

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO
CAPÍTULO I. SISTEMAS IDEALES

Contenido

1. Sustancias puras
 - 1.1. [Propiedades de las sustancias puras](#)
 - 1.1.1. [Propiedades generalizadas](#)
 - 1.1.2. [El agua: ecuaciones de González Pozo](#)
 - 1.1.3. [Estimación de propiedades de saturación con Excel](#)
 - 1.2. [Funciones de estado](#)
 - 1.3. [Criterios de equilibrio líquido vapor](#)
 - 1.3.1. [Condiciones para el ELV](#)

2. Sistemas multicomponentes ideales
 - 2.1. [Sistemas binarios](#)
 - 2.2. [Ley de Henry](#)
 - 2.3. [Gráficas de DePriester](#)

3. ELV de sistemas multicomponentes
 - 3.1. [Ecuación de Raoult](#)
 - 3.1.1. [Correlación de Antoine](#)
 - 3.2. [Gráficas de ELV para sistemas binarios](#)

4. [Puntos de rocío y de burbuja](#)
 - 4.1. [Presión de burbuja](#)
 - 4.2. [Presión de rocío](#)
 - 4.3. [Temperatura de burbuja](#)
 - 4.4. [Temperatura de rocío](#)
 - 4.5. [Estimación en Excel de puntos de rocío y burbuja](#)

5. Destilación binaria
 - 5.1. [Volatilidad relativa](#)
 - 5.2. [Destilación instantánea ideal](#)
 - 5.2.1. [Línea de operación de Destilación en la gráfica XY](#)
 - 5.2.2. [Estimación del flasheo en Excel](#)
 - 5.3. [Destilación diferencial](#)

6. [Referencias bibliográficas](#)

7. [ANEXOS](#)

[ANEXO 1. Codificación Solver de SMathStudio en interfase con Excel para obtener gráficas T-x-y de una mezcla binaria ideal](#)

[ANEXO 2. Codificación Solver de SMathStudio para evaluar los puntos de rocío y de burbuja](#)

[ANEXO 3. Codificación SMathSolver para resolver la destilación flash en sistemas ideales.](#)

1. Sustancias puras

1.1. Propiedades de las sustancias puras

Todas las sustancias poseen propiedades básicas llamadas **variables de estado** como son la *presión*, *temperatura* y *volumen* con respecto a una cantidad de masa (o *moles*) y condicionan la situación de la sustancia en un momento determinado.

Así mismo, poseen *entropía* que describe el estado de desorden en que se encuentran la sustancia en un momento, pero también los sistemas pueden generar entropía debido a los procesos de cambio a que están sometidos.

Para cada estado (condición determinada por las propiedades básicas) también existen las **funciones de estado**, que describen la cantidad de energía de las sustancias y su disponibilidad y transferencia. Ellas son

energía interna [U]	$\Delta U = f(T)$
entalpía [H]	$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$
energía libre de Helmholtz o función trabajo [A]	$\Delta A = \Delta U - \Delta TS$
energía libre de Gibbs [G]	$\Delta G = \Delta H - \Delta TS$

1.1.1. Propiedades generalizadas

Para la fase gaseosa se puede considerar comportamiento no ideal y evaluar el volumen utilizando correlaciones experimentales.

- a. Las **correlaciones generalizadas de Pitzer** utilizan las propiedades críticas de las sustancias y proveen ecuaciones válidas, a presiones y temperaturas moderadas, para calcular el factor de compresibilidad, y por ende el volumen específico del gas o vapor.

$$B_0(T) := \left(0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{T}{T_C}\right)^{1.6}} \right) \quad B_1(T) := \left(0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{T}{T_C}\right)^{4.2}} \right)$$

$$B(T) := (B_0(T) + \omega \cdot B_1(T)) \frac{R_m \cdot T_C}{P_C} \quad Z(T, P) := 1 + \frac{B(T) \cdot P}{R_m \cdot T}$$

$$V_G(T, P) := Z(T, P) \cdot \frac{R_m \cdot T}{P_M \cdot P}$$

en donde ω es el factor acéntrico $\omega = -1.0 - \log_{10}[P_{vap}(0.7 T_C)/P_C]$

- b. La **correlación de Tsonopoulos** para el agua también utiliza las propiedades críticas

$$f_0(T) := 0.1445 - 0.330 \cdot \frac{T_c}{T} - 0.1385 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 0.0121 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 - 0.000607 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^8$$

$$f_1(T) := 0.0637 + 0.331 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 0.423 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 - 0.008 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^8 := \left(\frac{T_c}{T}\right)^6$$

$$b := -0.0109 \quad B(T) := R \cdot \frac{T_c}{P_c} \cdot (f_0(T) + \omega \cdot f_1(T) + b \cdot f_2(T))$$

$$Z(T,P) := 1 + \frac{B(T) \cdot P}{R \cdot T} \quad V_G(T,P) := Z(T,P) \cdot \frac{R \cdot T}{P \cdot M}$$

1.1.2. Propiedades del agua

El sistema agua líquida y vapor saturados se pueden extraer de las Tablas de Vapor, pero también existen correlaciones experimentales tales como las **Ecuaciones de González Pozo** que permiten evaluar el volumen, entalpía y entropía tanto del líquido como del vapor saturado.

$$V_L(T) := \exp \left[-2.11602759 - 2.68845237 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T}{\text{°K}} - 3.4240204 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{T}{\text{°K}}\right)^2 \dots \right] \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad (1.02)$$

$$+ (-0.197294503) \cdot \left(647.3 - \frac{T}{\text{°K}}\right)^{0.5} - 1.02374365 \cdot 10^{-7} \cdot 1.024 \frac{T}{\text{°K}}$$

$$H_{Liq}(T) := \left[1522.1150 + 2.703302 \cdot \frac{T}{\text{°K}} - 2.345981 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{\text{°K}}\right)^2 \dots \right] \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (1.03)$$

$$+ (-107.8168) \cdot \left(647.3 - \frac{T}{\text{°K}}\right)^{0.5} - 3.266117 \cdot 10^{-6} \cdot 1.028 \frac{T}{\text{°K}}$$

$$H_{Vap}(T) := \left[-484.836273 + 3.741550922 \cdot \frac{T}{\text{°K}} + 1.3426566 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{\text{°K}}\right)^2 \dots \right] \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (1.04)$$

$$+ 97.21546936 \cdot \left(647.3 - \frac{T}{\text{°K}}\right)^{0.5} - 1.435427715 \cdot 1.0085 \frac{T}{\text{°K}}$$

$$S_{Liq}(T) := \left[-2.78198457 + 1.88612137 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T}{\text{°K}} - 2.2183529 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{T}{\text{°K}}\right)^2 \dots \right] \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}$$

$$+ -0.1264421642 \cdot \left(647.3 - \frac{T}{\text{°K}}\right)^{0.5} + 0.9169294715 \cdot 1.002385 \frac{T}{\text{°K}}$$

$$S_{\text{Vap}}(T) := \left[\begin{array}{l} 26.35279465 - 1.13856652 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T}{\text{°K}} + \left[2.03018899 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{T}{\text{°K}} \right)^2 \right] \dots \\ + -3.56768465 \cdot \ln \left(\frac{T}{\text{°K}} \right) + 0.216741099995 \cdot \left(647.3 - \frac{T}{\text{°K}} \right)^{0.5} \end{array} \right] \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}$$

Por ejemplo, asumiendo una temperatura y aplicando las ecuaciones anteriores

$$T := (100 + 273.15) \cdot \text{°K}$$

$$V_L(T) = 1.045354 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$H_{\text{Liq}}(T) = 418.92 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$S_{\text{Liq}}(T) = 1.304 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}$$

$$V_G(T, 101.3 \text{ kPa}) = 1.675 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$H_{\text{Vap}}(T) = 2521.6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$S_{\text{Vap}}(T) = 7.392 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}$$

Ejercicio: comparar los resultados obtenidos con los datos reportados en las tablas de vapor del agua

1.1.3. Estimación de las propiedades LV con Excel

Se pueden obtener las propiedades del sistema líquido - vapor saturados con las aplicaciones desarrolladas por el autor, para el agua y para el refrigerante H132A, que se incluyen a continuación.

