) como la presión, temperatura, densidad, masa molar, concentración. Y están las propiedades extensivas (Dependen de la masa) como el volumen, masa, energía interna, Entalpia, entre otras.

4.4.1 Pasos para el uso de la herramienta de las propiedades termodinámicos.

1. Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



2. Se selecciona la sustancia del listado desplegable.

The screenshot shows the 'TQI215 Propiedades Termodinámicas' software window. On the left, there are instructions in Spanish. The main area contains input fields for Name, To(K), TF(K), Po(bar), and PF(bar). Below these are dropdown menus for 'Ecuación de estado' and 'Condicion I...'. A 'Calcular' button is at the bottom right. A callout box with a blue arrow pointing to the 'Name' dropdown menu contains the text: 'En el listado desplegable se elige la sustancia a utilizar'.

Instrucciones:

1. Seleccionar la sustancia.
2. Ingresar T y P iniciales y finales sino se cuenta con un dato de P Ingresar '0'.
3. Seleccionar la ecuación de estado.
4. Seleccionar las condiciones iniciales y finales.
5. Hacer click en el boton 'Calcular'.
6. Leer los resultados calculados.
7. Para generar tablas de vapor solo seleccione la sustancia y haga click en 'Vapor Sobrecalentado' o 'Vapor Saturado'

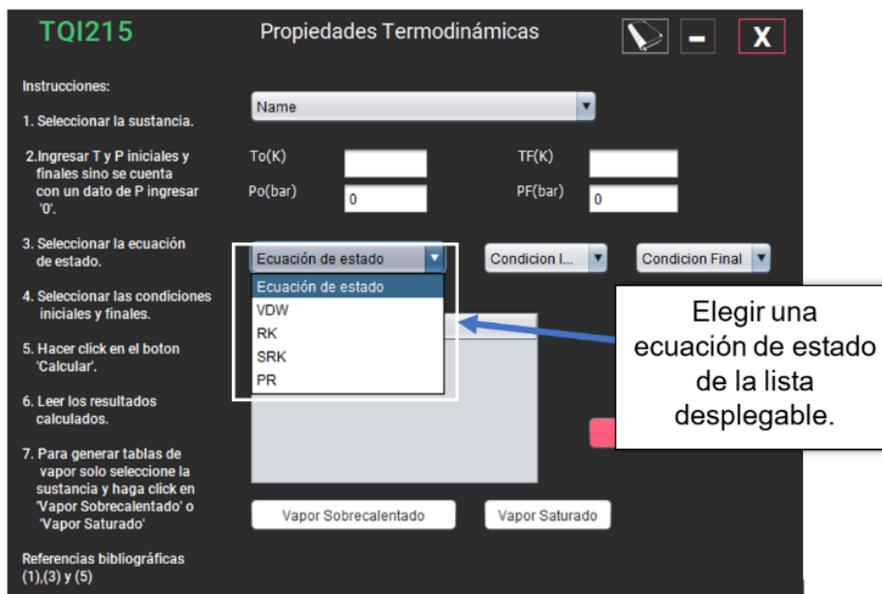
Referencias bibliográficas (1),(3) y (5)

Propiedad	Valor
-----------	-------

3. Se ingresa la temperatura inicial y final, también se ingresa la presión, si se conoce, de lo contrario ingresar el valor '0' para que la aplicación utilice la presión de saturación a esa temperatura.



4. Se selecciona la ecuación de estado a utilizar de la lista desplegable: Van der Waals, Redlich Kwong, Soave-Redlich-Kwong y Peng Robinson.



5. Se establecen las condiciones iniciales y finales del sistema.

Instrucciones:

1. Seleccionar la sustancia.
2. Ingresar T y P iniciales y finales sino se cuenta con un dato de P ingresar '0'.
3. Seleccionar la ecuación de estado.
4. Seleccionar las condiciones iniciales y finales.
5. Hacer click en el botón 'Calcular'.
6. Leer los resultados calculados.
7. Para generar tablas de vapor solo seleccione la sustancia y haga click en 'Vapor Sobrecalentado' o 'Vapor Saturado'.

Referencias bibliográficas (1),(3) y (5)

Se elige entre los valores de líquido saturado, vapor y gas ideal.

