



T

TJ265

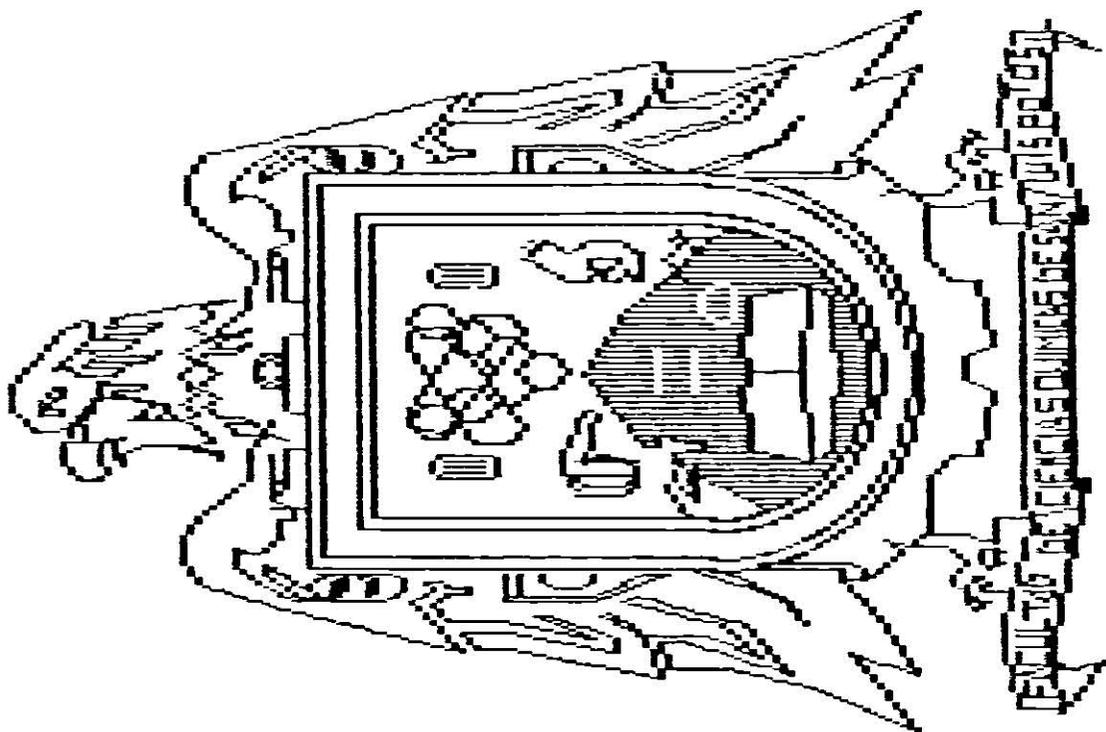
Ch3

c.1

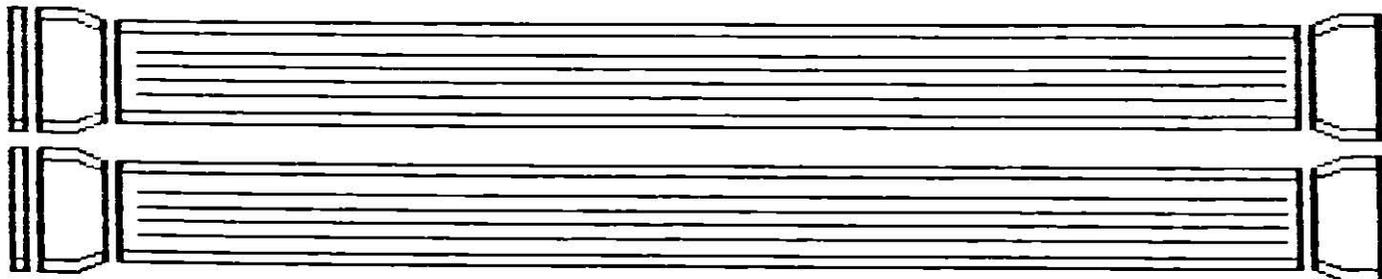


1080076952

157 • F. E. C. E. •



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



87' 89c

TELEVISION

DAVID



Federico Chavez Gomez 650106/871106

Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Segundo Curso de Termodinámica  
por Computadora

Trabajo Recepcional que para  
obtener el Título de

INGENIERO QUIMICO

presentan:

---

CHÁVEZ GÓMEZ FEDERICO

Y

LEÓN LINARES RUBÉN

---

1988

T  
T-265  
Ch3





San Luis Potosí, S.L.P., a 12 de Enero de 1987.

H. CONSEJO TECNICO CONSULTIVO  
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DE LA U.A.S.L.P.

P R E S E N T E .

Con la presente, me estoy comprometiendo oficialmente, a -  
asumir la dirección técnica y responsabilizarme de la asesoría -  
del trabajo " SEGUNDO CURSO DE TERMODINAMICA POR COMPUTADORA --  
( BASIC ) ". Este trabajo está siendo desarrollado por los se-  
ñores: FEDERICO CHAVEZ GOMEZ y RUBEN LEON LINARES y es el tema -  
de su Tesis Recepcional para la carrera de Ingeniero Químico.

Atentamente

I.Q. JOSE GOMEZ RAMIREZ

## AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por permitirnos llegar al término de un ciclo mas en nuestra preparación.

A Nuestros Padres

Por los esfuerzos y sacrificios que realizan para lograr de nosotros unos verdaderos profesionistas.

A Nuestros Maestros

Por su ayuda, dedicación y amistad que nos brindaron en el transcurso de nuestra carrera.

A Nuestra Alma Mater

Con nuestro mas profundo agradecimiento.

A Tí Compañero

Nuestro Recuerdo.

Especiales agradecimientos al Ing. José Gómez Ramírez por la atenta asesoría que siempre nos brindó, así como al Area Técnica de IQMSA por las facilidades prestadas para llevar a cabo este trabajo.

A Miguel, Yoyis, J.Carmen, Claudia, Anita, Elvia, Lino, Sergio, Salomón, Toño, Moi, Enrique, Fernando, Arturo, Dany, Jorge, al otro Fernando, Miguelón, Lalo, Chely, que adonde vayamos, el recuerdo nos acompañe siempre.

INDICE GENERAL
----------------

[01]	Presentación.	Pág. 2
[02]	Agradecimientos.	3
[03]	Indice General.	4
[04]	Cálculo del Calor de Vaporización por medio de la Ecuación de Clapeyron.	5
[05]	Evaluación de Propiedades Termodinámicas de un gas real, por medio de Correlaciones Generalizadas.	29
[06]	Evaluación de Propiedades Termodinámicas de una mezcla gaseosa.	63
[07]	Cálculo de la Constante de Equilibrio para una reacción química.	100
[08]	Apéndices.	133

## Capítulo UNO

<b>CÁLCULO DEL CALOR DE VAPORIZACIÓN POR MEDIO DE LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON</b>
--

1.1	Objetivo.	Pág. 6
1.2	Fundamentos Teóricos.	6
1.3	Explicación del Programa de Simulación.	
1.3.1	Diagrama de flujo simplificado.	11
1.3.2	Posibilidades y Límites en la captura y corrección de datos.	11
1.3.3	Ecuaciones y Métodos utilizados para los cálculos.	12
1.3.4	Resultados Obtenidos.	12
1.4	Explicación del Programa a través del listado.	
1.4.1	Diagrama de Flujo General.	13
1.4.2	Listado del Programa.	13
1.4.3	Explicación del listado por número de línea: Presentación. Captura de datos necesarios. Sección de Cálculos. Resultados.	20
1.5	Comparación de los resultados obtenidos por medio programa y los obtenidos a través de otras fuentes teóricas.	23
1.6	Simulación y ejemplos del funcionamiento del programa por medio de la impresión de las pantallas que aparecen en una "corrida" normal en la computadora.	24
1.7	Nomenclatura.	28
1.8	Referencias Bibliográficas.	28

### 1.1 OBJETIVO:

Conocer el Calor de Vaporización de una sustancia basándose en la Ecuación de Clapeyron y utilizando los datos proporcionados en las tablas de vapor.

### 1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

#### PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS:

Es evidente que la termodinámica proporciona un gran número de ecuaciones que relacionan las propiedades de las sustancias. Las propiedades dependen de la naturaleza de la sustancia y difieren de una sustancia a otra. En ningún sentido la termodinámica es un modelo o una descripción del comportamiento de la materia, en vez de esto, su utilidad depende de la disponibilidad de valores experimentales o teóricos de un mínimo número de propiedades.

A partir de datos apropiados, la termodinámica permite el desarrollo de un conjunto completo de valores de las propiedades termodinámicas mediante las cuales se pueden calcular los efectos de calor y de trabajo de los diversos procesos y determinar las condiciones de equilibrio en distintos sistemas.

No son directamente mensurables propiedades termodinámicas como energía interna, entalpía y entropía. Sus valores pueden calcularse mediante ecuaciones de la termodinámica a partir de los valores experimentales obtenidos de las propiedades mensurables tales como temperatura, presión, volumen y capacidad calorífica. Aunque el comportamiento de las sustancias no es una parte inherente de la termodinámica, el conocimiento de la propiedades de las sustancias es esencial para cualquier aplicación efectiva de la termodinámica.

#### COMPORTAMIENTO PVT DE UNA SUSTANCIA PURA.

La relación del volumen específico o molar con la temperatura y presión de una sustancia pura en los estados de equilibrio puede representarse mediante una superficie en tres dimensiones, como la mostrada en la figura (F1.2.1).

Las superficies S, L, y G representan, respectivamente, las regiones sólida, líquida y gaseosa del diagrama. Las superficies no sombreadas son las regiones de coexistencia de dos fases en equilibrio y hay tres de estas regiones: sólida-gaseosa, (S-G), sólido-líquida, (S-L), y líquido-

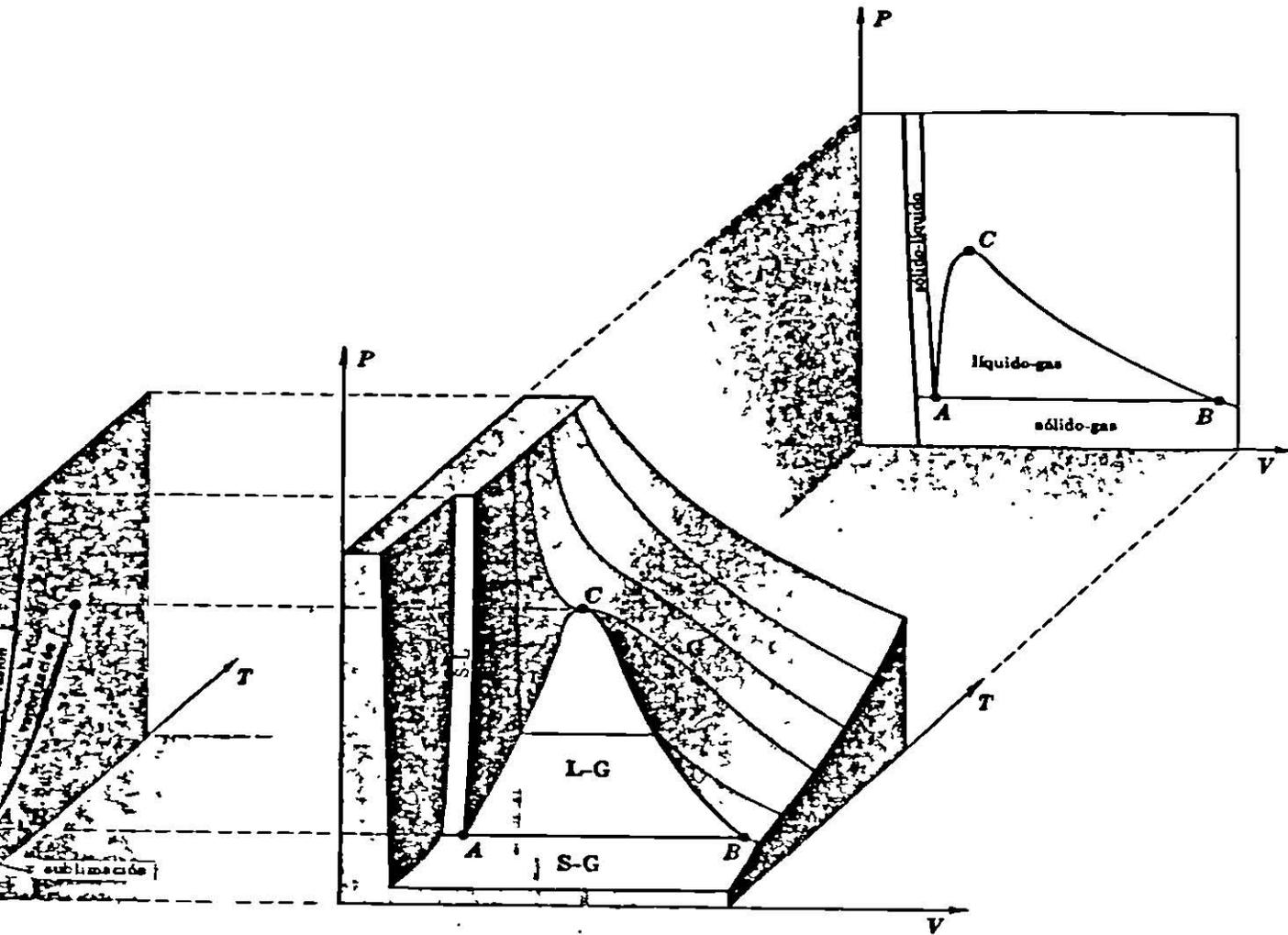


Fig. F1.2.1

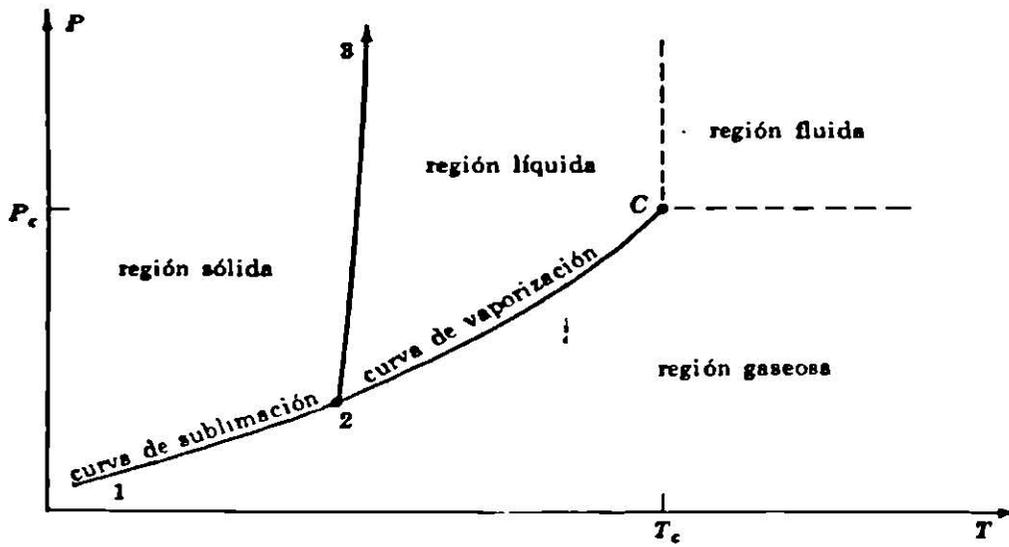


Fig F1.2.2

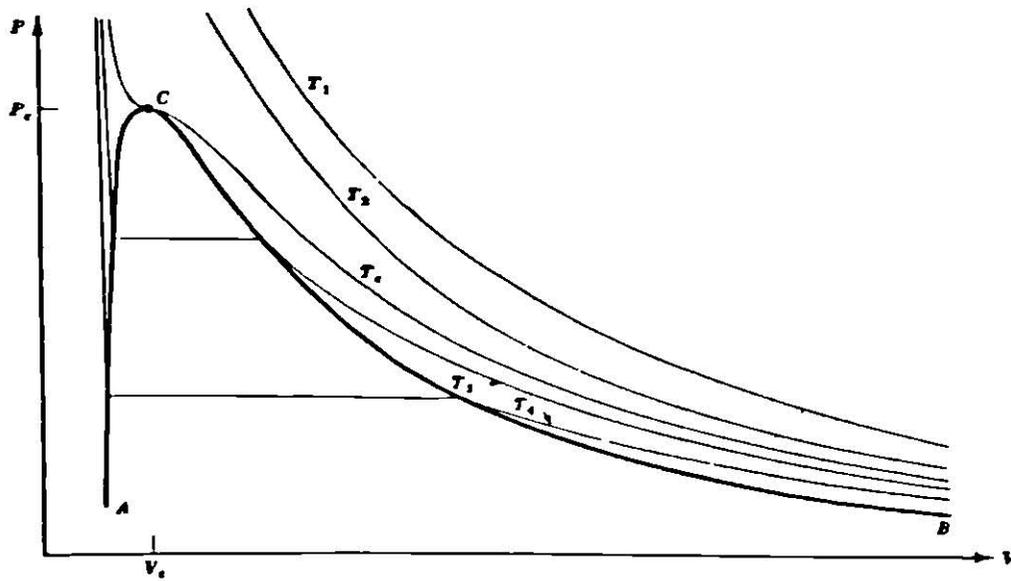


Fig F1.2.3

gaseosa, (L-G). Líneas gruesas separan las diversas regiones y forman los límites de las superficies que representan las fases individuales. La línea gruesa que pasa por los puntos A y B marca las intersecciones de las regiones de dos fases, y es a lo largo de la línea de tres fases donde las fases sólida, líquida y gaseosa existen en equilibrio de tres fases. De acuerdo con la regla de las fases, tales sistemas tienen cero grados de libertad y para una determinada sustancia pura éstos existen únicamente a una temperatura y a una presión. Por esta razón la proyección de esta línea sobre el plano PT es un punto conocido como punto triple (se muestra a la izquierda del diagrama principal de la figura (F1.2.1)). La regla de las fases también exige que los sistemas formados por dos fases en equilibrio tengan precisamente un grado de libertad y, por consiguiente, las regiones de dos fases pueden proyectarse como líneas sobre el plano PT, formando un diagrama PT de tres líneas, fusión, sublimación y vaporización, las cuales se encuentran en el punto triple. La proyección PT de la figura (F1.2.1) no proporciona información sobre los sistemas representados. Sin embargo, éstos se representan explícitamente en la otra proyección de la figura (F1.2.1), donde las superficies del diagrama tridimensional se muestran como áreas sobre el plano PV.

La proyección de la figura (F1.2.1) se muestra a mayor escala en la figura (F1.2.2) y las regiones líquida y gaseosa de la proyección PV se muestran con mayor detalle en la figura (F1.2.3).

Las líneas ininterrumpidas de la figura (F1.2.2) representan nitidamente los límites de las fases. La curva de fusión (línea 2-3) tiene ordinariamente una pendiente positiva, sin embargo para unas pocas sustancias (el agua es la más conocida) tiene un pendiente negativa. Se cree que esta línea continúa hacia arriba indefinidamente. Las dos curvas 1-2 y 2-c representan las presiones de vapor del sólido y de líquido respectivamente. El punto final c, es el punto crítico, que representa la mayor presión y la mayor temperatura a las cuales pueden coexistir líquido y gas en equilibrio. La terminación en el punto c de la curva de presión de vapor significa que a mayores temperaturas y presiones no puede hacerse una clara distinción entre lo que se denomina líquido y lo que se denomina gas. Por consiguiente hay una región que se extiende indefinidamente hacia arriba e indefinidamente hacia la derecha del punto crítico que se denomina, simplemente, región fluida. Sus límites se indican mediante líneas a trazos que no representan transiciones de fase, pero que corresponden a las definiciones arbitrarias de lo que se considera líquido y de los que se considera gas. La región designada como líquida en la figura (F1.2.2) está por encima de la curva de vaporización. Por tanto un líquido siempre puede vaporizarse mediante una reducción suficiente de presión a temperatura constante. La región gaseosa de la figura (F1.2.2) está a la

derecha de las curvas de sublimación y de vaporización. Por lo tanto un gas siempre puede condensarse a presión constante mediante una reducción suficiente de temperatura.

De una sustancia a una temperatura superior a su temperatura crítica  $T_c$ , y a una presión superior a su presión crítica  $P_c$ , se dice que es un fluido debido a que no se puede licuar mediante una reducción de temperatura a  $P$  constante ni vaporizar mediante un reducción de presión a  $T$  constante.

Un vapor es un gas que existe a temperaturas inferiores a  $T_c$  y que por consiguiente se puede condensar ya sea por una reducción de temperatura a  $P$  constante o por incremento de presión a  $T$  constante.

CAMBIOS DE FASE DE LAS SUSTANCIAS PURAS  
ECUACIÓN DE CLAPEYRON.

Siempre que se cruza una de las curvas de la figura (F1.2.2) ocurre una transición o cambio de fase, y de este diagrama es evidente que los cambios de fase de las sustancias puras suceden a una temperatura y presión constantes. Sin embargo, las funciones termodinámicas extensivas cambian bruscamente como resultado de una transición de fase. Así el volumen específico o molar del líquido saturado es muy diferente del correspondiente al vapor saturado a las mismas  $P$  y  $T$ . De una transición de fase resultan también cambios discretos de energía interna, entalpía y entropía. La excepción es la función de Gibbs, que no cambia durante la fusión, vaporización, sublimación o una transformación alotrópica que suceda a  $T$  y  $P$  constantes.

Teniendo en cuenta que un cambio de fase representa una transición entre dos fases que coexisten en equilibrio, se aplica la siguiente ecuación al proceso de cambio:

$$\left( \frac{dG}{dt} \right)_{T,P} = 0 \quad (E1.1)$$

Para una sustancia pura  $T$  y  $P$  son realmente constantes, y de acuerdo con (E1.1) la función de Gibbs en el sistema cerrado en el cual sucede la transición también debe ser constante. Esto únicamente puede ser correcto si la función molar de Gibbs es la misma para ambas fases. Así para las dos fases coexistentes  $\alpha$  y  $\beta$ , de una sustancia pura debe tener  $G^{\alpha} = G^{\beta}$ . Si ahora se cambian simultáneamente  $T$  y  $P$  por  $dT$  y  $dP$  de manera que se mantenga el equilibrio entre las dos fases, entonces para este cambio:

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta} \quad (E1.2)$$

empleando la ecuación siguiente:

$$dG = - S dT + V dP \quad (E1.3)$$

aplicada a un mol de un material puro y homogéneo se reduce inmediatamente a :

$$dG = - S dT + V dP \quad (E1.4)$$

sustituyendo en ambos lados de la ecuación (E1.2) se obtiene:

$$- S^{\alpha} dT + V^{\alpha} dP = - S^{\beta} dT + V^{\beta} dP \quad (E1.5)$$

ó:

$$\frac{dP \text{ sat}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} \quad (E1.6)$$

Puesto que la presión en esta ecuación es siempre un presión de saturación en el límite apropiado de fase, podemos hacer esto explícito, escribiendo  $P^{\text{sat}}$  en lugar de P. Además  $S^{\beta} - S^{\alpha}$  y  $V^{\beta} - V^{\alpha}$  que representan cambios de propiedad de la transición de fase, se expresan mas convenientemente como  $dS^{\alpha\beta}$  y  $dV^{\alpha\beta}$  y nuestra ecuación se escribe mas sencillamente así:

$$\frac{dP \text{ sat}}{dT} = \frac{dS^{\alpha\beta}}{dV^{\alpha\beta}} \quad (E1.7)$$

Una transición de fase que ocurre a T y P constantes requiere un intercambio de calor entre la sustancia tomada como el sistema y el medio que lo rodea. Cuando la transición se realiza reversiblemente este calor se denomina Calor Latente y es igual al cambio de entalpía. Es decir  $Q = dH^{\alpha\beta}$ . Además para un proceso reversible a temperatura constante  $dS^{\alpha\beta} = Q/T$ . Puesto que el cambio de fase se realiza a T y P constantes, podemos combinar estas dos ecuaciones para obtener  $dS^{\alpha\beta} = dH^{\alpha\beta}/T$ . Esta ecuación únicamente involucra propiedades y por consiguiente no depende de la suposición de reversibilidad hecha en su deducción

Combinándola con (E1.7) se obtiene la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{dH^{\alpha\beta}}{T dV^{\alpha\beta}} \quad (E1.8)$$

esta ecuacion se aplica a cualquier cambio de fase de una sustancia pura y relaciona la pendiente de la curva límite

de fase,  $PT$ , apropiada, a una  $P$  y  $T$  dadas, con el cambio de entalpía (calor latente) y el cambio de volumen de la transición de fase a las mismas  $T$  y  $P$ .

Específicamente para el calor latente de vaporización, la Ecuación de Clapeyron se escribe de la forma:

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{H_g - H_l}{T (V_g - V_l)} \quad (\text{E1.9})$$

en donde los subíndices  $g$  y  $l$  son utilizados para denotar gas y líquido respectivamente.

PRESIONES DE VAPOR Y CALORES LATENTES:

La Ecuación de Clapeyron proporciona una conexión básica entre las propiedades de diferentes gases. Esta se aplica ordinariamente en el cálculo de los calores latentes de vaporización y de sublimación a partir de datos volumétricos y de presión de vapor:

$$dH^{\alpha\beta} = T dv^{\alpha\beta} \frac{dp^{\text{sat}}}{dT} \quad (\text{E1.10})$$

para esto, necesitamos representaciones exactas de  $p^{\text{sat}}$  en función de  $T$ . Como se establece enseguida, una gráfica de  $\ln p^{\text{sat}}$  en función de  $(1/T)$  es, en general una línea aproximadamente recta. Esto sugiere una ecuación para la presión de vapor de la forma:

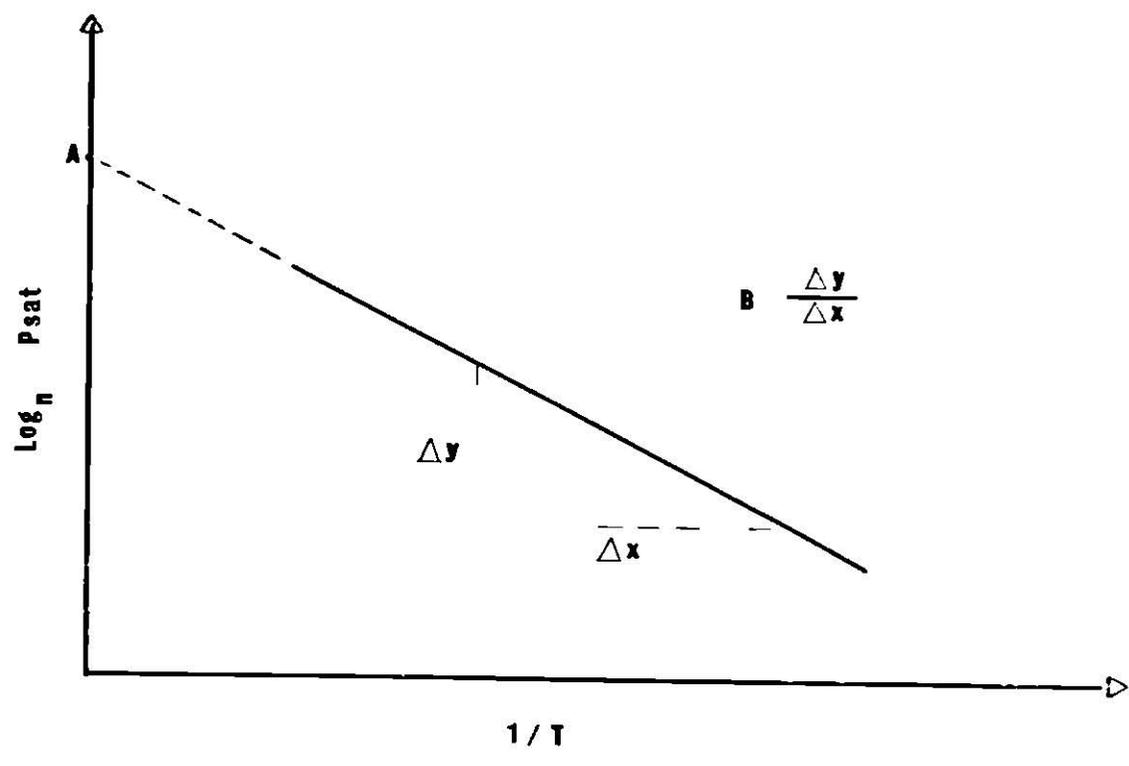
$$\ln p^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \quad (\text{E1.11})$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes. Esta ecuación es útil para muchos propósitos, pero no representa suficientemente bien los datos como para proporcionar valores exactos de las derivadas.

A partir de la ecuación (E1.11) conocida como Ecuación de Antoine obtenemos:

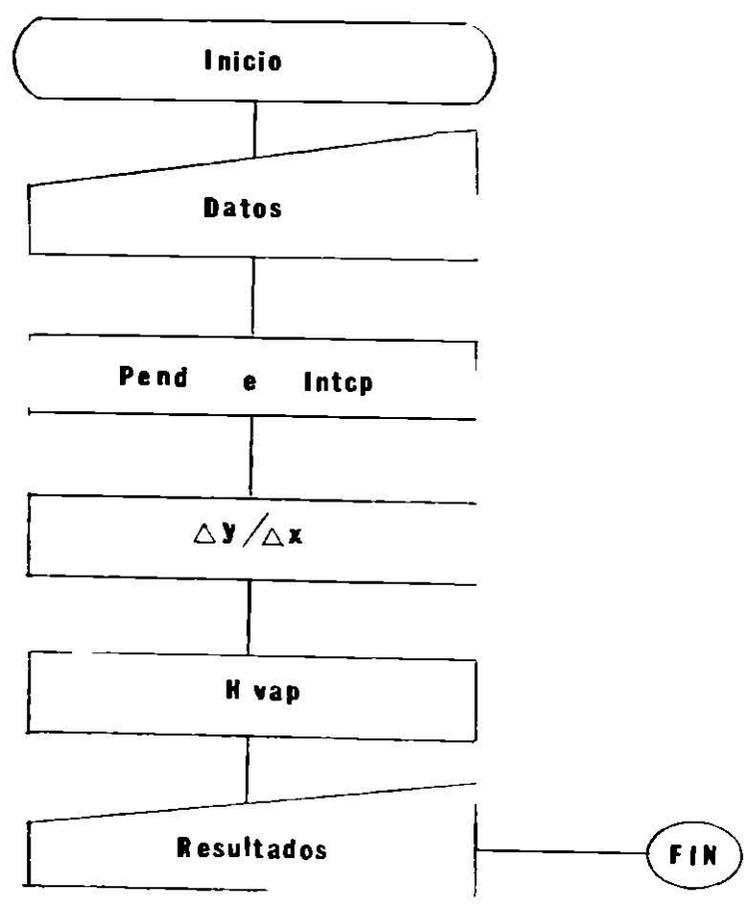
$$p^{\text{sat}} = \text{EXP} \left[ A - \frac{B}{T} \right]$$

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{B}{T^2} \text{EXP} \left[ A - \frac{B}{T} \right] \quad (\text{E1.12})$$



F1.2.4

F131



graficando  $\ln P^{\text{sat}}$  vs.  $(1/T)$  obtenemos una línea recta cuya ordenada al origen es igual a A y cuya pendiente es igual a -B (Fig. F1.2.4).

### 1.3 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN.

#### 1.3.1 Diagrama de Flujo Simplificado.

El diagrama de flujo del procedimiento de cálculo es relativamente sencillo ya que su dirección de flujo es casi en línea recta:

Consiste en primer lugar de un bloque para indicar la captura de datos, hecho esto, se calcula el valor de la pendiente y el valor de la intersección con el origen, luego se calcula la variación de la presión con respecto a la temperatura y por último se obtiene el valor del Calor de Vaporización. Para terminar se imprimen los resultados.

El diagrama de flujo se puede consultar en la figura (F1.3.1).

#### 1.3.2 Posibilidades y Límites en la captura y corrección de datos:

El programa requiere la siguiente información:

- Número de datos que se quieren trabajar.
- Valores de dichos datos para P y T.
- Temperatura a la cual se desea conocer el calor latente de vaporización.
- Volumen del gas así como el volumen del líquido a dicha temperatura .

Cada campo disponible para un valor cualquiera está señalado por el espacio comprendido entre los símbolos "«" y "»", que marcan el inicio y el fin respectivamente del número de cifras que se podrán capturar para un valor dado, por ejemplo:

```
-----
  Dame el valor de la temperatura:  «\      »
-----
```

aquí se te está indicando que alimentes un valor (en este ejemplo el valor de la temperatura), y como notarás, dispones de espacio para capturar solo 7 dígitos incluyendo los signos aritméticos ("+" y "-"), el punto ("."), la letra "E" ó "e" (para valores en base 10), no se permite la captura de ningún otro valor que no corresponda.

Para realizar correcciones puedes usar las teclas de retroceso (BKSP) ó la flecha a la izquierda (y en los casos en que se capture una rutina de varios valores, se

dispone además la opción al final de corregir uno ó todos los datos.

Por otra parte en los campos que lo requieran hay otras condiciones que deben cumplirse para que un valor sea aceptado, como puede ser que sea mayor que cero, que esté dentro de un rango determinado, que sea mayor ó menor que el anterior capturado en una rutina, etc.

### 1.3.3 Ecuaciones y Métodos utilizados para: los cálculos:

El programa utiliza las siguientes ecuaciones:

$$M = \frac{(1/T) \ln P - ( (1/T) (\ln P) )/n}{(1/T) - ( (1/T) ) /n} \quad (E1.13)$$

$$b = \frac{(\ln P) - M (1/T)}{n} \quad (E1.14)$$

se determina la pendiente (M) y la ordenada al origen (b) que corresponden a las constantes A y B de la ecuación:

$$\ln p^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (E1.11)$$

y sustituyendo los valores en la ecuación:

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{B}{T^2} \quad \text{EXP} \left[ A - \frac{B}{T} \right] \quad (E1.12)$$

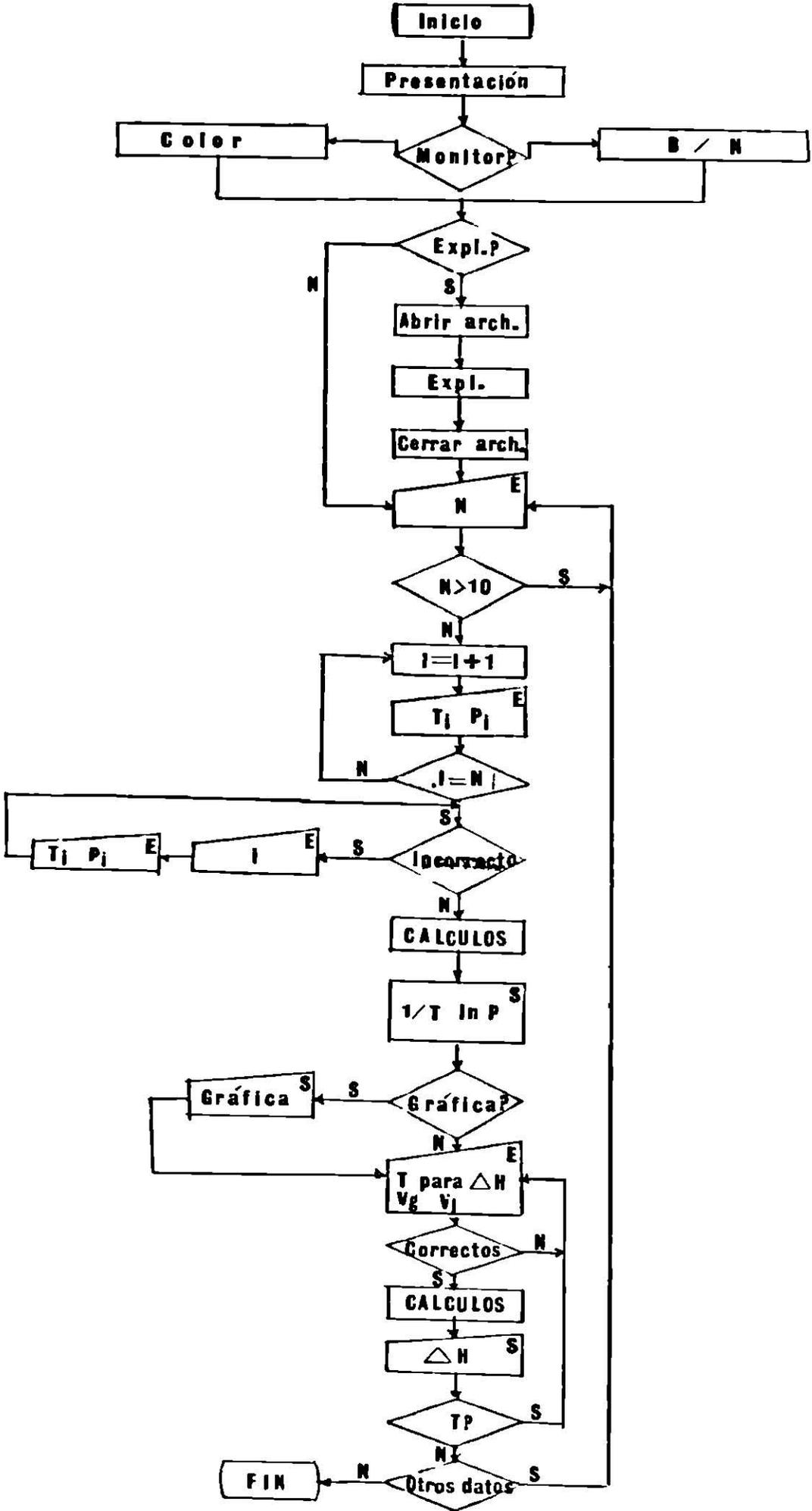
se obtiene el valor de la variación de presión con la temperatura, el cual se sustituye en la ecuación de Clapeyron arreglada de la forma:

$$dH^{vap} = T \quad dV \quad \frac{dP}{dT} \quad (E1.10)$$

el resultado que se obtiene en el programa es el valor de dH vap.

### 1.3.4 Resultados obtenidos:

El resultado que se obtiene en el programa es el valor de dH vap en función de la temperatura.



F1.4.1

## 1.4 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA A TRAVÉS DEL LISTADO.

### 1.4.1 Diagrama de flujo General.

Presentado en la figura (F1.4.1).