Incluyen las aplicaciones desarrolladas varias opciones de cálculo, dependiendo de la información disponible:

- Con solo la presión o la temperatura se obtiene toda la información del LIQ y VAP saturados
- Con la presión o temperatura y la calidad se obtienen las propiedades de la mezcla saturada
- Con la presión o temperatura y otra propiedad diferente de la calidad se obtienen las propiedades de la mezcla saturada
- Con la presión y temperatura se obtienen las propiedades del vapor sobresaturado o del líquido comprimido/subenfriado
- Con la presión o temperatura y otra propiedad diferente de la calidad se obtienen las propiedades del vapor sobresaturado o del líquido comprimido/subenfriado

TABLAS DE VAPOR DE AGUA EN EXCEL

CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DEL AGUA v.2.1

P =		kPa
T =		°C
x =		
V =		cm ³ /g
U =		kJ/kg
H =		kJ/kg
S =		kJ/kg·°K

OPCIONES DE CALCULO

- (P) ó (T) para calcular Líquido y Vapor Saturados
- (P, x) ó (T, x) para calcular mezcla saturada
- (P ó T, V ó U ó H ó S) para calcular mezcla saturada
- (P, T) para calcular Vapor Sobre Saturado
- (P ó T, V ó U ó H ó S) para calcular Vapor Sobre Saturado

REFERENCIAS:

- SMITH, J.M.; VAN NESS, HENDRICK C; ABBOTT, MICHAEL. (2005). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering. 7th. Edition. New York
- CENGEL, YUNUS; BOLES, MICHAEL. (2008). Thermodynamics: An Engineering Approach. 6th Edition. McGraw-Hill. New York

**CALCULAR [cti][c]
 BORRAR [cti][b]**

Ing. Federico G. Salazar - Julio 2009
correo@fsalazar.bizland.com

TABLAS DE VAPOR DE H134A EN EXCEL

CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DEL H134A v.2.0

P =		kPa
T =		°C
x =		
V =		cm ³ /g
U =		kJ/kg
H =		kJ/kg
S =		kJ/kg·°K

OPCIONES DE CALCULO

Saturacion: (P, T) | (P) | (P, x) | (P, V) | (P, U) | (P, H) | (P, S)
 (T) | (T, x) | (T, V) | (T, U) | (T, H) | (T, S)
 (x, H) | (x, S)

SobreSaturacion: (P, T) | (P, V) | (P, U) | (P, H) | (P, S)
 (T, V) | (T, U) | (T, H) | (T, S)

REFERENCIAS:

- SMITH, J.M.; VAN NESS, HENDRICK C; ABBOTT, MICHAEL. (2005). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering. 7th. Edition. New York
- CENGEL, YUNUS; BOLES, MICHAEL. (2008). Thermodynamics: An Engineering Approach. 6th Edition. McGraw-Hill. New York

**CALCULAR [cti][c]
 BORRAR [cti][b]**

Ing. Federico G. Salazar - Diciembre 2009
correo@fsalazar.bizland.com

1.2. Funciones de estado

Las funciones de estado quedan determinadas por la relación de las propiedades, tal como se puede ver en las siguientes ecuaciones que las definen

$$\Delta U = \Delta U_f + \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT$$

$$\Delta H = \Delta H_f + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Las relaciones termodinámicas de Maxwell son un conjunto de ecuaciones termodinámicas que se derivan del teorema de Clairaut o Schwarz (teorema de la igualdad de las derivadas cruzadas o segundas derivadas) y de las definiciones de los potenciales termodinámicos o funciones de estado asociados a un sistema termodinámico con dimensiones de energía potencial. Estas relaciones se denominan así (ilos monstruitos de Maxwell!) por el físico del siglo XIX James Clerk Maxwell.

Con el diagrama de Max Born se pueden determinar las relaciones termodinámicas de Maxwell. Se sugiere consultar a Kim & Selvaraj (2016) que muestra cómo obtenerlas.

Fig. 1. Cuadro termodinámico que relaciona las variables térmicas y mecánicas del sistema

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Relaciones de Maxwell (comunes)		
$+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S =$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V =$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$
$+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P =$	$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$
$+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T =$	$+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V =$	$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$
$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T =$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$

Fuente: Wikipedia (2022)

Utilizando el nemónico se puede determinar la **energía libre de Gibbs**, que es la energía que puede utilizarse para hacer trabajo

$$G \equiv U + PV - TS = H - TS$$

Ilustración. Evaluar las funciones de estado para el n-heptano y el n-octano, que se encuentran a la temperatura de 50°C y 1 atmósfera.

Solución. Se dispone de la siguiente data de tablas

$$\boxed{T := 80 \text{ } ^\circ\text{C} = 353.15 \text{ K}} \quad \boxed{P := 1.5 \text{ atm}}$$

$$T^\circ := 298.15 \text{ K} \quad P^\circ := 1 \text{ atm}$$

$$C_p := \begin{bmatrix} 211.9577 & -0.2299336 & 0.00090305 \\ 256.3503 & -0.3221647 & 0.00103595 \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} nHEP := 1 \\ nOCT := 2 \end{matrix}$$

$$\Delta H_f := \begin{bmatrix} -187.78 \\ -208.75 \end{bmatrix} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta S_f := \begin{bmatrix} 425.55 \\ 463.98 \end{bmatrix} \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

La expresión desarrollada de la capacidad calorífica en función de la temperatura para cada componente

$$C_p(k, T) := \left(C_{p, k, 1} + C_{p, k, 2} \cdot \frac{T}{\text{K}} + C_{p, k, 3} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \right) \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

La entalpía, entropía y energía libre pueden calcularse para cada componente puro en función de la temperatura

$$\Delta H(k, T) := \Delta H_f_k + \int_{T^\circ}^T C_p(k, T) \, d x \text{ K}$$

$$\Delta S(k, T) := \Delta S_f_k + \int_{T^\circ}^T \frac{C_p(k, T)}{T} \, d x \text{ K} - R_m \cdot \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

$$\Delta G(k, T) := \Delta H(k, T) - T \cdot \Delta S(k, T)$$

Resultados a $\boxed{T = 80.0 \text{ } ^\circ\text{C}}$

$$\Delta H(nHEP, T) = -174.39 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta H(nOCT, T) = -193.80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S(nHEP, T) = 460.08 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \Delta S(nOCT, T) = 502.94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta G(nHEP, T) = -336.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta G(nOCT, T) = -371.41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La energía libre de Gibbs para una mezcla binaria ideal se evalúa con la siguiente expresión función de la temperatura y la composición de cada componente

$$\Delta G_{si}(x, T) := (x - 1) \cdot \Delta G(nHEP, T) - \Delta G(nOCT, T) + R_m \cdot T \cdot \ln \left(x^x \cdot (1 - x)^{1 - x} \right)$$

$$\Delta G_{si}(0.001, T) = 707.93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

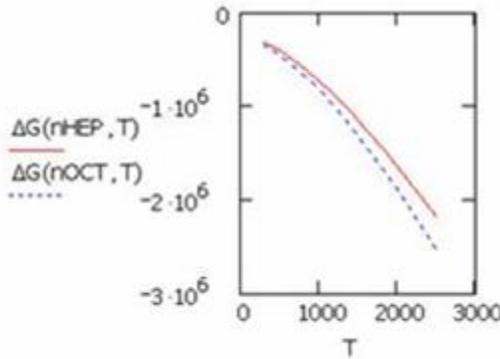
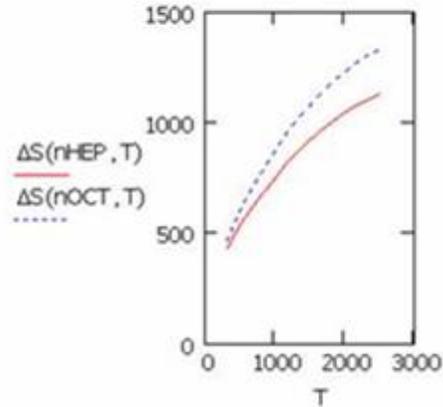
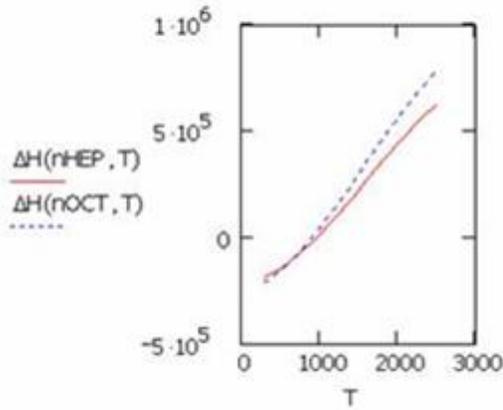
$$\Delta G_{si}(0.5, T) = 537.81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{si}(0.999, T) = 371.73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Definiendo un intervalo de temperatura:

T° = 298.15K

T1 := 2500.0K



Estas propiedades para el estado puro pueden ser utilizadas para evaluar las propiedades de mezclas ideales, aplicando las ecuaciones correspondientes

Se han desarrollado correlaciones experimentales que permiten fácilmente obtener los valores de las propiedades para condiciones dadas.