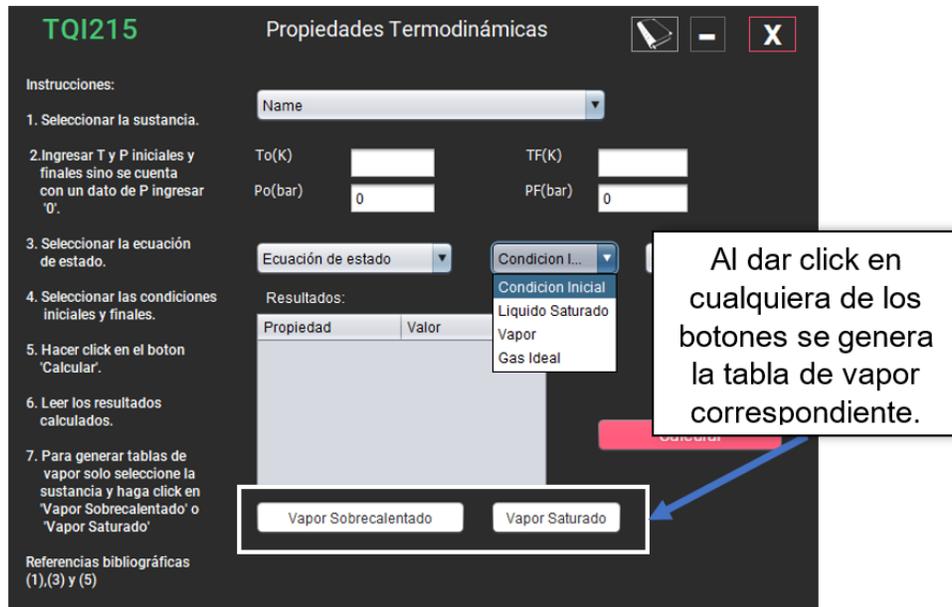
6. Se da click en el botón de calcular y los resultados aparecerán en la tabla anexa.

Al dar click en el botón de calcular se muestran los resultados la tabla.

Resultados:

Propiedad	Valor
H	6627.2505 J/mol
S	25.8871 J/mol K
ΔH_{VAPo}	19196.3835 J/mol
ΔS_{VAPo}	86.2139 J/mol K
Hro	-112.3012 J/mol
Sro	-0.3167 J/mol K
ΔH_{gi}	4026.3044 J/mol
ΔS_{gi}	-2.8412 J/mol K

- Si se quiere generar tablas de vapor sobrecalentado o saturado se selecciona la sustancia y se da click al botón correspondiente.



4.5 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad v “equilibrio de fases en sistemas multicomponentes”.

Equilibrio líquido vapor.

En Termodinámica, el equilibrio líquido- vapor (ELV) describe la distribución de una especie química entre la fase de vapor y una fase líquida. La concentración de un vapor en contacto con su líquido, especialmente en equilibrio, se expresa a menudo en términos de presión de vapor, que será una presión parcial (una parte de la presión total del gas) si hay otros gases presentes con el vapor. La presión de vapor de equilibrio de un líquido depende en general en gran medida de la temperatura.

4.5.1 Pasos para el uso de la herramienta del equilibrio liquido-vapor.

1. Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



Se abre una ventana con las cuatro opciones de cálculos disponibles, burbuja T, Rocío T, burbuja P y Rocío P.

Si se selecciona la opción de burbuja T:



2. Se abre la siguiente ventana y se elige de la lista desplegable la sustancia a trabajar.

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el boton 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y α_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el boton 'Calcular'

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Resultados:

P(bar)

Calcular

3. Se escribe la composición y el volumen molar (cm^3/mol) de la sustancia seleccionada y se da click en el botón agregar.

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el boton 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y α_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el boton 'Calcular'

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Resultados:

P(bar)

Calcular

En la tabla se presentan todos los parámetros de la sustancia agregada, que la aplicación utiliza para los cálculos.

- Para ingresar una sustancia adicional a la solución se repiten los pasos (2) y (3).
- Se elige la ecuación para calcular el coeficiente de fugacidad:

TQI215 Cálculo de Burbuja T

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el boton 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz.
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el boton 'Calcular'

water

Composición (x) Vm(cm3/mol)

0.3 18.07 **Agregar**

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Eliminar Sustancia

Resultados:

Ecuaciones para Φ y γ

- Seleccione
- Seleccione
- RK
- RKS
- PR

Se elige entre las ecuaciones de Redlich Kwong, Redlich-Kwong-Soave y Peng Robinson

- Se selecciona la ecuación para el coeficiente de actividad.

TQI215 Cálculo de Burbuja T

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el boton 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz.
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el boton 'Calcular'

water

Composición (x) Vm(cm3/mol)

0.3 18.07 **Agregar**

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson

a_{ij} (cal/mol)

Resultados:

Ecuaciones para Φ y γ

- RK
- Seleccione
- Seleccione
- Wilson
- NRTL

Se elige entre las ecuaciones de Wilson y la NRTL con la que se desea se trabajar.