### 1.4.2 Listado del Programa.

```

10 SCREEN 0:WIDTH 80:COLOR 2,0:CLS:KEY OFF
   ON ERROR GOTO 2730
   '
   ' -----
   ' Programa para calcular el Calor Latente de Vaporización
   ' por medio de la Ecuación de Clapeyron.
   ' F.Chávez Gómez / R.León Linares
   ' -----
   '
V1=11:V2=13:GOSUB 1830
LOCATE 12,25:PRINT "Disponemos de monitor a colores
(S/N): "
120 SN$=INPUT$(1)
    IF SN$="S" OR SN$="s" THEN
        CA=14:CV=2:CB=15:CM=5:CN=0:CZ=1:CR=12:GOTO 160
140 IF SN$="N" OR SN$="n" THEN
        CA=7:CV=7:CB=15:CM=7:CN=0:CA=7:CG=15:GOTO 160
        GOTO 120
160 COLOR CA,CN
    LOCATE 12,25:PRINT "Deseas una explicación inicial
(S/N): "
180 SN$=INPUT$(1)
    IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 250
    IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 370
    GOTO 180
    '
    ' Explicación del Programa.
    '
250 CLS
    OPEN "CLAPEYRO.EXP" AS #3 LEN=70
    FIELD #3, 70 AS EXPLICACION$
    K=0
290 K=K+1:V=V+1
    GET#3,K:IF EOF(3) THEN CLOSE#3:GOTO 335
    PRINT STRING$(5,32);EXPLICACION$
    IF V>22 THEN V=1:GOSUB 1980
    GOTO 290
335 GOSUB 1980
    '
    ' Captura de Datos de P y T
    '
370 CLS
    V1=4:V2=6:GOSUB 1830
    LOCATE 5,25:PRINT "Número de Datos (1-10): "
400 CAR=2:X=50:Y=5:GOSUB 2030:N=F
    IF N>10 OR N<1 THEN BEEP:GOTO 400

```

```

N=INT(N)
V1=7:V2=9:GOSUB 1830
V1=10:V2=11+N:GOSUB 1830
LOCATE 8,15:PRINT "Par #";TAB(30)"Temperatura
(*F)";TAB(52)"Presión (PSI)"
FOR I=1 TO N
LOCATE 10+I,20:PRINT I
NEXT I
FOR I=1 TO N
LOCATE 10+I,30:PRINT CHR$(254)
510 CAR=10:Y=10+I:X=31:GOSUB 2030:T(I)=F:IF T(I)<T(I-1) THEN
BEEP:GOTO 510
LOCATE 10+I,52:PRINT CHR$(254)
CAR=10:Y=10+I:X=53:GOSUB 2030:P(I)=F
NEXT I
550 LOCATE 23,25:PRINT "¿ Están correctos? (S/N): "
SN$=INPUT$(1)
LOCATE 23,1:PRINT STRING$(79,32)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 780
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 650
GOTO 550
'
' Corrección de Datos.
'
COLOR CB,CN
650 LOCATE 23,15:PRINT "Dame el número de par incorrecto: "
660 CAR=2:X=50:Y=23:GOSUB 2030:I=F
IF F<1 OR F>N THEN BEEP:GOTO 660
LOCATE 23,15:PRINT " Dame el valor correcto de T (*F):"
690 CAR=10:X=31:Y=10+I:GOSUB 2030:T(I)=F:IF F=<0 THEN 690
LOCATE 23,15:PRINT " Dame el valor correcto de P (PSI):"
710 CAR=10:X=53:Y=10+I:GOSUB 2030:P(I)=F:IF F=<0 THEN 710
LOCATE 23,1:PRINT STRING$(79,32)
COLOR CA,CN
GOTO 550
'
' Cálculos Principales.
'
780 MIN1=1000
MIN2=1000
FOR I=1 TO N
TA(I)=T(I)+460
INVT(I)=1/TA(I)
PP(I)=LOG (P(I))
SUMX=SUMX+INVT(I)
SUMY=SUMY+PP(I)
SUMXY=SUMXY+INVT(I)*PP(I)
SUMX2=SUMX2+INVT(I)^2
IF MIN1>PP(I) THEN MIN1=LOG(P(I))
IF MIN2>INVT(I) THEN MIN2=1/TA(I)
NEXT I
'
PEND=(SUMXY-SUMX*SUMY/N)/(SUMX2-SUMX^2/N)
ORDENADA=(SUMY-PEND*SUMX)/N

```

```

A=ORDENADA
B=-PEND
'Impresión de
' Resultados Intermedios.
CLS:COLOR CR,CN
V1=5:V2=7:GOSUB 1830
V1=8:V2=9+N:GOSUB 1830
LOCATE 6,25:PRINT "1/T";TAB(50)"log P"
FOR I=1 TO N
LOCATE 8+I,25:PRINT INVT(I);TAB(50)PP(I)
SOUND 100,.03
NEXT I
' ¿Vemos la gráfica?
LOCATE 23,15:PRINT "¿Quieres ver la gráfica de 1/T vs
log P? (S/N): "
1110 SN$=INPUT$(1)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 1150
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 1380
GOTO 1110
1150 '
' Gráfica.
CLS
SCREEN 2
w=pp(n)-pp(1):z=invt(1)-invt(n)
WINDOW (MIN2-z/5,min1-w/5)-(invt(1),pp(n))
LOCATE 23,12:PRINT USING "#.###^^^";INVT(N)
LOCATE 23,71:PRINT USING "#.###^^^";INVT(1)
LOCATE 1,7:PRINT USING "###.##";PP(N)
LOCATE 21,7:PRINT USING "###.##";PP(1)
LOCATE 23,39:PRINT " 1/(T'R)"
T$=" Ln P (PSIA)"
FOR I=1 TO LEN(T$)
LOCATE I+2,5:PRINT MID$(T$,I,1):NEXT I
for x=w to 0 step -w/10
line(min2,min1+x)-(invt(1),min1+x):next x
for x=0 to z step z/10
line(min2+x,min1)-(min2+x,pp(n)):next x
x(1)=invt(1):y(1)=pp(1)
FOR I=2 TO n:x(i)=invt(i):y(i)=pp(i)
line(x(i-1),y(i-1))-(x(i),y(i))
circle(x(i),y(i)),z/100,1:ee$=input$(1):NEXT I
GOSUB 1990
'
' Rutina para acceso de condiciones de operación.
'
1380 SCREEN 0:WIDTH 80:CLS:COLOR CA,CN
V1=8:V2=15:GOSUB 1830
1410 LOCATE 9,20:PRINT "Temperatura a la que deseas conocer"
LOCATE 10,20:PRINT " el calor de vaporizacion (°F): "
LOCATE 12,20:PRINT "Volumen del gas (ft^3/lbm): "
LOCATE 14,20:PRINT "Volumen del líquido (ft^3/lbm): "
1450 CAR-10:X-58:Y=10:GOSUB 2030:T=F

```

```

1460 Y=12:GOSUB 2030:VG=F:IF RETORNO=13 THEN 1450
      Y=14:GOSUB 2030:VL=F:IF RETORNO=13 THEN 1460
1480 LOCATE 23,20:PRINT "¿ Están correctos ? (S/N): "
      SN$=INPUT$(1)
      LOCATE 23,20:PRINT " "
      IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 1540
      IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 1450
      GOTO 1480
1540 T=T+460
      DPDT=(B/T^2)*(EXP(A-B/T))
      CALOR=T*(VG-VL)*DPDT*144/778
      V1=17:V2=19:GOSUB 1830
      LOCATE 18,20:PRINT " dh = ";CALOR;" BTU/lbm"
      '
      ' ¿Otros cálculos?
      '
1620 LOCATE 23,20:PRINT " Lo evaluamos a otra temperatura
      (S/N): "
      SN$=INPUT$(1)
      LOCATE 23,20:PRINT " "
      IF SN$="s" OR SN$="S" THEN 1410
      IF SN$="n" OR SN$="N" THEN 1680
      GOTO 1620
1680 LOCATE 23,20:PRINT " Hacemos cálculos con otros datos
      (S/N): "
      SN$=INPUT$(1)
      LOCATE 23,20:PRINT " "
      IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 370
      IF SN$="n" OR SN$="N" THEN 2880
      GOTO 1680
      '
      ' Subrutina para la fecha.
      '
      DIA$=MID$(DATE$,4,2):MES=VAL(MID$(DATE$,1,2))
      AO$=MID$(DATE$,9,2)
      MES$(1)="ENE":MES$(2)="FEB":MES$(3)="MAR"
      MES$(4)="ABR":MES$(5)="MAY":MES$(6)="JUN"
      MES$(7)="JUL":MES$(8)="AGO":MES$(9)="SEP"
      MES$(10)="OCT":MES$(11)="NOV":MES$(12)="DIC"
      FEC$=DIA$+"/"+MES$(MES)+"/"+AO$
      RETURN
1830 '
      ' Subrutina para los marcos.
      '
      H1=10
      L=80-H1*2
      LOCATE V1,H1:PRINT CHR$(218);STRING$(L,205);CHR$(191)
      LOCATE V2,H1:PRINT CHR$(192);STRING$(L,205);CHR$(217)
      FOR VER=V1+1 TO V2-1
      LOCATE VER,H1:PRINT "."
      LOCATE VER,81-H1:PRINT "."
      NEXT VER
      RETURN
      '

```

```

' Subrutina para continuar.
,
1980 LOCATE 23,29:PRINT "Oprime C para continuar ..."
1990 C$=INPUT$(1)
LOCATE 23,26:PRINT " "
IF C$="C" OR C$="c" THEN RETURN
GOTO 1980
2030 '
' Subrutina de Acceso de -n- números.
,
F$=""
W$=""
COLOR CM,CN
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174)
LOCATE Y,X+CAR+1:PRINT CHR$(175)
COLOR CB+16,CZ
LOCATE Y,X+1:PRINT "\"
COLOR CA,CN
2140 FOR R=1 TO CAR+1
2150 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 2150
SOUND 10400,.05
FW=ASC(W$)
IF FW=26 THEN 2420
IF FW=13 THEN 2580
IF FW=8 THEN 2420
IF FW=43 AND R=1 THEN 2150
IF FW=69 AND R=1 OR FW=101 AND R=1 THEN 2150
IF B45=0 THEN IF FW=45 THEN B45=1:GOTO 2310
IF B43=0 THEN IF FW=43 THEN B43=1:GOTO 2310
IF B46=0 THEN IF FW=46 THEN B46=1:GOTO 2310
IF B69=0 THEN IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=1:GOTO 2310
FOR XW=48 TO 57
IF FW=XW THEN 2310
NEXT XW
GOTO 2150
2310 IF R>CAR THEN 2380
IF FW=8 THEN 2420
LOCATE Y,X+R:PRINT W$
IF R=CAR THEN 2380
COLOR CA+16,CN
LOCATE Y,X+R+1:PRINT "_"
COLOR CA,CN
2380 IF FW=8 THEN 2420
IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
F$=F$+W$
GOTO 2560
2420 SOUND 10500,.3
R=R-1
IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 2150
IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
COLOR CA+16,CN
LOCATE Y,X+R:PRINT "_"+NN$
COLOR CA,CN
FW=ASC(MID$(F$,R,1))

```

```

IF FW=43 THEN B43=0
IF FW=45 THEN B45=0
IF FW=46 THEN B46=0
IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=0
F$=MID$(F$,1,R-1)
GOTO 2150
2560 IF R>CAR THEN 2630
NEXT R
2580 F=VAL(F$):IF F=0 THEN 2140
FC=CAR-LEN(F$)
COLOR 2,0
LOCATE Y,X+1:PRINT STRING$(FC,"")+F$
GOTO 2660
2630 SOUND 10300,.3
F$=MID$(F$,1,R-1)
GOTO 2150
2660 B43=0:B45=0:B46=0:B69=0:FC=0
COLOR CA,CN
RETURN
CLS
'
' Rutina para cuando ocurra algún error.
'
2730 CLS
IF ERR=53 AND (ERL=30 OR ERL=2890) THEN 2810
COLOR 15,4
LOCATE 12,21:PRINT "ERROR: ";ERR;" EN LA LINEA No.:";ERL
COLOR 2,0
GOSUB 1980
CLOSE#1,2,3,4
RESUME 140
2810 COLOR 15,4
LOCATE 12,13:PRINT " FICHEROS LOGOTIPOS NO ENCONTRADOS"
COLOR 2,0
RESUME NEXT
'
' Rutina final.
'
2880 CLS
BLOAD"tecn.fin",2
COLOR 13,0
PLAY "MBML"
DIM O(100),M(100)
DEF SEG:POKE 16,0
FOR I=7 TO 88:M(I)=36.8*(2^(1/12))^(I-6):NEXT
FOR I=0 TO 6:M(I)=32767:NEXT
O(0) = 0
O(39)=5:O(40)=7:O(41)=8:O(42)=9
O(43)=10:O(44)=11:O(45)=13:O(46)=14
O(47)=15:O(48)=16:O(49)=17:O(50)=18
O(51)=19:O(52)=21:O(53)=22:O(54)=23
O(55)=24:O(56)=25:O(57)=27:O(58)=28
O(59)=29:O(60)=30:O(61)=31:O(62)=32
O(63)=33:O(64)=35:O(65)=36:O(66)=37

```

```
RESTORE 3120
3050 READ J,K
      IF J = -1 THEN 3230
      Q = O(J)
      SOUND M(J),K
      SOUND 32767,1
      GOTO 3050
      ,
3120 DATA 55,2,54,2,54,4,55,2,54,2,54
      DATA 4,55,2,54,2,54,4,62,4,0,4
      DATA 62,2,61,2,59,4,59,2,57,2,55,4,55,2,54,2
      DATA 52,4,52,4,0,4,54,2,52,2,52,4,54,2,52,2,52
      DATA 4,54,2,52,2
      DATA 52,4,61,4,0,4,61,2,59,2,58,4,58,2,55,2,54
      DATA 4,54,2,52,2
      DATA 50,4,50,4,0,4,62,2,61,2,61,4,64,4,58,4,61,4
      DATA 59,4,54,4,0,4,62,2,61,2,61,4,64,4,58,4,61,4
      DATA 59,4,62,4,61,2,59,2,57,2,55,2,54,4,46,4,47,4,49,4
      DATA 50,4,52,2,50,2,49,4,47,4,54,4,0,4,64,8
      DATA 65,2,0,6,64,8,65,2,0,6,64,8
      DATA 65,4,64,4,65,4,64,4,65,4
      DATA -1,-1
3230 END
```

### 1.4.3 Explicación del listado por número de línea.

Veremos como es el programa principal, para simplificar un poco no incluiremos los puntos en que se utilizan las subrutinas y rutinas explicadas en los apéndices (este uso puede comprenderse mejor mas adelante, cuando se da una explicación a base de "pantallas):

Línea 10.

El listado comienza colocando el modo de pantalla requerido y protegiéndolo contra los errores. Se cita el nombre del programa y los autores. Se pregunta que clase de monitor se está usando, esto es para que el programa trabaje posteriormente usando varios colores o usando solo los permitidos en un monitor monocromático.

Línea 120 y 140.

Para tal fin se definen varias variables.

Línea 160 y 180.

Si deseamos una explicación inicial del programa, debemos oprimir una "S" cuando se nos pregunte, si oprimimos una "N" pasamos hasta la línea 370.

Línea 250 y 290.

El programa abre y escribe en la pantalla el contenido de un fichero que contiene información sobre que hace el programa, y que necesita para su funcionamiento.

Línea 335 .

Subrutina para continuar (ver apéndices).

Línea 370, 400 y 510

Se nos pregunta cuantos pares de datos de T y P vamos a alimentar (no pueden ser mas de 10), y se piden sus valores , aquí deben alimentarse los valores en orden ascendente de temperatura, de lo contrario no se permitirá la captura (sección final de la línea 510).

Línea 550, 650, 660, 690 y 710

Se nos pregunta si hubo algún dato mal alimentado, si es así debemos dar los datos necesarios para corregirlo.

Línea 780.

Hecha la captura correcta de datos, se pasa a realizar los cálculos principales del programa y se extraen los valores mínimos del inverso de temperatura y de log P para su empleo como límites inferiores al hacer la gráfica, el procedimiento de cálculos es como sigue:

Se da a las variables MIN1 y MIN2 un valor alto.

Se abre un ciclo desde 1 hasta el valor 'n' de datos.

Se calcula el valor absoluto de temperatura en el sistema inglés.  
 Calcula el inverso de la temperatura absoluta.  
 Calcula el valor del Logaritmo Natural ó Neperiano.  
 Realiza la sumatoria de los inversos de la temperatura en la variable SUMX, se usa en (E1.13).  
 Realiza la sumatoria correspondiente a el Log P en la variable SUMY se usa en (E1.13).  
 Calcula el valor de SUMXY que es la sumatoria del producto del inverso de la temperatura por el Log P.  
 Calcula el valor de SUMX2 que es la sumatoria de los cuadrados del inverso de la temperatura.  
 En las líneas 880-890 se calcula cual es el valor mínimo del inverso de la temperatura (valor de MIN2) y el valor mínimo del Log P (valor de MIN1).  
 Se cierra el ciclo.  
 Calculamos ahora la pendiente y la ordenada al origen utilizando los valores calculados y con las ecuaciones que se citaron antes.  
 Los valores que se calcularon son impresos en la pantalla en forma de tabla de (1/T) vs Log P.

Línea 1110.

Se nos pregunta si deseamos ver la gráfica que representa los datos del punto 8, si no deseamos verla pasamos al punto a la línea 1380.

Línea 1110.

Se imprime en la pantalla un gráfica de (1/T) vs Log P, de la forma de la figura (F1.4.2).

Línea 1380, 1410, 1450, 1460 y 1480.

Se nos pide ahora que demos las condiciones de operación:

Temperatura a la cual deseamos conocer el calor de vaporización, °F.

Volumen del gas (ft<sup>3</sup>/lbm).

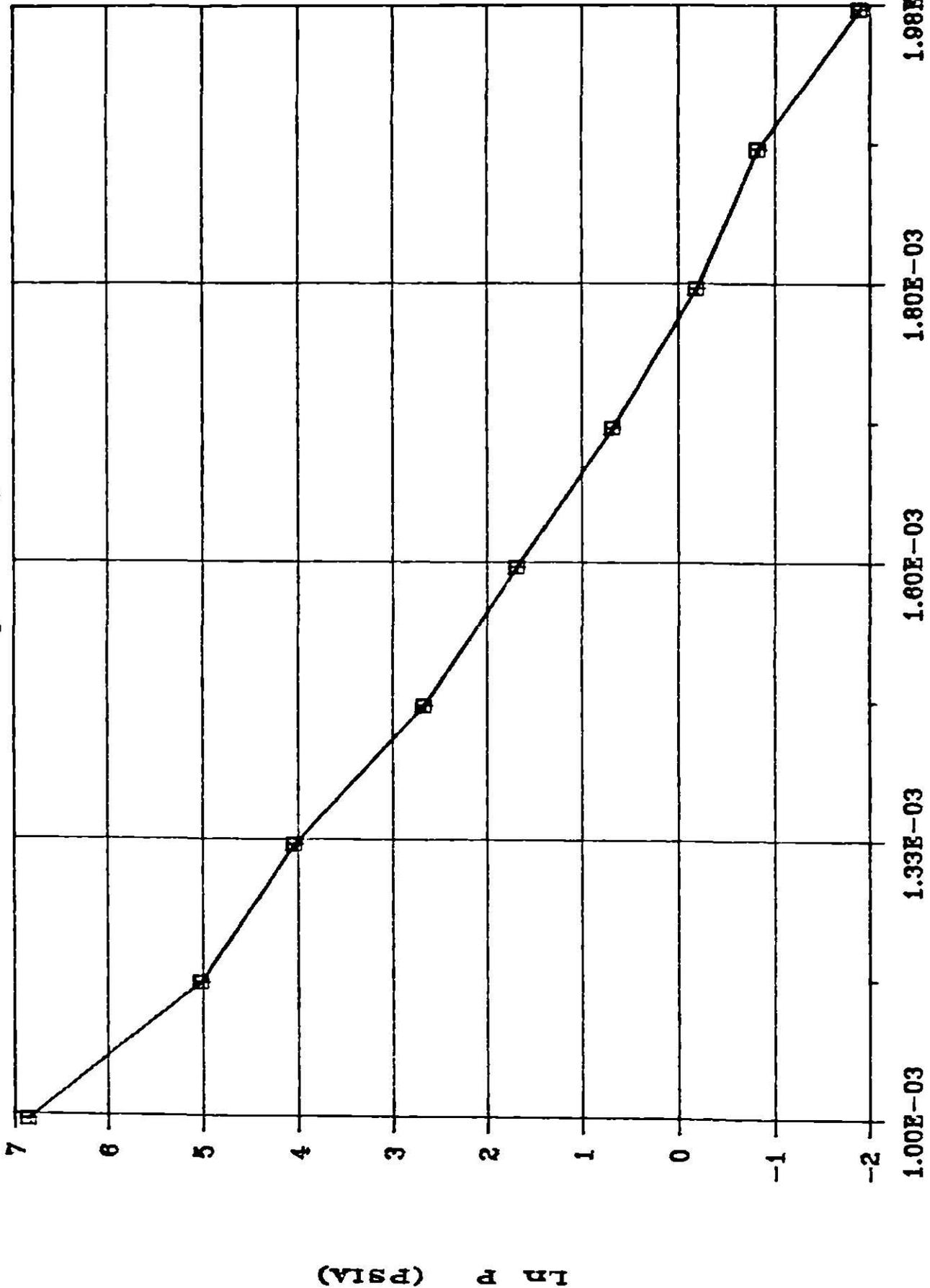
Volumen del líquido (ft<sup>3</sup>/lbm).

si la captura fué correcta pasamos a la línea 1540, sino tenemos que volver a alimentarlos .

Línea 1540

Se calcula el valor absoluto de la temperatura de operación, se calcula el valor de la variación de P con respecto a T , su valor es almacenado en la variable DPDT. El valor de la ECUACIÓN DE CLAPEYRON es almacenado en la variable CALOR. Por último, se imprime el valor del calor de vaporización (variable CALOR).

Gráfica para el agua



(1/T'R)

Fl.4.2

Línea 1620.

Se pregunta a continuación si deseamos evaluarlo a otra temperatura, si es así regresamos a la línea 1410. Si no es así pasamos al siguiente punto.

Línea 1680

Si queremos realizar cálculos con otros datos debemos oprimir una "S" en la siguiente pregunta y entonces regresamos a la línea 370. Si no es así, entonces se efectúa lo siguiente.

Línea 1830. Subrutina para los marcos.

Línea 1980 y 1990.  
Subrutina para continuar.

Línea 2030 a 2660.  
Subrutina de captura de "n" números.

Línea 2730 y 2810.  
Subrutina de protección contra errores.

Línea 2880 a 3230.  
Subrutina final.

1.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DE EL PROGRAMA Y LOS RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE OTRAS FUENTES.

Ejemplo 1.1:

Determine el calor latente de vaporización del Freón-12 saturado a 16 °F basándose en la tabla de valores que se proporciona enseguida, por medio de la ecuación de Clapeyron:

$$\begin{aligned} V_g &= 1.183 \quad \text{ft}^3/\text{lbm}' \\ V_l &= 0.01124 \quad \text{ft}^3/\text{lbm}. \end{aligned}$$

T (°F)	10.00	12.00	14.00	16.00	18.00
P (PSIA)	29.34	30.54	31.78	33.06	34.38

Resultados:

Calor Latente calculado : 67.1634 BTU/lbm.  
Calor Latente reportado : 66.9800 BTU/lbm.

Ejemplo 1.2:

Basándose en los datos reportados en las tablas de vapor para el agua, comparar los resultados generados por el programa y los experimentales:

TABLA DE VAPORIZACIÓN PARA EL AGUA  
Programa      Tablas de Vapor

T (°F)	P (PSIA)	H ( BTU/lbm)	
46	0.1532	1060.08	1067.10
76	0.4440	1049.98	1050.10
96	0.8403	1044.37	1038.70
126	1.9950	1018.49	1021.80
166	5.4600	1002.26	998.50
<u>212</u>	<u>14.6960</u>	<u>970.58</u>	<u>970.30</u>
290	57.5500	917.22	917.40
360	153.0100	863.90	862.50
540	962.8000	660.18	656.70

Observando la tabla, nos damos cuenta que los resultados obtenidos por medio del programa son muy aceptables y que la desviación es menor en las condiciones normales de ebullición.

1.6 SIMULACIÓN Y EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA POR MEDIO DE LAS CARÁTULAS QUE APARECEN EN UNA "CORRIDA" NORMAL EN LA PANTALLA DE UNA COMPUTADORA.

**Carátula I:**

**Disponemos de monitor a colores (S/N):**

**Carátula II:**

**Deseas una explicación inicial (S/N):**

## Carátula III:

## CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN

Este programa sirve para determinar el calor latente de vaporización de una sustancia basándose en la ecuación de Clapeyron y utilizando los datos reportados en las tablas de vapor.

Requiere de la siguiente información:

Número de datos de P y T.  
 Valores de dichos datos.  
 Temperatura a la cual se desea conocer el calor latente de vaporización.  
 Volumen del líquido a dicha temperatura.  
 Volumen del gas en dichas condiciones.

Los valores se alimentarán en la unidades que se indican.

Oprime C para continuar ...

## Carátula IV:

Número de datos (1-10):		« 5»	
Par #	Temperatura (°F)	Presión (PSI)	
1	« 20»	« 48.21»	
2	« 22»	« 50.36»	
3	« 24»	« 52.59»	
4	« 26»	« 54.90»	
5	« 28»	« 57.28»	

¿Está correctos (S/N):

Carátula V:

1/T	log P
2.083334e-03	3.875567
2.074689e-03	3.919197
2.066116e-03	3.962526
2.057613e-03	4.005513
2.049180e-03	4.047952

¿Quieres ver la gráfica de 1/T vs. log P? (S/N):

Carátula VI:

Temperatura a la cual deseas conocer el calor latente de vaporización °F: «	22»
Volumen del gas (ft <sup>3</sup> /lbm):	« 5.671»
Volumen del líquido (ft <sup>3</sup> /lbm):	«.02479»
dH = 548.3708 BTU/lbm.	

¿Lo evaluamos a otra temperatura ? (S/N):

## 1.7 NOMENCLATURA.

A,B	Constantes en la Ecuación de Antoine.
b	Intersección con el eje de las Y's para una recta.
EXP	Equivalente al número $e=2.71$ ...
G,g	Fase gaseosa.
H	Entalpía.
L,l	Fase líquida.
ln	Denota logaritmo neperiano (natural).
M	Pendiente de una recta.
P, P <sub>c</sub>	Presión, presión crítica.
P <sub>sat</sub>	Presión de saturación.
Q	Calor
S,s	Fase sólida.
S	Entropía.
T, T <sub>c</sub>	Temperatura, temperatura crítica.
t	Subíndice que denota propiedad total.
v	Volumen.
$\alpha, \beta$	Fases en un sistema de dos fases.
d	Denota diferencial ó incremento.
$\delta$	Denota diferenciación parcial.

## 1.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

J.M.Smith & H.C.Van Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, pag.: 124-126, 198-201, 215-216, McGraw-Hill, México, 1980.

Perry & Chilton, Chemicals Engineers Handbook, Section 3, 6a. Ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

## Capítulo DOS

### EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UN GAS REAL POR MEDIO DE CORRELACIONES GENERALIZADAS.

2.1 Objetivo.	Pag. 30
2.2 Fundamentos Teóricos.	30
2.3 Explicación del Programa de Simulación.	
2.3.1 Diagrama de flujo simplificado.	35
2.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados para los cálculos.	35
2.3.3 Resultados Obtenidos.	37
2.4 Explicación del Programa a través del listado.	
2.4.1 Diagrama de Flujo General.	38
2.4.2 Listado del Programa.	38
2.4.3 Explicación del listado por número de línea.	
Presentación.	
Captura de datos necesarios.	
Sección de Cálculos.	
Resultados.	51
2.5 Comparación de los resultados obtenidos por medio del programa y los obtenidos a través de otras fuentes teóricas.	54
2.6 Simulación y ejemplos del funcionamiento del programa por medio de carátulas.	55
2.7 Nomenclatura.	61
2.8 Referencias Bibliográficas.	62

## 2.1 OBJETIVO:

Determinar por métodos analíticos las propiedades termodinámicas de un gas, haciendo uso de correlaciones generalizadas de dichas propiedades.

## 2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

### CORRELACIONES GENERALIZADAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LOS GASES.

Al aplicar la termodinámica es frecuente que no existan tablas o diagramas para la sustancia considerada ni se tengan suficientes datos experimentales para calcular las propiedades que se requieren. En estos casos se debe recurrir a los métodos de aproximación. A menudo se cuenta con suficientes datos de capacidades caloríficas para determinar el efecto de la temperatura en la entalpía y la entropía; faltan datos PVT para evaluar el efecto de la presión. Afortunadamente, los métodos generalizados que se aplican al factor de compresibilidad pueden extenderse a las funciones residuales  $ds'$  y  $dH'$ . El procedimiento consiste en integrar las ecuaciones:

$$dH' = \int_0^P \left[ T \left( \frac{\delta V}{\delta T P} \right) - V \right] dP \quad (T \text{ constante}) \quad (E2.1)$$

$$dS' = \int_0^P \left[ \left( \frac{\delta V}{\delta T P} \right) - \frac{R}{P} \right] dP \quad (T \text{ constante}) \quad (E2.2)$$

con los datos generalizados de PVT. Las correlaciones generalizadas resultantes permiten calcular  $H$  y  $S$  a cualquier temperatura y presión por medio de las ecuaciones:

$$H = H' - dH' = H'_o + \int_0^T C'_p dT - dH \quad (E2.3)$$

$$S = S' - dS' = S'_o + \int_0^T \frac{C'_p}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_o} - dS' \quad (E2.4)$$

La evaluación de  $dH'$  y  $dS'$  se efectúa realmente cuando  $V$  en las ecuaciones (E2.1) y (E2.2) se reemplaza por  $ZRT/P$ , esto es:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (\text{E2.5})$$

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right) = \frac{R}{P} \left[ Z + T \left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right) \right] \quad (\text{E2.6})$$

La sustitución de estas expresiones en las ecuaciones (E2.1) y (E2.2) resulta en:

$$dH' = R T^2 \int \left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right) \frac{dP}{P} \quad (\text{E2.7})$$

$$dS' = R \int \left[ Z - 1 + T \left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right) \right] \frac{dP}{P} \quad (\text{E2.8})$$

Las integraciones se hacen a temperatura constante y pueden realizarse con ayuda de una ecuación de estado. Por ejemplo, para una expresión sencilla de  $Z$ , tenemos la ecuación virial dada por:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{E2.9})$$

Diferenciando:

$$\left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right) = \frac{P}{R} \left( \frac{1}{T} \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2} \right) \quad (\text{E2.10})$$

La sustitución de  $Z$  y  $(\delta Z/\delta T)_P$ , en las ecuaciones (E2.7) y (E2.8) y la integración a temperatura constante conduce a:

$$\frac{dH'}{RT} = \frac{P}{R} \left( \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T} \right) \quad (\text{E2.11})$$

y

$$\frac{dS'}{R} = \frac{P}{R} \frac{dB}{dT} \quad (\text{E2.12})$$

donde se emplea la derivada total de  $B$ , ya que  $B$  es una función sólo de la temperatura para gases de composición constante.

Estas ecuaciones pueden generalizarse por medio de:

$$B = \frac{RTc}{Pc} (B^\circ + w B')$$
(E2.13)

diferenciando se obtiene:

$$\frac{dB}{dT} = \frac{RTc}{Pc} \left( \frac{dB^\circ}{dT} + w \frac{dB'}{dT} \right)$$
(E2.14)

la sustitución de B y dB/dT en las ecuaciones (E2.11) y (E2.12) resulta en:

$$\frac{dH'}{RT} = \frac{PTc}{Pc} \left( \frac{dB^\circ}{dT} - w \frac{dB'}{dT} - \frac{B^\circ}{T} - w \frac{B'}{T} \right)$$
(E2.15)

y

$$\frac{dS'}{R} = \frac{PTc}{R} \left( \frac{dB^\circ}{dT} + w \frac{dB'}{dT} \right)$$
(E2.16)

como  $P=Pc Pr$ ,  $T=Tc Tr$  y  $dT=Tc dTr$ , estas expresiones pueden escribirse en su forma reducida como:

$$\frac{dH'}{RT} = Pr \left[ \left( \frac{dB^\circ}{dTc} - \frac{B^\circ}{Tc} \right) + w \left( \frac{dB'}{dTc} - \frac{B'}{Tc} \right) \right]$$
(E2.17)

y

$$\frac{dS'}{R} = Pr \left( \frac{dB^\circ}{dTc} + w \frac{dB'}{dTc} \right)$$
(E2.18)

La relación de dependencia de  $B^\circ$ ,  $dB^\circ$ ,  $B'$  y  $dB'$  respecto a  $Tr$ , están dadas por:

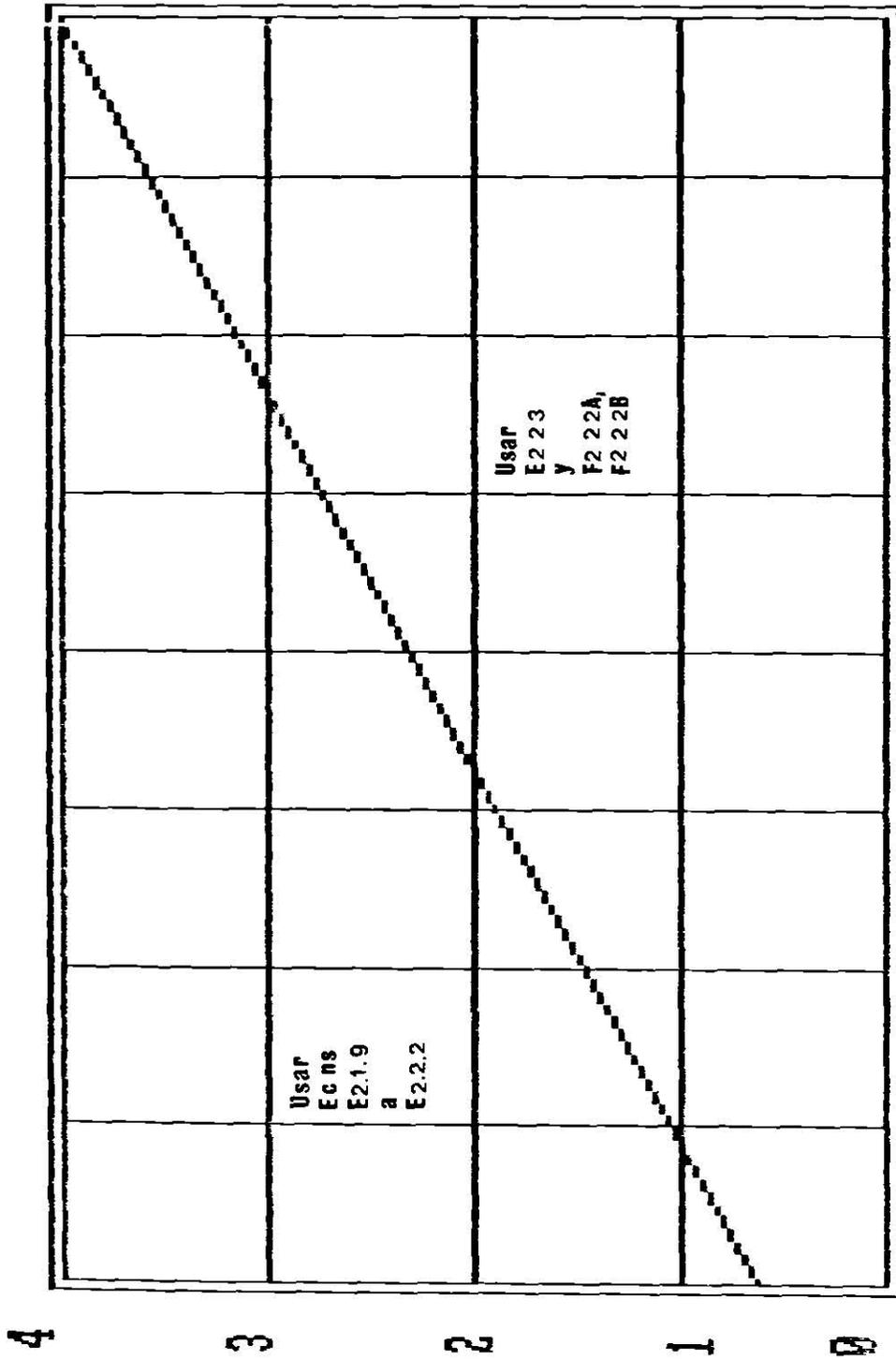
$$B^\circ = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}}$$
(E2.19)

$$\frac{dB^\circ}{dTr} = \frac{0.675}{Tr^{2.6}}$$
(E2.20)

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}}$$
(E2.21)

Presion Reducida

TEMP Reducida



Usar  
E2 ns  
E2.1.9  
a  
E2.2.2

Usar  
E2 23  
Y  
F2 22A,  
F2 22B

1 2 3 4 5 6 7 8

Tr: 1,351  
Pr: 0,630

RETURN para que veas el punto...

A <Ayuda>

F2.2.1

$$\frac{dB'}{dTr} = \frac{0.722}{Tr^{5.2}} \quad (E2.22)$$

El intervalo de temperatura y presiones reducidas para el cual esta correlación es válida con una aproximación razonable (excluyendo moléculas muy polares o asociadas) aparece en la figura (F2.2.1).

Una segunda correlación generalizada se basa en la ecuación:

$$Z = Z^{\circ} + w Z' \quad (E2.23)$$

Como primer paso en el desarrollo de esta correlación, se escriben las ecuaciones (E2.7) y (E2.8) en la forma reducida utilizando para ello las relaciones:

$$\begin{aligned} P &= P_c Pr & T &= T_c Tr \\ dP &= P_c dPr & dT &= T_c dTr \end{aligned}$$

con estas sustituciones, las ecuaciones (E2.7) y (E2.8) resultan:

$$\frac{dH'}{RT_c} = Tr^2 \int_0^{Pr} \left( \frac{\delta Z}{\delta Tr Pr} \right) \frac{dPr}{Pr}$$

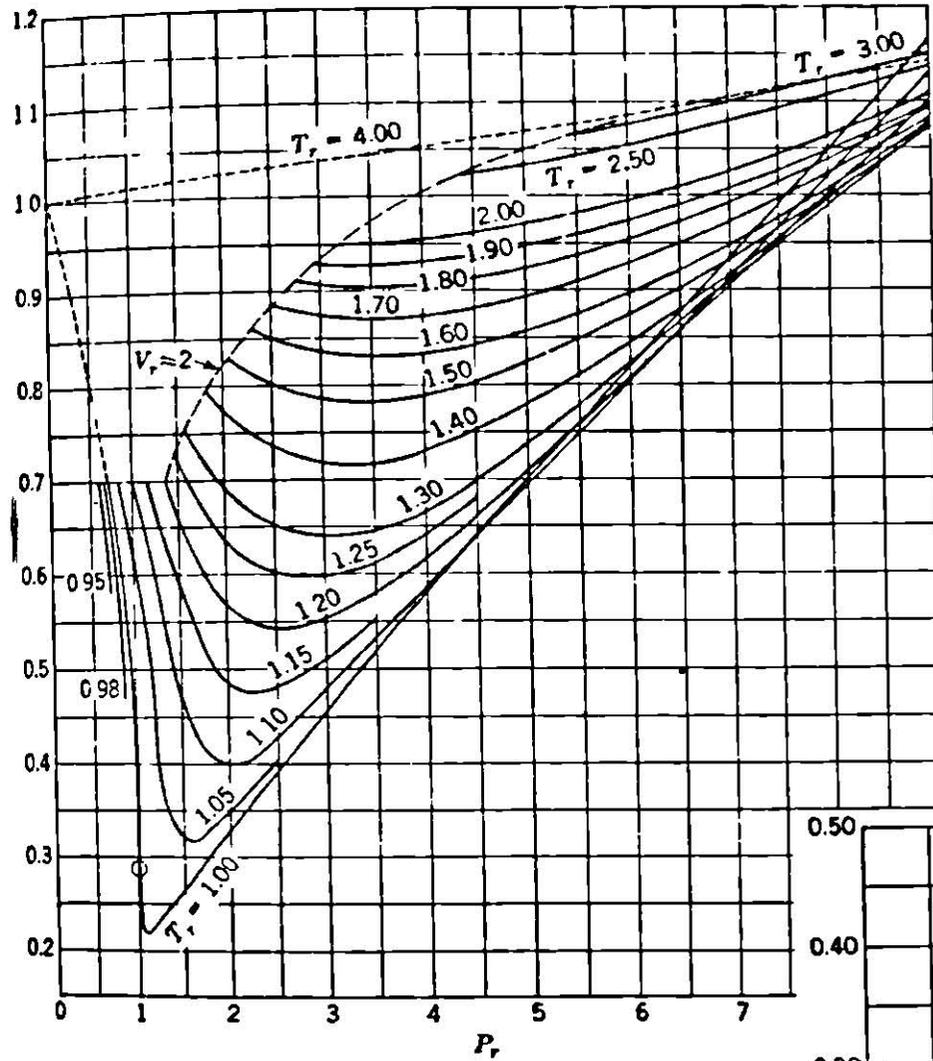
y

$$\frac{dS'}{R} = \int_0^{Pr} \left[ Z - 1 + Tr \left( \frac{\delta Z}{\delta Tr Pr} \right) \right] \frac{dPr}{Pr}$$

Los términos de los segundos miembros de las dos últimas ecuaciones pueden evaluarse según los datos de compresibilidad generalizada. Sus valores dependen solo de Pr, el límite superior de las integrales y de la temperatura reducida a la cual se llevan a cabo las integraciones. Las cantidades adimensionales  $dH'/RT_c$  y  $dS'/R$  pueden evaluarse a partir de los datos del factor de compresibilidad generalizada para un gran número de presiones y temperatura reducidas.