No.	No./Estimulo	Nombre	PM [g/mol]	A	B	C	TN [min]	TX [max]	Teb [K]
1	CCl4	CARBON TETRACHLORIDE	153.823	139.7338	-0.2045003	5.87E-04	250.00	379.34	349.80
2	CCl3F	TRICHLOROFUOROMETHANE	137.368	111.6071	-0.036574	2.37E-04	162.00	327.18	
3	CCl2F2	DICHLORODIFLUOROMETHANE	120.913	97.75803	-2.54E-02	3.1E-04	115.44	237.29	
4	CClF3	TRICHLOROFUOROMETHANE	104.459	85.92669	-3.48E-02	4.48E-04	92.00	221.70	
5	CF4	CARBON TETRAFLUORIDE	88.005	85.44433	-0.0761969	8.45E-04	89.40	175.15	
6	CO2	CARBON DIOXIDE	44.010	61.53897	-0.1769697	2.15E-03	68.10	111.63	81.70
7	CO2	CARBON DIOXIDE	44.010	68.63061	-0.2841525	9.33E-04	216.56	258.57	
8	CS2	CARBON DISULFIDE	60.070	71.81966	-2.36E-02	2.38E-04	134.30	252.91	
9	CS2	CARBON DISULFIDE	76.131	68.39258	-4.37E-02	2.43E-04	161.30	319.40	

Para una amplia gama de compuestos orgánicos se incluye en Excel la tabla de constantes de la capacidad calorífica en fase líquida.

1.3. Equilibrio de fases LV en sustancias puras

Para un sistema cerrado el análisis de la energía y entropía del sistema quedan expresadas como

Gradiente de energía en un sistema cerrado	= Flujos de calor a través de las paredes del sistema — Trabajo realizado por el sistema
--	--

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - p \frac{dV}{dt}$$

Gradiente de entropía en un sistema cerrado	= Flujos de calor respecto a la temperatura del sistema + Entropía generada por el sistema
---	--

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen}$$

El criterio de equilibrio por la segunda ley de la termodinámica es $\dot{S}_{gen} \geq 0$
Para procesos reversibles la generación de entropía es igual a cero, y la cantidad total de entropía es máxima.

A partir de las relaciones de Maxwell se establecen los criterios de equilibrio y estabilidad de los sistemas termodinámicos.

Se presentan varios casos en la siguiente tabla

Table 5.1-1 Equilibrium and Stability Criteria

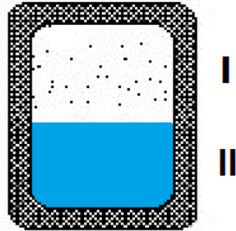
System	Constraint	Equilibrium Criterion	Stability Criterion
Isolated, adiabatic fixed-boundary system	$U = \text{constant}$ $V = \text{constant}$	$S = \text{maximum}$ $dS = 0$	$d^2S < 0$
Isothermal closed system with fixed boundaries	$T = \text{constant}$ $V = \text{constant}$	$F = \text{minimum}$ $dF = 0$	$d^2A > 0$
Isothermal, isobaric closed system	$T = \text{constant}$ $P = \text{constant}$	$G = \text{minimum}$ $dG = 0$	$d^2G > 0$
Isothermal, isobaric open system moving with the fluid velocity	$T = \text{constant}$ $P = \text{constant}$ $M = \text{constant}$	$G = \text{minimum}$ $dG = 0$	$d^2G > 0$

Fuente: Sandler (1999)

Por ejemplo, para un sistema cerrado y adiabático en equilibrio, U y V son constantes de tal forma que $S = \text{máximo o mínimo}$ en el equilibrio.

Para ese caso, también la temperatura y presión permanecen constantes si no hay reacción química. Y la energía libre de Gibbs $G = \text{mínima}$

Este criterio puede aplicarse para sistemas cerrados y adiabáticos en donde coexistan varias fases en equilibrio.



Aislado
 $\dot{Q} = 0$
 $\dot{W} = 0$
 $\dot{m} = 0$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{I}} + n_{\text{II}}$$

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{I}} + U_{\text{II}}$$

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{I}} + V_{\text{II}}$$

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{I}} + S_{\text{II}}$$

$$T_{\text{I}} = T_{\text{II}}$$

$$P_{\text{I}} = P_{\text{II}}$$

$$G_{\text{I}} = G_{\text{II}}$$

A partir de la consideración que para el equilibrio la energía libre de Gibbs es igual para cada fase presente, y por la definición canónica de la energía de Gibbs se desarrolla la llamada **Ecuación de Clapeyron**

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \times \Delta V_{\text{fase}}}$$

en donde P_{sat} = presión de saturación
 T = temperatura del sistema
 ΔH_{vap} = entalpía de vaporización
 ΔV_{fase} = gradiente de volumen por cambio de fase

Esta ecuación sirve para calcular el calor de vaporización a partir del cambio en las propiedades del sistema.

1.3.1. Condiciones de equilibrio LV

Para establecer las condiciones del ELV en sustancias puras se definen las fracciones en volumen de ambas fases z_L y z_G , y suman la unidad

$$z_L + z_G = 1$$

Si se conoce el volumen del sistema V , podemos decir que:

$$v_T = z_L \cdot v_L + z_G \cdot v_G$$

en donde v_T = volumen específico total del sistema
 v_L = volumen específico de la fase líquida
 v_G = volumen específico de la fase vapor

Ilustración. Un cilindro cerrado de 3 m^3 contiene agua a 100°C y 101.325 kPa . Se sabe que la masa total del agua dentro del cilindro es de 1.8 kg . Se desea determinar las fracciones en volumen de ambas fases dentro del cilindro.

Solución. De las tablas de vapor se pueden obtener los volúmenes específicos de saturación para ambas fases LV a las condiciones del sistema.

$$P := 101.325 \text{ kPa} \quad T := 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V := 3 \text{ m}^3 \quad m^T := 1.8 \text{ kg}$$

P =	101.325	kPa
T =	100	°C
x =	0.000	1.00
V =	1.044	1873 cm ³ /g
U =	418.95900	2506.5 kJ/kg
H =	419.06400	2676 kJ/kg
S =	1.3069	7.3554 kJ/kg

$$v^T := \frac{V}{m^T} = 1666.67 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$v_L := 1.044 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$v_G := 1873 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

Directamente se obtienen las fracciones volumen de ambas fases

$$z_G := \frac{v^T - v_L}{v_G - v_L} = 0.8898$$

$$z_L := 1 - z_G = 0.1102$$

Por la definición de calidad del vapor hallamos la masa de cada fase

$$z_G := \frac{m_G}{m_L + m_G} = \frac{m_G}{m^T}$$

$$m_G := z_G \cdot m^T = 1.60 \text{ kg} \quad m_L := m^T - m_G = 0.20 \text{ kg}$$

Igualmente, se pueden evaluar las funciones de estado

$$hL := 419.064 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad hG := 2676 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$hT := zL \cdot hL + zG \cdot hG = 2427.23 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\boxed{HT := mT \cdot hT = 4369.02 \text{ kJ}}$$

$$sL := 1.3069 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad sG := 7.3554 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$sT := zL \cdot sL + zG \cdot sG = 6.69 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\boxed{ST := mT \cdot sT = 12.04 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}}$$

$$\boxed{GT := HT - T \cdot ST = -123.59 \text{ kJ}}$$

Comprobando las condiciones del equilibrio de fases

$$g^T := \frac{GT}{mT} = -68.66 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$GL := zL \cdot GT = -13.62 \text{ kJ}$$

$$GG := zG \cdot GT = -109.97 \text{ kJ}$$

$$\boxed{g^L := \frac{GL}{mL} = -68.66 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

$$\boxed{g^G := \frac{GG}{mG} = -68.66 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

2. Sistemas multicomponentes

2.1. Sistemas binarios

En algunas oportunidades se puede evaluar las condiciones del equilibrio líquido vapor realizando una idealización del sistema, cuando las cantidades de alguno de los componentes presentes tiende a cero, es decir, para concentraciones muy diluidas o concentradas.