P(bar)

Calcular

7. Dependiendo de la ecuación que se selecciona se escriben los parámetros de cada sustancia.

TQI215 Cálculo de Burbuja T

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el botón 'Calcular'

water

Composición (x) Vm(cm3/mol)

0.3 18.07 **Agregar**

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson

a_{ij} (cal/mol)

0	-161...	291.27
583.11	0	107.27
1448...	469.55	0

Resultados:

8. Se escribe la presión en bar y se le da click en el botón de calcular. Los resultados aparecen en el recuadro.

TQI215 Cálculo de Burbuja T

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione x y Vm
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación para el cálculo de Φ y γ
4. Proporcione los parámetros a_{ij} o b_{ij} y a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz
5. Ingrese la presión del sistema.
6. Click en el botón 'Calcular'

water

Composición (x) Vm(cm3/mol)

0.3 18.07 **Agregar**

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197
CH4O	methanol	5.20277	1580
H2O	water	5.11564	1687

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson

a_{ij} (cal/mol)

0	-161...	291.27
583.11	0	107.27
1448...	469.55	0

Resultados:

$y_2=1.6573$
 $\phi_2=0.9946$
 $y_2= 0.1030$
 T-Burbuja=334.1
 297

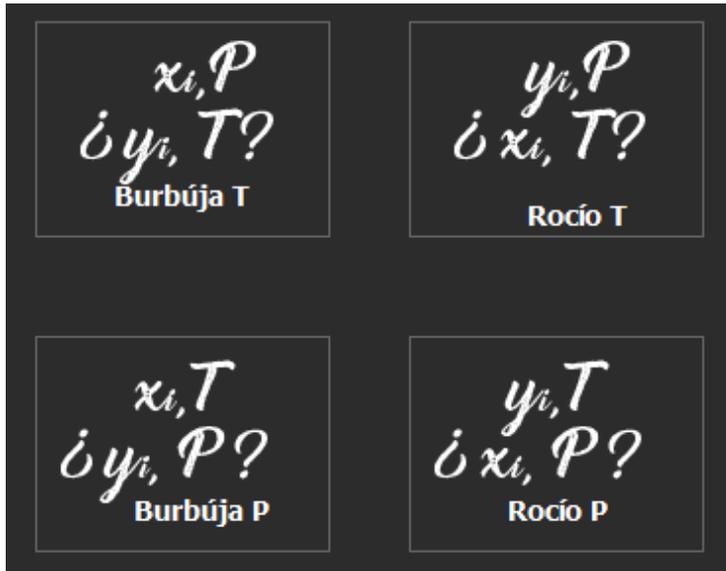
P(bar)

1.0133

Calcular

Si se selecciona otro tipo de cálculo en el submenú

Se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente ingresando las composiciones correspondientes y la temperatura (K) o presión (bar) dependiendo del caso.

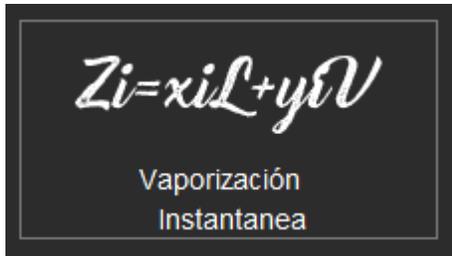


Vaporización instantánea.

El cálculo de vaporización instantánea es una importante aplicación del ELV. El nombre se originó del hecho de que un líquido a una presión igual o mayor que su presión en el punto de burbuja “vaporiza de súbito o se evapora parcialmente cuando se reduce la presión, lo que produce un sistema de dos fases de vapor y líquido en equilibrio.

4.5.2 Pasos para el uso de la herramienta de vaporización instantánea.

Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



Aparece la siguiente ventana y se elige de la lista desplegable la sustancia a trabajar.

TQI215 Vaporización Instantánea

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación Φ
4. Proporcione los parámetros así en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3

Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz.

5. Ingrese la temperatura del sistema.
6. Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

propanone (acetone)

Composición (z) volumen molar

Agregar

Formula	Nombre	A	B
---------	--------	---	---

Eliminar Sustancia

Temperatura (K) Presión (bar)

Resultados:

Calcular

En el listado desplegable se elige la sustancia a utilizar

1. Se escribe la composición y el volumen molar de la sustancia seleccionada y se da click en agregar

TQI215 Vaporización Instantánea

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación Φ .
4. Proporcione los parámetros a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3

Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz.

5. Ingrese la temperatura del sistema.

6. Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

propanone (acetone)

Composición (z) 0.3 Volumen Molar 74.05 Agregar

Formula	Nombre	A	B

Eliminar Sustancia

Ecuación para Φ Selecc...

Temperatura

Resultados:

Calcular

En la tabla se presentan los parámetros de la sustancia seleccionada.

2. Para agregar otra sustancia se repiten los pasos 1 y 2.
3. Se selecciona la ecuación para el cálculo del coeficiente de fugacidad en solución:

TQI215 Vaporización Instantánea

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación Φ .
4. Proporcione los parámetros a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3

Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz.