Diferenciando la ecuación (E2.23), se obtiene:

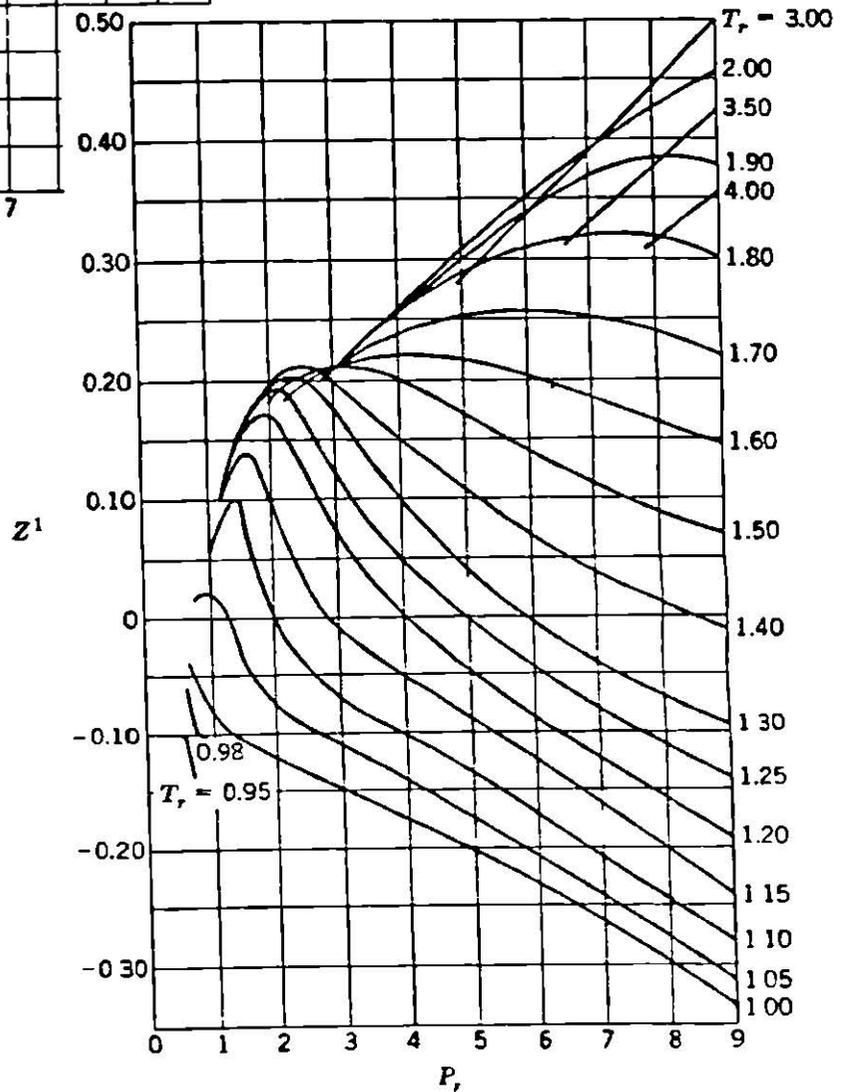
$$\left( \frac{\delta Z}{\delta Tr} \right) = \left( \frac{\delta Z^{\circ}}{\delta Tr Pr} \right) + w \left( \frac{\delta Z'}{\delta Tr Pr} \right)$$



**F2 2 2A**

Correlación generalizada para  $Z^0$ .  
 Basada en datos del argón, el kriptón y el xenón  
 tomados de la correlación de Pitzer.

**F2 2 2B**  
 Correlación generalizada para  $Z^1$   
 con base en la correlación de Pitzer.



La sustitución de  $Z$  y  $(\delta Z/\delta Tr)_{Pr}$ , en las expresiones que preceden para  $dH'$  y  $dS'$  proporciona:

$$\frac{dH'}{RTc} = Tr^2 \int_0^{Pr} \left( \frac{\delta Z^\circ}{\delta Tr} \right)_{Pr} \frac{dPr}{Pr} + w Tr^2 \int_0^{Pr} \left( \frac{\delta Z'}{\delta Tr} \right)_{Pr} \frac{dPr}{Pr}$$

y

$$\frac{dS'}{R} = \int_0^{Pr} \left[ Z^\circ - 1 + Tr \left( \frac{\delta Z^\circ}{\delta Tr} \right)_{Pr} \right] \frac{dPr}{Pr} + w \int_0^{Pr} \left[ Z' + Tr \left( \frac{\delta Z'}{\delta Tr} \right)_{Pr} \right] \frac{dPr}{Pr}$$

Las primeras integrales del segundo miembro de estas dos ecuaciones se calculan numérica o gráficamente para diversos  $Pr$  y  $Tr$  a partir de datos suministrados por la figura (F2.2.1) y las integrales afectadas por  $w$  en cada ecuación se evalúan en forma similar a partir de los datos de la figura (F2.2.2). Si los primeros términos de los primeros miembros de las ecuaciones precedentes y los términos afectados por  $w$  se representan en forma simbólica por  $(dH')^\circ/RTc$ ,  $(dH')'/RTc$ ,  $(dS')^\circ/R$ , y  $(dS')'/R$ , entonces puede escribirse:

$$\frac{dH'}{RTc} = \frac{(dH')^\circ}{RTc} + w \frac{(dH')'}{RTc} \quad (E2.24)$$

$$\frac{dS'}{R} = \frac{(dS')^\circ}{R} + w \frac{(dS')'}{R} \quad (E2.25)$$

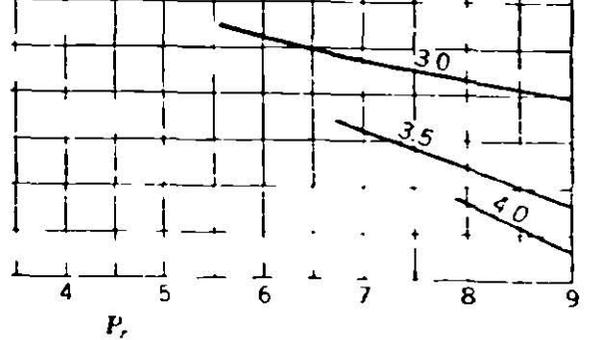
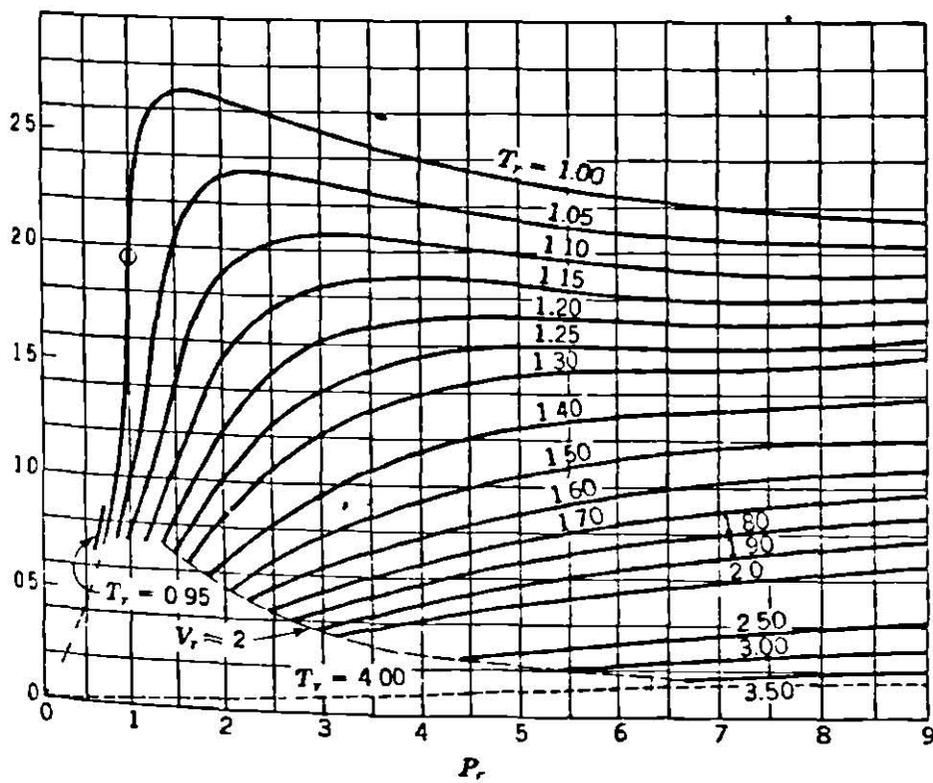
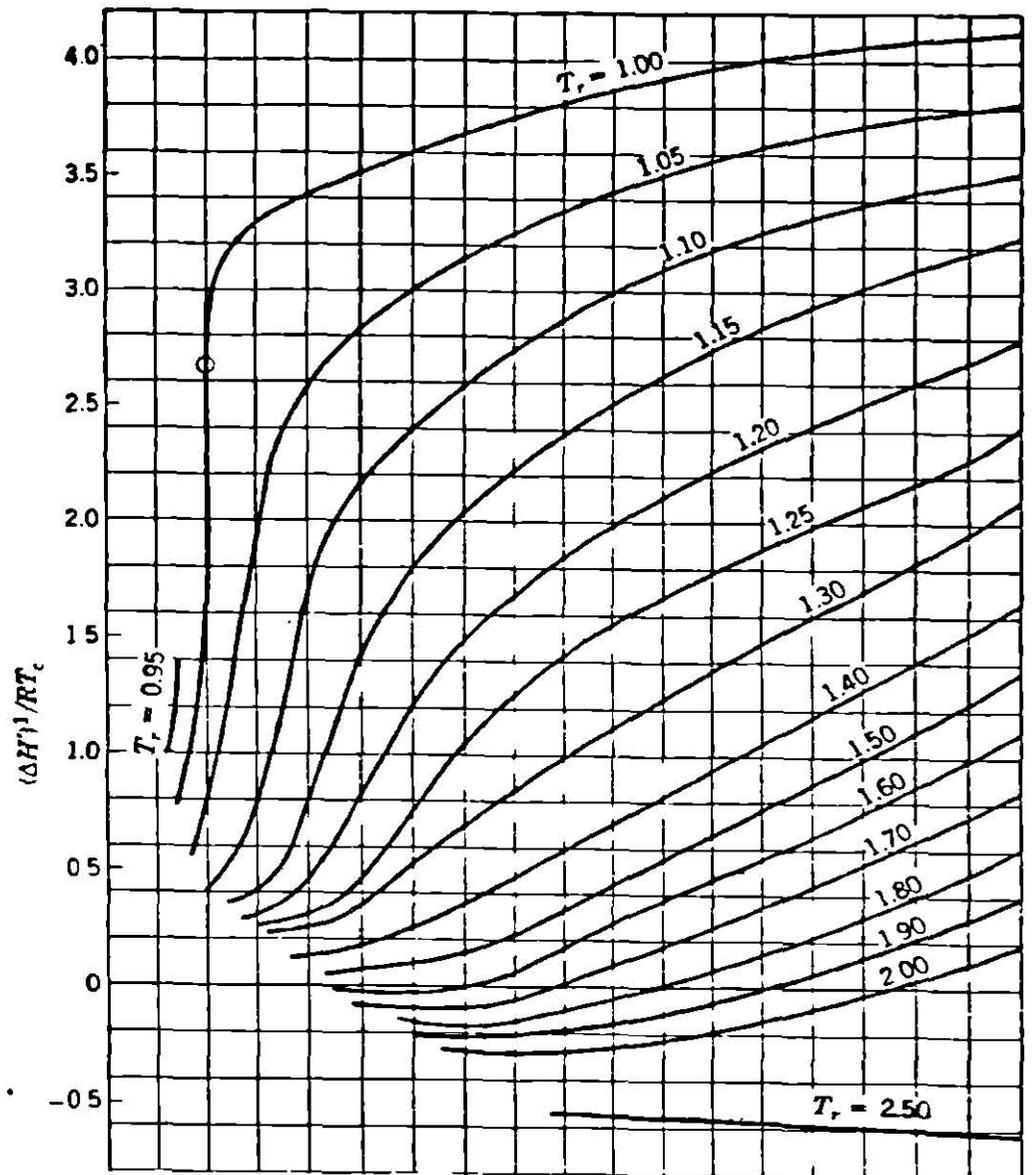
Los valores calculados para las cuatro cantidades  $(dH')^\circ/RTc$ ,  $(dH')'/RTc$ ,  $(dS')^\circ/R$ , y  $(dS')'/R$ , aparecen en las figuras (F2.2.3) a (F2.2.6) y abarcan la región de  $Tr$  y  $Pr$ , que se encuentra por debajo de la línea en la figura (F2.2.1).

Las ecuaciones (E2.17), (E2.18), (E2.24) y (E2.25) junto con las figuras (F2.2.3) a (F2.2.6) suministran dos correlaciones generalizadas para  $dS'$  y  $dH'$  que pueden emplearse junto con las capacidades caloríficas del gas ideal, en las ecuaciones (E2.3) y (E2.4) para calcular los valores de la entalpía y la entropía de los gases reales a cualquier  $T$  y  $P$ .

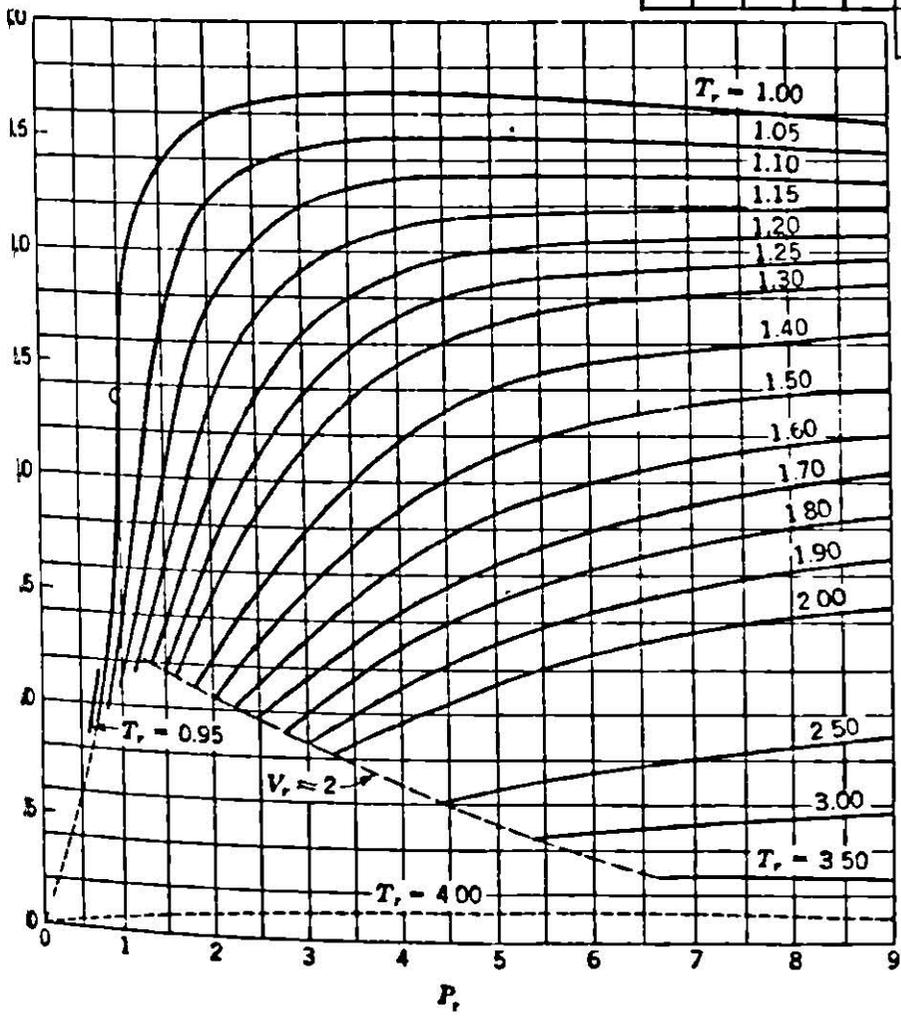
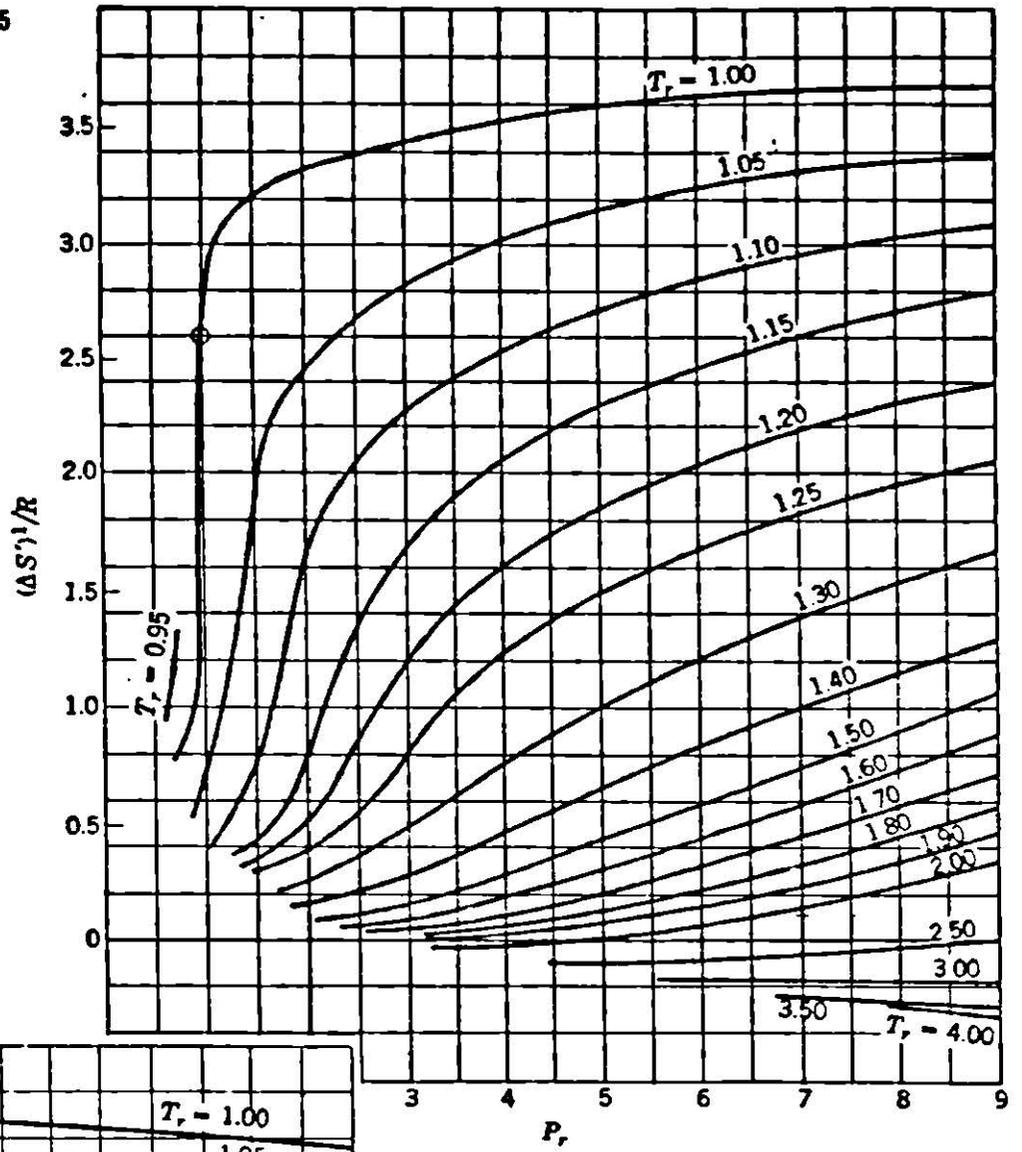
La exactitud de estas correlaciones depende de la validez de los tres parámetros del principio de los estados correspondientes, que es aplicable a moléculas no polares y no asociadas. En cualquier caso, las ecuaciones son menos exactas que la correlación generalizada de  $Z$  en la cual se basa, debido al aumento de error provocado por las diferenciaciones requeridas para su desarrollo.

La aplicación práctica de las correlaciones generalizadas que se han presentados se ilustran plenamente con los ejemplos que se ven mas adelante.

F2.2.3



F2.2.4



F2.2.6

## 2.3 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN.

### 2.3.1 Diagrama de flujo simplificado.

Ver figura (F2.3.1).

### 2.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados.

Los cálculos se realizan tomando como punto de referencia  $H=0$  y  $S=0$  (entalpía=0 y entropía=0), a 273 K para líquido saturado. Como datos necesitamos alimentar: temperatura crítica, temperatura normal de ebullición, presión crítica, factor acéntrico y capacidad calorífica en función de la temperatura (todos estos datos están disponibles para varias sustancias en los archivos que utiliza el programa); a partir de esto datos se evalúan las propiedades termodinámicas a la temperatura y presión requeridos por el problema.

Dentro del programa se presenta una gráfica de temperatura reducida contra presión reducida, figura (F2.2.1), y que de acuerdo a las coordenadas del problema se nos indica que cálculos son mas apropiados para evaluar los resultados.

Antes de comenzar con las etapas del programa, es necesario conocer la presión de referencia y que se calcula con la ecuación siguiente:

$$p^{\text{sat}} = \text{EXP} \left[ \left( \frac{1/T_n - 1/T}{1/T_n - 1/T_c} \right) \ln P_c \right] \quad (\text{E2.26})$$

como en este caso se toma como referencia al líquido saturado, la presión de saturación será la presión de referencia.

El programa opera en cinco etapas:

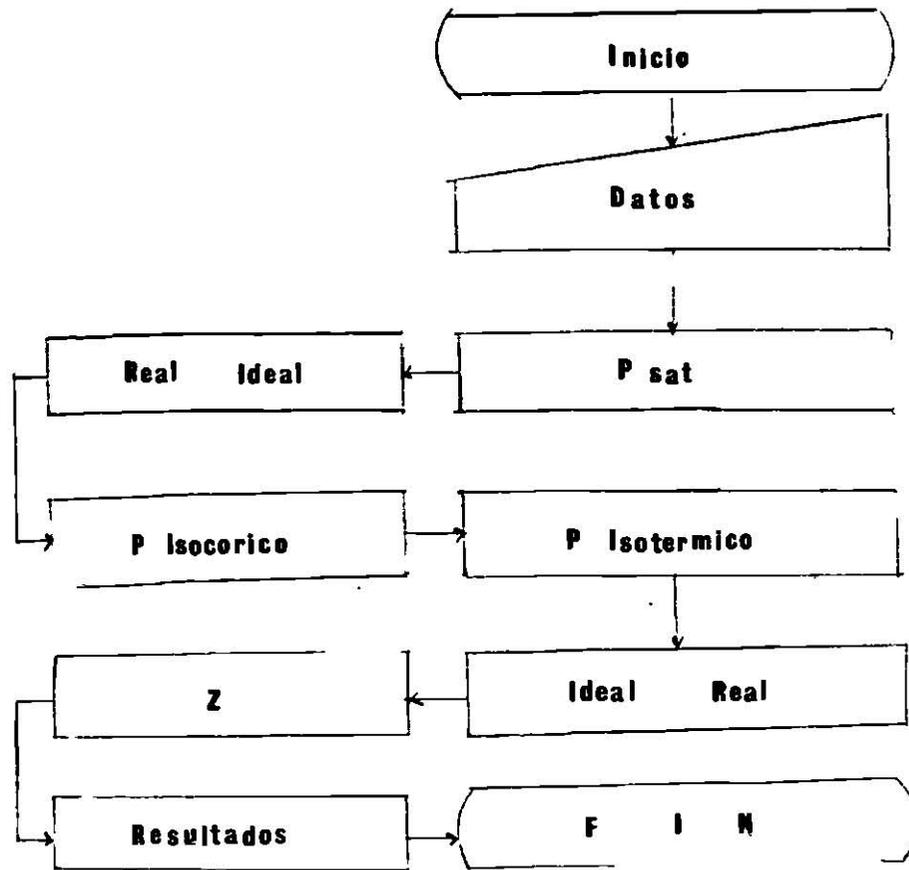
a).- Evaluación del cambio de entalpía y de entropía en la vaporización del gas a P y T constantes.

Es necesario conocer el calor latente de vaporización a las condiciones normales de ebullición:

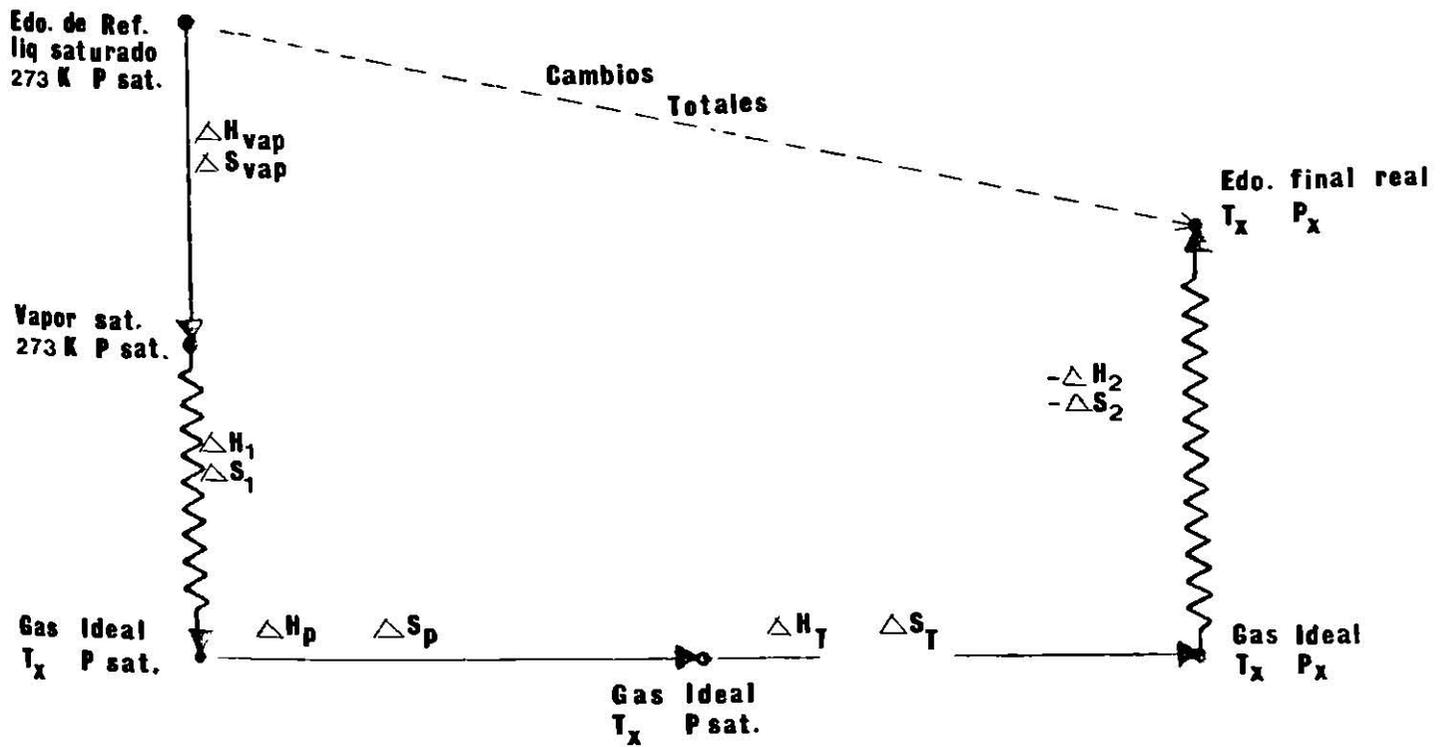
$$dH_n = T_n \quad 2.17 \quad \left[ \frac{\ln P_c - 1}{0.930 - T_{rn}} \right] \quad (\text{E2.27})$$

sustituyendo el resultado en:

$$dH_{\text{vap}} = dH_n \quad \left[ \frac{1 - T_r}{1 - T_{rn}} \right] \quad 0.38 \quad (\text{E2.28})$$



F2.3.1



F2.3 2

entonces:

$$dS_{\text{vap}} = dH_{\text{vap}} / T_{\text{ref}} \quad (\text{E2.29})$$

b).- El segundo paso es el cambio del estado de gas real a gas ideal a P y T constantes, se realiza utilizando las ecuaciones (E2.17) ó (E2.18) junto con (E2.19) a (E2.22)

c).- El tercer paso es el calentamiento del gas ideal a presión constante, se pueden presentar dos casos:

Gases orgánicos:

$$dH'_p = \alpha(T_f - T) + (\beta/2)(T_f^2 - T^2) + (\gamma/3)(T_f^3 - T^3) \quad (\text{E2.30})$$

$$dS'_p = \alpha \ln(T_f/T) + \beta(T_f - T) + (\gamma/2)(T_f^2 - T^2) \quad (\text{E2.31})$$

Gases inorgánicos:

$$dH'_p = a(T_f - T) + (b/2)(T_f^2 - T^2) - c(1/T_f^3 - 1/T^3) \quad (\text{E2.32})$$

$$dS'_p = a \ln(T_f/T) + b(T_f - T) + c(1/T_f^2 - 1/T^2) \quad (\text{E2.33})$$

donde  $\alpha, \beta, \gamma, a, b,$  y  $c,$  son constantes para una gas dado.

d) Evaluación del cambio de entalpía y entropía en la compresión a temperatura constante del gas ideal:

$$dH'_t = 0$$

$$dS'_t = -R \ln(P_f/P_{\text{ref}}) \quad (\text{E2.34})$$

e) Evaluación del cambio de entalpía y entropía en el paso de gas ideal a gas real. Este paso es el inverso al paso b, por lo tanto se calcula de igual manera, pero los resultados se multiplicarán por -1.

El proceso por etapas puede comprenderse mejor analizando el diagrama de la figura (F2.3.2).

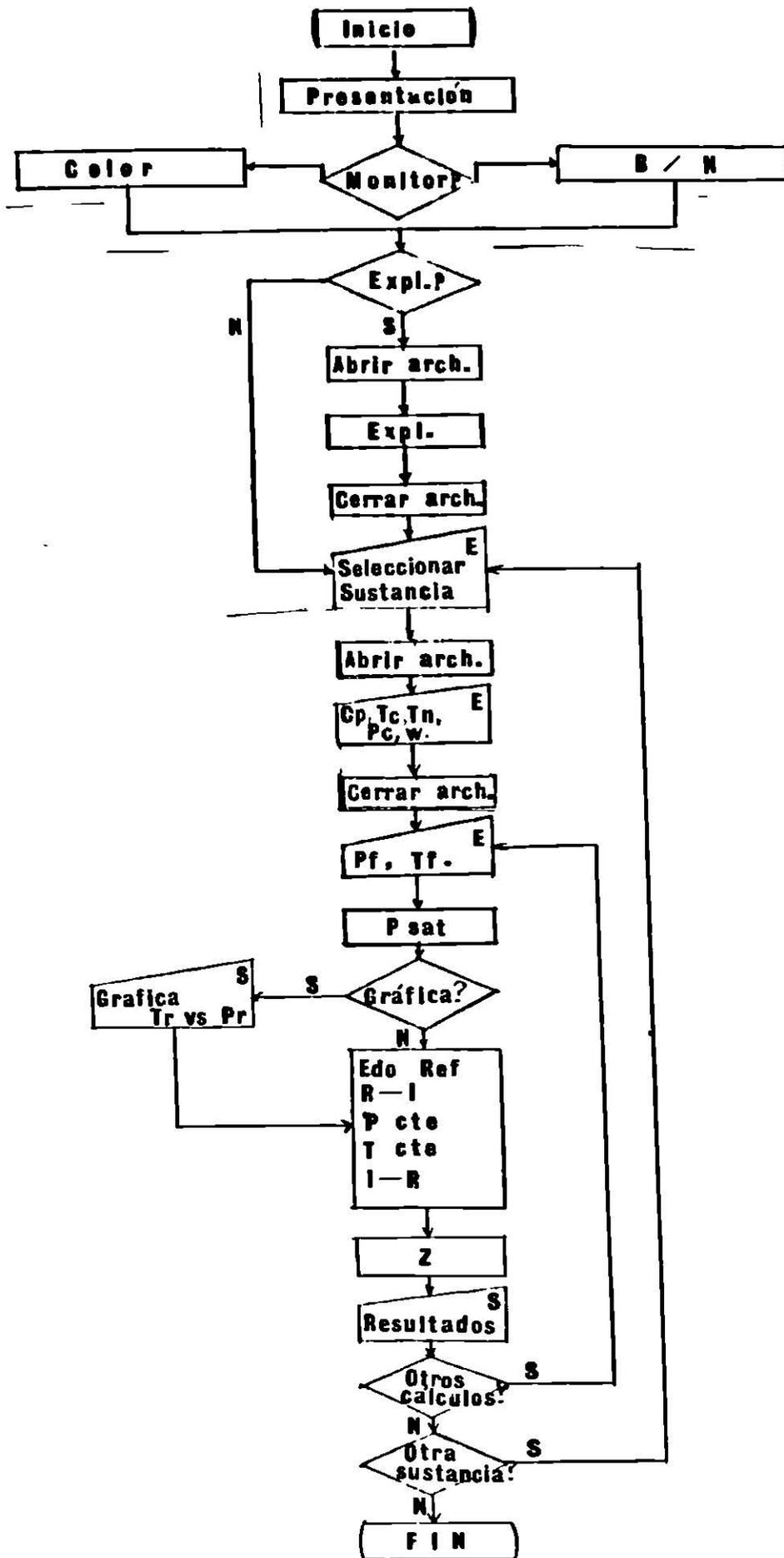
### 2.3.3 Resultados obtenidos.

Los cambios totales de entalpía y entropía totales están dados por la sumatoria de los cambios de cada etapa:

$$\begin{array}{l} \text{Entalpía} \\ \text{Entropía} \end{array} \quad \begin{array}{l} H_t = \sum dH_i \\ S_t = \sum dS_i \end{array}$$

Los cambios de las demás propiedades termodinámicas se obtiene como se indica a continuación:

$$\begin{array}{l} \text{Energía Interna} \\ \text{Energía Libre de Gibbs} \\ \text{Energía Libre de Helmholtz} \end{array} \quad \begin{array}{l} U = H_t - P_f V \\ G = H_t - T_f S_t \\ A = U - T_f S_t \end{array}$$



F2.4.1

## 2.4 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA A TRAVÉS DEL LISTADO.

### 2.4.1 Diagrama de Flujo General.

Ver figura (F2.4.1)

### 2.4.2 Listado general del programa:

```

10 CLEAR:ON ERROR GOTO 5960
COLOR 2,0:KEY OFF:CLS
/
/ -----
/ CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE
/ LOS GASES REALES, DH, DS, DG, DA
/ TRABAJO RECEPCIONAL/TERMODINAMICA II
/ CAGF/LELR
/ -----
/
/ -----
/ Sustancias disponibles en el archivo.
/ -----
/
DIM P$(60),OG$(100),M(255),R(255),TR(2)
DIM PR(2),PT(2),PP(2)
RR$=STRING$(80," "):RP$=STRING$(12," ")
P$(1)="Acetileno":P$(2)="Acetona":P$(3)="Ac.Cianhídrico"
P$(4)="Ac.Clorhídrico":P$(5)="Ac.Sulfhídrico"
P$(6)="Agua":P$(7)="Amoniaco":P$(8)="Argón"
P$(9)="Benceno":P$(10)="Bromo":P$(11)="iso-Butano"
P$(12)="n-Butano":P$(13)="1,3-Butadieno"
P$(14)="1-Buteno":P$(15)="Ciclohexano":P$(16)="Cloro"
P$(17)="Dióx.de Azufre":P$(18)="Dióx.de Carbono"
P$(19)="Disulf.de Carbono":P$(20)="Etano"
P$(21)="Etanol":P$(22)="Etileno":P$(23)="Freón-11"
P$(24)="Freón-113":P$(25)="Helio 4":P$(26)="n-Heptano"
P$(27)="n-Hexano":P$(28)="Hidrógeno":P$(29)="Kryptón"
P$(30)="Metano":P$(31)="Metanol"
P$(32)="Monóx.de Carbono":P$(33)="Neón"
P$(34)="Nitrógeno":P$(35)="n-Octano"
P$(36)="Ox. Nítrico":P$(37)="Ox. Nitroso"
P$(38)="Oxígeno":P$(39)="iso-Pentano"
P$(40)="neo-Pentano":P$(41)="n-Pentano"
P$(42)="1-Penteno":P$(43)="Propano":P$(44)="Propileno"
P$(45)="Trióx. de Azufre":P$(46)="Tolueno"
P$(47)="Xenón":P$(48)="O T R O S"
/
/ -----
/ Inicio del Programa.
/ -----
/
SCREEN 0
CLS:CV=2:CA=2

```

```

HA=11:HB=13:VA=19:VB=61:GOSUB 4780
LOCATE 12,21:PRINT" Disponemos de MONITOR a color
(S/N)?: "
420 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 420
IF DD$="S" OR DD$="s" THEN
CB=15:CZ=1:CA=14:CZ=9:CM=5:CT=3:CV=2:GOTO 460
IF DD$="N" OR DD$="n" THEN
CB=7:CZ=7:CA=2:CZ=0:CM=7:CT=0:CV=2:GOTO 460
GOTO 420
460 SOUND 3500,.5:COLOR CA,0
LOCATE 12,21:PRINT" Deseas una explicacion inicial
(S/N)?: "
480 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 480
IF DD$="S" OR DD$="s" THEN 570
IF DD$="N" OR DD$="n" THEN 690
GOTO 480
'
' -----
' Explicación Inicial.
' -----
'
570 COLOR CA,CN
CLS
V=1:M=2
OPEN "PROPTERM.EXP" AS #3 LEN=70
FIELD #3, 70 AS EXPLICACION$
620 M=M+1:V=V+1:GET #3,M
LOCATE V,4:PRINT EXPLICACION$
IF V>19 THEN 670
IF M>54 THEN COLOR CA,0:GOTO 680
GOTO 620
670 GOSUB 3210:CLS:V=2:GOTO 620
680 GOSUB 3210:CLOSE #3
690 CLS
'
' -----
' Impresión de la Tabla de Sustancias.
' -----
'
SCREEN 0:COLOR CT,CA
LOCATE 22,17:PRINT"Presiona RETURN para seleccionar una
sustancia."
LOCATE 2,17:PRINT"          Presiona la tecla que se te
indica !          "
LOCATE 3,17:PRINT"          Usa: ";"          ";CHR$(24);"
";CHR$(25);"          ";CHR$(26);"          ";CHR$(27);"
":COLOR CA,0
VT=4
FOR K=1 TO 16
VT=VT+1:HT=2:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K):NEXT
HT=29:VT=4
FOR K=17 TO 32
VT=VT+1:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K):NEXT
HT=57:VT=4

```

```

FOR K=33 TO 48
VT=VT+1:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K):NEXT
K=1:VT=5:HT=2
890 LOCATE VT,HT:COLOR CT+16,CA:PRINT P$(K):COLOR CA,0
900 LOCATE VT,HT
910 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 910
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(72) THEN 980
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(80) THEN 1060
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(77) THEN 1140
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(75) THEN 1210
IF EE$=CHR$(13) THEN 1280
GOTO 900
980 '
' Rutina para SUBIR
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K-1:IF K=0 THEN K=48:VT=20:HT=57:GOTO 890
IF K=16 THEN VT=20:HT=2:GOTO 890
IF K=32 THEN VT=20:HT=29:GOTO 890
VT=VT-1:GOTO 890
1060 '
' Rutina para BAJAR
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K+1:IF K=49 THEN K=1:VT=5:HT=2:GOTO 890
IF K=17 THEN VT=5:HT=29:GOTO 890
IF K=33 THEN VT=5:HT=57:GOTO 890
VT=VT+1:GOTO 890
1140 '
' Rutina para el lado DERECHO
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K+16:IF K>48 THEN PLAY "mlt500o2d":K=K-16:GOTO 890
IF HT=2 THEN HT=29:GOTO 890
IF HT=29 THEN HT=57:GOTO 890
1210 '
' Rutina para el lado IZQUIERDO
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K-16:IF K<1 THEN PLAY"mlt500o2f":K=K+16:GOTO 890
IF HT=57 THEN HT=29:GOTO 890
IF HT=29 THEN HT=2:GOTO 890
1280 '
IF K=48 THEN 4370
'
' -----
' Acceso de Datos desde el archivo.
' -----
'
OPEN "PROPTERM.DAT" AS #2 LEN=55
FIELD #2,15 AS NOMBRE$,5 AS TC$,5 AS PC$,5 AS TN$,5 AS
WC$,5 AS A$,5 AS B$,5 AS C$,5 AS D$
GET #2,K
TC=CVS(TC$) : TN=CVS(TN$)