Realizaremos un breve análisis para sistemas binarios. En estos casos, independientemente de la no idealidad de un sistema se le puede considerar ideal para esos niveles límite de composición de alguna de las sustancias presentes. Y esto se explica fácilmente en el sentido que a menor presencia de moléculas "extrañas" en el seno de un líquido, menor será su desviación de la

idealidad, ya que el sistema en su conjunto no llega a verse afectado en mayor grado por la presencia de esas pocas moléculas del otro componente.

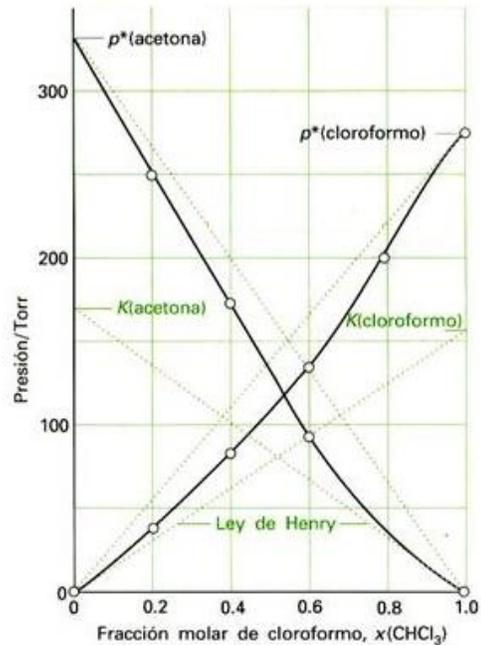
2.2. Ley de Henry

En los sistemas binarios el ELV se puede expresar en términos de la Constante de Henry o la de Lewis Randall, dependiendo del grado de concentración y del análisis que se esté realizando sobre el sistema. Se muestra en la figura esta idealización que en la práctica conduce a estimar el ELV de forma muy sencilla. Las bebidas gaseosas son un ejemplo cotidiano de la ley de Henry en donde la cantidad de gas disuelto en el equilibrio es muy poca.

La Ley de Henry define que "la cantidad de aire disuelto en un fluido es proporcional a la presión del sistema". Tal como comenta Volland (2011), teniendo en cuenta que la solubilidad de un gas en un líquido es función de la temperatura del sistema, la presión parcial del gas sobre el líquido (es decir, su concentración en la fase volátil), la naturaleza del solvente y la naturaleza del gas, la constante de Henry puede evaluarse en términos de la solubilidad de un gas en un determinado solvente.

Fig. No. 1. Ley de Henry y Regla de Lewis para el sistema acetona - cloroformo a 25 °C

Adaptado de
<https://compuestosite.blogspot.com/2021/09/ley-de-henry-ejemplos.html>



Dado que el solvente más común es el agua, se encuentra extensa información en la bibliografía, para los sistemas de agua y diversos solventes compatibles.

Para predecir el ELV resulta un tipo de expresión simplificada. Es especialmente válida para sistemas con solutos a dilución muy pequeña o infinita. Se expresa en términos de la constante de Henry

$$y_i P = x_i k H_i$$

en donde $i =$ sustancia 1 o 2

x_i = fracción de la sustancia en el líquido
 y_i = fracción de la sustancia en el gas
 kH_i = constante de Henry de la sustancia
 P = presión total del sistema

La ecuación anterior puede definirse en términos de la concentración del soluto y su presión parcial ejercida a una temperatura constante

$$P_{gas_i} = C_{liq_i} kH_i$$

en donde P_{gas} = presión del gas
 C_{liq} = solubilidad del gas en el líquido

Para cada sistema binario, la constante de Henry es diferente y depende de las propiedades de cada gas y el disolvente presente en la mezcla. Es además, función de la temperatura, y sus unidades dimensionales dependen de las unidades utilizadas para la concentración y presión.

Para una temperatura fija el valor de kH es el mismo, lo que implica que la relación de concentraciones es igual a la relación de presiones para dos mezclas diferentes.

La siguiente ecuación puede utilizarse para relacionar los cambios de presión y concentración de dos soluciones a la misma temperatura.

$$\frac{C_{liq_1}}{P_{gas_1}} = \frac{C_{liq_2}}{P_{gas_2}}$$

en donde C_{liq_1} = solubilidad de la sustancia 1 a la presión 1
 C_{liq_2} = solubilidad de la sustancia 2 a la presión 2
 P_{gas_1} = presión en el gas de la solución 1
 P_{gas_2} = presión en el gas de la solución 2

Ilustración. Calcular la cantidad de aire disuelto en agua a 25°C. La información disponible es la siguiente

	Constante de Henry k_H [atm/(mol/L)]	Peso moleculares PM [g/mol]	Fracciones parciales en el aire
Oxígeno	756.7	31.9988	0.21
Nitrógeno	1600	28.0134	0.79

Solución.

La concentración de ambos gases se puede calcular a partir de la relación

$$c_i = \frac{P_{gas_i}}{kH_i}$$

El oxígeno disuelto en agua a la presión atmosférica es

$$c_{O_2} = \frac{1 \text{ atm} \times 0.21}{756.7 \frac{\text{atm}}{\text{mol/L}}} 31.9988 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.0089 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 0.0089 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$$

Y el nitrógeno disuelto

$$c_{N_2} = \frac{1 \text{ atm} \times 0.79}{1600 \frac{\text{atm}}{\text{mol/L}} \times 28.0134 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0138 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 0.0138 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$$

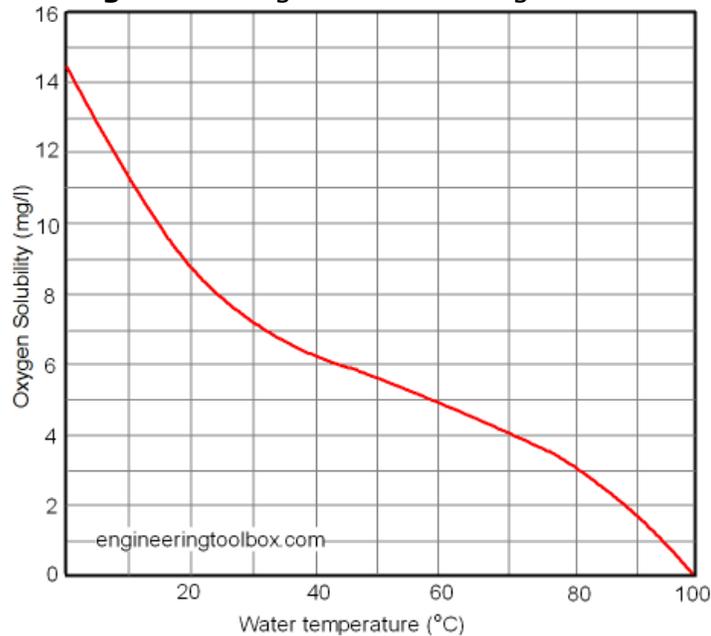
Dado que el aire es la suma de nitrógeno y el oxígeno presentes

$$c_{aire} = 0.0089 \frac{\text{g}}{\text{L}} + 0.0138 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0.0227 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 0.023 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Calculando el aire disuelto en agua a otras presiones y a la misma temperatura 25°C se obtienen los siguientes valores y la gráfica correspondiente

Presión absoluta (atm)	1	2	3	4	5	6
Aire disuelto en Agua (25°C) (g/kg)	0.023	0.045	0.068	0.091	0.114	0.136

Fig. No. 2. Oxígeno disuelto en agua fresca



Fuente: The Engineering ToolBox

Por otra parte, en analogía para sistemas con la ley de Henry, a concentraciones muy altas, tendiendo a uno, el ELV queda expresado el equilibrio en términos de la Regla de Lewis Randall así

$$y_i P = x_i kLR_i$$

en donde i = sustancia 1 o 2

x_i = fracción de la sustancia en el líquido

y_i = fracción de la sustancia en el gas

kLR_i = constante de Lewis Randall

P = presión total del sistema

Ejercicio: evaluar para el sistema acetona – cloroformo de la figura 1, el equilibrio para 0.20 y 0.80 de cloroformo, tomando de esa gráfica los valores de la constante de Henry y la de Lewis Randall.

En la bibliografía se reportan otras relaciones de concentración, por ejemplo el oxígeno disuelto en agua a diferentes temperaturas. Se muestra en la Tabla No. 1 diversos valores de la solubilidad del aire en agua a diferentes temperaturas y presiones.