5. Ingrese la temperatura del sistema.

6. Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

water

Composición (z) Volumen Molar Agregar

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197.0
CH4O	methanol	5.20277	1580.0
H2O	water	5.11564	1687.5

Eliminar Sustancia

Ecuación para Φ RK

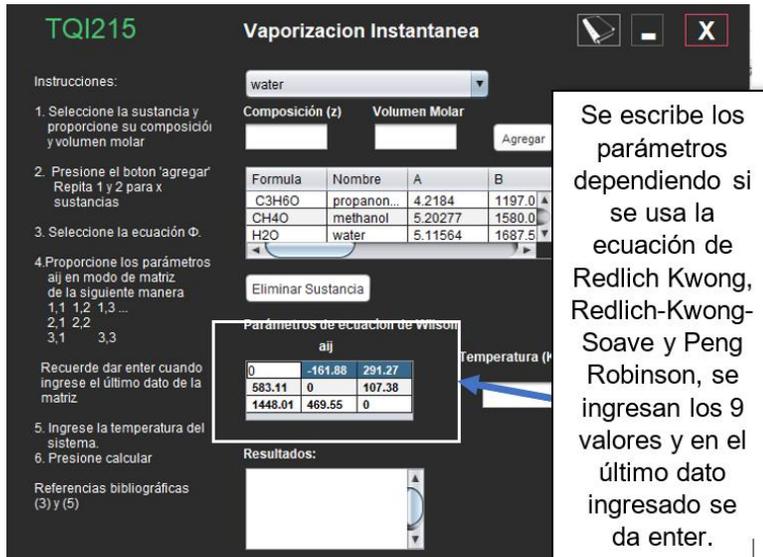
Parámetros de ecuación de Wilson

a_{ij}

Temperatura (K)

Resultados:

- Se escriben los parámetros de la ecuación de Wilson para el cálculo del coeficiente de actividad.



TQI215 Vaporización Instantanea

Instrucciones:

- Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
- Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
- Seleccione la ecuación Φ .
- Proporcione los parámetros a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
- Ingrese la temperatura del sistema.
- Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

water

Composición (z) Volumen Molar

Agregar

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197.0
CH4O	methanol	5.20277	1580.0
H2O	water	5.11564	1687.5

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson a_{ij}

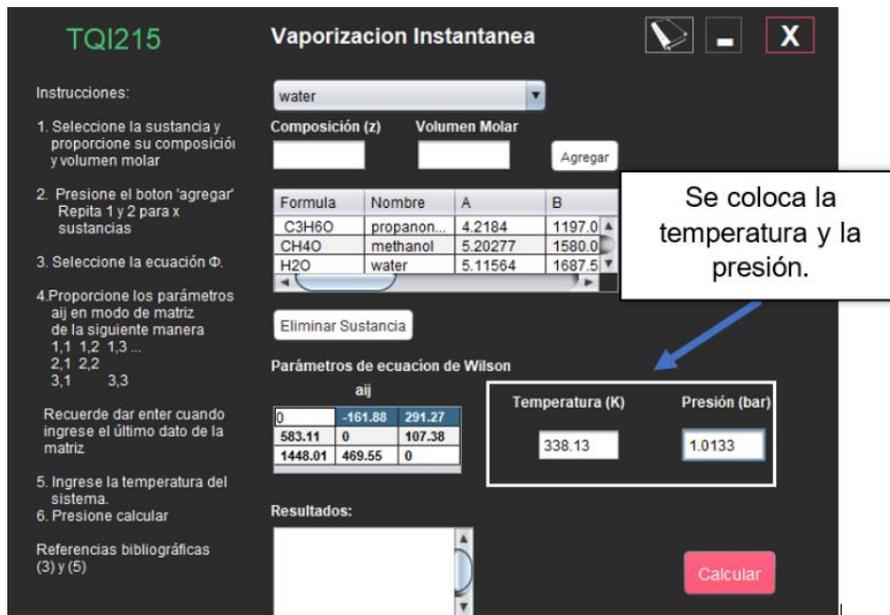
0	-161.88	291.27
583.11	0	107.38
1448.01	469.55	0

Temperatura (K)

Resultados:

Se escribe los parámetros dependiendo si se usa la ecuación de Redlich Kwong, Redlich-Kwong-Soave y Peng Robinson, se ingresan los 9 valores y en el último dato ingresado se da enter.

- Se ingresa los valores de la temperatura y la presión.



TQI215 Vaporización Instantanea

Instrucciones:

- Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
- Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
- Seleccione la ecuación Φ .
- Proporcione los parámetros a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3
- Ingrese la temperatura del sistema.
- Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

water

Composición (z) Volumen Molar

Agregar

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197.0
CH4O	methanol	5.20277	1580.0
H2O	water	5.11564	1687.5

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson a_{ij}

0	-161.88	291.27
583.11	0	107.38
1448.01	469.55	0

Temperatura (K) Presión (bar)

338.13 1.0133

Resultados:

Calcular

Se coloca la temperatura y la presión.