```

```

PC=CVS(PC$) : W=CVS(WC$)
A=CVS(A$) : B=CVS(B$)
C=CVS(C$) : D=CVS(D$)
CLS
HA=4:HB=6:VA=10:VB=70:GOSUB 4780
HA=13:HB=15:GOSUB 4780
TRABAJO$=NOMBRE$
COLOR CT,CA
LOCATE 5,31:PRINT NOMBRE$:COLOR CT,CA
FOR I=7 TO 12
LOCATE I,13:PRINT STRING$(57,CHR$(255))
NEXT I
LOCATE 8,19:PRINT"Temperatura Crítica: ";TC;" °K"
LOCATE 9,19:PRINT"Temp.Normal de Ebullición:";TN;" °K"
LOCATE 10,19:PRINT"Presión Crítica: ";PC;" atm"
LOCATE 11,19:PRINT"Factor Acéntrico: ";W
IF D=0 THEN 1580
LOCATE 14,19:PRINT"Cp= ";A;" + ";B;"T + ";D;"/T^2"
GOTO 1590
1580 LOCATE 14,19:PRINT"Cp= ";A;" + ";B;"T + ";C;"T^2"
1590 COLOR CA,0:GOSUB 3210:CLS:CLOSE #2
'
' Se cerró el archivo.
'
1630 CLS
HA=5:HB=8:VA=10:VB=70:GOSUB 4780
HA=16:HB=19:GOSUB 4780
COLOR CT,CA
FOR I=9 TO 15
LOCATE I,13:PRINT STRING$(57,CHR$(255))
NEXT I
TREF=273 :T=TREF
LOCATE 6,14:PRINT"ESTADO DE REFERENCIA: A la
temperatura de 273 °K, "
LOCATE 7,14:PRINT"tomamos H=0 y S=0 para líquido
saturado.":COLOR CA,0
LOCATE 10,14:PRINT "Dame la Presión Final (atm): "
LOCATE 12,14:PRINT "Dame la Temperatura Final (°K): "
CAR=7:Y=10:X=50:GOSUB 4950:PF=F
Y=12:X=50:GOSUB 4950:TF=F
'
' -----
' Cálculo de P de saturación (REFERENCIA)
' -----
'
LNPSAT=((1/TN-1/TREF)/(1/TN-1/TC))*LOG(PC)
PV=EXP(LNPSAT)
'
COLOR CT,CA:LOCATE 14,14:PRINT "P de saturacion
(referencia)=";PV;" atm."
P=PV:COLOR CA,0
'

```

```

' -----
' Rutina "Desea ver la gráfica?".
' -----
'
PENDIENTE=(4-.6)/(8-0)          ' Tomado del texto de
INTCP=.6                        ' de Smith/Van Ness
TR(2)=TF/TC:PR(2)=PF/PC
DEF FN F(TTR)=PENDIENTE*TTR+INTCP ' Def. de una recta.
1960 LOCATE 17,14:PRINT"Deseas ver el punto final en la "
LOCATE 18,14:PRINT"gráfica de P reducida contra T
reducida (S/N)?: "
SN$=INPUT$(1)
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 2060
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 2030
GOTO 1960
'
2030 GOSUB 3350
'
' -----
2060 ' Inicio de los CALCULOS
' -----
'
' 1a. ETAPA
'
CLS
HA=11:HB=13:VA=12:VB=66:GOSUB 4780
COLOR CT,CA
LOCATE 12,17:PRINT " ESPERE UN MOMENTO . . . "
COLOR CA,0
TRN=TN/TC
HN=TN*2.17*(LOG(PC)-1)/(.93-TRN)
TR=T/TC:EN=(1-TR)/(1-TRN)
IF EN<0 THEN 2210          ' Si la base es negativa ocurre
GOTO 2250                  ' error al exponenciarla
2210 EN=-EN                ' y se hace este manejo
HV=HN*EN^.38              ' para evitar el error.
HV=-HV
GOTO 2260
2250 HV=HN*EN^.38
2260 SV=HV/T
'
' 2a. ETAPA
'
TR=T/TC
PR=P/PC
GOSUB 4050
H2=H1:S2=S1
'
' 3a. ETAPA
'
HP=A*(TF-T)+B/2*(TF^2-T^2)+C/3*(TF^3-T^3)-D*(1/TF-1/T)
SP=A*LOG(TF/T)+B*(TF-T)+C*(TF^2-T^2)/2-D*(1/TF^2-
1/T^2)/2

```

```

/
/ 4a. ETAPA
/
HT=0
ST=-1.987*LOG(PF/P)
/
/ 5a. ETAPA
/
YP1=FN F(PR(2))
IF YP1>TR(2) THEN 5580
TR=TF/TC
PR=PF/PC
P=PF
T=TF
GOSUB 4050
/
/ Cálculo del Volumen.
2570 /
Z=1
ER=.00001
AA=4.934/TR^1.5
BB=.0867*PR/TR
2620 F1=Z^3-BB^2*Z-Z^2-Z*BB+Z*AA*BB-AA*BB^2
DF1 = 3*Z^2-BB^2-2*Z-BB+AA*BB
IF ABS(F1)<=ER THEN 2680 / Cálculo de Z
IF ABS(F1)>9.999999E+35 THEN 3120 / hasta límite de
Z=Z-F1/DF1 / error o hasta
GOTO 2620 / límite de itera-
2680 V=Z*.08205*TF/PF / ciones.
/
/ Cálculo de los resultados.
/
HH=HV+HT+HP+H2-H1
SS=SV+SP+ST-S1+S2
U=HH-PF*V*24.2
EA=U-TF*SS
EG=HH-TF*SS
/
/ -----
/ Impresión de los RESULTADOS
/ -----
/
CLS
HA=4:HB=6:VA=10:VB=70:GOSUB 4780
HA=7:HB=16:GOSUB 4780
HA=17:HB=21:GOSUB 4780
LOCATE 3,31:PRINT "~ RESULTADOS ~"
LOCATE 5,31:COLOR CT,CA:PRINT TRABAJO$
FOR I=8 TO 15
LOCATE I,13:PRINT STRING$(57,CHR$(255))
NEXT I
LOCATE 9,15:PRINT"Entalpía: ";HH;" cal/grmol"
LOCATE 10,15:PRINT"Entropía: ";SS;" cal/grmol °K"
LOCATE 11,15:PRINT"Volumen: ";V;" lts/grmol"

```

```

LOCATE 12,15:PRINT"Energía de Gibss: ";EG;" cal/grmol"
LOCATE 13,15:PRINT"Energ.de Helmholtz:";EA;" cal/grmol"
LOCATE 14,15:PRINT"Energía Interna: ";U;" cal/grmol"
COLOR CA,0
2980 LOCATE 18,15:PRINT"Otros cálculos con la misma
sustancia (S/N)?:";
Q$=INPUT$(1)
IF Q$="S" OR Q$="s" THEN 1630
IF Q$="N" OR Q$="n" THEN 3040
GOTO 2980
'
3040 LOCATE 20,15:PRINT "Con otra sustancia (S/N)?:";
Q$=INPUT$(1)
IF Q$="S" OR Q$="s" THEN 690
IF Q$="N" OR Q$="n" THEN 3100
GOTO 3040
'
3100 GOTO 6070 ' F I N A L
'
3120 HA=10:HB=15:GOSUB 4780
LOCATE 12,23:PRINT " El cálculo del factor de
compresibilidad"
LOCATE 13,23:PRINT " rebasa los límites permitidos,
por lo cual"
LOCATE 14,23:PRINT " no podrá evaluarse. Te
recomendamos probar"
LOCATE 15,23:PRINT " con otras condiciones."
GOTO 10
'
' -----
3210 ' Subrutina para continuar...
' -----
'
LOCATE 22,17:PRINT RP$;"Oprime .";
COLOR 31,CV
PRINT "C";
COLOR CA,CN
PRINT ". para continuar...";RP$
3290 C$=INKEY$:IF C$="" THEN 3290
IF C$="C" OR C$="c" THEN 3320
GOTO 3290
3320 RETURN
'
' -----
3350 ' Gráfica de "gammas de uso de valores"
' -----
3370 '
TR(2)=TF/TC
PR(2)=PF/PC
TR(1)=TREF/TC
PR(1)=PV/PC
CLS
SCREEN 2
LINE (34,24)-(514,144),,B

```

```

LINE (30,22)-(518,146),,B
FOR I=34 TO 514 STEP 60
LINE (I,24)-(I,144)
NEXT I
FOR J=24 TO 144 STEP 30
LINE (34,J)-(514,J),,B
NEXT J
LINE (34,125)-(514,24)
,
GR=GR+1
IF GR>1 THEN 3580
CIRCLE (20,180),2,1
GET (15,175)-(25,185),OG%
3580 ,
FOR I=1 TO 8
NH=INT(I*60/8)+3
LOCATE 20,NH:PRINT I
NEXT I
FOR I=4 TO 0 STEP -1
QU=5-I
NV=INT(QU*30/8)
LOCATE NV,1:PRINT I
NEXT I
LOCATE 1,26:PRINT"Presion Reducida"
LL$="Temp Reducida":L=LEN(LL$)
FOR I=1 TO L
AA$=MID$(LL$,I,1)
LOCATE I+4,70:PRINT AA$
NEXT I
LOCATE 22,22:PRINT "RETURN para que veas el punto..."
LOCATE 23,5:PRINT"A <Ayuda>"
FOR I=1 TO 2
3770 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 3770
IF EE$=CHR$(13) THEN 3810
IF EE$="a" OR EE$="A" THEN 4170
GOTO 3770
3810 PT(I)=INT(TR(I)*30)
PT(I)=140-PT(I)
PP(I)=INT(PR(I)*60+29)
PP=PP(I):PT=PT(I)
LOCATE 21,70:PRINT"Tr: ";USING "###.###";TR(I)
LOCATE 22,70:PRINT"Pr: ";USING "###.###";PR(I)
IF PR(I)>8 OR TR(I)>4 OR PR(I)<0 OR TR(I)<0 THEN 3890
GOTO 3920
3890 LOCATE 22,20:PRINT "Valores fuera del rango de la
grafica."
EE$=INPUT$(1)
GOTO 3930
3920 PUT (PP,PT),OG%
3930 NEXT I
LOCATE 23,5:PRINT RP$
LOCATE 22,17:PRINT " Oprime <C> para continuar... "
3960 CC$=INPUT$(1)
IF CC$="C" OR CC$="c" THEN RETURN

```

```

GOTO 3960
'
' -----
' Subrutina para H y S.
' -----
HA=1:HB=23:VA=1:VB=80:GOSUB 4780
'
4050 B0=.083-.422/TR^1.6
      B1=.139-.172/TR^4.2
      D0=.675/TR^2.6
      D1=.722/TR^5.2
      H1=1.987*T*PR*((D0-B0/TR)+W*(D1-B1/TR))
      S1=1.987*PR*(D0+W*D1)
      RETURN
'
' -----
' Explicación de la gráfica de "gamas de uso".
' -----
'
4170 CLS
      SCREEN 0
      COLOR CV,0
      OPEN "PROPTERM.AYU" AS #3 LEN=80
      FIELD #3, 80 AS EXPLICACION$
4220 RA=RA+1
      GET #3,RA
      LOCATE RA+1,4:PRINT EXPLICACION$
      IF EOF(3) THEN 4270
      GOTO 4220
4270 CLOSE #3
      RA=0
      COLOR CA,0
      GOSUB 3210
      SCREEN 2:
      GOTO 3370
'
' -----
' Rutina para cuando la sust. no está en el archivo.
' -----
4370 '
      COLOR CV,0
      CLS
      HA=4:HB=17:VA=10:VB=70:GOSUB 4780
      HB=6:GOSUB 4780
      I=I+1
      LOCATE 5,15:PRINT "Nombre de la sustancia: "
      LOCATE 8,15:PRINT "Temperatura Crítica (°K): "
      LOCATE 9,15:PRINT"Temp. Normal de Ebullición (°K): "
      LOCATE 10,15:PRINT "Presión Crítica (Atm): "
      LOCATE 11,15:PRINT "Factor acéntrico (w): "
      LOCATE 12,15:PRINT "Valor para  ó para A: "
      LOCATE 13,15:PRINT "Valor para β ó para B: "
      LOCATE 14,15:PRINT "¿Es una sustancia orgánica ó
inorgánica? (I/O): "

```

```

CAR=20:Y=5:X=40:GOSUB 6100:NOMBRE$=F$
COLOR CV,0
CAR=7:Y=8:X=55:GOSUB 4950:TC=F
Y=9:GOSUB 4950:TN=F
Y=10:GOSUB 4950:PC=F
CAR=6:Y=11:GOSUB 4950:W=F
CAR=8:Y=12:GOSUB 4950:A=F
Y=13:GOSUB 4950:B=F
4590 CLASE$=INPUT$(1)
IF CLASE$="I" OR CLASE$="i" THEN 4650
IF CLASE$="O" OR CLASE$="o" THEN 4630
GOTO 4590
4630 LOCATE 15,15:PRINT "Valor para  ":Y=15:GOSUB
4950:C=F:D=0
GOTO 4660
4650 LOCATE 15,15:PRINT "Valor para C: ":Y=15:GOSUB
4950:D=F:C=0
4660 LOCATE 23,25:PRINT "¿Están correctos? (S/N): "
SN$=INPUT$(1)
LOCATE 23,1:PRINT STRING$(79,32)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 4720
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 4370
GOTO 4660
4720 GOTO 1630
'
' -----
' Subrutina para hacer recuadros.
' -----
'
4780 '
WIDTH 80
SCREEN 0:COLOR CA,0
IF DD$="" THEN 4820
4820 LOCATE HA,VA:PRINT CHR$(201)
LOCATE HA,VB:PRINT CHR$(187)
LOCATE HB,VA:PRINT CHR$(200)
LOCATE HB,VB:PRINT CHR$(188)
LS=(VB)-(VA+1)
LOCATE HA,VA+1:PRINT STRING$(LS,CHR$(205))
LOCATE HB,VA+1:PRINT STRING$(LS,CHR$(205))
RETURN
'
' -----
' Subrutina de acceso de -n- números.
' -----
'
4950 F$=""
W$=""
COLOR CM,CN
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174)
LOCATE Y,X+CAR+1:PRINT CHR$(175)
COLOR CB+16,CZ
LOCATE Y,X+1:PRINT "\"
COLOR CA,CN

```

```

5030 FOR R=1 TO CAR+1
5040 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 5040
      SOUND 10400,.05
      FW=ASC(W$)
      IF FW=26 THEN 5310
      IF FW=13 THEN 5470
      IF FW=8 THEN 5310
      IF FW=43 AND R=1 THEN 5040
      IF FW=69 AND R=1 OR FW=101 AND R=1 THEN 5040
      IF B45=0 THEN IF FW=45 THEN B45=1:GOTO 5200
      IF B43=0 THEN IF FW=43 THEN B43=1:GOTO 5200
      IF B46=0 THEN IF FW=46 THEN B46=1:GOTO 5200
      IF B69=0 THEN IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=1:GOTO 5200
      FOR XW=48 TO 57
      IF FW=XW THEN 5200
      NEXT XW
      GOTO 5040
5200 IF R>CAR THEN 5270
      IF FW=8 THEN 5310
      LOCATE Y,X+R:PRINT W$
      IF R=CAR THEN 5270
      COLOR CA+16,CN
      LOCATE Y,X+R+1:PRINT "_"
      COLOR CA,CN
5270 IF FW=8 THEN 5310
      IF R=1 AND FW=13 THEN RETURN=13
      F$=F$+W$
      GOTO 5450
5310 SOUND 10500,.3
      R=R-1
      IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 5040
      IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
      COLOR CA+16,CN
      LOCATE Y,X+R:PRINT "_" + NN$
      COLOR CA,CN
      FW=ASC(MID$(F$,R,1))
      IF FW=43 THEN B43=0
      IF FW=45 THEN B45=0
      IF FW=46 THEN B46=0
      IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=0
      F$=MID$(F$,1,R-1)
      GOTO 5040
5450 IF R>CAR THEN 5520
      NEXT R
5470 F=VAL(F$):IF F=0 THEN 5030
      FC=CAR-LEN(F$)
      COLOR 2,0
      LOCATE Y,X+1:PRINT STRING$(FC,"")+F$
      GOTO 5550
5520 SOUND 10300,.3
      F$=MID$(F$,1,R-1)
      GOTO 5040
5550 B43=0:B45=0:B46=0:B69=0:FC=0
      COLOR CA,CN

```

```

RETURN
5580 CLS
'
' -----
' Rutina para cuando no se pueden usar todas las ec'nes
' -----
'
COLOR CM,CN
LOCATE 3,20:PRINT ", CORRELACIONES GENERALIZADAS DE
PITZER ,"
COLOR CA,CN
LOCATE 5,15:PRINT " Los siguientes valores quedan
bajo de la linea "
LOCATE 6,15:PRINT " de criterio por lo que debes buscar
los siguientes "
LOCATE 7,15:PRINT " valores que se te piden en la
literatura apropiada "
LOCATE 8,15:PRINT " sobre el tema (Termodinámica de
Smith/Van Ness C-6) "
LOCATE 10,31:PRINT " P reducida = ";PR(2)
LOCATE 11,31:PRINT " T reducida = ";TR(2)
COLOR CA,CN
HA=13:HB=18:GOSUB 4780
LOCATE 14,20:PRINT "Valor para (dH')^(R Tc) : "
5760 LOCATE 15,20:PRINT "Valor para (dH')'^(R Tc) : "
LOCATE 16,20:PRINT "Valor para (dS')^(R) : "
5780 LOCATE 17,20:PRINT "Valor para (dS')'^(R) : "
CAR=6:Y=14:X=50:GOSUB 4950:DH10=F:IF F=0 THEN 5760
5800 Y=15:GOSUB 4950:DH11=F:IF F=0 THEN 5780
Y=16:GOSUB 4950:DS10=F:IF F=0 THEN 5800
5820 Y=17:GOSUB 4950 :DS11=F:IF F=0 THEN 5820
LOCATE 22,21:PRINT " ¿Están correctos? (S/N): "
5840 SN$=INKEY$:IF SN$="" THEN 5840
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 5580
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 5880
GOTO 5840
5880 H1=R*TC*(DH10+W*DH11)
S1=R*(DS10+W*DS11)
GOTO 2570
'
' -----
' Rutina para protección contra errores comunes.
' -----
'
5960 CLS:SCREEN 0:WIDTH 80
COLOR CB+16,CV
LOCATE 10,33:PRINT " E R R O R ":SOUND 8000,1
COLOR CA,CN
LOCATE 12,20:PRINT " Ten cuidado con los datos que
manejas, "
LOCATE 13,20:PRINT " probablemente estén fuera de
rango"
COLOR CB+16,CV
LOCATE 15,25:PRINT " ... pulsa cualquier tecla ! "

```

```

COLOR CA,CN
EE$=INPUT$(1)
RESUME 10
6070 CLS
DEF SEG=&HB800
BLOAD"PROTOCOL.FIN",0:END
6100 '
' -----
' Subrutina de acceso de -n- caracteres.
' -----
'
F$="":W$="":RETORNO=0
COLOR 5,0
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174):LOCATE Y,X+CAR+1
:PRINT CHR$(175)
COLOR 31,1:LOCATE Y,X+1:PRINT "\":COLOR 14,0
FOR R=1 TO CAR+1
6200 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 6200 ELSE SOUND 10400,.05
IF W$=CHR$(0)+CHR$(75) THEN 6350 ' DERECHA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(72) THEN 6200 ' ARRIBA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(77) THEN W$=" " ' IZQUIERDA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(80) THEN 6200 ' ABAJO
FW=ASC(W$):IF R>CAR THEN 6280
IF FW=8 THEN 6350
IF R=CAR THEN 6280 ELSE COLOR 30,0:LOCATE Y,X+R+1:PRINT
"_:COLOR 14,0
6280 IF FW=8 THEN 6350
IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
IF FW=13 THEN 6410
IF LEN(F$)<CAR THEN F$=F$+W$
IF R=CAR+1 THEN R=R-1:GOTO 6390
LOCATE Y,X+R:PRINT W$
GOTO 6390
6350 SOUND 10500,.3:R=R-1:IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 6200
IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
COLOR 30,0:LOCATE Y,X+R:PRINT "_"+NN$:COLOR 14,0
F$=MID$(F$,1,R-1):GOTO 6200
6390 IF R>CAR THEN 6420
NEXT R
6410 FC=CAR-LEN(F$):COLOR 10,0:LOCATE Y,X+1:PRINT
STRING$(FC,"")+F$:RETURN
6420 SOUND 10300,.3:F$=MID$(F$,1,R-1):GOTO 6200
'
' ----- fin

```

### 2.4.3 EXPLICACIÓN DEL LISTADO POR NÚMERO DE LÍNEA.

Línea 10.

Contiene la presentación del programa y las variables necesarias para comenzar a funcionar.

Se dimensiona además las variables que así lo requieran y se asignan los nombres de las sustancias disponibles en los archivos que trabajan con este programa.

Línea 420,460 y 470.

Se pregunta que clase de monitor se está usando con el fin de designar los colores que usará el programa, si se desea una explicación de lo que hace el programa. Si no se desea ver la explicación pasamos a la línea 690.

Línea 570 a 680.

Es la rutina que nos permite visualizar en la pantalla un archivo que contiene información sobre el programa.

Línea 690 a 1210.

Rutina de impresión en pantalla de una tabulación con los nombres de las sustancias disponibles en los archivos y los movimientos de selección de las mismas.

Línea 1280 a 1590.

Rutina para sacar de los archivos las propiedades de la sustancia seleccionada o para acceder a la subrutina que permite capturar datos para una sustancia no-disponible en los archivos (línea 4370 en adelante).

Línea 1630.

Se piden los datos de presión final y temperatura final. Se efectúan los primeros cálculos: presión de saturación (variable PV), ecuación de una recta (para la gráfica de criterio Pr vs. Tr).

Línea 1960.

Si queremos ver la gráfica de criterio oprimimos una S y pasamos a la línea 3350.

Línea 2030.

Vamos a la subrutina que permite graficar los puntos de Pr vs. Tr (líneas 3350 en adelante).

Línea 2060 a 2620.

Inician los cálculos principales del programa: temperatura y presión reducidas en el punto de referencia, entropía y entalpía para los varios procesos que se realizan, valores para  $(dH^{\circ})^{\circ}$ ,  $(dH^{\circ})'$ ,  $(dH')^{\circ}$  y  $(dH')'$  según la gráfica de criterio, se calcula el factor de compresibilidad por medio del método numérico de Newton-

Raphson, si no se halla la raíz en la condición dada, el programa salta fuera (a la línea 3120).

Línea 2680.

Volumen final, sumatoria de propiedades de cada etapa e impresión de resultados.

Línea 2980.

Se pregunta si deseamos hacer otros cálculos con la misma sustancia, si es así regresamos a la línea 1630.

Línea 3040.

¿Hacemos cálculos con otra sustancia?, si es así retornamos a la línea 690.

Línea 3100.

Pasamos a la rutina final.

Línea 3120.

Subrutina de error para cuando se efectúan demasiadas iteraciones y no se encuentra la raíz en la ecuación del cálculos del factor de compresibilidad (Z).

Línea 3210 y 3290.

Subrutina para continuar (ver apéndices).

Línea 3350 a 3960.

Subrutina para imprimir la gráfica de criterio y los puntos de Tr vs Pr, así como una pantalla de explicación de la misma (línea 4170), (consultar apéndices).

Línea 4050.

Subrutina para evaluación de entalpía y entropía, se repite en dos etapas del proceso.

Línea 4170.

Subrutina de impresión de la pantalla de ayuda.

Línea 4370 a 4720.

Subrutina para el caso de que alguna sustancia no se encuentre en la tabla del programa, se piden todas las propiedades indispensables para el funcionamiento del programa.

Línea 4780.

Subrutina para hacer recuadros (ver apéndices).

Línea 4950 a 5550.

Subrutina de captura de caracteres numéricos.

Línea 5580 a 5880.

Rutina para cuando los valores para  $(dH^\circ)^\circ$ ,  $(dH^\circ)'$ ,  $(dH')^\circ$  y  $(dH')'$  según la gráfica de criterio

necesitan obtenerse de las Fig. F2.2.3 a F2.2.6 y alimentarse al programa.

Línea 5960.

Subrutina para protección contra errores comunes en la captura de valores numéricos.

Línea 6070.

Rutina final.

Línea 6100 a 6420.

Subrutina de captura de caracteres numéricos o alfanuméricos de una longitud dada.

## 2.5 EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA:

## Ejemplo 2.1:

Calcular V, U, H, S, G, y A, para el 1-Buteno en fase vapor a 600 K y 35 atm, si H y S se toman como cero para el líquido saturado a 273 K.

Resultados del programa:

VOLUMEN:	1.26805	cm <sup>3</sup> /grmol
ENERGÍA INTERNA:	12,908.58	cal/grmol
ENTALPÍA:	13,982.062	cal/grmol
ENTROPÍA:	33.3346	cal/grmol K
ENERGÍA LIBRE DE GIBBS:	-6,018.2	cal/grmol
ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ:	-7,092.	cal/grmol

## 2.6 SIMULACIÓN Y EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA POR MEDIO DE LA IMPRESIÓN DE CARÁTULAS.

Carátula I:

Disponemos de monitor a colores (S/N):

Carátula II:

Deseas una explicación inicial (S/N):

Carátula III:

### TERMODINÁMICA II

Los cálculos realizados por este programa están basados en Correlaciones Generalizadas de Propiedades Termodinámicas de los Gases:

El programa hace los siguientes cálculos :

Volumen de gas a la presión y temperatura dadas.  
 Variación de entalpía y de entropía.  
 Los cambios en la energía interna.  
 La variación en la energía libre de Gibbs y en la energía libre de Helmholtz.

Como datos se usan las condiciones críticas de cada gas. Dichas condiciones son constantes para un gas en particular y están archivadas en el disco junto con los programas, el archivo de datos críticos tiene el nombre de PROPTERM.DAT.

Oprime C para continuar ...

Carátula IV:

Además necesitamos datos sobre la capacidad calorífica del gas en función de la temperatura. Las constantes para ecuaciones de las formas:

$$\begin{aligned} C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^2 && \dots \text{ para gases org.} \\ C_p &= a + b T - c/T^2 && \dots \text{ para gases inorg.} \end{aligned}$$

donde  $a, b, c, \alpha, \beta$  y  $\gamma$  son constantes para un gas. y T se da en grados absolutos (K).

están archivadas también en el disco.

Otro datos es la temperatura normal de ebullición (a 1 atm y a 273.15 K), y ya están archivados también.

Después de esta explicación aparece una pantalla que te muestra una tabla con los 47 gases para los cuales hay datos almacenados, la ...

Oprime C para continuar ...

## Carátula V:

opción #48, que dice "OTROS", es para cuando se hacen cálculos para gases no mencionados en la tabla, en este caso tu tendrás que buscar estos datos y accederlos al programa.

Usando las flechas posicónate en el nombre del gas de tu problema y ahí presiona RETURN (ó ENTER).

Siguiendo el curso del programa, mas adelante se te pide alimentos la temperatura y la presión, hecho esto solo deberás contestar unas cuantas preguntas y esperar pacientemente a que se te proporcione el resultado.

Si deseas explicaciones amplias sobre el tema, busque información adicional en: Chávez Gómez, F. y León Linares, R.: SEGUNDO CURSO DE TERMODINÁMICA POR COMPUTADORA, TRABAJO RECEPCIONAL., Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, 1988.

Oprime C para continuar ...

## Carátula VI.

Presiona la tecla que se te indica !.

Usa las flecha para recorrer los nombres de las sustancias

Acetileno	Dióx.de Azufre	Neón
Acetona	Dióx.de Carbono	Nitrógeno
Ac.Cinahídrico	Disulf. de carbono	n-Octano
Ac.Clorhídrico	Etano	Ox.Nítrico
Ac. Sulfhídrico	Etanol	Ox.Nitroso
Agua.	Etileno	Oxígeno
Amoniaco.	Freón-11	iso-Pentano
Argón	Freón-113	neo-Pentano
Benceno	Helio 4	n-Pentano
Bromo	n-Heptano	1-Penteno
iso-Butano	n-Hexano	Propano
n-Butano	Hidrógeno	Propileno
1,3-Butadieno	Kryptón	Trió.de Azufre
1-Buteno	Metano	Tolueno
Ciclohexano	Metanol	Xenón
Cloro	Monóx.de Carbono	O T R O S

Presione RETURN para seleccionar una sustancia.

## Carátula VII:

1- Buteno	
Temperatura Crítica:	419.6 °K
Temp. Normal de Ebull.:	268.7 °K
Presión Crítica:	39.7 atm.
Factor acéntrico:	0.187
$C_p = 3.909 + 0.62489 T - 1.961E05 T^2$	

Oprime C para continuar ...

## Carátula VIII:

ESTADO DE REFERENCIA: A la temperatura de 273 K, H=0 y S=0 para líquido saturado.	
Dame la presión final (atm):	« 35»
Dame la temperatura final (°K):	« 600»
P de saturación (ref.) = 1.174961 atm.	
Deseas ver el punto final en la gráfica de P red. vs T red. (S/N)?:	

## Carátula IX:

## Explicación de la Gráfica

La gama de presión y temperatura reducidas dentro de las cuales pueden emplearse con seguridad esta correlación se representa por el área que queda por encima de la línea. Para  $Tr \leq 4$  no parece haber restricción fija a la presión pero siempre que el volumen reducido sea  $Vr < 2$ . Para  $Tr$  mas bajas la gama de  $P$  admisible se reduce al disminuir la temperatura. No obstante se llega a un punto donde  $Tr \approx 0.9$  donde  $P$  está limitada por la  $P$  de saturación. En consecuencia la porción punteada de la figura representa la curva de saturación.

La simplicidad relativa de la correlación usada dice mucho en su favor ya que la gama de  $P$  y  $T$  dentro de las cuales se puede usar abarca la mayoría de los procesos quimicos. Alcanza su mayor exactitud para gases no-polares y los es menos para moléculas muy polares o de asociación.

En el caso de las gama de condiciones que quedan debajo de la línea se recomienda usar la correlación propuesta por Pitzer para el factor de compresibilidad  $Z$ : ( $Z = Z^{\circ} + Z' \cdot W$ ) donde  $Z^{\circ}$  y  $Z'$  son funciones complejas de  $Tr$  y  $Pr$ ,  $W$  es el factor acéntrico.  $Z^{\circ}$  y  $Z'$  están basadas en datos experimentales y expresadas como función de  $Tr$  y  $Pr$ ; aparecen ilustradas en la literatura apropiada sobre TERMODINÁMICA.

Oprime C para continuar ...

## Carátula X:

## RESULTADOS

1-Buteno	
Entalpía:	13982.61 cal/grmol
Entropía:	33.33466 cal/grmol $\cdot$ K
Volumen:	1.268045 lts/grmol
Energía de Gibbs:	-6018.181 cal/grmol
Energía de Helmh.:	-7092.215 cal/grmol
Energía Interna:	12908.58 cal/grmol
Otros cálculos con la misma sustancia: N	
Con otra sustancia (S/N): N	

## 2.7 NOMENCLATURA.

A	Energía Libre de Helmholtz.
a,b,c	Constantes en la correlación para la capacidad calorífica en función de T.
B	Segundo coeficiente virial.
B°,B'	Constantes en la ecuación para evaluar B.
Cp'	Capacidad calorífica.
G	Energía libre de Gibbs.
i,j,k	Componentes en una mezcla gaseosa.
Pr	Presión reducida.
Pref	Presión de referencia.
Pf	Presión final.
R	Constante de los gases.
Tb	Temperatura de ebullición en condiciones normales de temperatura y presión.
Tr	Temperatura reducida.
Trn	Temperatura reducida en Tb.
Tref	Temperatura de referencia.
Tf	Temperatura final.
U	Energía interna.
w	Factor acéntrico de Pitzer.
Z	Factor de compresibilidad.
Z°,Z'	Constantes de la ecuación de Pitzer para evaluar Z.
$\alpha, \beta, \gamma$	Constantes en la correlación para la capacidad calorífica en función de T.
o	El subíndice o denota propiedad tipo.

## 2.8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

J.M.Smith & H.C.Van Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, pag.: 207-219, McGraw-Hill, México, 1980.

Perry & Chilton, Chemicals Engineers Handbook, Section 4-66, 4-70, 4-71, 4-73, 6a. Ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

Richard E.Balzhiser & Michael R. Samuels, Termodinámica Química para ingenieros, Ed. Prentice / Hall International.

G.N.Lewis & M.Randall, Thermodynamics, 2a. Ed. rev. K.S.Pitzer & L.Brewer, Apéndice 1, Ed. MacGraw-Hill, Nueva York, 1961.

J.A.Weber, AIChE J., 1:20 (1955).

Hendrick C.Van Ness & Michael Abbot, Termodinámica (Serie Schaum's), Ed. McGraw-Hill.

## Capítulo TRES

EVALUACIÓN DEL VOLUMEN Y COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE MEZCLA  
E INDIVIDUALES PARA MEZCLAS DE  $n$  GASES  
POR MEDIO DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL.

3.1 Objetivo.	Pag. 64
3.2 Fundamentos Teóricos.	64
3.3 Explicación del Programa de Simulación.	
3.3.1 Diagrama de flujo simplificado.	71
3.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados.	71
3.3.3 Resultados.	73
3.4 Explicación del Programa a través del listado.	
3.4.1 Diagrama de Flujo General.	74
3.4.2 Listado del Programa.	74
3.4.3 Explicación del listado por número de línea:	
Presentación.	
Captura de datos necesarios.	
Sección de Cálculos.	
Resultados.	87
3.5 Ejemplos de los resultados obtenidos por medio del programa.	89
3.6 Simulación y ejemplos del funcionamiento del programa por medio de la impresión de carátulas.	91
3.7 Nomenclatura.	98
3.8 Referencias Bibliográficas.	99

### 3.1 OBJETIVO:

Calcular el volumen de una mezcla de n componentes gaseosos en condiciones reales, así como su coeficiente de fugacidad de mezcla y los coeficientes individuales de cada componente en la mezcla.

### 3.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

#### MEZCLAS DE GASES:

Debido al buen conocimiento de las ecuaciones de estado para gases, las mezclas de éstos generalmente son tratadas en forma muy diferente a las mezclas líquidas. Para gases, la disponibilidad de las ecuaciones de estado hace innecesario tratar con funciones de exceso, ya que las propiedades de interés de la solución pueden calcularse directamente.

La información adicional necesaria para aplicar una ecuación de estado para mezclas de gases, además de la que se requiere para gases puros, es la dependencia de las constantes de la ecuación respecto a la composición. Esta dependencia surge fundamentalmente debido a la diferencia entre los campos de fuerza de distintas moléculas. Para la mayoría de las ecuaciones no existe una teoría exacta que describa esta dependencia respecto a la composición y se debe confiar en las "reglas de mezclado", esencialmente empíricas, para proporcionar relaciones aproximadas. La excepción la constituye la ecuación virial, para la cual la dependencia exacta respecto a la composición se obtiene mediante la mecánica estadística. Esto hace preferente a la ecuación virial entre las ecuaciones de estado cuando es aplicable. Por otro lado, la dependencia respecto a la temperatura de los coeficientes viriales no la suministra la teoría y deben emplearse entonces las ecuaciones empíricas.

El segundo coeficiente virial de una mezcla gaseosa está relacionado con la composición por medio de la ecuación:

$$B = \sum_i \sum_j (y_i y_j B_{ij}) \quad (E3.1)$$

donde 'y' se emplea para representar la fracción mol en una mezcla de gases. Los índices "'i' y 'j' identifican componentes y ambos representan a todos los componentes de la mezcla. El coeficiente 'B<sub>ij</sub>' caracteriza una interacción bimolecular entre la molécula 'i' y una molécula 'j'; por

tanto  $B_{ij} = B_{ji}$ . La suma representa también el total de las interacciones bimoleculares posibles. Para una mezcla binaria,  $i=1,2$  y  $j=1,2$ , y la expansión de la ecuación (E3.1) se escribe:

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

ó

$$B = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (E3.2)$$

Aparecen dos tipos de coeficientes viriales:  $B_{11}$  y  $B_{22}$  para los cuales los subíndices sucesivos son los mismos y  $B_{12}$  para el cual los dos subíndices son diferentes. El primer tipo representa el coeficiente virial para un componente puro, y el segundo es una propiedad de mezcla y se conoce como coeficiente cruzado. Ambos son funciones de la temperatura solamente.

El tercer coeficiente virial es:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k (y_i y_j y_k C_{ijk}) \quad (E3.3)$$

donde las  $C$  tienen otra vez los mismos subíndices, sin que el orden tenga importancia. Para una mezcla binaria, la ecuación (E3.3) se convierte en:

$$C = y_1^3 C_{111} + 3 y_1^2 y_2 C_{112} + 3 y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \quad (E3.4)$$

$C_{111}$  y  $C_{222}$  son los terceros coeficientes viriales para los componentes puros 1 y 2, respectivamente, en tanto que  $C_{112}$  y  $C_{122}$  son los coeficientes cruzados. Existen pocos datos disponibles para los terceros coeficientes viriales de materiales puros y se conoce aún menos acerca de los terceros coeficientes cruzados.

La correlación de Pitzer para el segundo coeficiente virial la ha ampliado Prausnitz para mezclas, quien generalizó la ecuación (E2.13) en la siguiente forma:

$$B_{ij} = \frac{RTc_{ij}}{Pc_{ij}} \quad (B^\circ + w_{ij} B') \quad (E3.5)$$

donde  $B^\circ$  y  $B'$  son las mismas funciones de  $Tr$  como aparecen en las ecuaciones (E2.19) y (E2.21). Las reglas de mezclas propuestas por Prausnitz para el cálculo de  $w_{ij}$ ,  $Tc_{ij}$  y  $Pc_{ij}$  son:

$$w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad (E3.6)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (E3.7)$$

$$y \quad P_{cij} = \frac{z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad (E3.8)$$

donde:

$$z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad (E3.9)$$

$$y \quad v_{cij} = \left[ \frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (E3.10)$$

cuando  $i=j$ , todas estas ecuaciones se reducen a las de los componentes puros. Si  $i \neq j$ , estas ecuaciones definen pseudoparámetros que no tienen significado físico. La temperatura y la presión reducidas se calculan para cada par  $ij$  por las relaciones  $T/T_{cij}$  y  $P/P_{cij}$ .

La diferenciación de las ecuaciones (E3.1) y (E3.5) respecto a la temperatura a composición constante proporciona las relaciones:

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j (y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT}) \quad (E3.11)$$

y

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{R T_{cij}}{P_{cij}} \left[ \frac{dB^\circ}{dT_r} + w_{ij} \frac{dB'}{dT_r} \right] \quad (E3.12)$$

las derivadas  $dB^\circ/dT_r$  y  $dB'/dT_r$  se obtienen como funciones de la temperatura reducida por medio de las ecuaciones (E2.20) y (E2.22).