Tabla No. 1. Solubilidad del aire en agua
 [vol Aire / vol. Agua]

Temperatura (°F)	Presión Manométrica (psig)					
	0	20	40	60	80	100
40	0.0258	0.0613	0.0967	0.1321	0.1676	0.203
50	0.0223	0.0529	0.0836	0.1143	0.1449	0.1756
60	0.0197	0.0469	0.0742	0.1014	0.1296	0.1559
70	0.0177	0.0423	0.0669	0.0916	0.1162	0.1408
80	0.0161	0.0387	0.0614	0.084	0.1067	0.1293
90	0.0147	0.0358	0.0589	0.075	0.099	0.1201
100	0.0136	0.0334	0.0536	0.073	0.0928	0.1126
110	0.0126	0.0314	0.0501	0.0699	0.0877	0.1065
120	0.0117	0.0296	0.0475	0.0654	0.0833	0.1012
130	0.0107	0.028	0.0452	0.0624	0.0796	0.0968
140	0.0098	0.0265	0.0432	0.0598	0.0765	0.0931
150	0.0089	0.0251	0.0413	0.0574	0.0736	0.0898
160	0.0079	0.0237	0.0395	0.0553	0.0711	0.0869
170	0.0068	0.0223	0.0378	0.0534	0.0689	0.0844
180	0.0055	0.0208	0.0361	0.0514	0.0667	0.082
190	0.0041	0.0192	0.0344	0.0496	0.0647	0.0799
200	0.0024	0.0175	0.0326	0.0477	0.0628	0.0779
210	0.0004	0.0155	0.0306	0.0457	0.0607	0.0758

Tomado de The Engineering ToolsBox (2004)

2.3. Graficas de Depriester

Estas gráficas (fig. 3) son nomogramas que presentan las constantes experimentales del equilibrio líquido vapor de los hidrocarburos más simples. Fueron desarrolladas en la industria del petróleo, sobre datos reales, para realizar evaluaciones rápidas del equilibrio.

Expresan en principio la relación de fases para el equilibrio experimental de hidrocarburos simples

$$y_i P = x_i K_i$$

en donde i = sustancia en el sistema
 x_i = fracción de la sustancia en el líquido
 y_i = fracción de la sustancia en el gas
 K_i = constante de DePriester
 P = presión total del sistema

Su modo de empleo consiste en asumir una propiedad de mezcla. Por ejemplo, la temperatura, para una presión y composición de una fase dadas. Trazando líneas rectas entre la propiedad conocida y la asumida se leen los valores correspondientes de K_i para cada componente participante en la mezcla.

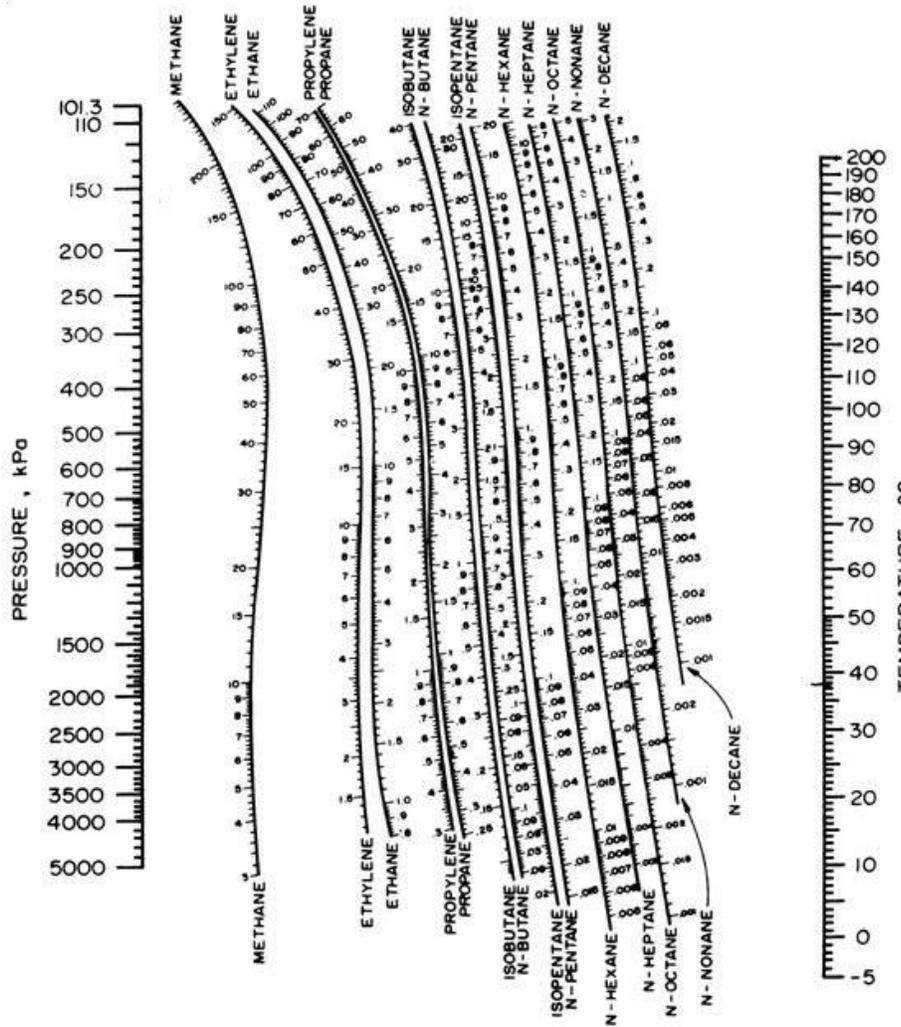
Se hace una comprobación de la correlación utilizando la ecuación mostrada antes y en caso de no tener convergencia se asume un nuevo valor de la propiedad buscada, hasta lograr la convergencia buscada.

Ilustración. Para el sistema binario isobutano (1) / n-heptano (2) a 500 kPa se desea evaluar su temperatura de burbuja cuando la composición del isobutano en el líquido es del 15% molar.

Solución. El procedimiento sugerido es:

1. se ubica la presión de operación en la gráfica de DePriester
2. se asume una temperatura de burbuja. En este caso 180°C (trazo rojo en la figura no. 3)
3. se traza una línea recta que unen ambos valores
4. se leen las constantes de equilibrio correspondientes para cada componente:
 $k_1 = 7.6$ y $k_2 = 1.16$
5. se aplica la ecuación de equilibrio para evaluar las composiciones en la fase gaseosa: $y_1 = 1.14$ e $y_2 = 0.986$
6. la suma de los valores hallados deberá ser la unidad. En caso negativo se asume un nuevo valor de temperatura y se regresa al paso 2 hasta hallar convergencia.

Fig. 3. Grafica de DePriester de Constantes de ELV



Fuente: Smith, van Ness & Abbott (2007)

2a. Asumimos 110°C.

3a. trazamos la línea recta (trazo azul en la figura no. 3a)

4a. se leen ahora los valores $k_1 = 3.15$ y $k_2 = 0.245$

5a. al aplicar la ec (5) $y_1 = 0.4725$ e $y_2 = 0.2083$

6a. dado que la suma ahora es menor que la unidad, se vuelve al inciso 2

2b. Asumimos 125°C.

3b. trazamos la línea recta (trazo verde en la figura no. 3a)

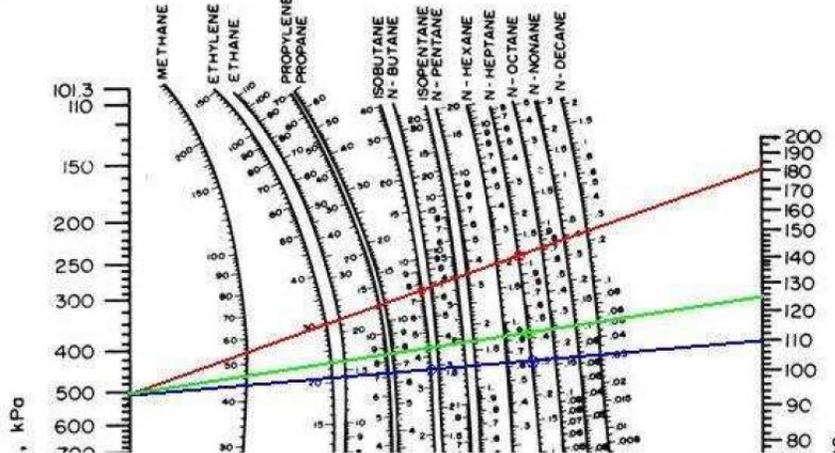
4b. se leen ahora los valores $k_1 = 4.3$ y $k_2 = 0.43$