Se presiona el botón de calcular para obtener los resultados.

TQI215 Vaporización Instantánea

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia y proporcione su composición y volumen molar
2. Presione el botón 'agregar' Repita 1 y 2 para x sustancias
3. Seleccione la ecuación Φ .
4. Proporcione los parámetros a_{ij} en modo de matriz de la siguiente manera
1,1 1,2 1,3 ...
2,1 2,2
3,1 3,3

Recuerde dar enter cuando ingrese el último dato de la matriz

5. Ingrese la temperatura del sistema.

6. Presione calcular

Referencias bibliográficas (3) y (5)

water

Composición (z) Volumen Molar

Formula	Nombre	A	B
C3H6O	propanon...	4.2184	1197.0
CH4O	methanol	5.20277	1580.0
H2O	water	5.11564	1687.5

Eliminar Sustancia

Parámetros de ecuación de Wilson a_{ij}

0	-161.88	291.27
583.11	0	107.38
1448.01	469.55	0

Temperatura (K) 38.13

Ecuación para Φ

Se da click en el botón de calcular y los resultados aparecerán en el cuadro de resultados.

Resultados:

$y_2 = 0.15725091077153$
586
 $V = 0.558383857757733$
6

Calcular

4.6 Manual de uso para la herramienta de programación de la unidad VI “equilibrio en reacciones químicas”.

Evaluación de la constante de equilibrio y el grado de avance de la reacción.

El equilibrio químico es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen reaccionando entre si las sustancias presentes.

En la mayoría de las reacciones químicas, los reactivos no se consumen totalmente para obtener los productos deseados, sino que, por el contrario, llega un momento en el que parece que la reacción ha concluido. Podemos comprobar, analizando los productos formados y los reactivos consumidos, que la concentración de todos permanece constante.

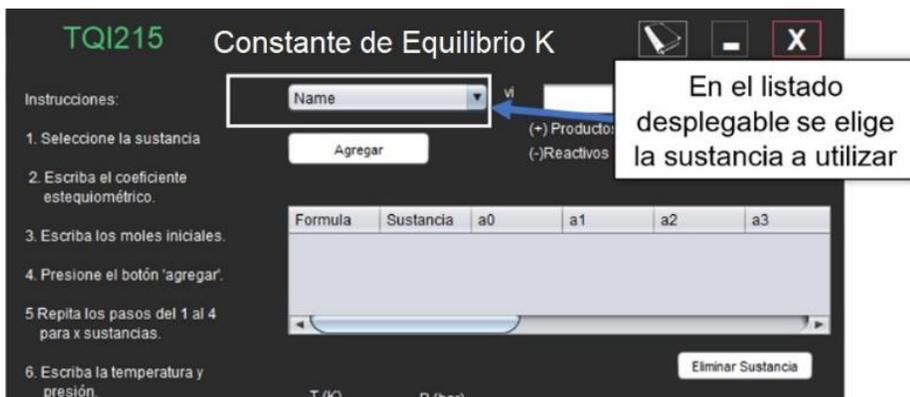
La **constante de equilibrio** (K) se expresa como la relación entre las concentraciones molares (mol/l) de reactivos y productos. Su valor en una reacción química depende de la temperatura, por lo que ésta siempre debe especificarse.

4.6.1 Pasos para el uso de la herramienta de la constante de equilibrio.

1. Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



2. Se elige entre el listado la sustancia que se desea evaluar.



- Se ingresa el valor de v_i (coeficiente estequiométrico, negativo para reactivos y positivos para productos) también se ingresa el número de moles iniciales.

Se le da click al botón agregar, y se repite el procedimiento para todas las sustancias de la reacción. Los datos de todas las sustancias aparecen en la siguiente tabla.

- Se coloca la temperatura en grados Kelvin y la presión en bar a la cual se desea trabajar la reacción.

Formula	Sustancia	a0	a1	a2	a3
C2H4	ethene (et...	4.221	-0.008782	5.795000...	-6.729E-4
H2O	water	4.395	-0.004186	1.405000...	-1.564E-4
C2H6O	ethanol	4.396	6.28E-4	5.546000...	-7.024E-4

5. Se le da click al botón de calcular.

Instrucciones:

1. Seleccione la sustancia

2. Escriba el coeficiente estequiométrico.

3. Escriba los moles iniciales.

4. Presione el botón 'agregar'.

5. Repita los pasos del 1 al 4 para x sustancias.

6. Escriba la temperatura y presión.

7. Presione el botón 'Calcular'.

8. Leer resultados.

Referencia bibliográfica (3) y (5)

ethanol vi nio (moles)

Agregar (+) Productos (-) Reactivos

Formula	Sustancia	a0	a1	a2	a3
C2H4	ethene (et...	4.221	-0.008782	5.795000...	-6.729E-8
H2O	water	4.395	-0.004186	1	
C2H6O	ethanol	4.396	6.28E-4	5	

T (K) P (bar)

450 10

Resultados: K0=23,16440
K1=-0,00208
K2=0,32518
K3=0,04293

Calcular

Se presiona el botón de calcular y aparecen los resultados en el recuadro.