Los valores de  $B_{ij}$ , calculados a partir de la ecuación (E3.5) se sustituyen en la ecuación (E3.1) y de esta forma se tiene un valor de  $B$  para la mezcla. Los valores de  $dB_{ij}/dT$  de la ecuación (E3.12) junto con la ecuación (E3.11) proporcionan el valor de  $dB/dT$  para la mezcla. El factor de compresibilidad y las funciones residuales para la mezcla se calculan por las ecuaciones:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (E2.9)$$

$$\frac{dS'}{R} = \frac{P}{R} \frac{dB}{dT} \quad (\text{E2.12})$$

$$\frac{dH'}{RT} = \frac{P}{R} \left( \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T} \right) \quad (\text{E2.11})$$

$$\ln \phi = \frac{B P}{R T} \quad (\text{E3.13})$$

COEFICIENTES DE FUGACIDAD:

Además, para deducir el coeficiente de fugacidad a partir del segundo coeficiente virial procedemos de la siguiente manera.

Para  $n$  moles de una mezcla gaseosa:

$$nZ - n = \frac{n B P}{R T} \quad (\text{E3.14})$$

la diferenciación respecto a  $n$ ,  $T$ ,  $P$ , y  $n_2$  constantes, suministra la propiedad parcial  $Z_1$ :

$$\bar{Z}_1 = \left[ \frac{\delta(nZ)}{\delta n_1} \right]_{T, P, n_2} = \frac{P}{RT} \left[ \frac{\delta(nB)}{\delta(n_1)} \right]_{T, P, n_2} + 1$$

Con estas expresiones para  $\bar{Z}_1$ , la ecuación se convierte en:

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

se convierte en:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \int_0^P \frac{P}{RT} \left[ \frac{\delta(nB)}{\delta n_1} \right]_{T, P, n_2} \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \frac{\delta(nB)}{\delta n_1} \right]_{T, P, n_2} dP$$

como la interacción es respecto a  $P$ , a una  $T$  y composición constante,

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \left[ \frac{\delta(nB)}{\delta(n_1)} \right]_{T, P, n_2}$$

el segundo coeficiente virial se obtiene de la ecuación (E3.2) que puede escribirse:

$$B = y_1 (1-y_2) B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2 (1-y_1) B_{22}$$

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

ó

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \quad (\text{E3.15})$$

donde:

$$\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (\text{E3.16})$$

Ya que  $y_i = n_i/n$ ,

$$nB = n_1 B_{11} + n_2 B_{22} + \frac{n_1 n_2}{n} \delta_{12}$$

La diferenciación resulta:

$$\left[ \frac{(nB)}{n_1} \right]_{T,P,n_2} = B_{11} + \left[ \frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right] n_2 \delta_{12}$$

$$= B_{11} + \left[ 1 - \frac{n_1}{n} \right] \frac{n_2}{n} \delta_{12} = B_{11} + (1-y_1) y_2 \delta_{112}$$

$$= B_{11} + y_2^2 \delta_{12}$$

Por tanto,

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (\text{E3.17A})$$

y de manera similar:

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (\text{E3.17B})$$

esta ecuación puede generalizarse para aplicarla a cualquier componente de una mezcla de multicomponente en fase gas. El resultado es:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left\{ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left[ y_j y_k (2 \delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \right\} \quad (\text{E3.18})$$

donde

$$\delta_{ji} = 2 B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$

y

$$\delta_{jk} = 2 B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

El índice 'i' identifica a un componente particular; 'j' y 'k' denotan un componente general y tienen todos los valores incluyendo 'i'. Debe hacerse notar que  $\delta_{ii} = \delta_{jj} = \delta_{kk} = 0$ , y  $\delta_{jk} = \delta_{kj}$ .

Este procedimiento para mezclas consiste en cierto número de etapas, pero ninguna de ellas es complicada. Para establecer la aplicabilidad de la correlación como se indica en la figura (F2.2.1), se necesitan los valores de  $T_r$  y  $P_r$  para la mezcla. Como los valores de las propiedades críticas reales para mezclas,  $T_c$  y  $P_c$ , son poco conocidos, se emplean los parámetros pseudocríticos  $T_{pc}$  y  $P_{pc}$ . Se han propuesto varias reglas empíricas para la generación de estos parámetros a partir de las constantes críticas de los componentes. Las más simples son probablemente como cualquier otra y se definen por

$$T_{pc} = \sum (y_i T_{ci}) \quad \text{y} \quad P_{pc} = \sum (y_i P_{ci}) \quad (\text{E3.19})$$

de estas relaciones se calculan los parámetros pseudorreducidos:

$$T_{pr} = T/T_{pc} \quad \text{y} \quad P_{pr} = P/P_{pc} \quad (\text{E3.20})$$

Otras ecuaciones de estado pueden también utilizarse para mezclas; por ejemplo, el caso de la ecuación de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V (V+b)} \quad (\text{E3.21})$$

las reglas empíricas de mezclado que han encontrado gran aceptación son:

$$b = \sum_i (y_i b_i) \quad (\text{E3.22})$$

y

$$a = \sum_i \sum_j (y_i y_j a_{ij}) \quad (\text{E3.23})$$

Las  $b_i$  son las constantes para los componentes puros; no hay coeficientes 'b' cruzados. Las  $a_{ij}$  implican las 'a' de los

componentes puros (subíndices iguales) y los coeficientes cruzados (subíndices diferentes). Todas se conocen como verdaderas constantes, pero no tienen significado físico. Las 'bi' se obtienen mediante la relación:

$$b_i = \frac{0.086 R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{E3.24})$$

y las 'a' por

$$a_{ij} = \frac{0.4278 R^2 T_{cij}^{2.5}}{P_{cij}} \quad (\text{E3.25})$$

donde las ecuaciones (E3.7) a (E3.10) se emplean para calcular  $T_{cij}$  y las  $P_{cij}$ . Una vez que se determinan las 'a' y las 'b' para las mezcla, por las ecuaciones (E3.22) a (E3.25), las diversas cantidades adimensionales de interés para gases se calculan mediante las ecuaciones siguientes:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{b R T^{(3/2)}} \left[ \frac{h}{1+h} \right] \quad (\text{E3.26A})$$

donde

$$h = \frac{b}{V} = \frac{b P}{Z R T} \quad (\text{E3.26B})$$

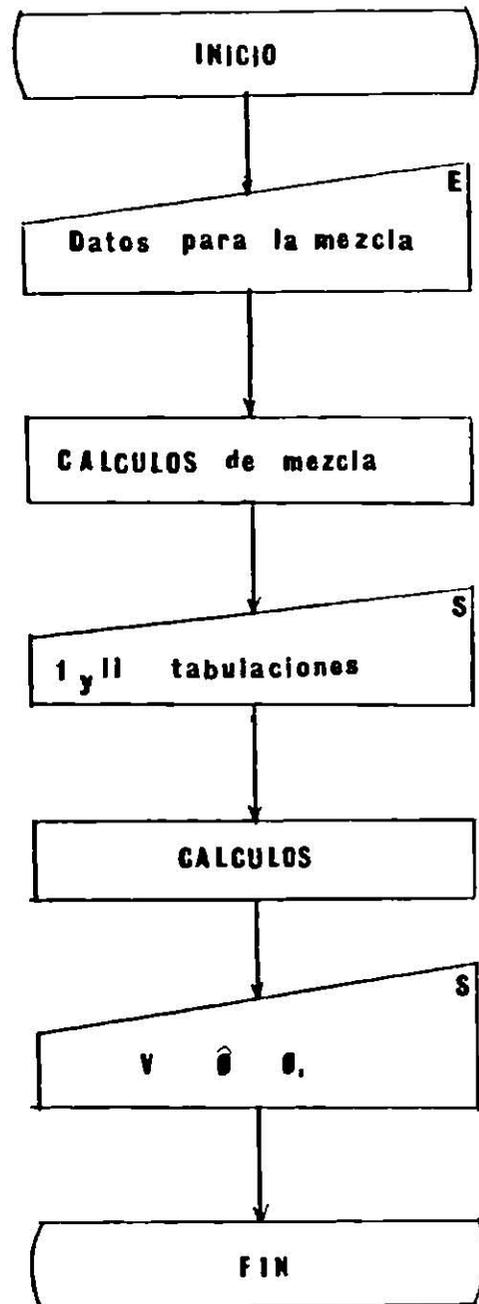
$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-Zh) - \left[ \frac{a}{b R T^{(3/2)}} \right] \ln(1+h) \quad (\text{E3.27})$$

$$\frac{dH'}{RT} = \left[ \frac{3a}{2bRT^{(3/2)}} \right] \ln(1+h) + (1-Z) \quad (\text{E3.28})$$

$$\frac{dS'}{R} = \left[ \frac{a}{2bRT^{(3/2)}} \right] \ln(1+h) - \ln(Z-Zh) \quad (\text{E3.29})$$

$$\ln \phi = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-Zh) + \frac{a}{bRT^{(3/2)}} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_k (y_k a_{ik})}{a} \right] \ln(1+h) \quad (\text{E3.30})$$

donde el índice k se utiliza para todos los componentes. El factor acéntrico no forma parte de las ecuaciones. Solo cabe esperar que proporcionen resultados aproximados.



F3.3.1

No se conoce realmente un método adecuado para la extensión general de la correlaciones de Pitzer basadas en la ecuación (E2.23) para mezclas; sin embargo,  $Z$  calculado por

$$Z = Z^{\circ} + w Z' \quad (\text{E2.23})$$

depende de  $T_r$ ,  $P_r$  y  $w$ . Pueden obtenerse resultados para mezclas, válidos para una aproximación razonable, por medio de pseudoparámetros en vez de  $T_r$ ,  $P_r$  y  $w$ . La ecuación (E2.23), junto con las figuras (F2.2.2A) y (F2.2.2B), pueden emplearse para proporcionar valores de  $Z$  para mezclas si  $T_r$  se reemplaza por  $T_{pr}$  y  $P_r$  es reemplazada por  $P_{pr}$  de acuerdo con las ecuaciones (E3.19) y (E3.20) y si  $w$  se evalúa como

$$w = \sum (y_i w_i)$$

Asimismo, los valores de  $dH'/RT$  y  $dS'/R$  para mezclas se pueden obtener de las ecuaciones (E2.24) y (E2.25) junto con las figuras (F2.2.3) a (F2.2.6) y los valores de  $\phi$  provienen de la ecuación:

$$\phi = (\phi^{\circ}) (\phi')^w \quad (\text{E3.31})$$

y de las figuras (F3.2.1) y (F3.2.2).

### 3.3 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA:

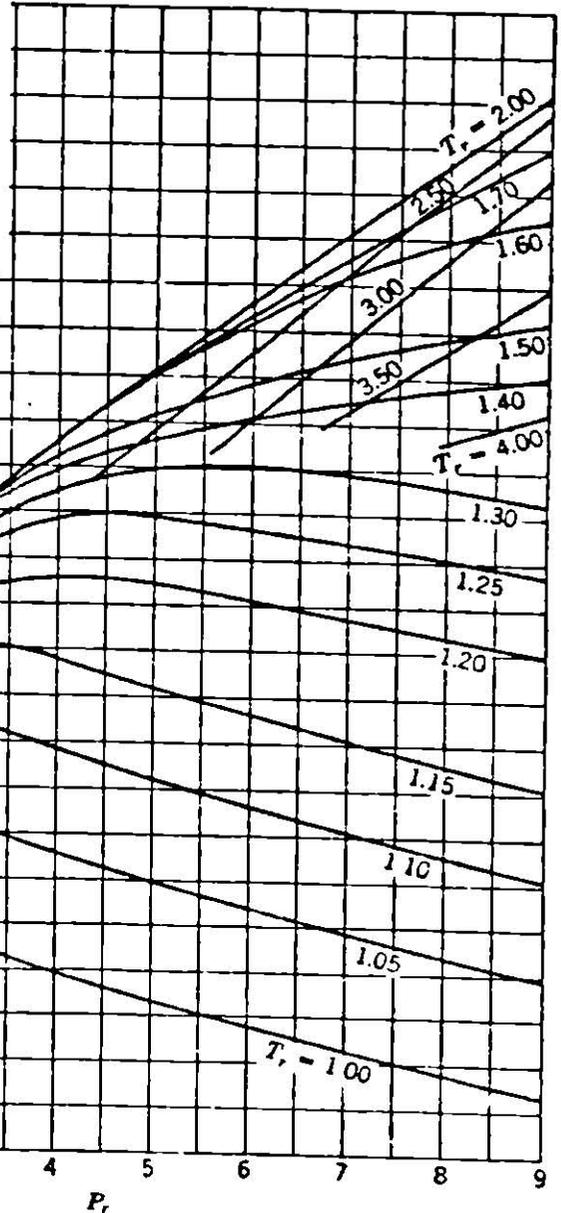
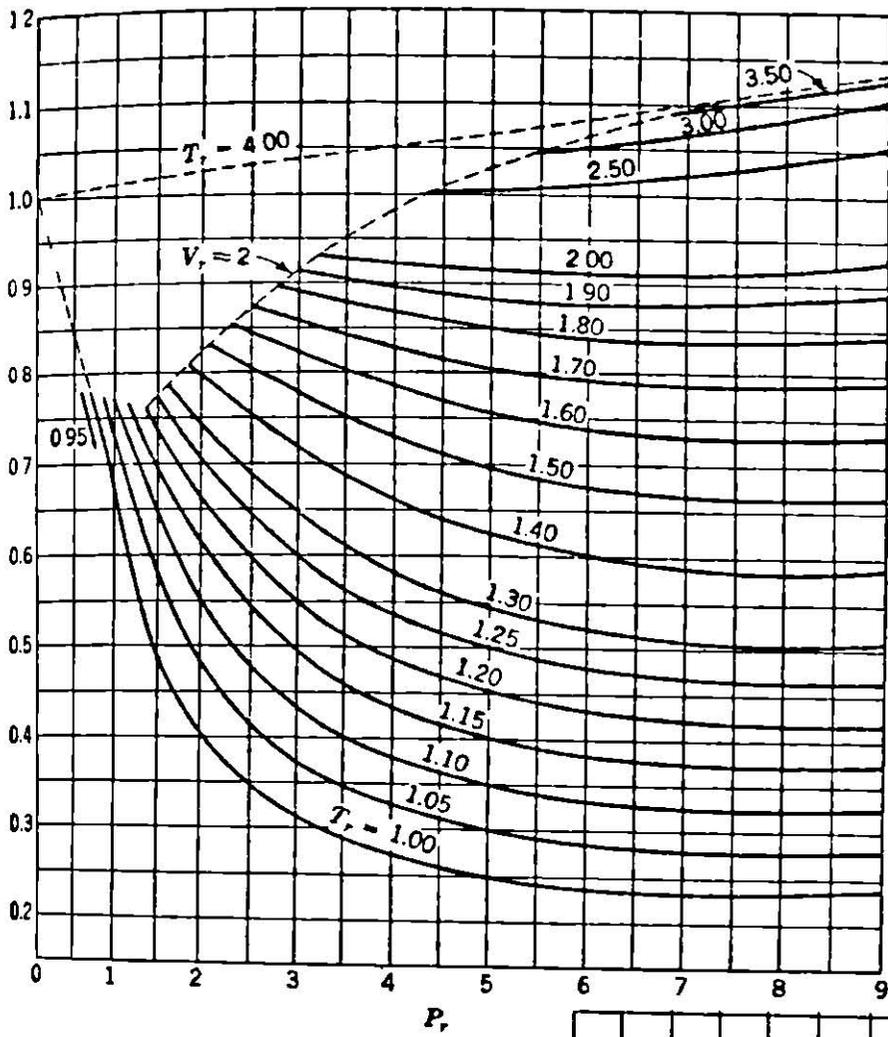
#### 3.3.1 Diagrama de flujo simplificado.

Ver figura (F3.3.1)

#### 3.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados.

Después de conocer todos los valores necesarios de cada uno de los gases de la mezcla problema y las condiciones de operación ( $T$  y  $P$ ), se evalúan las siguientes propiedades:

Propiedad	Ecuación usada:
$W_c(ij)$	E3.6
$T_c(ij)$	E3.7
$Z_c(ij)$	E3.9
$V_c(ij)$	E3.10
$P_c(ij)$	E3.8
$T_r(ij)$	$T/T_c(ij)$
$P_r(ij)$	$P/P_c(ij)$
$B^{\circ}$	E2.19
$B'$	E2.21



F3.2.2

$\frac{dB^{\circ}}{dTr}$	E2.20
$\frac{dB'}{dTr}$	E2.22
$B_{ij}$	E3.5
$\frac{dB_{ij}}{dT}$	E3.12
$Y_i Y_j B_{ij}$	$Y_i Y_j$ E3.5
$B$	E3.1
$Y_i Y_j \frac{dB_{ij}}{dT}$	$Y_i Y_j$ E3.12
$\frac{dB}{dT}$	E3.11

Quando el programa sale del ciclo para los n gases de la mezcla, calcula lo siguiente :

Z de la mezcla:	E2.9
$\frac{dH'}{RT}$	E2.11
$\frac{dS'}{RT}$	E2.12
$\ln \theta$	E3.13
$\ln \theta_i$	E3.18
V	ZRT/P

### 3.3.3 Resultados.

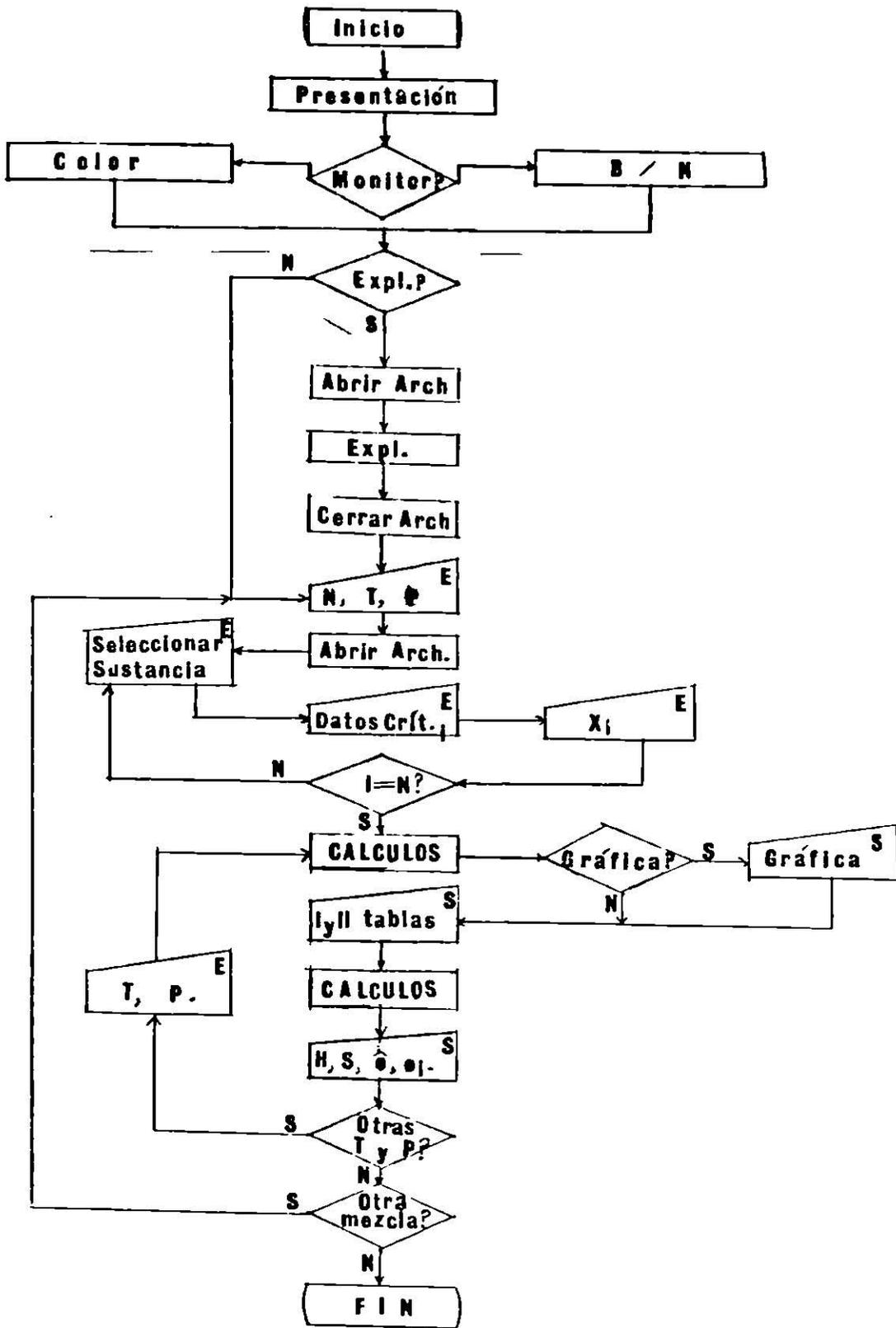
Para obtener los valores de los coeficientes de fugacidad de mezcla e individuales, solo se obtiene el antilogaritmo de  $\ln \theta$  y de  $\ln \theta_i$ .

Los resultados dados por el programa son:

V = Volumen de la mezcla.

$\theta$  = Coeficiente de fugacidad de mezcla.

$\theta_i$  = Coeficiente individual de fugacidad en la mezcla gaseosa.



F3.4.1

### 3.4 Explicación del Programa a través del listado.

#### 3.4.1 Diagrama de Flujo General.

Ver figura (F3.4.1).

#### 3.4.2 Listado del Programa.

```

10 CLEAR
ON ERROR GOTO 6060
KEY OFF:SCREEN 0
COLOR 2,0
CLS:CA=2:CN=0
,
/ -----
/ Cálculo del Volumen, Coeficientes de Fugacidad
/ Trabajo Recepcional/Termodinámica II
/ Chávez Gómez Federico/León Linares Rubén
/ -----
/
/
/ Sustancias disponibles en el archivo.
/
DIM P$(60),OG$(100),M(255),R(255)
RR$=STRING$(80," "):RP$=STRING$(12," ")
P$(1)="Acetileno":P$(2)="Acetona":P$(3)="Acetonitrilo"
P$(4)="Ac.Acético":P$(5)="Ac.Cianhídrico"
P$(6)="Ac.Clorhídrico":P$(7)="Ac.Sulfhídrico"
P$(8)="Agua":P$(9)="Amoníaco":P$(10)="Argón"
P$(11)="Benceno":P$(12)="Bromo":P$(13)="iso-Butano"
P$(14)="n-Butano":P$(15)="1,3-Butadieno"
P$(16)="1-Buteno":P$(17)="Ciclohexano"
P$(18)="Cloro":P$(19)="Clorobenceno":P$(20)="Cloroformo"
P$(21)="Clor.de Metilo":P$(22)="Dióx.de Azufre"
P$(23)="Dióx.de Carbono":P$(24)="Disulf.de Carbono"
P$(25)="Etano":P$(26)="Etano":P$(27)="Eter Dietílico"
P$(28)="Etileno":P$(29)="Freón-11":P$(30)="Freón-12"
P$(31)="Freón-113":P$(32)="Helio 4":P$(33)="n-Heptano"
P$(34)="n-Hexano":P$(35)="Hidrógeno":P$(36)="Kryptón"
P$(37)="Metano":P$(38)="Metanol"
P$(39)="Metil Etil Cetona":P$(40)="Monóx.de Carbono"
P$(41)="Neón":P$(42)="Nitrógeno":P$(43)="n-Octano"
P$(44)="Ox.de Etileno":P$(45)="Ox. Nitrico"
P$(46)="Ox. Nitroso":P$(47)="Oxígeno"
P$(48)="iso-Pentano":P$(49)="neo-Pentano"
P$(50)="n-Pentano":P$(51)="Propano"
P$(52)="Propileno":P$(53)="Tetracl. de Carbono"
P$(54)="Trióx. de Azufre":P$(55)="Tolueno"
P$(56)="Xenón":P$(57)="O T R O S "
,

```

```

'-----
'Inicio del Programa.
'-----
'
CLS
WIDTH 80
HA=11:HB=13:VA=10:VB=70:GOSUB 5200
LOCATE 12,21:PRINT"Disponemos de monitor a colores
(S/N):? "
450 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 450
IF DD$="S" OR DD$="s" THEN
CA=14:CV=2:CN=0:CB=15:CZ=1:COLOR CA,CN:GOTO 490
IF DD$="N" OR DD$="n" THEN
CA=7:CV=15:CN=0:CB=0:CZ=7:GOTO 490
GOTO 450
490 SOUND 12345,.3
LOCATE 12,21:PRINT"Deseas una explicacion inicial
(S/N):? "
510 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 510
IF DD$="S" OR DD$="s" THEN 550
IF DD$="N" OR DD$="n" THEN 670
GOTO 510
550 CLS:COLOR CA,CN:K=1
OPEN "MEZCLAS.EXP" AS #3 LEN=70
FIELD #3, 70 AS EXPLICACION$
580 K=K+1:V=V+1:GET #3,K:IF EOF(3) THEN 650
LOCATE V,5:PRINT EXPLICACION$
IF V>17 THEN 620
GOTO 580
620 V=0:GOSUB 3700
CLS
GOTO 580
650 K=0:GOSUB 3700
CLOSE #3
670 '
'-----
' Acceso de Datos
'-----
'
CLS
HA=8:HB=16:VA=10:VB=70:GOSUB 5200
COLOR CA,CN
750 LOCATE 10,14:PRINT "No. de componentes de tu mezcla
problema?: "
LOCATE 12,14:PRINT "Temperatura de Operación (°K)?: "
LOCATE 14,14:PRINT "Presión de Operación (Atm)?: "
780 Y=10:X=58:CAR=3:GOSUB 5370:N=INT(F)
IF N<1 OR N>9 THEN 810
GOTO 840
810 LOCATE 10,14:PRINT " Sólo para (1-9) componentes
!";RP$
820 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 820
GOTO 750
840 Y=12:CAR=8:GOSUB 5370:T=F

```

```

Y=14:GOSUB 5370:P=F
LOCATE 22,15:PRINT RP$;"Están correctos (S/N):      ";RP$
870 SN$=INPUT$(1)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 920
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 780
GOTO 870
'
920 DIM TW(N),PW(N),VW(N),WW(N),ZW(N),TC(N,N),PC(N,N)
DIM VC(N,N),ZC(N,N),WC(N,N)
DIM TZ(N,N),PZ(N,N),B(N,N),BO(N,N),D1(N,N),D2(N,N)
DIM D3(N,N),D4(N,N),O(N)
DIM NOMBRE$(N),FC(N),Y(N),DL(N,N),LO(N),PP(N,N),PT(N,N)
OPEN "MEZCLAS.DAT" AS #1 LEN=40
FIELD #1, 15 AS NOMBRE$, 5 AS TC$, 5 AS PC$,5 AS VC$,5
AS ZC$,5 AS WC$
'
'-----
' Impresión de la Tabla de Sustancias.
'-----
'
1020 CLS
COLOR 15,CV
LOCATE 1,30:PRINT"RETURN para seleccionar"
LOCATE 2,22:PRINT TAB(24);CHR$(24);TAB(35);CHR$(25);
PRINT TAB(46);CHR$(26);TAB(57);CHR$(27);"  "
COLOR CA,CN
VT=3
FOR K=1 TO 19
VT=VT+1:HT=2:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
NEXT
HT=29:VT=3
FOR K=20 TO 38
VT=VT+1:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
NEXT
HT=57:VT=3
FOR K=39 TO 57
VT=VT+1:LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
NEXT
K=1:VT=4:HT=2
1210 COLOR 31,CV
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
COLOR CA,CN
1240 LOCATE VT,HT
1250 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 1250
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(72) THEN 1320
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(80) THEN 1400
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(77) THEN 1480
IF EE$=CHR$(0)+CHR$(75) THEN 1550
IF EE$=CHR$(13) THEN 1630
GOTO 1240
1320 '
' Rutina para SUBIR
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)

```

```

K=K-1:IF K=0 THEN K=57:VT=22:HT=57:GOTO 1210
IF K=19 THEN VT=22:HT=2:GOTO 1210
IF K=38 THEN VT=22:HT=29:GOTO 1210
VT=VT-1:GOTO 1210
1400 '
' Rutina para BAJAR
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K+1:IF K=58 THEN K=1:VT=4:HT=2:GOTO 1210
IF K=20 THEN VT=4:HT=29:GOTO 1210
IF K=39 THEN VT=4:HT=57:GOTO 1210
VT=VT+1:GOTO 1210
1480 '
' Rutina para el LADO DERECHO
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K+19:IF K>57 THEN PRINT CHR$(7):K=K-19:GOTO 1210
IF HT=2 THEN HT=29:GOTO 1210
IF HT=29 THEN HT=57:GOTO 1210
1550 '
' Rutina para el LADO IZQUIERDO
'
LOCATE VT,HT:PRINT P$(K)
K=K-19:IF K<1 THEN PRINT CHR$(7):K=K+19:GOTO 1210
IF HT=57 THEN HT=29:GOTO 1210
IF HT=29 THEN HT=2:GOTO 1210
'
1630 IF K=57 THEN GOSUB 4400 ' SUST. QUE NO ESTA ARCHIVADA
'
' -----
' Cargamos los datos criticos desde el ARCHIVO
' -----
'
I=I+1
GET #1,K
TW(I)=CVS(TC$) :PW(I)=CVS(PC$)
VW(I)=CVS(VC$) :ZW(I)=CVS(ZC$)
WW(I)=CVS(WC$) :NOMBRE$(I)=NOMBRE$
CLS
HA=2:HB=4:VA=10:VB=17:GOSUB 5200
HA=5:HB=7:VB=70:GOSUB 5200
LOCATE 3,11:PRINT "No. ";I
COLOR 15,CV
LOCATE 6,32:PRINT NOMBRE$(I)
COLOR CA,CN
HA=8:HB=16:GOSUB 5200
COLOR 15,CV
FOR J=9 TO 15
LOCATE J,12:PRINT STRING$(57," ")
NEXT J
LOCATE 10,15:PRINT"Temperatura Critica: ";TW(I);" °K"
LOCATE 11,15:PRINT"Presión Critica: ";PW(I);" Atm"
LOCATE 12,15:PRINT"Volumen Critico:";VW(I);"cm^3/grmol"
LOCATE 13,15:PRINT"Factor de Compresib. (Z): ";ZW(I)

```

```

LOCATE 14,15:PRINT"Factor Acéntrico (w):      ";WW(I)
COLOR CA,CN
HA=17:HB=19:GOSUB 5200
1930 LOCATE 18,15:PRINT"Fracción del componente en la
mezcla?:"
Y=18:X=55:CAR=5:GOSUB 5370:FC(I)=F
GOSUB 4640
1960 IF I=N THEN 1980
GOTO 1020
1980 CLOSE #1
'
' -----
' ¡Ahora sí, ... COMENZAMOS!
' -----
'
2040 R=82.05 '***** CM^3.ATM/GRMOL.'K
GOSUB 4960
FOR I=1 TO N
FOR J=1 TO N
WC(I,J)=((WW(I)+WW(J))/2)
TC(I,J)=SQR(TW(I)*TW(J))
ZC(I,J)=((ZW(I)+ZW(J))/2)
VC(I,J)=((VW(I)^(1/3)+VW(J)^(1/3))/2)^3
PC(I,J)=ZC(I,J)*R*TC(I,J)/VC(I,J)
TZ(I,J)=T/TC(I,J)
PZ(I,J)=P/PC(I,J)
BO(I,J)=.083-.422/TZ(I,J)^1.6
D4(I,J)=.139-.172/TZ(I,J)^4.2
D3(I,J)=.675/TZ(I,J)^2.6
D2(I,J)=.722/TZ(I,J)^5.2
'
B(I,J)=R*TC(I,J)/PC(I,J)*(BO(I,J)+WC(I,J)*D4(I,J))
D1(I,J)=R/PC(I,J)*(D3(I,J)+WC(I,J)*D2(I,J))
X=FC(I)*FC(J)*B(I,J)
B=B+X
D7=FC(I)*FC(J)*D1(I,J)
DB=DB+D7
NEXT J
NEXT I
'
' ¿Vemos la GRAFICA DE GAMAS DE USO?
'
CLS
WIDTH 40
LOCATE 11,12:PRINT "Deseas ver la grafica donde se
indica la"
LOCATE 12,12:PRINT "confiabilidad de los resultados
(S/N): "
2350 SN$=INKEY$:IF SN$="" THEN 2350
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN GOSUB 3810
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 2390
GOTO 2350
2390 '
' Impresión de la primer TABLA DE DATOS

```

```

GOSUB 4860
VV=4
FOR I=1 TO N
FOR J=I TO N
VV=VV+1
LOCATE ,1:PRINT I;J;
LOCATE ,14:PRINT USING "####.#";TC(I,J);
LOCATE ,29:PRINT USING "####.#";PC(I,J);
LOCATE ,44:PRINT USING "####.##";VC(I,J);
LOCATE ,59:PRINT USING "#.###";ZC(I,J);
LOCATE ,74:PRINT USING "#.###";WC(I,J)
IF VV>18 THEN GOSUB 3700 :CLS:GOSUB 4860:VV=4
NEXT J
NEXT I:I=0
PRINT
LOCATE ,15:PRINT "Son todos los valores de esta TABLA."
GOSUB 3700
CLS
'
' Impresión de la segunda TABLA DE DATOS
'
GOSUB 4910
VV=4
FOR I=1 TO N
FOR J=I TO N
VV=VV+1
LOCATE ,1:PRINT I;J;
LOCATE ,11:PRINT USING "##.###";BO(I,J);
LOCATE ,22:PRINT USING "##.###";D4(I,J);
LOCATE ,33:PRINT USING "##.###";D3(I,J);
LOCATE ,46:PRINT USING "##.###";D2(I,J);
LOCATE ,59:PRINT USING "####.##";B(I,J);
LOCATE ,71:PRINT USING "##.###";D1(I,J)
IF VV>18 THEN GOSUB 3700:CLS:GOSUB 4910:VV=4
NEXT J
NEXT I:I=0
PRINT
LOCATE ,15:PRINT"Son todos los valores de esta TABLA."
GOSUB 3700
GOSUB 4960
'
' Cálculos Principales.
'
Z=1+B*P/(R*T)
D5=P/R*(DB-B/T)
D6=P/R*DB
LO=Z-1
FOR I=1 TO N
FOR J=1 TO N
FOR K=1 TO N
DL(J,I)=2*B(J,I)-B(J,J)-B(I,I)
DL(J,K)=2*B(J,K)-B(J,J)-B(K,K)
M=FC(J)*FC(K)*(2*DL(J,I)-DL(J,K))

```

```

Y(I)=Y(I)+M
NEXT K
NEXT J
LO(I)=P/(R*T)*(B(I,I)+.5*Y(I))
NEXT I

```

```

VOL=Z*R*T/P
D8=D5*R*T
D9=D6*R
O=EXP(LO)
FOR I=1 TO N
O(I)=EXP(LO(I))
NEXT I
D8=D8/41.293407#
D9=D9/41.293407#

```

```

' Impresión de los RESULTADOS

```

```

CLS

```

```

HA=1:HB=3:VA=10:VB=70:GOSUB 5200
HA=4:HB=N+12:GOSUB 5200

```

```

COLOR 15,CV

```

```

LOCATE 2,31:PRINT "~ RESULTADOS ~"

```

```

COLOR CA,CN

```

```

COLOR 15,CV

```

```

FOR J=5 TO N+11

```

```

LOCATE J,12:PRINT STRING$(57," ")

```

```

NEXT J

```

```

LOCATE 7,18:PRINT "Volumen de mezcla: ";VOL;"
cm^3/grmol"

```

```

LOCATE 9,27:PRINT"COEFICIENTES DE FUGACIDAD"

```

```

LOCATE ,18:PRINT CHR$(232);" de mezcla: ";O

```

```

FOR I=1 TO N

```

```

LOCATE ,18:PRINT CHR$(237);" del ";NOMBRE$(I);" en la
mezcla: ";O(I)

```

```

IF N>15 THEN GOSUB 3700

```

```

NEXT I

```

```

COLOR CA,CN

```

```

GOSUB 3700

```

```

' -----
' ¿Hacemos OTROS CALCULOS?
' -----

```

```

CLS

```

```

HA=7:HB=18:VA=10:VB=70:GOSUB 5200

```

```

COLOR 15,CV

```

```

FOR J=8 TO 17

```

```

LOCATE J,12:PRINT STRING$(57," "):NEXT J:COLOR CA,CN

```

```

LOCATE 9,14:PRINT "Deseas cambiar la T o la P"

```

```

3440 LOCATE 10,14:PRINT "de operación (S/N): "

```

```

S$=INPUT$(1)

```

```

IF S$="S" OR S$="s" THEN XX=XX+1:GOTO 3560

```

```

IF S$="N" OR S$="n" THEN 3490
GOTO 3440
3490 LOCATE 12,14:INPUT "Cálculos para otra mezcla: ";SN$
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 10
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN 3680
GOTO 3490
'
' Nueva P y T de operación.
'
3560 LOCATE 14,14:PRINT "Nueva temperatura (°K) de op'n?: "
Y=14:X=55:CAR=8:GOSUB 5370:T=F
LOCATE 16,14:PRINT "Nueva Presión (Atm) de op'n?: "
Y=16:X=55:GOSUB 5370:P=F
FOR I=1 TO N
Y(I)=0
NEXT I
B=0
DB=0
HH=0
GOTO 2040
'
3680 GOTO 6200          B      FIN      @
'
3700 '
3710 ' Subrutina para continuar.
'
LOCATE 22,15:PRINT RP$;"Oprime C para continuar...";RP$
3740 TT$=INKEY$:IF TT$="" THEN 3740
IF TT$="C" OR TT$="c" THEN 3770
GOTO 3740
3770 IF I>0 THEN SCREEN 0
RETURN
'
3800 ' Gráfica de criterio para gamas de uso de ec'ns.
3810 '
CLS
SCREEN 2
LINE (34,24)-(514,144),,B
LINE (30,22)-(518,146),,B
FOR I=34 TO 514 STEP 60
LINE (I,24)-(I,144),,B
NEXT I
FOR I=1 TO 8
NH=INT(I*60/8)+3
LOCATE 20,NH:PRINT I
NEXT I
FOR J=24 TO 144 STEP 30
LINE (34,J)-(514,J)
NEXT J
LINE (34,120)-(514,24)
IF XX>0 THEN 4020
'
CIRCLE (20,180),2,1
GET (15,175)-(25,185),OG%

```

```

CIRCLE (20,180),2,0
4020 '
FOR I=4 TO 0 STEP -1
U=5-I
NV=INT(U*30/8)
LOCATE NV,1:PRINT I
NEXT I
LOCATE 1,26:PRINT"Presion Reducida"
LL$="Temp Reducida"
L=LEN(LL$)
FOR I=1 TO L
AA$=MID$(LL$,I,1)
LOCATE I+4,70:PRINT AA$
NEXT I
LOCATE 22,20:PRINT "RETURN para que veas los puntos.."
LOCATE 23,5:PRINT "A = Ayuda."
FOR I=1 TO N
FOR J=I TO N
4190 RT$=INKEY$:IF RT$="" THEN 4190
IF RT$=CHR$(13) THEN 4230
IF RT$="A" OR RT$="a" THEN 5020
GOTO 4190
4230 LOCATE 20,70:PRINT "P(";I;"",";J;")"
PT(I,J)=INT(TZ(I,J)*30)
PP(I,J)=INT(PZ(I,J)*60+29)
PR=PP(I,J)
TR=140-PT(I,J)
LOCATE 21,70:PRINT"Tr: ";USING "##.###";TZ(I,J)
LOCATE 22,70:PRINT"Pr: ";USING "##.###";PZ(I,J)
IF TZ(I,J)<0 OR TZ(I,J)>4 OR PZ(I,J)<0 OR PZ(I,J)>8
THEN GOSUB 4360
PUT (PR,TR),OG%
4320 NEXT J
NEXT I
LOCATE 23,5:PRINT RP$:GOSUB 3700
RETURN 2390
4360 LOCATE 23,19:PRINT"Este punto esta fuera de la
grafica.";RP$
4370 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 4370
LOCATE 23,1:PRINT RR$:RETURN 4320
'
4400 ' Sustancia que no se encuentra en el ARCHIVO
'
CLS
HA=3:HB=5:VA=14:VB=20:GOSUB 5200
HA=6:HB=8:VB=70:GOSUB 5200
I=I+1
LOCATE 4,15:PRINT "No.";I
LOCATE 7,15:PRINT "Nombre de la sustancia: "
CAR=15:Y=7:X=45:GOSUB 6260:NOMBRE$(I)=F$
COLOR CA,CN
LOCATE 9,15:PRINT "Temperatura Critica ('K):? "
LOCATE 10,15:PRINT "Presión Critica (atm):? "
LOCATE 11,15:PRINT "Volúmen Critico (cm^3/grmol):? "