5b. al aplicar la ec (5) $y_1 = 0.645$ e $y_2 = 0.3655$

6b. la suma da aproximadamente 1.01. Adoptamos esta solución con un margen de error del 1%

7. finalmente podemos normalizar dichos valores para que la suma nos de la unidad: 0.6383 y 0.3617

Fig. No. 3a. Detalle de la Gráfica de DePriester



El resultado por iteraciones se muestra en la siguiente tabla

P = 500 kPa		T_{burb} = 125°C		
	x_i	k_i	y_i	y_i norm
isobutano	0.15	4.3	0.645	0.6383
n-heptano	0.85	0.43	0.3655	0.3617
	1.00		1.0105	1.0000

3. Sistemas Multicomponentes Ideales

3.1. Ley de Raoult

Es una ley termodinámica que establece que en una mezcla ideal de líquidos, la presión parcial en el vapor de cada componente es igual a la presión de vapor del componente puro multiplicado por su fracción molar en la mezcla líquida.

$$p_i = y_i P = x_i P_{vap_i}$$

en donde i = sustancia i en la mezcla multicomponente
 x_i = fracción molar de la sustancia en el líquido
 y_i = fracción molar de la sustancia en el vapor
 P_{vap_i} = presión de vapor de la sustancia i , $f(T)$
 P = presión total del sistema

La importancia de esta ley es que describe y relaciona, para sistemas multicomponentes ideales, las concentraciones en el líquido y las del vapor, la presión total del sistema y su temperatura a través de la presión de vapor.

Combinando la ley de Raoult con la ley de Dalton de las presiones parciales se obtiene

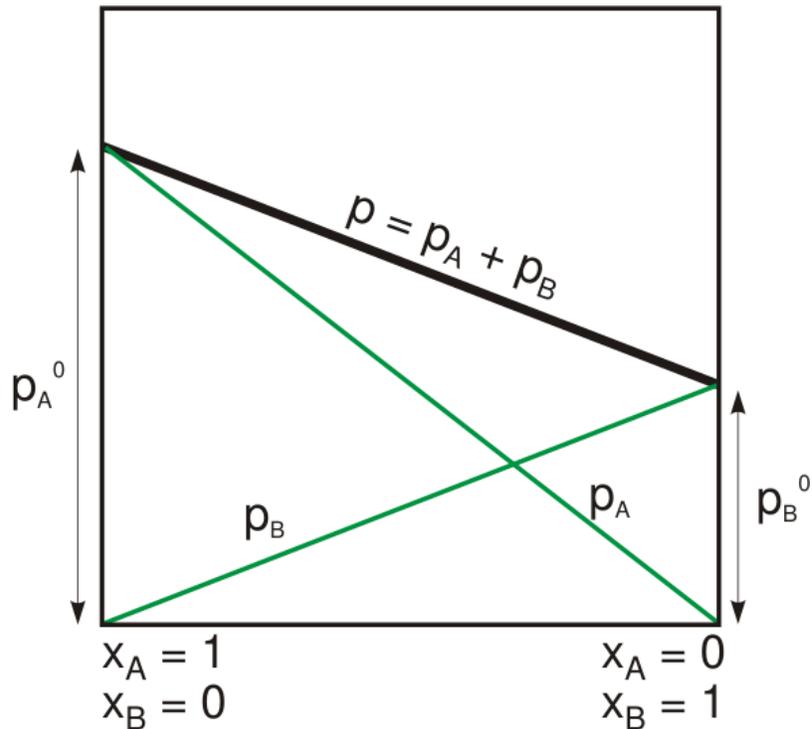
$$P = x_1 P_{vap1} + x_2 P_{vap2} + \dots$$

En consecuencia, la presión total del sistema es $P = \sum_i x_i P_{vap_i}$

Para **sistemas binarios** la relación se simplifica

$$P = x_A P_{vapA} + x_B P_{vapB} = P_{vapA} + (P_{vapB} - P_{vapA})x_B$$

Esta ecuación corresponde a una línea recta, y en una gráfica de composición molar en el líquido contra la presión total del sistema tiene la siguiente forma



Fuente: Wikipedia

P es la presión total para diferentes composiciones de la mezcla y p_a y p_b las presiones parciales de cada componente.

De la ecuación anterior se obtiene una expresión para la fracción molar

$$x_A = \frac{P - P_{vapB}}{P_{vapA} - P_{vapB}}$$

3.1.1. Ecuación de Antoine

De la ecuación de Clapeyron mencionada en el inciso 1.2 se puede derivar la respectiva **Ecuación de Clausius-Clapeyron**

$$\frac{d \ln P_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

en donde P_{vap} = presión de vapor de la sustancia, $f(T)$
 T = temperatura del sistema
 ΔH_{vap} = calor de vaporización de la sustancia
 R = constante universal de los gases

Haciendo una integración indefinida de la ecuación anterior se obtiene

$$\ln P_{vap} = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

A partir de la integración anterior se obtuvo la **Ecuación de Antoine**

$$\ln P_{vap} = A - \frac{B}{T + C}$$

en donde P_{vap} = presión de vapor de la sustancia, $f(T)$
 T = temperatura del sistema
 A, B, C = constantes a partir de las propiedades de la sustancia

Esta ecuación es usada para correlacionar la presión de vapor con bastante exactitud entre rangos de 1 a 200 kPa en función de la temperatura.

CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR CONSTANTES DE ANTOINE

No.	SUSTANCIA	FORMULA	A	B	C	Tmin	Tmax
1	carbon-tetrachloride	CCl4	6.8941	1219.58	227.17	-20	101
2	trichlorofluoromethane	CCl3F	6.8843	1043.01	236.86	-33	27
3	dichlorodifluoromethane	CCl2F2	6.68619	782.072	235.577	-119	-30
4	chlorotrifluoromethane	CClF3	6.35109	522.061	231.677	-150	-81
5	carbon-tetrafluoride	CF4	6.9723	540.5	260.1	-180	-125

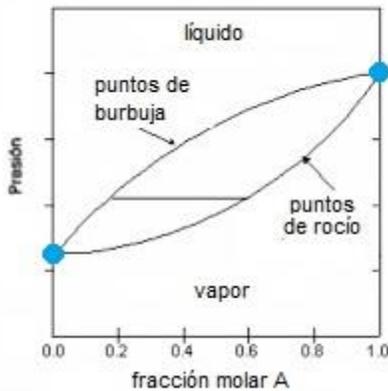
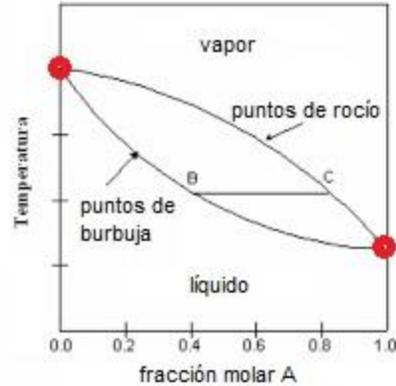
https://fgsalazar.net/XLSM/EQ_ANTOINE.xlsm

3.2. Gráfica ELV para sistemas binarios

Utilizando la ecuación de Raoult y aplicando la ecuación de Antoine se pueden construir fácilmente las gráficas de equilibrio de composición contra la temperatura del sistema para sistemas ideales binarios.

La gráfica parte de la temperatura de vapor de B puro ($x_A = 0$) y termina con la temperatura de vapor de A puro ($x_A = 1$).

Se generan las curvas de equilibrio de la fase líquida con los puntos de burbuja y la fase vapor con los puntos de rocío.



La otra gráfica equivalente corresponde a la gráfica de equilibrio de composición contra la presión del sistema para sistemas ideales binarios.

En este caso la gráfica parte de la presión de vapor de B puro ($x_A = 0$) y termina con la presión de vapor de A puro ($x_A = 1$).

Se generan igualmente dos curvas de equilibrio de la fase líquida y la fase vapor en función de la presión.