Si se desea cambiar las sustancias se puede elegir la opción de eliminar sustancia.

4.7 Conversor de unidades.

La conversión de unidades es la transformación del valor numérico de una magnitud física, expresado en una cierta unidad de medida, en otro valor numérico equivalente y expresado en otra unidad de medida de la misma naturaleza.

A la herramienta de cálculo de programación se le agrego un conversor de unidades para ayudar y facilitar el manejo de las unidades del usuario del software.

4.7.1 Pasos para el uso de la herramienta de conversor de unidades.

1. Se selecciona de la ventana principal el botón siguiente dándole click:



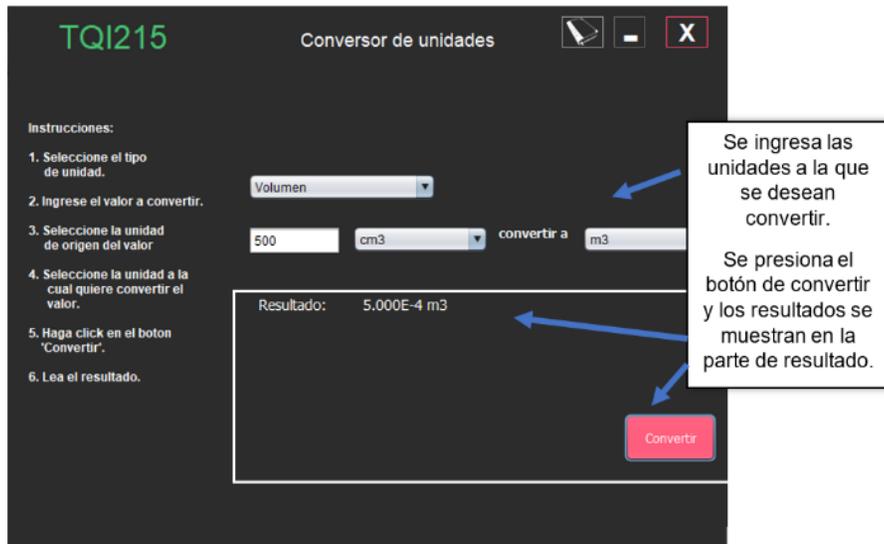
2. Del listado desplegable se elige el tipo de unidad a utilizar.



3. Se ingresa el valor y las unidades de origen que se desea convertir.

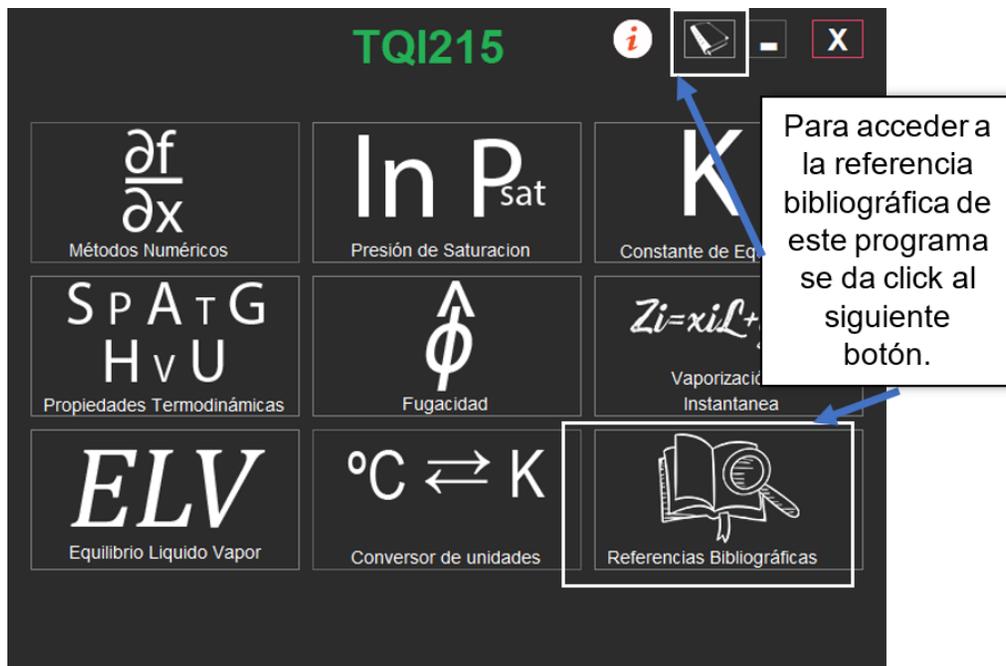


- Se ingresa las unidades a las que se desea pasar el valor.
- Se da click al botón de convertir para obtener los resultados