```

```

LOCATE 12,15:PRINT "Factor de compresibilidad:? "
LOCATE 13,15:PRINT "Factor acéntrico (w):? "
LOCATE 18,15:PRINT "Fracción del componente en la
mezcla?: "
4560 CAR=6:Y=9:X=50:GOSUB 5370:TW(I)=F:IF F=0 THEN 4560
4570 Y=10:X=50:GOSUB 5370:PW(I)=F:IF P=0 THEN BEEP:GOTO 4570
4580 Y=11:X=50:GOSUB 5370:VW(I)=F:IF F=0 THEN BEEP:GOTO 4580
4590 Y=12:X=50:GOSUB 5370:ZW(I)=F:IF F=0 THEN BEEP:GOTO 4590
Y=13:X=50:GOSUB 5370:WW(I)=F
Y=18:X=55:CAR=5:GOSUB 5370:FC(I)=F
GOSUB 4640
RETURN 1960
4640 '
' Condición de error de la fracción.
'
IF FC(I)>1 THEN 4710
SF=SF+FC(I)
IF SF>1 THEN 4730
GOTO 4790
4710 LOCATE 22,22:PRINT CHR$(7);"ERROR, debe ser =< 1."
4720 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 4720 ELSE GOTO 4760
4730 LOCATE 22,18:PRINT CHR$(7);"ERROR, la suma debe ser<1."
SF=SF-FC(I)
4750 DD$=INKEY$:IF DD$="" THEN 4750
4760 LOCATE 22,1:PRINT RR$
IF SF<=1 OR SF(I)<=1 THEN RETURN 1930
IF I=N THEN CLS ELSE RETURN 1980
4790 GOSUB 3700
CLS:RETURN
'
' -----
' SUBRUTINAS VARIAS
' -----
'
4860 HA=1:HB=3:VA=1:VB=80:GOSUB 5200
WIDTH 80
LOCATE 2,1:PRINT" ij";TAB(15);"Tc ij";TAB(30);"Pc ij";
PRINT TAB(45);"Vc ij";TAB(60);"Zc ij";TAB(75);"W
ij":LOCATE 5,1
RETURN
4910 HA=1:HB=3:VA=1:VB=80:GOSUB 5200
WIDTH 80
LOCATE 2,1:PRINT"ij";TAB(13);"B0";TAB(24);
"B'";TAB(33);"dB0/dTr";
PRINT TAB(46);"dB'/dTr";TAB(60);"Bij";TAB(71);
"dBij/dTr":LOCATE 5,1
RETURN
4960 CLS
HA=11:HB=13:VA=12:VB=66:GOSUB 5200
COLOR 15,CV
LOCATE 12,17:PRINT" ESPERE UN MOMENTO . . ."
COLOR CA,CN
RETURN
5020 '

```

```

' Explicación de la GRAFICA
,
SCREEN 0:COLOR CA,0
OPEN "mezclas.ayu" AS #3 LEN=80
FIELD #3, 80 AS EXPLICACION$
5080 RA=RA+1
GET #3,RA:IF EOF(3) THEN 5120
LOCATE RA+2,1:PRINT EXPLICACION$
GOTO 5080
5120 CLOSE #3
RA=0
GOSUB 3710
SCREEN 2
GOTO 3800
,
' Subrutina para hacer los marcos.
,
5200 SCREEN 0
WIDTH 80
COLOR 2,0
LS=(VB)-(VA+1)
LOCATE HA,VA:PRINT CHR$(218)
LOCATE HA,VB:PRINT CHR$(191)
LOCATE HA,VA+1:PRINT STRING$(LS,";")
LOCATE HB,VA:PRINT CHR$(192)
LOCATE HB,VB:PRINT CHR$(217)
LOCATE HB,VA+1:PRINT STRING$(LS,";")
COLOR CA,CN
FOR XI=HA+1 TO HB-1
LOCATE XI,VA:PRINT "."
LOCATE XI,VA+LS+1:PRINT "."
NEXT XI
RETURN
,
5370 '
' Acceso de -n- números.
,
F$=""
W$=""
COLOR CA,CN
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174)
LOCATE Y,X+CAR+1:PRINT CHR$(175)
COLOR CB+16,CZ
LOCATE Y,X+1:PRINT "\"
COLOR CB,CZ
5480 FOR R=1 TO CAR+1
5490 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 5490
SOUND 10400,.05
FW=ASC(W$)
IF FW=26 THEN 5760
IF FW=13 THEN 5920
IF FW=8 THEN 5760
IF FW=43 AND R=1 THEN 5490
IF FW=69 AND R=1 OR FW=101 AND R=1 THEN 5490

```

```

IF B45=0 THEN IF FW=45 THEN B45=1:GOTO 5650
IF B43=0 THEN IF FW=43 THEN B43=1:GOTO 5650
IF B46=0 THEN IF FW=46 THEN B46=1:GOTO 5650
IF B69=0 THEN IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=1:GOTO 5650
FOR XW=48 TO 57
  IF FW=XW THEN 5650
NEXT XW
GOTO 5490
5650 IF R>CAR THEN 5720
      IF FW=8 THEN 5760
      LOCATE Y,X+R:PRINT W$
      IF R=CAR THEN 5720
      COLOR CA+16,CN
      LOCATE Y,X+R+1:PRINT "_ "
      COLOR CB,CZ
5720 IF FW=8 THEN 5760
      IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
      F$=F$+W$
      GOTO 5900
5760 SOUND 10500,.3
      R=R-1
      IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 5490
      IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
      COLOR CA+16,CN
      LOCATE Y,X+R:PRINT "_"+NN$
      COLOR CB,CZ
      FW=ASC(MID$(F$,R,1))
      IF FW=43 THEN B43=0
      IF FW=45 THEN B45=0
      IF FW=46 THEN B46=0
      IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=0
      F$=MID$(F$,1,R-1)
      GOTO 5490
5900 IF R>CAR THEN 5970
      NEXT R
5920 F=VAL(F$):IF F=0 THEN 5480
      FC=CAR-LEN(F$)
      COLOR 2,0
      LOCATE Y,X+1:PRINT STRING$(FC,"")+F$
      GOTO 6000
5970 SOUND 10300,.3
      F$=MID$(F$,1,R-1)
      GOTO 5490
6000 B43=0:B45=0:B46=0:B69=0:FC=0
      COLOR CA,CN
      RETURN
      ,
      , Rutina para cuando ocurran errores.
      ,
6060 CLS
      COLOR 31,CV
      LOCATE 10,33:PRINT " E R R O R ":SOUND 8000,1
      COLOR CA,CN
      LOCATE 12,20:PRINT " Ten cuidado con los datos que

```

```

manejas, "
LOCATE 13,20:PRINT " probablemente estén fuera de rango
... "
COLOR 31,CV
LOCATE 15,25:PRINT " ... pulsa cualquier tecla ! "
COLOR CA,CN
EE$=INPUT$(1)
RESUME 10
'
' Rutina final.
'
6200 CLS
DEF SEG=&HB800
BLOAD"PROTOCOL.FIN",0
END
'
' Subrutina para acceso de n caracteres.
6260 '
F$="":W$="":RETORNO=0
COLOR 5,0
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174):LOCATE Y,X+CAR+1
:PRINT CHR$(175)
COLOR 31,1:LOCATE Y,X+1:PRINT "\":COLOR 14,0
FOR R=1 TO CAR+1
6320 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 6320 ELSE SOUND 10400,.05
IF W$=CHR$(0)+CHR$(75) THEN 6470 ' DERECHA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(72) THEN 6320 ' ARRIBA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(77) THEN W$=" " ' IZQUIERDA
IF W$=CHR$(0)+CHR$(80) THEN 6320 ' ABAJO
FW=ASC(W$):IF R>CAR THEN 6400
IF FW=8 THEN 6470
IF R=CAR THEN 6400 ELSE COLOR 30,0:LOCATE Y,X+R+1
:PRINT " ":COLOR 14,0
6400 IF FW=8 THEN 6470
IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
IF FW=13 THEN 6530
IF LEN(F$)<CAR THEN F$=F$+W$
IF R=CAR+1 THEN R=R-1:GOTO 6510
LOCATE Y,X+R:PRINT W$
GOTO 6510
6470 SOUND 10500,.3:R=R-1:IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 6320
IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
COLOR 30,0:LOCATE Y,X+R:PRINT "_"+NN$:COLOR 14,0
F$=MID$(F$,1,R-1):GOTO 6320
6510 IF R>CAR THEN 6540
NEXT R
6530 FC=CAR-LEN(F$):COLOR 10,0:LOCATE Y,X+1
:PRINT STRING$(FC,"")+F$:RETURN
6540 SOUND 10300,.3:F$=MID$(F$,1,R-1):GOTO 6320
'
' ----- fin

```

### 3.4.3 Explicación del listado por número de línea:

Línea 10.

Contiene la presentación del programa y las variables necesarias para comenzar a funcionar, contiene además los nombres de los autores.

Se dimensiona además las variables que así lo requieran y se asignan los nombres de las sustancias disponibles en los archivos que trabajan con este programa.

Línea 450,490 y 510.

Se pregunta que clase de monitor se está usando con el fin de designar los colores que usará el programa, si se desea una explicación de lo que hace el programa. Si no se desea ver la explicación pasamos a la línea 550.

Línea 550 a 650.

Es la rutina que nos permite visualizar en la pantalla un archivo que contiene información sobre el programa.

Línea 670 a 870.

Esta parte del programa pide información sobre el número de sustancias de que consta la mezcla gaseosa, la temperatura y la presión a que está, y hace posible una corrección de errores en la captura.

Línea 920.

De acuerdo al número de sustancias en la mezcla, se dimensionan algunas variables que son necesarias para el funcionamiento del programa.

Se abre al final de la línea el archivo que contiene la información de las sustancias.

Línea 1020 a 1550.

Rutina de impresión en pantalla de una tabulación con los nombres de las sustancias disponibles en los archivos y los movimientos de selección de las mismas.

Línea 1630 a 1980.

Rutina para sacar de los archivos las propiedades de la sustancia seleccionada o para acceder a la subrutina que permite capturar datos para una sustancia no-disponible en los archivos (línea 4400 en adelante). Se pide además la fracción del componente en cuestión; esto se hace para todos los componentes.

Línea 1980.

Comienzan a efectuarse los cálculos del programa: interacción de un componente con otro, propiedades de mezcla, etc.

Si queremos ver la gráfica de criterio oprimimos una S y pasamos a la línea 3810.

Línea 2390 y 3440.

Impresión de la primera y segunda tablas de valores. Se inician los cálculos principales del programa: factor Z, volumen de mezcla, coeficiente de fugacidad de mezcla e individuales.

Impresión de resultados.

Se pregunta si se desea cambiar la presión y la temperatura de operación para la misma mezcla, si es así pasamos a la línea 3560.

Línea 3490.

¿Realizamos cálculos para otra mezcla?. Si queremos hacerlo oprimimos una S y regresamos a la línea 10.

Línea 3560.

Rutina para evaluación de propiedades a la nueva presión y temperatura de operación.

Línea 3680.

Vamos a la rutina final.

Línea 3700.

Subrutina para continuar (ver apéndices).

Línea 3800 a 4370.

Subrutina para imprimir la gráfica de criterio y los puntos de Tr vs Pr, así como una pantalla de explicación de la misma (línea 4170), (consultar apéndices).

Línea 4400 a 4590.

Subrutina para el caso de que alguna sustancia no se encuentre en la tabla que aparece en la pantalla, se piden todas las propiedades indispensables para el funcionamiento del programa.

Línea 4640 a 4790.

Subrutina de condición de error para cuando la fracción de un componente es mayor que la unidad, ó para cuando la fracción de la mezcla a pasado de la unidad.

Línea 4860.

Subrutina de impresión de encabezado de la primera tabulación de resultados intermedios.

Línea 4910.

Subrutina de impresión de encabezado de la segunda tabulación de resultados intermedios.

Línea 4960.

Subrutina que imprime ESPERE UN MOMENTO...

Línea 5020 A 5120.

Subrutina de impresión de la pantalla de ayuda.

Línea 5200. Subrutina para hacer recuadros (ver apéndices).

Línea 5370 a 6000. Subrutina de captura de caracteres numéricos.

Línea 6060. Subrutina para protección contra errores comunes en la captura de valores numéricos.

Línea 6200. Rutina final.

Línea 6260 a 6540. Subrutina de captura de caracteres numéricos o alfanuméricos de una longitud dada.

### 3.5 EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA:

#### Ejemplo 3.5.1:

Un gas de desintegración (cracking) de una refinería de petróleo se cuantifica a 300 PSIA (20.41 atm) y 150°F (338.7 K). El análisis promedio es:

GAS	Porcentaje en mol
Metano	45
Etano	10
Etileno	25
Propano	7
Propileno	8
Butano	5

Calcule las condiciones de la mezcla:

La evaluación de la mezcla de gases hecha por el programa proporciona los siguientes resultados:

Volumen de mezcla:	1,261.859 cm <sup>3</sup> /grmol.
θ de la mezcla:	0.929
θ de Metano en la mezcla:	0.992
θ de Etano en la mezcla:	0.904
θ de Etileno en la mezcla:	0.925
θ de Propano en la mezcla:	0.832
θ de Propileno en la mezcla:	0.845
θ de n-Butano en la mezcla:	0.761

Ejemplo 3.5.2:
----------------

Estime  $V, \theta, \theta_1, \theta_2$  para una mezcla de dióxido de carbono (1) y propano (2) a  $100^\circ\text{F}$  ( $310.7\text{ K}$ ) y  $200\text{ PSIA}$  ( $13.61\text{ atm}$ ):

Nota: La relación de gas a gas es de 1:1 en volumen.

Los resultados proporcionados por el programa son los siguientes:

Volumen de la mezcla:	1,652.670 $\text{cm}^3/\text{grmol}$ .
$\theta$ de mezcla:	0.886
$\theta$ de $\text{CO}_2$ en la mezcla:	0.949
$\theta$ de Propano en la mezcla:	0.829

Ejemplo 3.5.3:
----------------

A partir de la siguiente composición evalúe las propiedades de la mezcla gaseosa:

GAS	Porcentaje en mol
Nitrógeno	0.30
n-Butano	0.70

Los cálculos hechos por el programa dan los siguientes valores para  $V, \theta, \theta_1$  y  $\theta_2$ :

Volumen de mezcla:	417.270 $\text{cm}^3/\text{grmol}$ .
$\theta$ de la mezcla:	0.779
$\theta$ de nitrógeno en la mezcla:	1.224
$\theta$ de n-Butano en la mezcla:	0.642

**3.6 SIMULACIÓN Y EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO  
DEL PROGRAMA POR MEDIO DE LA IMPRESIÓN DE  
CARÁTULAS.**

Carátula I:

Disponemos de monitor a colores (S/N): .

Carátula II:

Deseas una explicación inicial (S/N): .

### Carátula III:

#### TERMODINÁMICA II

Los cálculos realizados por este programa están basados en el Segundo Coeficiente Virial.

Se efectúan las siguientes operaciones:

Cálculo del Volumen a unas condiciones dadas.

El coeficiente de fugacidad de mezcla.

Los coeficientes individuales de cada componente puro en la mezcla.

Y como datos se necesitan las constantes críticas para cada gas, en el disco hay datos disponibles para 56 gases, si alguno de tu problema no está en la tabla que se te muestra, debes escoger la opción indicadas como OTROS, y entonces tú alimentarás esos datos.

Se te pide también que alimentes la temperatura y la presión de operación así como el número de componentes de la mezcla gaseosa.

Oprime C para continuar ...

### Carátula IV:

Todos los datos se manejan en unidades del Sistema Internacional.

Si deseas información adicional, consulta la literatura apropiada sobre el tema ó la siguiente referencia: Chávez Gómez, F., y León Linares, R.: SEGUNDO CURSO DE TERMODINÁMICA POR COMPUTADORA, TRABAJO RECEPCIONAL, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, 1988.

Oprime C para continuar ...

## Carátula V:

. No. de componente de tu mezcla: «	2»	.
. Temperatura de operación (°K): «	461.11»	.
. Presión de operación: «	68.03»	.

¿Están correctos? (S/N):

## Carátula VI:

RETURN para seleccionar  
Usa las flechas para recorrer las sustancias

Acetileno	Cloroformo	Metil-etil-cetona
Acetona	Clor.de Metilo	Monóx.de Carbono
Acetonitrilo	Dióx.de Azufre	Neón
Ac.Acético	Dióx.de Carbono	Nitrógeno
Ac.Cianhídrico	Disulf.de Carbono	n-Octano
Ac.Clorhídrico	Etano	Ox.de Etileno
Ac.Sulfhídrico	Etanol	Ox. Nítrico
Agua	Eter dietílico	Ox. Nitroso
Amoniaco	Etileno	Oxígeno
Argón	Freón-11	iso-Pentano
Benceno	Freón-12	neo-Pentano
Bromo	Freón-113	n-Pentano
iso-Butano	Helio 4	Propano
n-Butano	n-Heptano	Propileno
1,3-Butadieno	n-Hexano	Tetracloruro de C.
1-Buteno	Hidrógeno	Trióx. de Azufre
Ciclohexano	Kryptón	Tolueno
Cloro	Metano	Xenón
Clorobenceno	Metanol	O T R O S

## Carátula VII:

No. 1 .	
Nitrógeno	
Temperatura Crítica:	126.2 °K
Presión Crítica:	33.5 Atm
Volumen Crítico:	89.5 cm <sup>3</sup> /grmol
Factor de compr. (Z)	0.29
Factor acéntrico (W)	0.04
Fracción del componente en la mezcla : «0.30»	

Oprime C para continuar ...

## Carátula VIII:

No. 2	
n-Butano	
Temperatura Crítica:	425.1 °K
Presión Crítica:	37.5 Atm
Volumen Crítico:	255.0 cm <sup>3</sup> /grmol
Factor de compr. (Z)	0.274
Factor acéntrico (W)	0.193
Fracción del componente en la mezcla : «0.70»	

Oprime C para continuar ...

## Carátula IX:

ij	Tcij	Pcij	Vcij	Zcij	Wij
11	126.2	33.6	89.50	0.290	0.040
22	231.6	33.9	158.10	0.282	0.117
33	425.1	37.5	255.00	0.274	0.193

Son todos los valores de esta TABLA.

Oprime C para continuar ...

## Carátula X:

ij	B0	B'	dB0/dTr	dB'/dTr	Bij	dBij/dTr
11	0.030	0.138	0.023	0.0009	10.94	0.0569
12	-0.057	0.129	0.113	0.0201	-23.63	0.2784
22	-0.288	0.017	0.546	0.4731	-264.57	1.3960

Son todos los valores de esta TABLA.

Oprime C para continuar ...

Carátula XI:

RESULTADOS	
Volumen de mezcla:	417.5566 cm <sup>3</sup> /grol
COEFICIENTES DE FUGACIDAD	
ϕ de mezcla:	0.7794354
ϕ del Nitrógeno en la mezcla:	1.22323
ϕ del n-Butano en la mezcla:	0.64253

Oprime C para continuar ...

Carátula XII:

¿Cambiamos la temperatura o la presión de operación? (S/N): n
¿Realizamos cálculos para otra mezcla de gases? (S/N): n
FIN

## 3.7 NOMENCLATURA.

A	Energía Libre de Helmholtz.
a,b,c	Constantes en la correlación para la capacidad calorífica en función de T.
a,b	Constantes de compuestos puros usadas en las reglas de mezclado.
aij	Valores para los coeficientes cruzados en una mezcla gaseosa.
B	Segundo coeficiente virial.
B°,B'	Constantes en la ecuación para evaluar B.
Bij	Interacción entre dos moléculas.
C	Tercer coeficiente virial.
Cp'	Capacidad calorífica.
G	Energía libre de Gibbs.
h	Cociente b/V.
i,j,k	Componentes en una mezcla gaseosa.
n	Número de moles.
P	Presión.
Pr	Presión reducida.
Pref	Presión de referencia.
Pf	Presión final.
R	Constante de los gases.
T	Temperatura.
Tb	Temperatura de ebullición en condiciones normales de temperatura y presión.
Tc	Valor crítico de T.
Tr	Temperatura reducida.
Trn	Temperatura reducida en Tb.
Tref	Temperatura de referencia.
Tf	Temperatura final.
U	Energía interna.
V	Volumen
Vc	Valor crítico de V.
w	Factor acéntrico de Pitzer.
yi,yj	Fracciones molares de 'i' y de 'j'.
Z	Factor de compresibilidad.
Z°,Z'	Constantes de la ecuación de Pitzer para evaluar Z.
Zc	Valor crítico para Z
d	Denota diferenciación ó incremento.
ln	Denota logaritmo natural (neperiano).
δ	Denota diferenciación parcial.
θ	Coeficiente de fugacidad de mezcla.
θi	Coeficiente de fugacidad del componente i' en la mezcla gaseosa.
Σ	Denota sumatoria.

### 3.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

J.M.Smith & H.C.Van Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, pag.: 289-298, McGraw-Hill, México, 1980.

J.M. Praunsnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, cap. 5, Ed. Prentice / Hall Cliffs, N.J. 1969.

Perry & Chilton, Chemicals Engineers Handbook, Section 4, 6a. Ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

Richard E.Balzhiser & Michael R. Samuels, Termodinámica Química para ingenieros, Ed. Prentice / Hall International.

G.N.Lewis & M.Randall, Thermodynamics, 2a. Ed. rev. K.S.Pitzer & L.Brewer, Apéndice 1, Ed. MacGraw-Hill, Nueva York, 1961.

J.A.Weber, AIChE J., 1:20 (1955).

Hendrick C.Van Ness & Michael Abbot, Termodinámica (Serie Schaum's), Ed. McGraw-Hill.

## Capítulo CUATRO

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A PARTIR DE LOS CALORES STANDAR DE FORMACIÓN Y ENERGÍAS LIBRES DE FORMACIÓN

4.1 Objetivo.	Pag. 101
4.2 Fundamentos Teóricos.	101
4.3 Explicación del Programa de Simulación.	
4.3.1 Diagrama de flujo simplificado.	110
4.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados.	110
4.3.3 Resultados.	113
4.4 Explicación del Programa a través del listado.	
4.4.1 Diagrama de Flujo General.	113
4.4.2 Listado del Programa.	114
4.4.3 Explicación del listado por número de línea:	
Presentación.	
Captura de datos necesarios.	
Sección de Cálculos.	
Resultados.	123
4.5 Ejemplos de los resultados obtenidos por medio del programa.	125
4.6 Simulación y ejemplos del funcionamiento del programa por medio de la impresión de carátulas.	125
4.7 Nomenclatura.	xxx
4.8 Referencias Bibliográficas.	xxx

#### 4.1 OBJETIVO:

A partir del calor estándar y energía libre de formación determinar el valor de la constante de equilibrio a unas condiciones dadas.

#### 4.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS:

El tratamiento termodinámico del equilibrio químico ilustra la utilidad del concepto de potencial químico.

La idea de la reversibilidad de las reacciones químicas fué enunciada con claridad por primera vez en 1799 por C.Berthollet cuando fungía como asesor técnico de Napoleón en Egipto. Observó los depósitos de carbonato de sodio de algunos lagos salados y dedujo que se habían formado por la alta concentración de cloruro de sodio y carbonato de calcio en solución, que es la reacción inversa del experimento de laboratorio en que el carbonato de sodio reacciona con el cloruro de calcio para precipitar carbonato de calcio. En 1863, M.Berthollet y Saint-Gilles reportaron la influencia que tienen las concentraciones de alcohol etílico y ácido acético sobre la concentración de acetato de etilo.

En 1864, Guldberg y Waage demostraron experimentalmente que en las reacciones químicas se establece un equilibrio definido al que puede llegarse en cualquier dirección. Estos investigadores fueron los primeros en afirmar que existe una relación matemática entre las concentraciones de los reactantes y de los productos en equilibrio. En 1877, Van't Hoff sugirió que en la expresión de equilibrio para la hidrólisis del acetato de etilo, las concentraciones de cada reactante deben aparecer elevadas a la primera potencia, teniendo cada reactante un coeficiente unitario en la ecuación balanceada. Puesto que Guldberg y Waage emplearon el término "masas activas" para expresar la concentración, todavía perdura la terminología "acción de las masas", aunque en la actualidad estamos concientes de que los equilibrios químicos sólo pueden expresarse con precisión en términos de actividades.

El equilibrio implica una situación en la cual no se producen cambios macroscópicos respecto al tiempo. En Termodinámica, donde la atención se enfoca sobre cierta cantidad de materia, esto significa que no hay cambio en las propiedades del material con el tiempo. En la realidad, un verdadero estadio de equilibrio probablemente nunca se alcanza debido a las continuas variaciones en los alrededores y a resistencias retardantes. El equilibrio requiere de un balance de todos los potenciales que pueden causar el cambio; sin embargo, la rapidez de cambio, y por tanto la rapidez de aproximación al equilibrio, es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado

real y el estadio de equilibrio, en consecuencia, la rapidez de cambio se hace muy lenta cuando el sistema se aproxima al equilibrio. Realmente se considera el equilibrio en estudios científicos cuando los cambios no pueden ser detectados con los aparatos de medición disponibles. En problemas de ingeniería, la hipótesis de equilibrio se justifica cuando los resultados calculados de acuerdo con los métodos de equilibrio tiene una exactitud satisfactoria; por ejemplo, en la columna de un sistema de destilación se considera el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa. Esta es una aproximación para la rapidez de vaporización finita, pero resulta adecuada para la mayoría de los cálculos de ingeniería.

Como ejemplo del equilibrio de fases, considérese la ebullición de agua líquida a la presión atmosférica. Supóngase que la operación se lleva a cabo de tal manera que el vapor y el líquido están íntimamente mezclados todo el tiempo. Si se retira el suministro de calor y el recipiente se encuentra completamente aislado, no hay tendencia a que se presenten cambios. La temperatura, la presión, el volumen, etc. de cada fase no varía con el tiempo. El sistema está en equilibrio; sin embargo a nivel microscópico, las condiciones no son estáticas. Las moléculas que se encuentran en una fase en un instante dado no son las mismas en esa fase para un intervalo de tiempo ulterior; no obstante, la rapidez promedio de paso de las moléculas de una fase a otra es la misma en ambas direcciones, no hay transferencia neta de materia entre las fases.

#### CRITERIOS DE EQUILIBRIO:

Las diversas relaciones entre las propiedades termodinámicas desarrolladas se aplican a sistemas de equilibrio. Ahora se considerarán las necesidades termodinámicas o los criterios que deben satisfacerse para que exista un estadio de equilibrio.

Cuando el agua líquida, por ejemplo, se evapora en condiciones próximas al equilibrio, se observa que la temperatura y la presión son uniformes en ambas fases: líquida y vapor. Por tanto, los criterios de equilibrio térmico y mecánico internos son simplemente que la temperatura y presión resultan uniformes en todo el sistema. Estos criterios se aceptan sin mayor discusión. Las restricciones impuestas por la Termodinámica para estados de equilibrio interno de sistemas de multifases y multicomponentes fueron deducidas por Gibbs.

Considérese un sistema cerrado, de multicomponentes, constituido por un número arbitrario de fases en las cuales la temperatura y la presión son uniformes (pero no necesariamente constantes). Se considera que el sistema está inicialmente en un sistema de equilibrio respecto a la

transferencia de masa entre las fases y la reacción química. Cualquier cambio que se presente en el sistema debe ser necesariamente irreversible y aproximar en forma constante al sistema a un estado de equilibrio. Se puede imaginar que el sistema esté colocado en alrededores tales que uno y otro se hallen siempre en equilibrio térmico y mecánico. El trabajo de expansión y el intercambio de calor se considerarán reversibles. En estas condiciones, el cambio de entropía de los alrededores se calcula por:

$$dS_{\text{alr}} = \frac{dQ_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

la transferencia de calor  $dQ$  respecto al sistema tiene signo opuesto al de  $dQ_{\text{alr}}$ , y la temperatura del sistema  $T$  reemplaza a  $T_{\text{alr}}$  porque ambas deben tener el mismo valor para que la transferencia de calor sea reversible. La segunda ley implica que:

$$dS^t + dS_{\text{alr}} \geq 0$$

donde  $dS^t$  es la entropía total del sistema. La combinación de estas expresiones produce:

$$dQ \leq T dS^t \quad (\text{E4.1})$$

la aplicación de la primera ley proporciona:

$$dU^t = dQ - dW = dQ - P dV^t$$

ó

$$dQ = dU^t + P dV^t$$

combinando estas ecuaciones con la ecuación (E4.1), se obtiene:

$$dU^t + P dV^t - T dS^t \leq 0 \quad (\text{E4.2})$$

Como esta relación implica solo propiedades, debe satisfacerse para cambios de estado de cualquier sistema cerrado a temperatura y presión uniformes, sin restricción en las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica consideradas en su derivación. La desigualdad se aplica a cualquier cambio del sistema entre estado de desequilibrio y señala la dirección del cambio que conduce hacia el equilibrio. La igualdad se mantiene para cambios entre estados de equilibrio (procesos reversibles).

La ecuación (E4.2), es tan general que su aplicación a problemas prácticos resulta difícil; las versiones limitadas son mucho más útiles, por ejemplo, de una análisis se puede ver:

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0 \quad (E4.3)$$

donde los subíndices especifican que las propiedades permanecen constantes. Asimismo, para procesos que se realizan a  $U^t$  y  $V^t$  constantes.

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0 \quad (E4.4)$$

un sistema aislado está necesariamente limitado a condiciones de energía interna y volumen constantes; para este sistema, se entiende directamente de la segunda ley que la ecuación (E4.4) es aplicable.

Si un proceso está limitado para que se realice a  $T$  y  $P$  constantes, la ecuación (E4.2) puede escribirse como:

$$dU^t + d(P V^t) - d(T S^t) \Big|_{T, P} \leq 0$$

ó

$$d(U^t + P V^t - T S^t) \Big|_{T, P} \leq 0$$

de la definición de energía libre de Gibbs:

$$G^t = H^t - T S^t = U^t + P V^t - T S^t$$

por tanto:

$$(dG^t)_{T, P} \leq 0 \quad (E4.5)$$

De las posibles expresiones que representan una especialización de la ecuación (E4.2), la ecuación (E4.5) es la más útil porque  $T$  y  $P$  se tratan de manera más conveniente como constantes que otros pares de variables de estado, como  $U^t$  y  $V^t$  que aparecen en la ecuación (E4.4).

La ecuación (E4.5) indica que todos los procesos reversibles que se llevan a cabo a  $T$  y  $P$  constantes se producen en dirección que causa una disminución en la energía libre de Gibbs del sistema. Así, "el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquél en el cual la energía libre de Gibbs total es un mínimo respecto a todos los cambios posibles a las  $T$  y  $P$  dadas".

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para determinar los estados de equilibrio. Se escribe una expresión para  $G^t$ , como función del número de moles de los componentes en las diversas fases y se encuentra entonces el conjunto de valores de los números de moles que minimizan  $G^t$ , sujeto a las restricciones de la conservación de la masa. Este procedimiento puede aplicarse a problemas de equilibrio de fases, de reacciones químicas o

de fases y reacciones químicas combinadas; es sumamente útil para complejos problemas de equilibrio.

En un estado de equilibrio pueden presentarse variaciones diferenciales en el sistema a  $P$  y  $T$  constantes sin producir ningún cambio en  $G^t$ . Este es el significado de la igualdad en la ecuación (E4.5); por tanto, otro criterio general para que un sistema esté en equilibrio es:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (E4.6)$$

Para aplicar este criterio de equilibrio se desarrolla una expresión para  $dG^t$  como función de los números de moles de los componentes en las diversas fases y se hace igual a cero. La ecuación resultante, junto con la que representa la conservación de la masa, permite resolver los números de moles. Este procedimiento es muy útil para los problemas de equilibrio mas simples.

#### APLICACIÓN DEL CRITERIO DE EQUILIBRIO A REACCIONES QUÍMICAS:

Se demostró ya que la energía libre de Gibbs total de un sistema cerrado a  $T$  y  $P$  constantes debe disminuir en el transcurso de un proceso irreversible y que la condición de equilibrio se alcanza cuando

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (E4.6)$$

De esta manera, si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio, cualquier reacción que se presente deberá ser irreversible y si el sistema se mantiene a  $T$  y  $P$  constantes, la energía libre de Gibbs total del sistema deberá disminuir. El significado de todo esto para una reacción química se presenta en la figura (F4.1), que muestra un diagrama esquemático de  $G^t$  contra  $\xi$ , la coordenada de reacción. Como  $\xi$  es una variable que caracteriza el avance de la reacción y en consecuencia la composición del sistema, la energía libre de Gibbs total a  $T$  y  $P$  constantes, se determina por medio de  $\xi$ . Las flechas en la figura (F4.1) indican la dirección que deben tomar los cambios provocados por la reacción y muestran que debe hacer un mínimo en la curva.

En este punto se cumple con el criterio de equilibrio y la coordenada de reacción tiene su valor de equilibrio  $\xi_e$ . La ecuación (E4.6) significa que pueden presentarse desplazamientos diferenciales de la reacción química en el estado de equilibrio sin provocar cambios en la energía libre de Gibbs total.

CONSTANTE DE EQUILIBRIO  
Y CAMBIOS EN LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

La ecuación siguiente proporciona una expresión para la diferencial total de la energía libre de Gibbs de una sola fase de un sistema de multicomponentes:

$$d(nG) = - (ns) dT + (nV) dP + \sum(\mu_i dni)$$

que también puede escribirse:

$$dG^t = -s^t dT + v^t dP + \sum \mu_i dni \quad (E4.7)$$

Si se presenta un cambio en el número de moles  $n_i$ , como resultado de una reacción química simple en un sistema cerrado, cada  $dn_i$ , puede reemplazarse por el producto  $v_i \cdot d\xi$  de la ecuación:

$$dn_i = v_i d\xi \quad (E4.8)$$

la ecuación (E4.7) es entonces:

$$dG^t = -s^t dT + v^t dP + \sum (v_i \mu_i) d\xi \quad (E4.9)$$

Esta ecuación expresa el hecho de que  $G^t$ , es una función de  $T$ ,  $P$  y  $\xi$ . Como la expresión de la ecuación (E4.9) de  $dG^t$  es exacta, se tiene:

$$\sum (v_i \mu_i) = \left( \frac{\delta G^t}{\delta \xi} \right)_{T,P} \quad (E4.10)$$

De esta forma, la cantidad  $\sum (v_i \mu_i)$  representa en general la relación de cambio de la energía libre de Gibbs total del sistema respecto a la coordenada de reacción. La figura (F4.1) muestra que esta cantidad es igual a cero para el estado de equilibrio; por tanto, un criterio de equilibrio en reacciones químicas es:

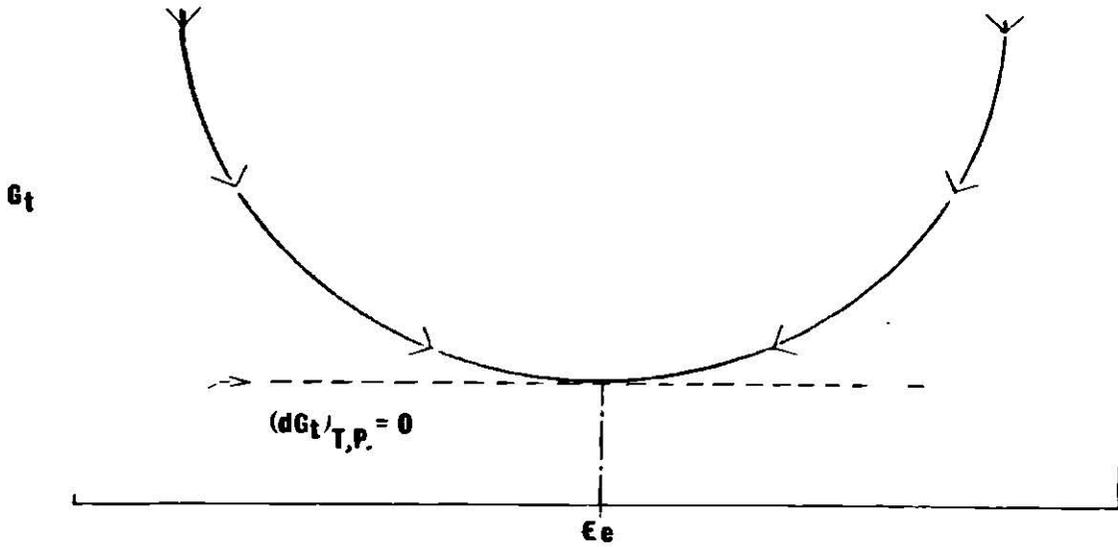
$$\sum (v_i \mu_i) = 0 \quad (E4.11)$$

Como el potencial químico  $\mu_i$ , para un componente en una mezcla es exactamente igual a  $\bar{G}_i$ , la siguiente ecuación:

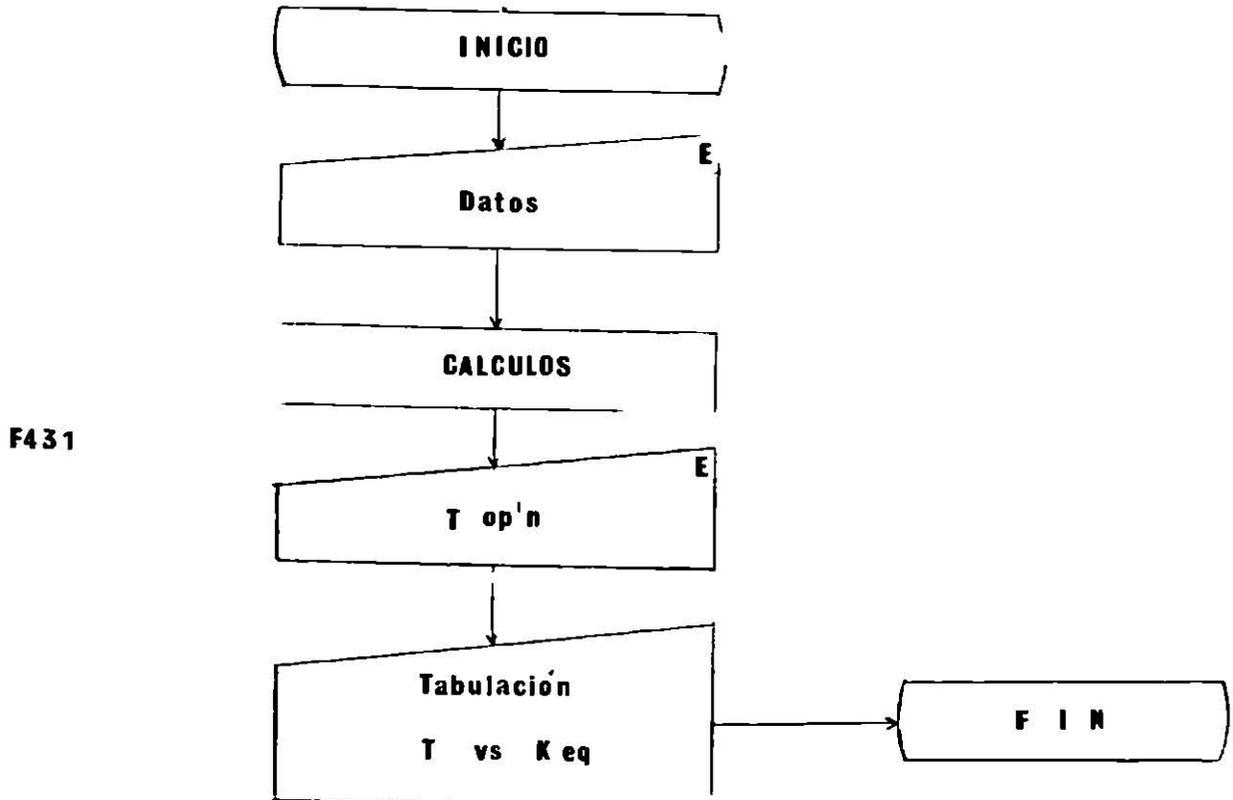
$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R T \ln a_i \quad (E4.12)$$

también puede escribirse como:

$$\mu_i = G_i^\circ + R T \ln a_i \quad (E4.13)$$



F4.1



donde 'ai' es la actividad, definida como  $a_i = f_i/f_i^\circ$ , el superíndice (°) denota un valor de la propiedad en el estado estándar, que se toma en este caso como el estado del componente puro i a la temperatura del sistema, pero a una presión fija. Combinando las ecuaciones (E4.11) y (E4.13) para eliminar  $\mu_i$ , se tiene:

$$\sum v_i (G_i^\circ + R T \ln a_i) = 0$$

o

$$\sum v_i G_i^\circ + R T \sum (\ln a_i)^{v_i} = 0$$

o

$$\ln \prod a_i^{v_i} = \frac{-\sum v_i G_i^\circ}{R T}$$

donde  $\prod$  representa el producto para todas las especies i, el segundo miembro de esta ecuación es solamente función de la temperatura para una reacción dada y para los estados de referencia dados. Es conveniente establecer que el primer miembro de la ecuación es igual a  $\ln K$ , esto es:

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad (E4.14)$$

Esta expresión define K y a partir de la ecuación anterior se puede escribir:

$$- R T \ln K = \sum v_i G_i = \Delta G_i^\circ \quad (E4.15)$$

que relaciona K con los valores de  $G_i^\circ$  de los estados de referencia. A pesar de que K se conoce como constante de equilibrio, es una función de T. La cantidad  $\Delta G_i^\circ$  que aparece en la ecuación (E4.15) corresponde a la forma convencional de indicar la cantidad  $\sum v_i G_i^\circ$  y se denomina cambio de energía libre de Gibbs estándar de la reacción.