Ilustración. Para el sistema ideal n-heptano (A) y n-octano (B) a las siguientes condiciones

$$P_{sist} = 650 \text{ mmHg} \quad T = 378^\circ\text{K}$$

Para encontrar los valores límite de temperatura (sustancias puras) se utiliza la ecuación de Antoine asumiendo que la presión del sistema corresponde a la presión de vapor de la sustancia pura. Despejando la temperatura tenemos

$$T_{sat_i} = \frac{B}{A - \ln(P_{sist})} - C$$

La temperatura de saturación del n-heptano (A) calculada según Poling et al [mmHg, °C, log]

$$T_{sat_A} = \frac{1264.37}{6.89385 - \log(650)} - 216.636 = 93.19^\circ\text{C} = 366.33^\circ\text{K}$$

La temperatura de saturación del n-octano (B)

$$T_{sat_B} = \frac{1349.82}{6.9094 - \log(650)} - 209.385 = 120.12 \text{ } ^\circ\text{C} = 393.28 \text{ } ^\circ\text{K}$$

De la ecuación de Raoult, despejando la composición para el n-heptano (A) en función de la temperatura

$$x_A(T) = \frac{P_{sist} - P_{vap_B}(T)}{P_{vap_A}(T) - P_{vap_B}(T)}$$

A manera de comprobación, por la definición de presión parcial y la ecuación de Raoult se pueden evaluar las presiones parciales de ambos componentes y la presión total, y que efectivamente esta presión calculada coincide con la presión definida del sistema

$$p_A(x, T) = x P_{vap_A}(T)$$

$$p_B(x, T) = (1 - x) P_{vap_B}(T)$$

$$P(x, T) = p_A(x, T) + p_B(x, T) = P_{sist}$$

Finalmente, se obtiene la composición de n-heptano en el vapor

$$y_A(x, T) = \frac{P_{vap_A}(T)}{P(x, T)} x$$

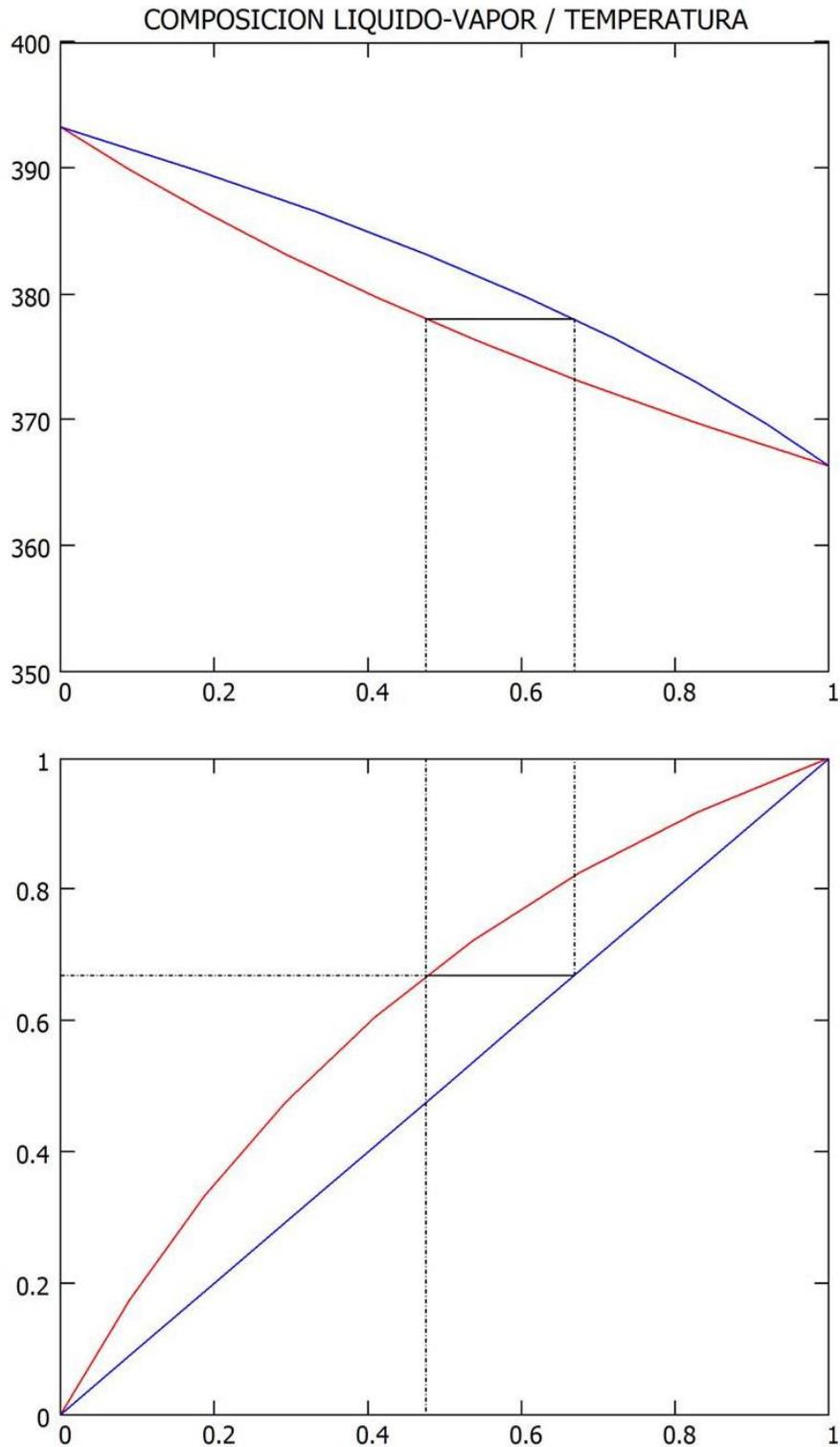
Aplicando las relaciones anteriores se obtienen los valores de las fracciones molares del n-heptano para ambas fases (x_A , y_A) en función de la temperatura, que va en el rango de temperaturas de saturación de ambas sustancias. La presión del sistema permanece constante.

T [°C]	120.12	117.67	115.22	112.77	110.32	107.87
x_A	0	0.6	0.13	0.21	0.28	0.37
y_A	0	0.13	0.25	0.36	0.46	0.56

T [°C]	105.42	102.97	100.52	98.07	95.62	93.17
x_A	0.45	0.55	0.65	0.76	0.87	1.00
y_A	0.65	0.73	0.81	0.88	0.94	0.70

Con estos datos de construye la tabla T- x_A - y_A de equilibrio ELV para el sistema ideal n-heptano y n-octano.

A partir de la gráfica de temperatura-composición se construye la gráfica del equilibrio x_A - y_A tal como se muestra a continuación.



En el [anexo 1](#) se incluye la codificación en SMath Solver en interfase con Excel para obtener graficas de equilibrio T-x-y a una presión del sistema dada.

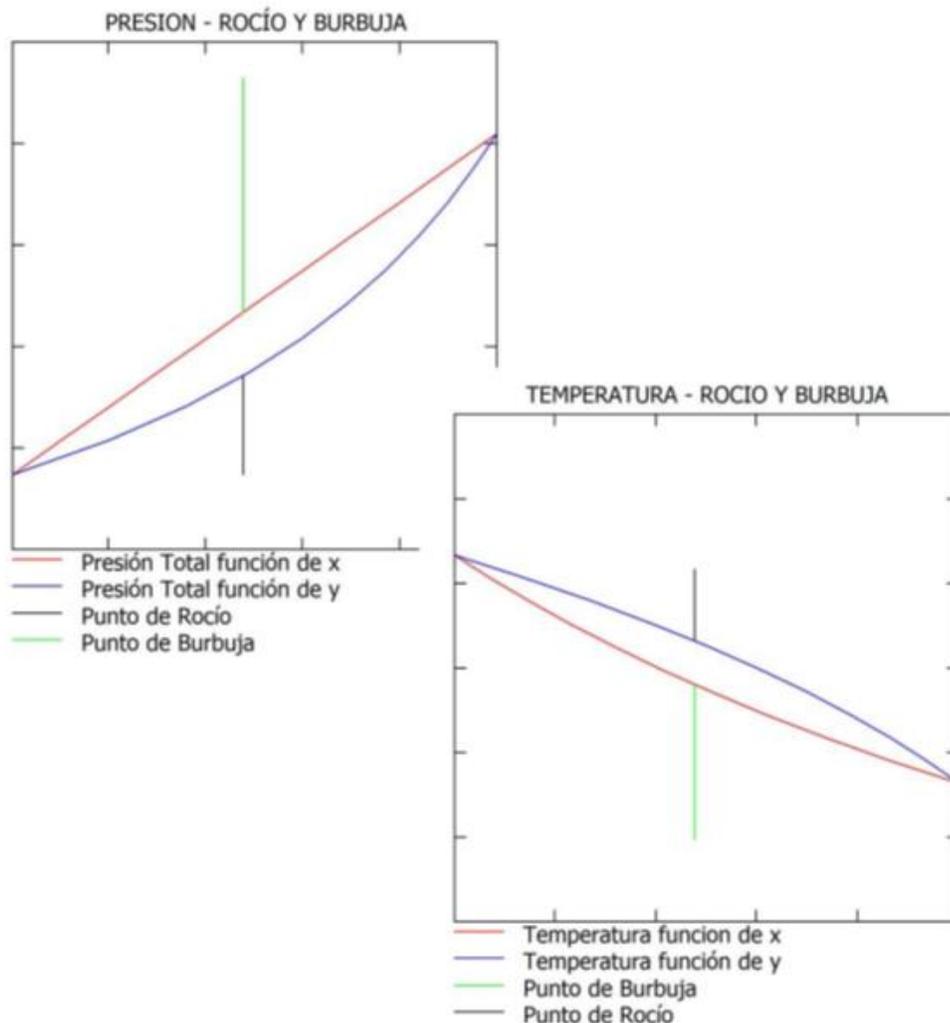
4. Puntos de burbuja y puntos de rocío

Estos puntos corresponden a aquellos estados del sistema para los cuales existen situaciones de saturación inminente.