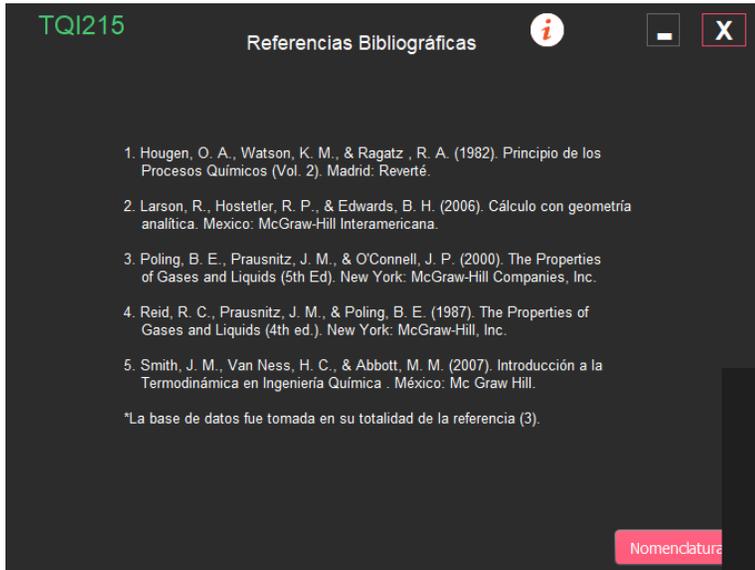


4.8 Visualización de referencias bibliográficas.

Para acceder a la bibliografía que se utiliza en este programa se puede acceder mediante el siguiente botón o el icono que aparece remarcado en la parte superior derecha:

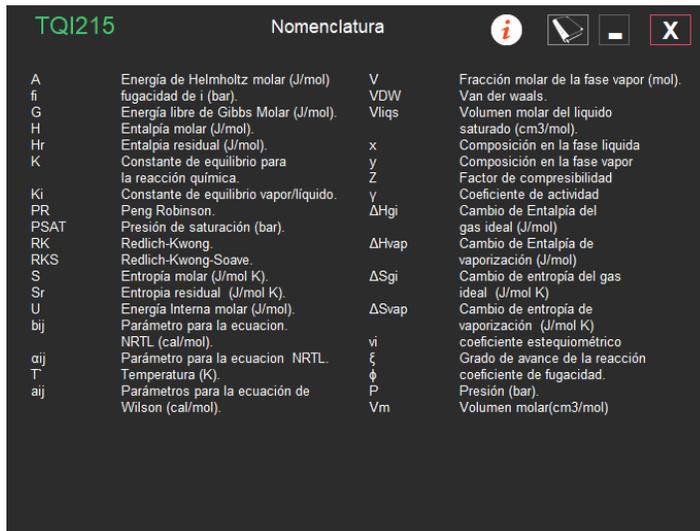


Y se abre la siguiente ventana:

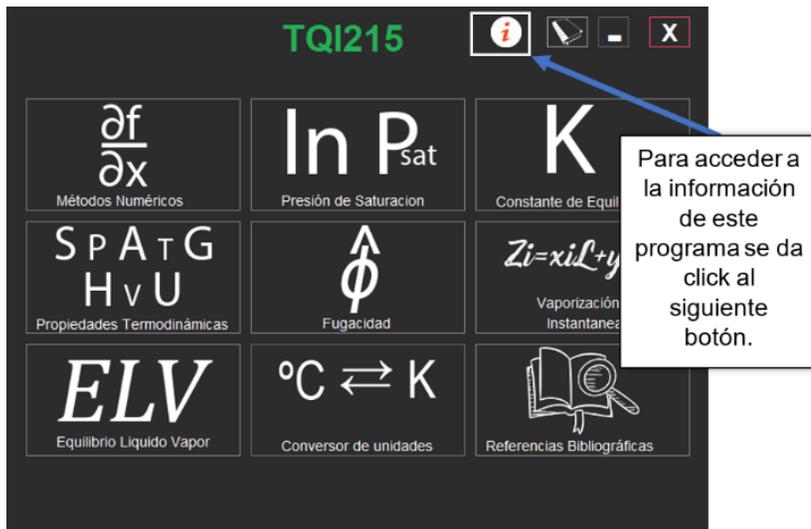


En la misma ventana de las referencias bibliográficas aparece un botón para poder acceder a la nomenclatura que se utilizó en la elaboración del programa.