Las actividades de la ecuación (E4.14) establecen la relación entre el estado de equilibrio que interesa y el estado de referencia de los constituyentes. Los estados de referencia son arbitrarios, pero deben estar siempre a la temperatura de equilibrio T. A pesar de que los estados de referencia seleccionados no necesitan ser los mismos para todos los constituyentes, es esencial que para un constituyente particular, el estado estándar representado por  $G_i^\circ$  sea el mismo que el representado por  $f_i^\circ$  sobre el cual se basa la actividad  $a_i$ .

El estado estándar de un gas se toma comúnmente como el estado ideal de i puro a la presión de 1 atm. Para un gas ideal, la fugacidad es igual a la presión, lo cual significa que  $f_i^\circ = 1 \text{ atm}$  para cada constituyente de la reacción en la fase gaseosa. Como  $a_i = f_i/f_i^\circ$  para este caso la ecuación (E4.14) se escribe:

$$K = \prod f_i^{v_i} \quad (\text{E4.16})$$

Las fugacidades 'f<sub>i</sub>' deben estar en atmósferas porque cada 'f<sub>i</sub>', está implícitamente dividida entre 1 atm y K debe ser adimensional. La ecuación (E4.16) es una forma especial de la ecuación (E4.14), aplicable a una reacción en fase gaseosa.

La función  $dG_i^\circ = \sum$  de la ecuación (E4.15) es la diferencia (recordando que las  $v_i$ , son positivas para los productos y negativas para los reactivos) entre las energías libres de Gibbs de los productos y de los reactivos en sus estados de referencia como sustancias puras a la temperatura del sistema y a una presión fija. El valor de  $dG^\circ$  está entonces fijo para una reacción dada, una vez que la temperatura se ha establecido y es independiente de la presión y de la composición de equilibrio. Asimismo se definen otros cambios a las condiciones de referencia de propiedades para una reacción; para la propiedad general M, se escribe:

$$dM^\circ = \sum v_i M_i^\circ$$

$dM^\circ$  se transforma en  $dH^\circ$  para calor estándar de reacción, para el cambio en la capacidad calorífica en la reacción  $dM^\circ$  se convierte en  $dC_p^\circ$  y para el cambio de entropía estándar de la reacción  $dM^\circ$  se convierte a  $dS^\circ$ . Estas cantidades son sólo funciones de la temperatura para una reacción dada y se relacionan unas con otras por medio de ecuaciones análogas a las relaciones de propiedades ya derivadas.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO:

Como la temperatura del estado estándar es la de la mezcla en equilibrio, los cambios a las condiciones de referencia de las propiedades de la reacción, como  $dG^\circ$  y  $dH^\circ$ , varían con la temperatura de equilibrio. La dependencia de  $dG^\circ$  respecto a la temperatura está dada por la ecuación:

$$\frac{d(dG^\circ/RT)}{dT} = \frac{-dH^\circ}{RT} \quad (\text{E4.17})$$

De acuerdo con la ecuación (E4.15):

$$\frac{dG^\circ}{RT} = - \ln K$$

En consecuencia:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{dH^\circ}{RT} \quad (\text{E4.18})$$

La ecuación (E4.18) muestra el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio ; por ello, sobre el rendimiento en el equilibrio. Si es negativa, es decir, se trata de una reacción exotérmica, la constante de equilibrio disminuirá con la temperatura. En forma análoga, K aumenta con la temperatura para el caso de una reacción endotérmica. Si el término  $dH^\circ$ , que corresponde al cambio estándar de la entalpía (calor de reacción) puede considerarse como una constante respecto a la temperatura, la ecuación (E4.18) puede integrarse fácilmente obteniéndose:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{dH^\circ}{RT}$$

$$d \ln K = \frac{dT dH^\circ}{RT} \quad dH^\circ \text{ y } R \text{ son constantes.}$$

$$d \ln K = \frac{dH^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\int_{K1}^K d \ln K = \frac{dH^\circ}{R} \int_{T1}^T \frac{dT}{T}$$

$$\ln K \Big|_{K1}^K = \frac{dH^\circ}{R} \left( -\frac{1}{T} \right) \Big|_{T1}^T = -\frac{dH^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T1} \right)$$

$$\ln \frac{K}{K1} = -\frac{dH^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T1} \right) \quad (\text{E4.19})$$

Esta ecuación de aproximación puede emplearse con buenos resultados en pequeños intervalos de temperatura, o cuando es casi constante, para determinar la constante de equilibrio a la temperatura T a partir de un valor conocido a T1, Si el  $\ln K$  se grafica contra el recíproco de la temperatura absoluta, la ecuación (E4.19) indicará que debe resultar una línea recta. Este es un método de exactitud conveniente y razonable para la extrapolación y la interpolación de los datos de la constante de equilibrio.

Si el calor estándar de reacción se conoce como función de la temperatura, la ecuación (E4.18) podrá integrarse en forma rigurosa como lo indica la ecuación:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{dH^\circ}{T} dT + I \quad (\text{E4.20})$$

donde I es una constante de integración,  $dH^\circ$  estará dada por la forma integrada de la ecuación:

$$dC_p^\circ = \frac{d(dH^\circ)}{dT}$$

$$dH^\circ = dH_o + \int dC_p^\circ dT \quad (\text{E4.21})$$

$dH_o$  es una constante de integración. Si se conocen las capacidades calorífica como funciones de la temperatura para cada especie química que participa en la reacción, la integral de la ecuación (E4.21) se podrá evaluar fácilmente.

#### 4.3 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN.

##### 4.3.1 Diagrama de flujo simplificado.

Podemos analizarlo en la figura (F4.3.1)

##### 4.3.2 Ecuaciones y Métodos utilizados.

### EVALUACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Aunque existen varios métodos para evaluar las constantes de equilibrio, en nuestro caso nos enfocaremos únicamente al método basado en los calores estándar de reacción, ya que es el más utilizado y además es el único que no requiere de mediciones experimentales en el equilibrio.

Este método se basa como ya dijimos en los calores estándar de reacción ( $dH$ ) y en las energías libres de Gibbs ( $dG$ ).

Para esto se requieren datos de calor específico ( $C_p$ ) en función de la temperatura, además  $dH$  y  $dG$ .

A continuación vamos a deducir las ecuaciones que se emplean para efectuar los cálculos de las constantes de equilibrio.

Para  $C_p$  en función de la temperatura tenemos:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (\text{E4.22})$$

y

$$C_p = a + b T + c T^{-1} \quad (\text{E4.23})$$

en donde la temperatura está en K y Cp se da en BTU/lbm ó cal/gmol.

Comparando ambas ecuaciones observamos que únicamente difieren en el tercer término de la ecuación ya que para gases orgánicos la temperatura está elevada al cuadrado, mientras que para los inorgánicos está elevada a la -2 o sea  $(1/T^2)$ , por lo cual en este término no se pueden usar las constantes. Nosotros para facilitar los cálculos así como la estructuración de nuestro programa computacional propusimos una ecuación que se cumpliera, es decir que se pudiera utilizar tanto para gases orgánicos como para gases inorgánicos, y tiene la forma:

$$C_p = A + B T + C T^2 + D/T^2 \quad (E4.24)$$

en la cual la constante de equilibrio C corresponde a la constante  $\gamma$  (gamma) de la ecuación (E4.22) y la constante D corresponde a la constante C de la ecuación (E4.23). De tal forma que  $C=0$  para gases inorgánicos y  $D=0$  para gases orgánicos, esto facilita enormemente los cálculos.

En el archivo que guarda los valores de las constantes para efectuar estos cálculos, dichas consideraciones están incluidas por lo cual debes elegir el gas que desees y los valores que toma son los correctos.

A partir de la ecuación (E4.24) y efectuando la integración para conocer el calor de reacción ( $dH^\circ$ ) obtenemos:

$$dH^\circ = dH_o + \int_{T_1}^{T_2} dC_p^\circ dT$$

$$dH^\circ = dH_o + \int_{T_1}^{T_2} (dA + dB T + dC T^2 + dD/T^2) dT$$

$$dH^\circ = dH_o + dA T + dB T^2/2 + dC T^3/3 + dD/T \Big|_{T_1}^{T_2}$$

Si,

$$X = dA (T_2 - T_1) + dB (T_2^2 - T_1^2)/2 + dC (T_2^3 - T_1^3)/3 - dD/T_2 - dD/T_1$$

$$dH^\circ = dH_o + X \quad (E4.25)$$

Existen datos en la bibliografía para obtener el calor de reacción, generalmente a 25°C y calcular el valor de la constante de integración  $dH_o$ . También sabemos que:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{dH^\circ}{T} dT + I \quad (E4.20)$$

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{(dH_o + X)}{T^2} dT + I$$

Para simplificar la integración pondremos como límites desde 0 hasta T, de tal forma que la ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int_0^T \frac{(dH_o + X)}{T^2} dT + I$$

reacomodando términos:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int_0^T \left( \frac{dH_o}{T^2} + \frac{dA}{T} + \frac{dB}{2} + \frac{dC}{3} T - \frac{dD}{T^3} \right) dT + I$$

efectuando la integración:

$$\ln K = \frac{1}{R} \left[ -\frac{dH_o}{T} + dA \ln T + \frac{dB}{2} T + \frac{dC}{6} T^2 - \frac{dD}{2 T^2} \right]_0^T + I$$

$$\ln K = \left[ -\frac{dH_o}{R T} + \frac{dA \ln T}{R} + \frac{dB}{2 R} T + \frac{dC}{6 R} T^2 - \frac{dD}{2 R T^2} + I \right]$$

Considerando que  $dG^\circ = -R T \ln K$ , la multiplicación de la ecuación anterior por  $(-RT)$  proporciona los siguientes resultados:

$$dG^\circ = -dH_o + dA \ln T + \frac{dB}{2} T^2 + \frac{dC}{6} T^3 - \frac{dD}{2T} - IRT$$

(E4.26)

Con esta ecuación, conociendo  $dG^\circ$  a 25°C despejamos y evaluamos la constante I (constante de integración), posteriormente evaluamos  $dG^\circ$  a la temperatura a la cual deseamos conocer la constante de equilibrio y por medio de la ecuación:

$$dG^\circ = -R T \ln K$$

obtenemos el valor de K:

$$K = \text{EXP} \left[ \frac{dG^\circ}{R T} \right] \quad (\text{E4.17})$$

#### 4.3.3 Resultados.

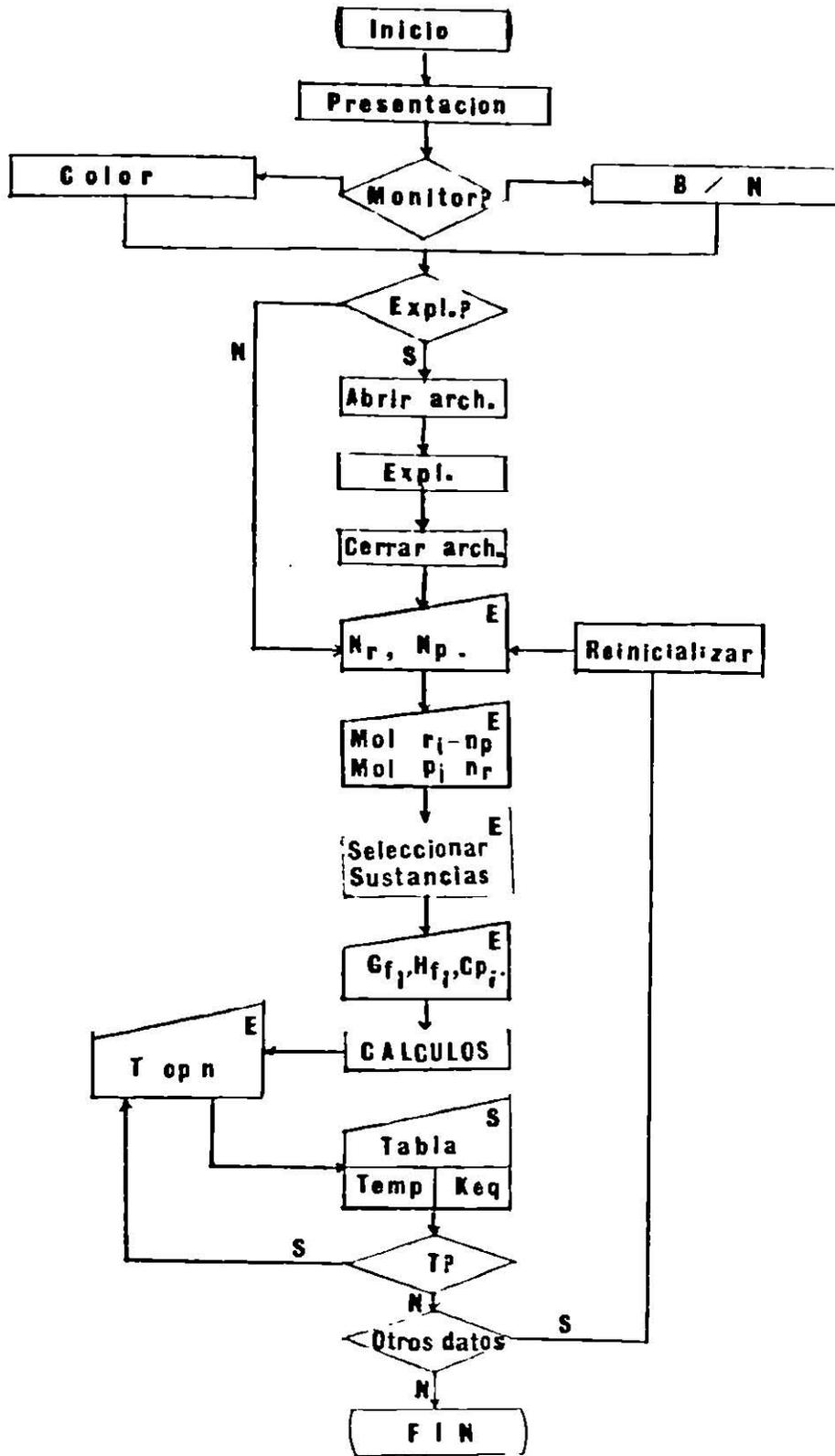
El programa nos proporciona como resultado el valor de la constante de equilibrio. Para ampliar el uso, se ha hecho que se proporcionen varios resultados de  $K_{eq}$  en función de la temperatura a la vez, en una tabulación como la siguiente:

. Temperatura . K de equilibrio .	
. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .
. . . . .	. . . . .

#### 4.4 EXPLICACIÓN DEL PROGRAMA A TRAVÉS DEL LISTADO.

##### 4.4.1 Diagrama de Flujo General.

Puede analizarse en la figura (F4.4.1)



F4.4.1

## 4.4.2 LISTADO DEL PROGRAMA.

```

10 COLOR 2,0:CLS:KEY OFF:CLEAR
   ON ERROR GOTO 3980
   /
   / -----
   / Cálculo de Constantes de Equilibrio, Rxn's en fase gas
   / Trabajo Recepcional elaborado por:
   / F. Chávez Gómez/R.León Linares
   / -----
   /
DIM P$(100)
P$(1)="ACETILENO":P$(2)="ACETONA":P$(3)="BUTANO-N":
P$(4)="BUTENO -1":P$(5)="BENCENO":P$(6)="BUTADIENO, 1-3":
P$(7)="BUTANO, ISO":P$(8)="CICLOHEXANO":P$(9)="ETANO":
P$(10)="ETANOL":P$(11)="ETILENO":P$(12)="HEXANO, -N":
P$(13)="HEPTANO, -N":P$(14)="METANOL":P$(15)="METANO":
P$(16)="OCTANO, -N":P$(17)="PROPILENO":P$(18)="PENTANO, -N":
P$(19)="PENTENO, -1":P$(20)="PROPANO":P$(21)="TOLUENO"
P$(22)="AGUA":P$(23)="AMONIACO":P$(24)="AZUFRE S2"
P$(25)="AZUFRE SO2":P$(26)="AZUFRE SO3":
P$(27)="AZUFRE H2S":P$(28)="BROMO":P$(29)="CARBONO CO2":
P$(30)="CARBONO CS2":P$(31)="CARBONO CO":
P$(32)="CLORO":P$(33)="CLORO HCl":P$(34)="CIANHID.-AC":
P$(35)="HIDROGENO H2":P$(36)="NITROGENO N2":
P$(37)="NITROGENO NO":P$(38)="NITROGENO N2O"
P$(39)="OXIGENO O2":P$(40)="OTRA SUSTANCIA"
CL=14
H1=15:HL=50:V1=11:V2=13:GOSUB 4140
LOCATE 12,22:PRINT "Monitor a colores (S/N): "
260 SN$=INPUT$(1)
   IF SN$="s" OR SN$="S" THEN
   CA=14:CN=0:CZ=1:CM=5:CV=2:CB=15:CL=7:GOTO 300
   IF SN$="n" OR SN$="N" THEN
   CA=2:CN=0:CZ=7:CM=7:CV=2:CB=0:CL=7:GOTO 300
   GOTO 260
300 COLOR CA,CN:SOUND 18220!,,.3
   LOCATE 12,22:PRINT "Deseas una explicación inicial
   (S/N): "
320 SN$=INPUT$(1)
   IF SN$="s" OR SN$="S" THEN 360
   IF SN$="n" OR SN$="N" THEN 560
   GOTO 320
360 CLS
   DIM AGR(10),AGP(10),MOLREA(10),MOLPRO(10),AHR(10)
   DIM AHP(10),DR(10),CR(10),BR(10),AR(10),AP(10),BP(10)
   DIM CP(10),DP(10),A1(10,2),B1(10,2),C1(10,2)
   DIM D1(10,2),AH1(10,2),AG1(10,2)
   COLOR CA,CN
   /

```

```

' Explicación del programa.
,
OPEN "consteq.AYU" AS#3 LEN=70
FIELD#3, 70 AS EXPLICACION$
KEQ=2
470 KEQ=KEQ+1
GET #3,KEQ:IF EOF(3) THEN 510
LOCATE KEQ-2,5:PRINT EXPLICACION$
GOTO 470
510 CLOSE #3
GOSUB 2970
,
' Captura y acceso de los datos principales.
,
560 CLS
COLOR CB,CA
LOCATE 5,29:PRINT "CONSTANTE DE EQUILIBRIO"
COLOR CA,CN
LOCATE 9,25:PRINT "Número de Productos: "
LOCATE 11,25:PRINT "Número de Reactivos: "
620 CAR=4:Y=9:X=50:GOSUB 3310:PRO=INT(F)
IF PRO > 6 OR PRO<1 THEN XX=30:YY=9:GOSUB 2910:GOTO 620
640 CAR=4:Y=11:X=50:GOSUB 3310:REA=INT(F)
IF REA > 6 OR REA<1 THEN YY=11:XX=30:GOSUB 2910:GOTO 640
GOSUB 3150
IF NOT N THEN 560
LOCATE 9,25:PRINT SPC(40)
LOCATE 11,25:PRINT SPC(40)
700 VER=7+PRO
FOR J=1 TO PRO
LOCATE 7+J,25:PRINT "Mol Producto (";J;"): "
730 CAR=4:Y=7+J:X=50:GOSUB 3310:MOLPRO(J)=F
IF MOLPRO(J)>10 OR MOLPRO(J)<0 THEN GOSUB 3100:GOTO 730
NEXT J
GOSUB 3150
IF NOT N THEN XI=8:XF=VER+2:XL=32:XX=25:GOSUB
3050:GOTO 700
XI=8:XF=VER+2:XL=32:XX=25:GOSUB 3050
790 VER=7+REA
FOR J=1 TO REA
LOCATE 7+J,25:PRINT "Mol Reactivo (";J;"): "
820 CAR=4:Y=7+J:X=50:GOSUB 3310:MOLREA(J)=F
IF MOLREA(J)>10 OR MOLREA(J) <0 THEN GOSUB 3100:GOTO 820
NEXT J
GOSUB 3150
IF N THEN 825
XI=8:XF=VER+2:XL=32:XX=25:GOSUB 3050: GOTO 790
825 XI=8:XF=VER+2:XL=32:XX=25:GOSUB 3050
,
CLS
OPEN "CONSTEQ.DAT" AS#1 LEN=68
FIELD #1,20 AS NOMBRE$,8 AS A$,8 AS B$,8 AS C$,8 AS D$,
8 AS AH$,8 AS AG$
COLOR CV,CN

```

```

,
; Subrutina de Sustancias y Marcos.
,
V1=1:V2=23:H1=1:HL=78:GOSUB 4140
LOCATE 15,2:PRINT STRING$(78,";")
FOR RW=2 TO 22:V=24:LOCATE RW,80:PRINT "."
LOCATE V-RW,1:PRINT ".":NEXT RW
FOR RW=2 TO 14:V=16
LOCATE RW,17:PRINT "."
LOCATE V-RW,33:PRINT ".":LOCATE RW,49:PRINT "."
LOCATE V-RW,66:PRINT ".":NEXT RW
LOCATE 1,17:PRINT "3":LOCATE 1,33:PRINT "3"
LOCATE 1,49:PRINT "3":LOCATE 1,66:PRINT "3"
LOCATE 15,1:PRINT "@":LOCATE 15,17:PRINT "4"
LOCATE 15,33:PRINT "4":LOCATE 15,49:PRINT "4"
LOCATE 15,66:PRINT "4":LOCATE 15,80:PRINT "["
FOR RW=2 TO 14
COLOR CB,CM:LOCATE RW,67:PRINT STRING$(13," ")
NEXT RW
COLOR CA,CN: LOCATE 3,68:PRINT "MOVIMIENTOS"
LOCATE 5,68:PRINT " ";CHR$(24);" arriba "
LOCATE 6,68:PRINT " ";CHR$(25);" abajo "
LOCATE 7,68:PRINT " ";CHR$(26);" der. "
LOCATE 8,68:PRINT " ";CHR$(27);" izq. "
LOCATE 11,68:PRINT "Para "
LOCATE 12,68:PRINT "seleccionar"
LOCATE 13,68:PRINT "usa : <RTN>"
RW=2:COL=3:COLOR CA,CN
FOR K=1 TO 10:RW=RW+1:COL=3
LOCATE RW,COL:PRINT P$(K):NEXT K
RW=2:COL=19
FOR K=11 TO 20:RW=RW+1:LOCATE RW,COL:PRINT P$(K):NEXT K
RW=2:COL=35
FOR K=21 TO 30:RW=RW+1:LOCATE RW,COL:PRINT P$(K):NEXT K
RW=2:COL=51
FOR K=31 TO 40:RW=RW+1:LOCATE RW,COL:PRINT P$(K):NEXT K
,
COLOR CA,CN
CLASE=1
FOR I=1 TO PRO:Q$="PRODUCTO"
GOSUB 1930
COLOR 2,0:LOCATE 23,25:PRINT STRING$(29,CHR$(205))
AP(I)=A1(I,CLASE)*MOLPRO(I):BP(I)=B1(I,CLASE)*MOLPRO(I)
CP(I)=C1(I,CLASE)*MOLPRO(I):DP(I)=D1(I,CLASE)*MOLPRO(I)
AHP(I)=AH1(I,CLASE)*MOLPRO(I)
AGP(I)=AG1(I,CLASE)*MOLPRO(I)
SOUND 18820,1.5::NEXT I
CLASE=0
FOR I=1 TO REA:Q$="REACTIVO"
GOSUB 1930
COLOR 2,0:LOCATE 23,25:PRINT STRING$(29,CHR$(205))
AR(I)=A1(I,CLASE)*MOLREA(I):BR(I)=B1(I,CLASE)*MOLREA(I)
CR(I)=C1(I,CLASE)*MOLREA(I):DR(I)=D1(I,CLASE)*MOLREA(I)
AHR(I)=AH1(I,CLASE)*MOLREA(I)

```

```

AGR(I)=AG1(I,CLASE)*MOLREA(I)
SOUND 18820,1.5::NEXT I
CLOSE #1
'
FOR I=1 TO PRO
SUMAP=SUMAP+AP(I):SUMBP=SUMBP+BP(I):SUMCP=SUMCP+CP(I)
SUMDP=SUMDP+DP(I):SUMAHP=SUMAHP+AHP(I)
SUMAGP=SUMAGP+AGP(I)
NEXT I
FOR I=1 TO REA
SUMAR=SUMAR+AR(I):SUMBR=SUMBR+BR(I):SUMCR=SUMCR+CR(I)
SUMDR=SUMDR+DR(I):SUMAHR=SUMAHR+AHR(I)
SUMAGR=SUMAGR+AGR(I)
NEXT I
AA=SUMAP-SUMAR:BB=SUMBP-SUMBR:CC=SUMCP-SUMCR
DD=SUMDP-SUMDR
AHT=SUMAHP-SUMAHR:AGT=SUMAGP-SUMAGR
'
KR=1.987:T=298
CONSTAH=AHT-AA*T-BB*T^2/2-CC*T^3/3+DD/T
CONSTI=(CONSTAH-AA*T*LOG(T)-BB*T^2/2-CC*T^3/6-DD/(2*T)-
AGT)/(KR*T)
'
' Acceso de temperatura de operación.
'
CLS:COLOR CA,CN
V1=4:V2=6:H1=2:HL=76:GOSUB 4140
V1=8:V2=10:H1=2:HL=76:GOSUB 4140
V1=11:V2=23:H1=2:HL=76:GOSUB 4140
LOCATE 9,12:PRINT ".Temperatura.":TAB(55);".Valor de K."
1650 LOCATE 5,5:PRINT "TEMP.A LA CUAL DESEAS LA Keq, T[K]="
CAR=7:Y=5:X=67:GOSUB 3310:TOP=F
NT=NT+1
IF RETORNO=13 THEN 1780
'
AGOP=CONSTAH-AA*TOP*LOG(TOP)-BB*TOP^2/2-CC*TOP^3/6-
DD/(2*TOP)-CONSTI*TOP*KR
K=EXP(-AGOP/(KR*TOP))
LOCATE 11+NT,1:PRINT TAB(15);TOP;" K";TAB(57);K
IF NT=11 THEN GOSUB 2970:GOTO 1780
SOUND 18220,1.5:GOTO 1650
'
' ¿Con otros datos?
'
1780 CLS
H1=15:HL=50:V1=11:V2=13:GOSUB 4140
LOCATE 12,22:PRINT "¿Probamos con otros datos? (S/N): "
1810 SN$=INPUT$(1)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 1850
IF SN$="n" OR SN$="N" THEN 1890
GOTO 1810
1850 RETORNO=0:NT=0
SUMAP=0:SUMBP=0:SUMCP=0:SUMDP=0:SUMAHP=0:SUMAGP=0
SUMAR=0:SUMBR=0:SUMCR=0:SUMDR=0:SUMAHR=0:SUMAGR=0

```

```

      GOTO 560
1890 GOTO 4170
      '
      ' Subrutina de selección.
      '
1930 LOCATE 17,34:PRINT Q$;"(";I;")"
      K=1:RW=3:COL=3
1950 COLOR CA,CM
      LOCATE RW,COL:PRINT P$(K):COLOR CA,CN
1970 LOCATE RW,COL
1980 EE$=INKEY$:IF EE$="" THEN 1980
      IF EE$=CHR$(0)+CHR$(72) THEN 2080
      IF EE$=CHR$(0)+CHR$(80) THEN 2170
      IF EE$=CHR$(0)+CHR$(77) THEN 2260
      IF EE$=CHR$(0)+CHR$(75) THEN 2340
      IF EE$=CHR$(13) THEN 2390
      GOTO 1970
      '
      ' Rutina para subir.
      '
2080 LOCATE RW,COL:PRINT P$(K)
      K=K-1:IF K=0 THEN K=40:RW=12:COL=51:GOTO 1950
      IF K=10 THEN RW=12:COL=3:GOTO 1950
      IF K=20 THEN RW=12:COL=19:GOTO 1950
      IF K=30 THEN RW=12:COL=35:GOTO 1950
      RW=RW-1:GOTO 1950
      '
      ' Rutina para bajar.
      '
2170 LOCATE RW,COL:PRINT P$(K)
      K=K+1:IF K=41 THEN K=1:RW=3:COL=3:GOTO 1950
      IF K=11 THEN RW=3:COL=19:GOTO 1950
      IF K=21 THEN RW=3:COL=35:GOTO 1950
      IF K=31 THEN RW=3:COL=51:GOTO 1950
      RW=RW+1:GOTO 1950
      '
      ' Rutina para el lado derecho.
      '
2260 LOCATE RW,COL:PRINT P$(K)
      K=K+10:IF K>40 THEN PRINT CHR$(7):K=K-10:GOTO 1950
      IF COL=3 THEN COL=19:GOTO 1950
      IF COL=19 THEN COL=35:GOTO 1950
      IF COL=35 THEN COL=51:GOTO 1950
      '
      ' Rutina para lado izquierdo.
      '
2340 LOCATE RW,COL:PRINT P$(K)
      K=K-10:IF K<1 THEN PRINT CHR$(7):K=K+10:GOTO 1950
      IF COL=51 THEN COL=35:GOTO 1950
      IF COL=35 THEN COL=19:GOTO 1950
      IF COL=19 THEN COL=3:GOTO 1950

```

```

2390 '
' Rutina para cuando es <RTN>.
'
LOCATE RW,COL:PRINT P$(K)
IF K=40 THEN GOSUB 2650:GOTO 2610
'
' Sacar datos del archivo.
'
GET #1,K
A1(I,CLASE)=CVS(A$)
LOCATE 18,5:PRINT "Constante a ó      : ";A1(I,CLASE)
B1(I,CLASE)=CVS(B$)
LOCATE 19,5:PRINT "Constante b ó β : ";B1(I,CLASE)
C1(I,CLASE)=CVS(C$)
D1(I,CLASE)=CVS(D$)
IF C1(I,CLASE)=0 THEN 2550
LOCATE 20,5:PRINT "Constante          : ";C1(I,CLASE)
GOTO 2560
2550 LOCATE 20,5:PRINT "Constante c          : ";D1(I,CLASE)
2560 AH1(I,CLASE)=CVS(AH$)
LOCATE 18,42:PRINT "Calor de FORMACION:";AH1(I,CLASE)
AG1(I,CLASE)=CVS(AG$)
LOCATE 19,42:PRINT "Energía de GIBBS: ";AG1(I,CLASE)
LOCATE 20,42:PRINT "Sustancia :";NOMBRE$
NV=2:GOSUB 2970
XI=18:XF=22:XL=74:XX=5:GOSUB 3050
2610 RETURN
'
' Para cuando la sustancia no está en el archivo.
'
2650 LOCATE 18,5:PRINT "Constante a ó      "
LOCATE 19,5:PRINT "Constante b ó β  "
LOCATE 18,42:PRINT"Calor de FORMACION:"
LOCATE 19,42:PRINT "Energía Libre de GIBBS"
CAR=7:Y=18:X=30:GOSUB 3310:A1(I,CLASE)=F
Y=19:GOSUB 3310:B1(I,CLASE)=F
2710 LOCATE 20,5
PRINT "¿Orgánico ó Inorgánico? (0/I): ":IO$=INPUT$(1)
LOCATE 20,5:PRINT "
IF IO$="I" OR IO$="i" THEN 2790
IF IO$="O" OR IO$="o" THEN 2760
GOTO 2710
2760 LOCATE 20,5:PRINT "Constante (gamma): "
Y=20:GOSUB 3310:C1(I,CLASE)=F:D1(I,CLASE)=0
GOTO 2810
2790 LOCATE 20,5:PRINT "Constante c:      "
Y=20:GOSUB 3310:D1(I,CLASE)=F:C1(I,CLASE)=0
2810 Y=18:X=70:GOSUB 3310:AH1(I,CLASE)=F
Y=19:GOSUB 3310:AG1(I,CLASE)=F
NV=2:GOSUB 3150
IF NOT N THEN
                XI=18:XF=22:XL=74:XX=5:GOSUB 3050:GOTO 2650
XI=18:XF=22:XL=74:XX=5:GOSUB 3050
GOSUB 2970

```

```

RETURN
'
' Subrutinas especiales.
'
2910 SOUND 12345,.03
LOCATE Y,X:PRINT SPC(6)
LOCATE 23,25:PRINT "No puede ser >6 ni tampoco <1"
FOR I=1 TO 1000:NEXT I
LOCATE 23,25:PRINT SPC(31)
RETURN
2970 LOCATE 23,25:PRINT "[ Oprime .";
COLOR 31,2
PRINT "C";
COLOR CA,CN
PRINT ". para continuar @"
CC$=INPUT$(1)
IF CC$="C" OR CC$="c" THEN RETURN
GOTO 2970
3050 FOR RW=XI TO XF
LOCATE RW,XX:PRINT SPC(XL)
NEXT RW
LOCATE 20+NV,25:PRINT SPC(25)
RETURN
3100 SOUND 12345,.03
LOCATE 23,25:PRINT "No puede ser >10 ni tampoco <1"
FOR H=1 TO 1000:NEXT H
LOCATE 23,25:PRINT SPC(34)
RETURN
3150 N=1
LOCATE 23,25:PRINT "[ ¿Están correctos (S/N): @"
3170 SN$=INPUT$(1)
IF SN$="S" OR SN$="s" THEN 3210
IF SN$="N" OR SN$="n" THEN N=0:GOTO 3210
GOTO 3170
3210 LOCATE 23,25:PRINT SPC(27)
RETURN
CLS:COLOR CV,CN
LOCATE V1,H1:PRINT "Q";STRING$(VL,";");"W"
LOCATE V2,H1:PRINT "A";STRING$(VL,";");"S"
FOR RW=V1+1 TO V2-1:LOCATE RW,H1:PRINT "."
LOCATE RW,H2:PRINT ".":NEXT RW
RETURN
'
'
3310 ' Acceso de n dígitos de números.
'
F$=""
W$=""
COLOR CA,CN
LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174)
LOCATE Y,X+CAR+1:PRINT CHR$(175)
COLOR CB+16,CZ
LOCATE Y,X+1:PRINT "\"
3400 FOR R=1 TO CAR+1

```

```

3410 W$=INKEY$:IF W$="" THEN 3410
    COLOR CB,CN:SOUND 10400,.05
    FW=ASC(W$)
    IF FW=26 THEN 3680
    IF FW=13 THEN 3840
    IF FW=8 THEN 3680
    IF FW=43 AND R=1 THEN 3410
    IF FW=69 AND R=1 OR FW=101 AND R=1 THEN 3410
    IF B45=0 THEN IF FW=45 THEN B45=1:GOTO 3570
    IF B43=0 THEN IF FW=43 THEN B43=1:GOTO 3570
    IF B46=0 THEN IF FW=46 THEN B46=1:GOTO 3570
    IF B69=0 THEN IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=1:GOTO 3570
    FOR W=48 TO 57
    IF FW=W THEN 3570
    NEXT W
    GOTO 3410
3570 IF R>CAR THEN 3640
    IF FW=8 THEN 3680
    LOCATE Y,X+R:PRINT W$
    IF R=CAR THEN 3640
    COLOR CA+16,CN
    LOCATE Y,X+R+1:PRINT "_ "
    COLOR CB,CZ
3640 IF FW=8 THEN 3680
    IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
    F$=F$+W$
    GOTO 3820
3680 SOUND 10500,.3
    R=R-1
    IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 3410
    IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$=" "
    COLOR CA+16,CN
    LOCATE Y,X+R:PRINT "_ "+NN$
    COLOR CB,CZ
    FW=ASC(MID$(F$,R,1))
    IF FW=43 THEN B43=0
    IF FW=45 THEN B45=0
    IF FW=46 THEN B46=0
    IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=0
    F$=MID$(F$,1,R-1)
    GOTO 3410
3820 IF R>CAR THEN 3890
    NEXT R
3840 F=VAL(F$):IF F=0 THEN 3400
    FC=CAR-LEN(F$)
    COLOR 2,0
    LOCATE Y,X+1:PRINT STRING$(FC,"")+F$
    GOTO 3920
3890 SOUND 10300,.3
    F$=MID$(F$,1,R-1)
    GOTO 3410
3920 B43=0:B45=0:B46=0:B69=0:FC=0
    COLOR CA,CN
    RETURN

```

```
'  
' Rutina para cuando ocurre algún error.  
'  
3980 CLS  
COLOR 31,CV  
LOCATE 10,33:PRINT " E R R O R ":SOUND 8000,1  
COLOR CA,CN  
LOCATE 12,20  
PRINT "Ten cuidado con los datos que manejas,"  
LOCATE 13,20  
PRINT " probablemente estén fuera de rango ... "  
COLOR 31,CV  
LOCATE 15,25:PRINT " ... pulsa cualquier tecla ! "  
COLOR CA,CN  
EE$=INPUT$(1)  
RESUME 10  
GOSUB 2970  
RESUME 10  
'  
' Subrutina de marcos.  
'  
4140 LOCATE V1,H1:PRINT "R";STRING$(HL,";");"T"  
LOCATE V2,H1:PRINT "F";STRING$(HL,";");"G"  
RETURN  
4170 '  
' Rutina final.  
'  
FOR X=1 TO 40  
D=D+1:F=15-D:IF D=15 THEN D=0  
COLOR D,F  
LOCATE 16,X+13:PRINT " * f i n * "  
SOUND 15000,.05  
SOUND 300,.03  
NEXT X
```

#### 4.4.3 EXPLICACIÓN DEL LISTADO POR NÚMERO DE LÍNEA.

Línea 10.

Contiene la presentación del programa y las variables necesarias para comenzar a funcionar.

Línea 270,300,320.

Se pregunta que clase de monitor se está usando con el fin de designar los colores que usará el programa, si se desea una explicación de lo que hace el programa. Si no se desea ver la explicación pasamos a la línea 510.

Se dimensiona además las variables que así lo requieran y se asignan los nombres de las sustancias disponibles en los archivos que trabajan con este programa.

Línea 470.

Es la rutina que nos permite visualizar en la pantalla un archivo que contiene información sobre el programa.

Línea 510, 560, 620, 640.

Se nos pide que alimentemos el número de productos y el número de reactivos de la reacción a la cual queremos evaluar la constante de equilibrio. Se checa que los datos alimentados sean correctos.

Línea 700, 730, 790, 820.

Debemos alimentar ahora el número de moles correspondiente a los reactivos y a los productos. El número de moles máximo que se puede alimentar para cada uno de los productos o de los reactivos es de diez.

Línea 825.

Rutina de impresión en pantalla de una tabulación con los nombres de las sustancias disponibles en los archivos y los movimientos de selección de las mismas.

Así como la rutina de extracción de los valores de las constantes para la capacidad calorífica, la energía libre de formación y la energía libre de Gibbs desde los archivos

Se realizan además los procesos de cálculos de la capacidad calorífica de los productos y de los reactivos como un todo.

Se evalúa además la sumatoria de las propiedades que así lo requieren y por último se calcula el valor de la constante que se empleará en la evaluación de la constante de equilibrio.

Línea 1650.

Se pide alimentar la temperatura a la cual queremos conocer la constante de equilibrio. Estos datos se presentan en forma de tabulación con el fin de que se puedan tener presentes varios valores a la vez y poder hacer una

gráfica de  $K_{eq}$  en función de la temperatura, para la reacción que necesitemos.

Línea 1780, 1810, 1850.

Si queremos probar con otros datos, oprimimos una S y restablecemos los valores de las sumatorias y retornamos a la línea 560.

Línea 1890 a 2340.

Es la subrutina que nos permite seleccionar una de las sustancias que aparecen en pantalla y cuyas propiedades están archivadas.

Línea 2390, 2550, 2560.

Subrutina para cuando se ha seleccionado una de las sustancias (se oprimió RETURN). Se sacan los datos del archivo.

Línea 2610 a 2810.

Subrutina para cuando se escogió la opción indicada como OTROS, que quiere decir que se van a alimentar los datos correspondientes a una sustancia que no está en los archivos.

Línea 2910, 2970.

Subrutina para continuar (ver apéndices).

Línea 3050, 3100.

Subrutina que imprime en la pantalla un letrero que dice "No puede ser >10 ni tampoco <1", y luego se borran varios renglones de la pantalla.

Línea 3150, 3170.

Subrutina para checar que los datos alimentados sean los correctos.

Línea 3210.

Subrutina que hace los recuadros para la tabla de sustancias.

Línea 3310 a 3920.

Subrutina de captura de caracteres numéricos de una longitud dada.

Línea 3980.

Subrutina para protección contra errores comunes en la captura de valores numéricos.

Línea 4140.

Subrutina para hacer los recuadros de los encabezados o de las tabulaciones.

Línea 4170.

Rutina final.

#### 4.5 EJEMPLOS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DEL PROGRAMA.

##### EJEMPLO 4.5.1

De la hidratación del etileno a 145 y 320 °C en fase vapor se han proporcionado los siguientes datos experimentales:

Temperatura K	K de equilibrio
418.0	6.8 x 10e-2
593.0	1.9 x 10e-3

A partir de las capacidades caloríficas de los reactivos y de los productos, así como de los valores de la energía de formación y energía libre de Gibbs, comprobar los valores de la constante de equilibrio.

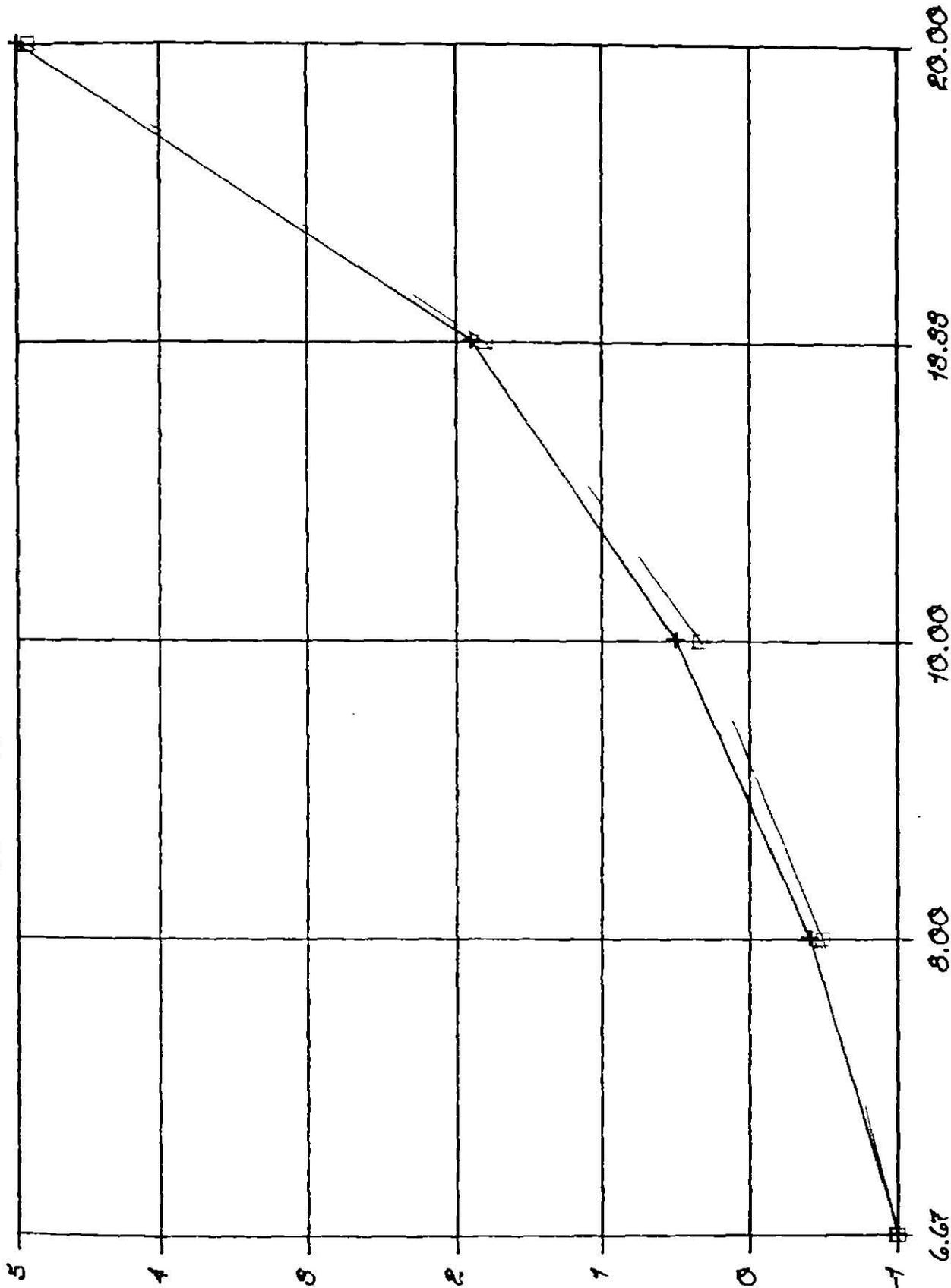
Los resultados proporcionados por el programa, calculados para un intervalo de temperaturas alrededor de las que se piden son los siguientes:

Temperatura K	K de equilibrio	
273.0	105.4678	
323.0	4.94068	
373.0	0.5220909	
418.0	0.1091064	**
473.0	2.4229E-2	
523.0	8.0661E-3	
573.0	3.2728E-3	
593.0	2.3826E-3	**

Los datos marcados con (\*\*) corresponden a los que se pidieron. La concordancia de los resultados y los valores experimentales es razonables y puede considerarse dentro del límite de error de las mediciones experimentales.

*X* eq. en función de *T*

$CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$



*X* eq

□ Programa  $1/5 \times 10^{-4} (90^T - 1)$  + Apéndice C1

#### 4.6 SIMULACIÓN Y EJEMPLOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA POR MEDIO DE LA IMPRESIÓN DE CARÁTULAS.

Ejemplo para la hidratación del Etileno:

Carátula I:

Disponemos de monitor a colores (S/N): .

Carátula II:

Deseas una explicación inicial (S/N): .

## Carátula III:

## Constante de Equilibrio

Este programa calcula el valor de la constante de equilibrio para una reacción dada. Solo necesitas seleccionar en el Menú de Sustancias las que intervengan en la reacción química y alimentar el número de productos y reactivos que interviene, así como el número de moles correspondientes. Los datos necesarios están archivados en el disco. Dentro de las diferentes opciones está una que se indica como - OTROS, corresponde a cuando alguna de las sustancias no está disponible en los archivos del disco y entonces es necesario que tu los busques y los alimentes al programa; son la capacidad calorífica en función de la temperatura para compuestos (orgánicos; valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ó para compuestos inorgánicos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; los datos ya almacenados tienen implícita esta diferencia, tal como se mencionó en los fundamentos teóricos), el calor estándar de formación y la energía libre de Gibbs.

La expresión para  $C_p$  es:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (\text{compuestos orgánicos}).$$

$$C_p = a + b T + c T^{-2} \quad (\text{compuestos inorgánicos}).$$

Oprime C para continuar...

## Carátula IV:

## CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Número de Productos: « 2 »  
 Número de Reactivos: « 2 »

¿Están correctos (S/N): ?

Carátula V:

Constante de Equilibrio

Mol de Producto (1): « 1»  
Mol de Producto (2): « 1»

¿Están correctos (S/N): ?

Carátula VI:

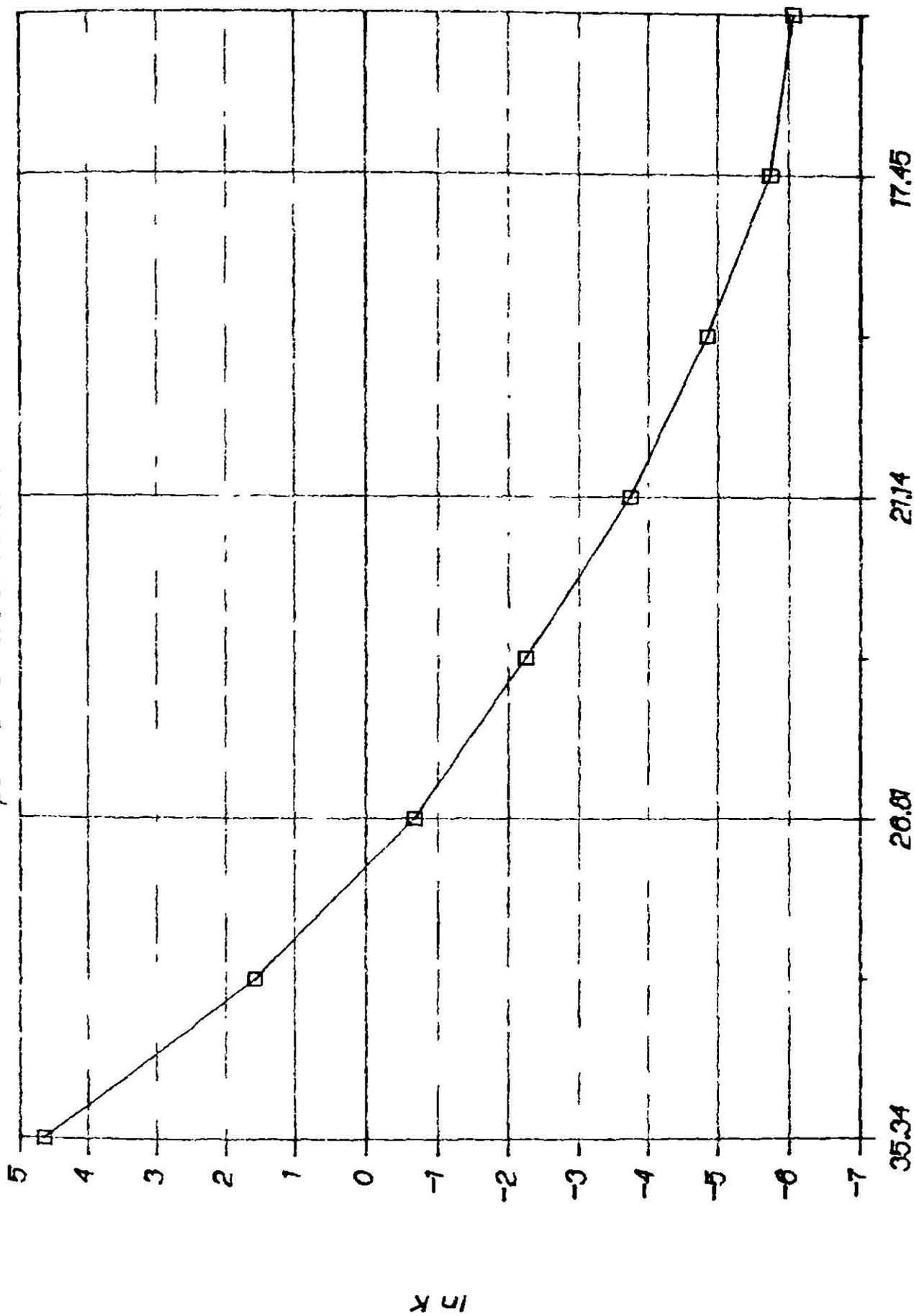
CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Mol de reactivo (1): « 1»  
Mol de reactivo (2): « 1»

¿Están correctos (S/N): ?

# Constante de Equilibrio en función de T

para la hidratación del Etileno



## Carátula VII:

Acetileno	Etileno	Tolueno	Monóx. de C	MOVIMIENTO
Acetona	Hexano,-n	Agua	Cloro Cl2	
Butano, -n	Heptano,-n	Amoniaco	A.Clorhídr.	Arriba .
Buteno, -1	Metanol	Azufre S2	A.Cianhídr.	Abajo .
Benceno	Metano	Bióx.de S	Hidrógeno	Derecha .
Butadienol,3	Octano,-n	Trióx.de S	Nitrógeno	Izquier..
Butano, iso	Propileno	H2 S	Ox. de N	
Ciclohexano	Pentano,-n	Bromo	Bióx. de N	Para se -
Etano	Penteno,-1	Bióx.de C	Oxígeno	leccionar
Etanol	Propano	Bisulf.de C	OTRA SUST.	usa: <RTN>

Reactivo (1)			
Constante a ó :	2.83	Energía de formación:	12496
Constante b ó B:	0.028601	Energía Libre de Gibbs:	16282
Constane :	-8.726E-6	Sustancia:	ETILENO

Oprime C para continuar...

Nota: Esta carátula se repite en ciclos, hasta seleccionar el número de sustancias con que cuenta la reacción.

## Carátula VIII:

Temperatura a la que deseas la K de Eq. (K): « 593 »	
. Temperatura .	. Valor de Keq. .
273.0	105.4678
323.0	4.94068
373.0	0.5220909
418.0	0.1091064
473.0	2.4229E-2
523.0	8.0661E-3
573.0	3.2728E-3
593.0	2.3826E-3

F I N

## 4.7 NOMENCLATURA.

a	Actividad.
a,b,c	Constantes en la correlación para la capacidad calorífica en función de T.
Cp'	Capacidad calorífica.
f	Fugacidad.
G	Energía libre de Gibbs.
I	Constante de integración.
i	Denota la especie "i" de un sistema dado.
K	Constante de equilibrio.
M	Denota una propiedad general.
n	Número de moles.
P	Presión.
Q	Calor transferido.
R	Constante de los gases.
S	Entropía.
T	Temperatura.
U	Energía interna.
V	Volumen.
vi	Cambio en el número de moles en una reacción.
w	Factor acéntrico de Pitzer.
X	Constante usada en la ecuación (E4.25).
d	Denota diferenciación ó incremento.
ln	Denota logaritmo natural (neperiano).
$\alpha, \beta, \gamma$	Constantes en la correlación para la capacidad calorífica en función de T.
$\prod$	Denota un producto.
$\sum$	Denota sumatoria.
$\delta$	Denota diferenciación parcial.
$\mu$	Potencial químico.
$\epsilon$	Coordenada de reacción.
$\epsilon_e$	Coordenada de reacción en el equilibrio.

## Subíndices y superíndices:

t	Denota propiedad total del sistema.
°	Denota propiedad en el estado estándar.

## 4.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

J.M.Smith & H.C.Van Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, pag.: 289-298, McGraw-Hill, México, 1980.

J.M. Praunsnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, cap. 5, Ed. Prentice / Hall Cliffs, N.J. 1969.

Perry & Chilton, Chemicals Engineers Handbook, Section 4, 6a. Ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

Richard E.Balzhiser & Michael R. Samuels, Termodinámica Química para ingenieros, Ed. Prentice / Hall International.

G.N.Lewis & M.Randall, Thermodynamics, 2a. Ed. rev. K.S.Pitzer & L.Brewer, Apéndice 1, Ed. MacGraw-Hill, Nueva York, 1961.

J.A.Weber, AIChE J., 1:20 (1955).

Hendrick C.Van Ness & Michael Abbot, Termodinámica (Serie Schaum's), Ed. McGraw-Hill.

---

---

## APÉNDICES

---

---

- A1 • Subrutina de captura de caracteres numéricos.
- A2 • Subrutina para imprimir marcos.
- A3 • Subrutina para checar que se oprima una C .
- A4 • Rutina contra errores.
- A5 • Rutina final.
- B1 • Método de Newthon-Raphson.
- C1 • Constantes de Equilibrio en función de la temperatura.
- C2 • Valores críticos de varias sustancias
- C3 • Temperatura de Ebullición y capacidad calorífica en función de la temperatura para varias sustancias.
- C4 • Calores estándar de formaciór y Energía Libre de formación para varias sustancias.

## SUBROUTINA DE CAPTURA DE CARACTERES NUMÉRICOS

```

20 '
30 ' Acceso de -n- números.
40 '
50 F$=""
60 W$=""
70 COLOR CA,CN
80 LOCATE 23,15:PRINT STRING$(15,32);"<ESC> para
  salir...";STRING$(10,32)
90 LOCATE Y,X:PRINT CHR$(174)
100 LOCATE Y,X+CAR+1:PRINT CHR$(175)
110 COLOR CB+16,CZ
120 LOCATE Y,X+1:PRINT "\"
130 COLOR CB,CZ
140 FOR R=1 TO CAR+1
150 W$=INKEY$: IF W$="" THEN 150
160 IF W$=CHR$(27) THEN END
170 SOUND 10400,.05
180 FW=ASC(W$)
190 IF FW=26 THEN 430
200 IF FW=13 THEN 590
210 IF FW=8 THEN 430
220 IF FW=43 AND R=1 THEN 150
230 IF FW=69 AND R=1 OR FW=101 AND R=1 THEN 150
240 IF B45=0 THEN IF FW=45 THEN B45=1:GOTO 320
250 IF B43=0 THEN IF FW=43 THEN B43=1:GOTO 320
260 IF B46=0 THEN IF FW=46 THEN B46=1:GOTO 320
270 IF B69=0 THEN IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=1:GOTO 320
280 FOR XW=48 TO 57
290 IF FW=XW THEN 320
300 NEXT XW
310 GOTO 150
320 IF R>CAR THEN 390
330 IF FW=8 THEN 430
340 LOCATE Y,X+R:PRINT W$
350 IF R=CAR THEN 390
360 COLOR CA+16,CN
370 LOCATE Y,X+R+1:PRINT "_"
380 COLOR CB,CZ
390 IF FW=8 THEN 430
400 IF R=1 AND FW=13 THEN RETORNO=13
410 F$=F$+W$
420 GOTO 570
430 SOUND 10500,.3
440 R=R-1
450 IF R=0 THEN R=R+1:GOTO 150
46 IF R=CAR THEN NN$="" ELSE NN$='
470 COLOR CA+16,CN
480 LOCATE Y,X+R:PRINT "_" + NN$
490 COLOR CB,CZ
500 FW=ASC(MID$(F$,R,1))
51 IF FW=43 THEN B43=0

```

```
520 IF FW=45 THEN B45=0
530 IF FW=46 THEN B46=0
540 IF FW=69 OR FW=101 THEN B69=0
550 F$=MID$(F$,1,R-1)
560 GOTO 150
570 IF R>CAR THEN 640
580 NEXT R
590 F=VAL(F$): IF F=0 THEN 140
600 FC=CAR-LEN(F$)
610 COLOR 2,0
620 LOCATE Y,X+1:PRINT STRING$(FC,"")+F$
630 GOTO 670
640 SOUND 10300,.3
650 F$=MID$(F$,1,R-1)
660 GOTO 150
670 B43=0: B45=0: B46=0: B69=0: FC=0
680 COLOR CA,CN
690 RETURN
```

- Línea 50-60. Inicializa las variables principales.  
Línea 70. Establece los colores para la impresión.  
Línea 80. Imprime un letrero que dice:  
<ESC> para salir...
- Línea 90-130. Establece formatos y colores de impresión.  
Línea 140. Abre un ciclo desde uno hasta el número de caracteres que se va a capturar (variable CAR).
- Línea 150. Espera por un caracter.  
Línea 160. Si se oprimió un carácter comprueba que no sea chr\$(27), (tecla ESC).
- Línea 170. Si se oprimió una tecla se escucha un sonido  
Línea 180. El caracter se convierte a su valor ASCII.  
Línea 190. Si se oprimió la flecha a la derecha se pasamos a la línea 430.
- Línea 200. Si oprimimos Enter, pasamos a la línea 590.  
Línea 210. Si se oprimió BKSP, pasamos a la línea 430.  
Línea 220. Si se oprimió el signo "+" y si es el primer caracter que se captura no se acepta y se espera por un nuevo caracter.  
siguiente.
- Línea 230. Si oprimimos una "E" o una "e" y si es la primera vez que se captura, no se acepta y se espera por un nuevo caracter.
- Línea 240 . Si se oprime un signo "-" y si es la primera vez que se hace, se imprime y se continúa con la captura.
- Línea 250 . Si se oprime un signo "+" y si es la primera vez que se hace, se imprime y se continúa con la captura.
- Línea 260 . Si se oprime un punto "." y si es la primera vez que se hace, se imprime y se continúa con la captura.
- Línea 270. Si se oprime una "E" o una "e" después de algún número y si no se ha captura ya previamente, se acepta y continúa la captura de caracteres.
- Línea 280. Se realiza un ciclo para preguntar si el caracter capturado corresponde a los valores ASCII de los números del 0 al 9. Si es algún número se acepta y se continúa con la captura.
- Línea 310. Si el caracter no corresponde a ninguno de los mencionados, no se acepta y se espera a que se oprima otro caracter.
- Línea 320-420. Se comprueba que la longitud del número capturado no exceda lo establecido en el ciclo, se imprime el valor que se ha aceptado y aparece parpadeando el caracter "\_" indicando que se está esperando otro caracter.
- Línea 430-560. Si se oprimió la tecla a la derecha o BKSP, se borra el último caracter capturado.



## SUBROUTINA PARA HACER LOS MARCOS

```

10 '
20 ' Subrutina para hacer los marcos.
30 '
40 SCREEN 0
50 WIDTH 80
60 COLOR 2,0
70 LS=(VB)-(VA+1)
80 LOCATE HA,VA:PRINT CHR$(218)
90 LOCATE HA,VB:PRINT CHR$(191)
100 LOCATE HA,VA+1:PRINT STRING$(LS,"=")
110 LOCATE HB,VA:PRINT CHR$(192)
120 LOCATE HB,VB:PRINT CHR$(217)
130 LOCATE HB,VA+1:PRINT STRING$(LS,"=")
140 COLOR CA,CN
150 FOR XI=HA+1 TO HB-1
160 LOCATE XI,VA:PRINT "|"
170 LOCATE XI,VA+LS+1:PRINT "|"
180 NEXT XI
190 RETURN

```

Esta subrutina crea en la pantalla una marco semejante al siguiente:

Dame el valor de la temperatura:    ← \            →
--

- Línea 10-140. La variable numérica HA representa la posición superior y la variable HB la posición inferior. Las variables VA y VB corresponden respectivamente a la primera y segunda posición horizontal.
- Línea 150-190. En las posiciones respectivas imprime " ".

## SUBROUTINA PARA CHECAR QUE SE OPRIME UNA "c"

```

2970 LOCATE 23,25:PRINT "| Oprime |";
      COLOR 31,2
      PRINT 'C';
      COLOR CA,CN
      PRINT "| para continuar |"
      CC$=INPUT$(1)
      IF CC$="C" OR CC$="c" THEN RETURN
      GOTO 2970

```

Imprime en la pantalla "Oprime |C| para continuar...", solo se puede salir de esta subrutina cuando se oprime "C" ó "c".

## RUTINA CONTRA ERRORES

```

.
: Rutina para cuando ocurre algún error.
3980 CLS
COLOR 31,CV
LOCATE 10,33:PRINT " E R R O R ":SOUND 8000,1
COLOR CA,CN
LOCATE 12,20
PRINT "Ten cuidado con los datos que manejas,"
LOCATE 13,20
PRINT " probablemente estén fuera de rango ... "
COLOR 31,CV
LOCATE 15,25:PRINT " ... pulsa cualquier tecla ! "
COLOR CA,CN
EE$=INPUT$(1)
RESUME 10
GOSUB 2970
RESUME 10

```

Esta rutina protege al programa para cuando ocurren errores no previstos por el programa.

## RUTINA FINAL

```

4170 .
: Rutina final.
FOR X=1 TO 40
D=D+1:F=15-D:IF D=15 THEN D=0
COLOR D,F
LOCATE 16,X+13:PRINT ". *   f i n   * ."
SOUND 15000,.05
SOUND 300,.03
NEXT X

```

Por último esta rutina se ejecuta al finalizar el programa.

## MÉTODO DE NEWTHON-RAPHSON.

Este método nos permite calcular la raíz para una ecuación con una incógnita.

Se emplea ampliamente cuando se requiere exactitud y rapidez y siempre y cuando pueda derivarse la función problema.

En nuestro caso, empleamos este método para encontrar el valor del factor de compresibilidad "Z" en el programa del capítulo 2.

Funciona de la siguiente manera:

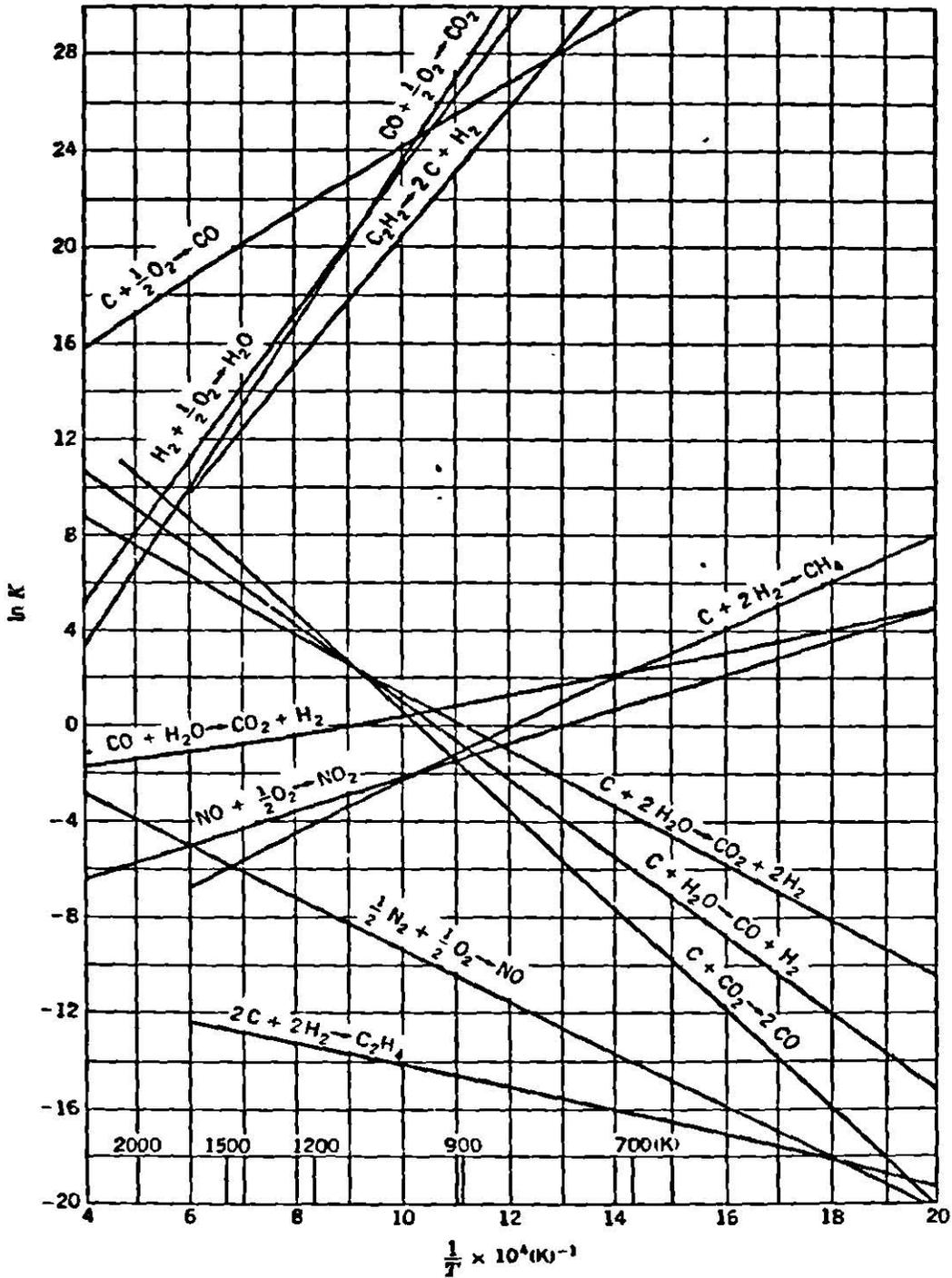
A partir de un valor inicial supuesto,  $X(0)$ , y de una condición de error establecida:  $x(n+1)-X(n)<0.00001$  por ejemplo, se calcula el valor de la función problema. El valor de la siguiente aproximación a la raíz se obtiene mediante el algoritmo:

$$X(n+1) = x(n) + \frac{f(x(n))}{f'(x(n))}$$

en donde:

$X(n)$  representa el valor de  $X$  anterior.  
 $X(n+1)$  el valor de la siguiente aproximación.  
 $f(x(n))$ , el valor de la función evaluada en  $x(n)$ .  
 $f'(x(n))$ , el valor de la primera derivada de la función evaluada en  $x(n)$ .

Cuando se cumple que  $x(n+1)-X(n)<0.00001$ , el valor presente de  $X(n+1)$  es el valor de la raíz y corresponde al buscado.



Constantes de equilibrio como funciones de la temperatura para diversas reacciones.

## Valores Críticos para varias sustancias

SUSTANCIAS	T Crítica (K)	P Crítica (atm)	V Crítico (cc/grmol)	F. Acéntr. W	Z Crítico
Acetileno	308.30	60.600	113.000	0.1840	0.2710
Acetona	508.20	46.400	209.000	0.3180	0.2320
Acetonitrilo	547.90	47.700	173.000	0.3210	0.1840
Ac. Acético	594.50	57.100	171.000	0.4500	0.2000
Ac. Cianhídrico	456.80	53.200	139.000	0.3990	0.1970
Ac. Clorhídrico	324.60	86.000	81.000	0.2660	0.2500
Ac. Sulfhídrico	373.20	88.200	98.500	0.1000	0.2840
Agua	647.10	217.600	56.000	0.3480	0.2300
Amoniaco	405.60	111.300	72.500	0.2500	0.2420
Argón	150.80	48.100	74.900	0.0000	0.2910
Benceno	562.10	48.300	259.000	0.2100	0.2710
Bromo	584.00	102.000	127.000	0.1320	0.2700
iso-Butano	408.10	36.000	263.000	0.1760	0.2830
n-Butano	425.10	37.500	255.000	0.1930	0.2740
1;3-Butadieno	425.00	42.700	221.000	0.1810	0.2700
1-Buteno	419.60	39.700	240.000	0.1870	0.2770
Ciclohexano	553.40	40.200	308.000	0.2140	0.2730
Cloro	417.00	76.000	124.000	0.0740	0.2750
Clorobenceno	632.40	44.600	308.000	0.2550	0.2650
Cloroformo	536.40	54.000	239.000	0.2140	0.2930
Clor. de Metilo	416.20	65.900	139.000	0.1580	0.2680
Dióx. de Azufre	430.80	77.800	122.000	0.2730	0.2680
Dióx. de Carbono	304.20	72.800	94.000	0.2250	0.2740
Dis. de Carbono	552.00	78.000	160.000	0.1230	0.2800
Etano	305.40	48.200	148.000	0.0910	0.2850
Etanol	516.20	63.000	167.000	0.6350	0.2480
Eter Dietílico	467.70	35.900	280.000	0.2830	0.2620
Etileno	282.40	49.700	129.000	0.0860	0.2760
Freón 11	471.20	43.500	248.000	0.2950	0.2790
Freón 12	385.00	40.700	217.000	0.1580	0.2790
Freón 113	487.20	33.700	304.000	0.2490	0.2570
Helio 4	5.20	2.240	57.300	0.0000	0.3010
n-Heptano	540.20	27.000	432.000	0.3510	0.2630
n-Hexano	597.40	29.300	370.000	0.2960	0.2640
Hidrógeno	33.20	12.800	65.000	0.0000	0.3050
Kryptón	209.40	54.300	91.200	0.0000	0.2870
Metano	190.60	45.400	99.000	0.0070	0.2880
Metanol	512.60	79.900	118.000	0.5560	0.2240
MetilEtilCetona	535.60	41.000	267.000	0.3370	0.2490
Monóx. de Carbono	132.90	34.500	93.100	0.0410	0.2950

## Valores Críticos para varias sustancias

SUSTANCIAS	T Crítica (K)	P Crítica (atm)	V Crítico (cc/grmol)	F. Acéntr. W	Z Crítico
Neón	44.40	27.300	41.700	0.0000	0.3110
Nitrógeno	126.20	33.500	89.500	0.0400	0.2900
n-Octano	568.80	24.500	492.000	0.3940	0.2590
Ox. de Etileno	469.00	71.000	140.000	0.1570	0.2590
Oxido Nítrico	180.00	64.000	58.000	0.6000	0.2500
Oxido Nitroso	309.60	71.500	97.400	0.1600	0.2740
Oxígeno	154.60	49.600	73.400	0.0210	0.2880
iso-Pentano	460.40	33.400	306.000	0.2770	0.2730
neo-Pentano	433.80	31.600	303.000	0.1970	0.2690
n-Pentano	469.60	33.300	304.000	0.2510	0.2620
Propano	369.80	41.900	203.000	0.1450	0.2810
Propileno	365.00	45.600	181.000	0.1480	0.2750
Tetracl. de C.	556.40	45.000	276.000	0.1930	0.2720
Trióx. de Azufre	491.00	81.000	130.000	0.5100	0.2600
Tolueno	591.70	40.600	316.000	0.2570	0.2640
Xenón	289.70	57.600	118.000	0.0000	0.2860

## Temperatura de Ebullición y

Constantes para evaluar la Capacidad Calorífica

donde  $C_p = \alpha + \beta T + \Gamma T^2 + D/T^2$  en Btu/lbmol °F ó Cal/grmol °C

SUSTANCIAS	T Ebull. (K)	$\alpha$	$\beta \times 10^{-3}$	$\Gamma \times 10^{-6}$	$D \times 10^{-5}$
Acetileno	189.00	7.331	12.622	-3.889	0.000
Acetona	329.50	17.200	48.050	-30.560	0.000
Ac. Cianhídrico	299.00	9.410	2.700	0.000	-1.440
Ac. Clorhídrico	188.00	6.270	1.240	0.000	0.300
Ac. Sulfhídrico	213.40	7.810	2.960	0.000	-0.460
Agua	373.00	7.300	2.460	0.000	0.000
Amoniaco	239.60	7.110	6.000	0.000	-0.370
Argón	87.20	4.970	0.000	0.000	0.000
Benceno	353.10	-0.409	77.621	-26.429	0.000
Bromo	331.00	8.920	0.120	0.000	-0.300
iso-Butano	263.00	3.844	73.350	-22.655	0.000
n-Butano	272.40	3.844	73.350	-22.655	0.000
1;3-Butadieno	268.60	5.432	53.224	-17.649	0.000
1-Buteno	268.70	3.909	62.848	-19.617	0.000
Ciclohexano	353.10	-7.701	125.675	-41.584	0.000
Cloro	238.90	8.850	0.160	0.000	-0.680
Dióx. de Azufre	263.00	11.040	1.880	0.000	-1.840
Dióx. de Carbono	194.60	10.570	2.100	0.000	-2.060
Dis. de Carbono	319.30	12.450	1.600	0.000	-1.800
Etano	184.40	2.247	32.201	-11.049	0.000
Etanol	351.40	6.990	39.741	-11.926	0.000
Etileno	169.10	2.830	28.601	-8.726	0.000
Freón-11	296.05	21.383	-21.439	48.581	0.000
Freón 113	327.40	27.515	0.424	33.544	0.000
Helio 4	4.60	4.970	0.000	0.000	0.000
n-Heptano	371.40	7.094	123.447	-38.719	0.000
n-Hexano	342.00	6.011	106.746	-33.363	0.000
Hidrógeno	20.30	6.520	0.780	0.000	0.120
Kryptón	121.20	4.970	0.000	0.000	0.000
Metano	111.60	3.381	18.044	-4.300	0.000
Metanol	337.70	4.394	24.274	-6.855	0.000
Monóx. de Carbon	81.00	6.790	0.980	0.000	-0.110
Neón	27.20	4.970	0.000	0.000	0.000
Nitrógeno	77.20	6.830	0.900	0.000	-0.120
n-Octano	398.70	8.163	140.217	-44.127	0.000
Ox. Nítrico	122.00	7.030	0.920	0.000	-0.140
Ox. Nitroso	182.30	10.920	2.060	0.000	-2.040
Oxígeno	90.00	7.160	1.000	0.000	-0.400
iso-Pentano	300.90	4.895	90.113	-28.039	0.000
neo-Pentano	282.50	4.895	90.113	-28.039	0.000

## Temperatura de Ebullición y

Constantes para evaluar la Capacidad Calorífica

donde  $C_p = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 + D/T^2$  en Btu/lbmol °F ó Cal/grmol °C

SUSTANCIAS	T Ebull. (K)	$\alpha$	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$	$D \times 10^{-5}$
n-Pentano	309.30	4.895	90.113	-28.039	0.000
1-Penteno	305.00	5.347	78.990	-24.733	0.000
Propano	230.80	2.410	57.195	-17.533	0.000
Propileno	228.30	3.253	45.116	-13.740	0.000
Trióx. de Azufre	317.60	13.900	6.100	0.000	-3.220
Tolueno	383.80	0.576	93.493	-31.227	0.000
Xenón	163.90	4.970	0.000	0.000	0.000

## Energía libre de Formación y Energía Libre de Gibbs

Sustancia	$\Delta H^\circ$ (f 298 K) cal/grmol	$\Delta G^\circ$ (f 298 K) cal/grmol
ACETILENO	54194.00	50000.00
ACETONA	-51790.00	-36450.00
BUTANO -N	-30150.00	-4100.00
BUTENO -1	-30.00	17090.00
BENCENO	19820.00	30989.00
BUTADIENO 1-3	26330.00	36010.00
BUTANO ISO	-32150.00	-4296.00
CICLOHEXANO	-29430.00	7590.00
ETANO	-20236.00	-7860.00
ETANOL	-56030.00	-40130.00
ETILENO	12496.00	16282.00
HEXANO -N	-39960.00	-70.00
HEPTANO -N	-44885.00	1920.00
METANOL	-48050.00	-38810.00
METANO	-17889.00	-12140.00
OCTANO -N	-49810.00	3920.00
PROPILENO	4879.00	14990.00
PENTANO -N	-35000.00	-2000.00
PENTENO -1	-5000.00	18960.00
PROPANO	-24820.00	-5614.00
TOLUENO	11950.00	29228.00
AGUA	-57798.00	-54635.00
AMONIACO	-11040.00	-6370.00
AZUFRE S2	31020.00	19360.00
AZUFRE SO2	-70960.00	-71790.00
AZUFRE SO3	-94450.00	-88520.00
AZUFRE H2S	-4815.00	-7892.00
BROMO	7340.00	931.00
CARBONO CO2	-94051.00	-94258.00
CARBONO CS2	27550.00	16130.00
CARBONO CO	-26416.00	-32781.00
CLORO Cl2	0.00	0.00
CLORO HCl	-22064.00	-22778.00
CIANHIDRICO ACIDO	31100.00	27940.00
HIDROGENO H2	0.00	0.00
NITROGENO N2	0.00	0.00
NITROGENO NO	21570.00	20690.00
NITROGENO N2O	19513.00	24933.00
OXIGENO O2	0.00	0.00