Aparece la siguiente ventana con sus respectivas unidades.



Por último, en la parte superior derecha aparece el icono de acceso para saber acerca de la realización de este proyecto, la fecha de su terminación, la institución y la materia por la cual se elaboró:



Aparece la siguiente ventana con información relacionada a la realización del programa:



Conclusiones.

- I. El alcance del objetivo fundamental de la asignatura Termodinámica Química II es formar en los estudiantes las capacidades para aplicar principios teóricos y comparar y seleccionar metodologías para estimar las propiedades Termodinámicas y caracterizar los estados de equilibrio fisicoquímico de sustancias puras y multicomponentes. Se apoya en la formación de herramientas de computación científica ya que, como pudo establecerse en este proyecto a través de la elaboración del programa TQI – 215, estas a la vez que vuelven eficientes los cálculos matemáticos requeridos, permiten avanzar en las aplicaciones que conducen a resolver problemas concernientes a esta área de conocimiento.
- II. Como se sabe existen muchos lenguajes de programación, así como software especializado para el manejo de datos científicos, sin embargo, el uso de Java tiene varias ventajas, primeramente, Java es gratuito cuando se utiliza para desarrollar herramientas personales o sin fines de lucro, a diferencia de muchos softwares de desarrollo, que dependiendo del uso (académico, personal o empresarial) tienen altos costos, por ejemplo, Matlab que tiene varios tipos de licencias pagadas. Java también presenta la ventaja que es ampliamente utilizado en las diferentes plataformas, equipos y sistemas operativos existentes, es decir que al saber programar herramientas de computación científica en Java el estudiante se abre muchas puertas en distintos campos de conocimiento contrario a otros lenguajes de programación que son exclusivos para el software donde se utilizan, como por ejemplo Maple que se basa en un pequeño núcleo escrito en C.
- III. Java en la computación científica, es decir en el campo de estudio relacionado con la construcción de modelos y técnicas numéricas para resolver problemas científicos, presenta la ventaja de poseer una gran cantidad de librerías que se pueden utilizar en diferentes proyectos científicos, a parte de la facilidad con la que se puede programar un modelo matemático para dar solución a los problemas de cálculo.

- IV. Con la aplicación TQI215, solamente se necesitan conocer datos del sistema o de las sustancias que intervienen en los procesos, tales como: presión, temperatura, composición etc., Esto aplicado a las diferentes áreas comprendidas en el programa de estudio de la materia Termodinámica química II de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad de El Salvador. Obteniendo resultados con un porcentaje de error aceptable comparado con los resultados obtenidos de la bibliografía.
- V. Los porcentajes de error obtenidos en algunas áreas son muy bajos como por ejemplo en las áreas de presión de saturación, ya que calculando la presión de saturación del agua a 300 K con la ecuación de Antoine el porcentaje de error entre el valor teórico y el calculado con la aplicación es de 0%.
- VI. Por otra parte, en el área del cálculo de fugacidad, se tienen porcentajes de error del 0.011% para el coeficiente de fugacidad y $5.38 \times 10^{-3}\%$ para la fugacidad.
- VII. En el área de equilibrio líquido vapor se tienen porcentajes de error que van desde 0.00255% en el cálculo de la presión de burbuja hasta 5.75% en el cálculo de la composición determinada por medio del procedimiento de burbuja P.
- VIII. Por otro lado, se puede resaltar la simplicidad de la interfaz para introducir los datos necesarios para la resolución de los problemas de cálculo y la rapidez con la que la aplicación muestra los resultados obtenidos.

Recomendaciones.

- I. La herramienta TQI215 es un apoyo muy importante tanto para los profesores como para los estudiantes y permite que se aprenda de manera interactiva a la hora de utilizarlo en una clase o laboratorio.
- II. La elaboración de este software se realiza con fines de aprendizaje y no comerciales, por lo que su utilidad no conlleva ningún costo monetario, dicha herramienta estará a disposición de cualquiera con deseo de utilizarlo. La Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos dispondrá su uso como considere conveniente.
- III. Con la idea de la elaboración de la herramienta TQI215 se busca sentar las bases para, en un futuro, si así se desea, programar herramientas con muchas más funciones ya sea para la materia de Termodinámica Química u otras materias donde se necesite.
- IV. Se recomienda a los estudiantes de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos que se capaciten en el uso de diferentes lenguajes de programación para tener un conocimiento más profundo de las potencialidades y funcionamiento de los mismos, como herramientas de apoyo para la resolución de problemas de cálculo complejos relativos a las diferentes áreas de formación de la Ingeniería Química. Pero debe recalcar que el uso de la computación científica debe verse como una herramienta que está supeditada a los principios y teorías que fundamentan un área de conocimiento específico.