Es decir, que la **Presión de Rocío** representa el momento en el cual se produce la primera condensación del vapor por descenso de la presión manteniendo la temperatura constante. Así mismo, la **Presión de Burbuja** que corresponde a la descompresión mínima para que hierva un líquido.

Existe consecuentemente, la **Temperatura de Rocío** será aquella temperatura mínima a la cual condensa un vapor; y la **Temperatura de Burbuja** es la temperatura máxima a partir de la cual inicia la ebullición del líquido.

Los cuatro puntos se muestran sobre las líneas de ELV en las siguientes gráficas (construidas con MathCAD 2001 Pro).



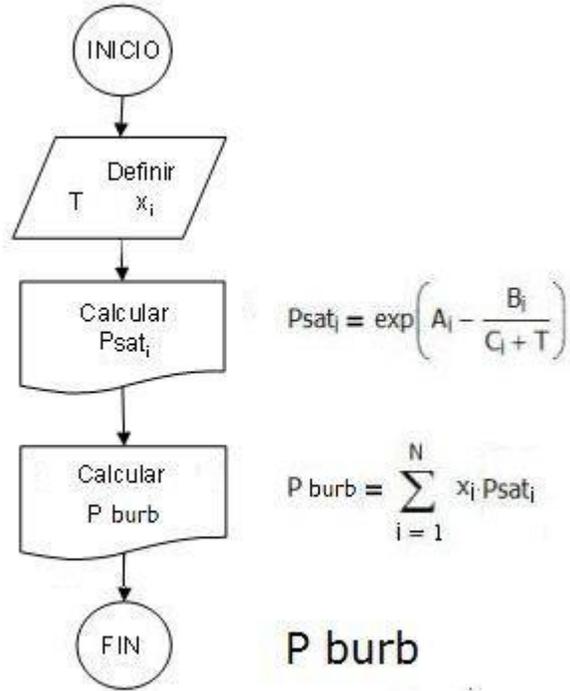
Para evaluar los puntos de rocío y de burbuja en sistemas ideales se aplica la Ley de Raoult en equilibrio líquido vapor.

4.1. Presión de burbuja

Cuando se conoce la temperatura del sistema, utilizando la Ecuación de Antoine, se evalúan las presiones de vapor de los componentes del sistema.

Asumiendo o conociendo las composiciones en la fase líquida de calcula directamente la presión de burbuja aplicando la ecuación que relaciona la composición en x con las presiones de vapor.

Aplicando de nuevo la ecuación de Raoult para cada componente se establecen las composiciones de la fase gaseosa.



4.2. Presión de rocío

Para evaluar la presión de rocío se considera la composición del vapor y_i y con la temperatura se evalúan las presiones de vapor de cada componente.

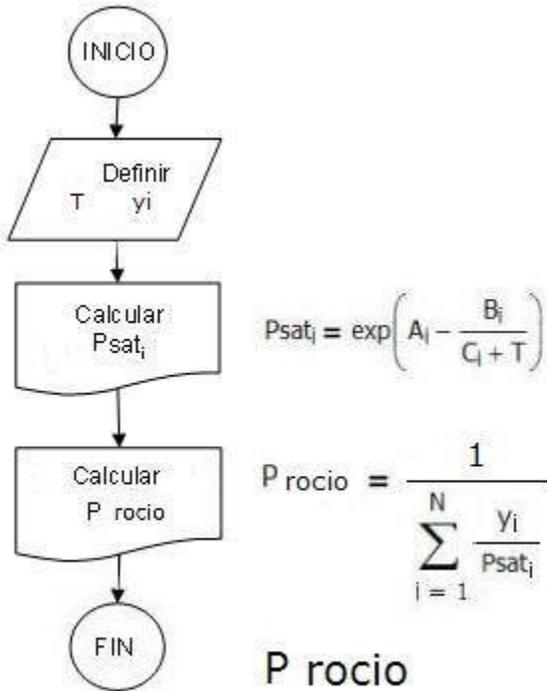
Utilizando la Ley de Raoult

$$x_i = \frac{y_i P}{P_{sat_i}}$$

y el criterio que la sumatoria de x_i es igual a uno

$$\sum x_i = 1 = \sum \frac{y_i}{P_{sat_i}} P$$

Aplicando la ecuación de Raoult a cada componente se establecen las composiciones de la fase líquida.

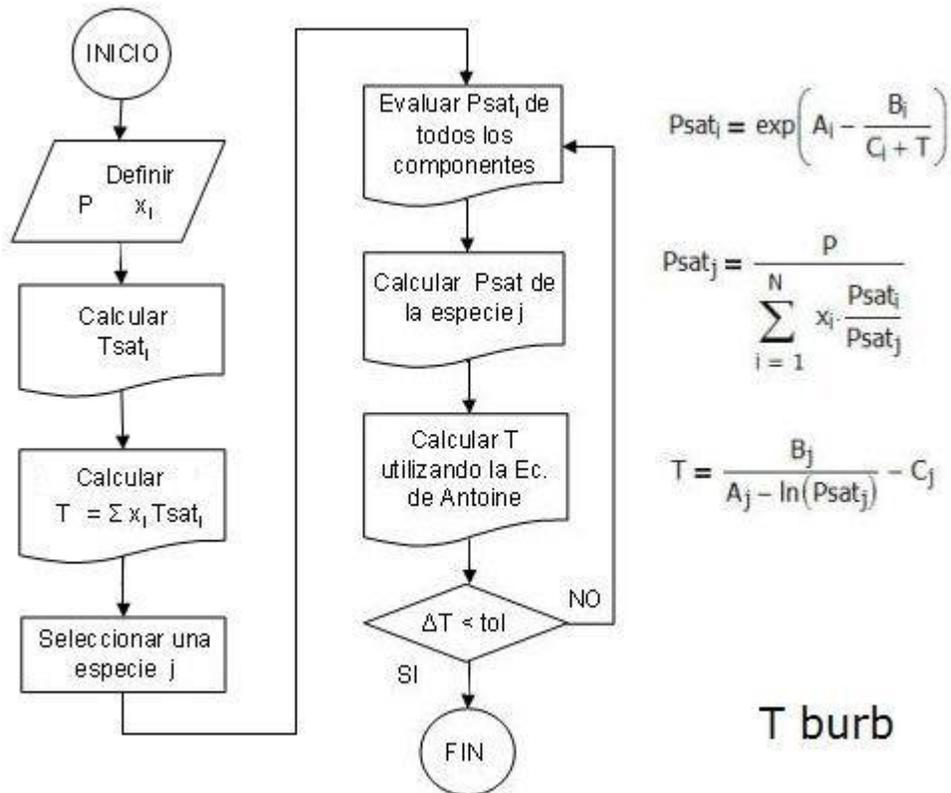


4.3. Temperatura de burbuja

Para evaluar la temperatura de burbuja no se puede utilizar directamente la Ecuación de Antoine para evaluar las presiones de vapor, por lo que es necesario realizar un proceso iterativo hasta encontrar una convergencia.

En este caso se calculan las temperaturas de saturación de cada componente arreglando la ecuación de Antoine en función de la presión conocida del sistema.

$$T_{sat_i} = \frac{B_i}{A_i - \log(P_{sist})} - C_i$$



Y se puede hallar un valor semilla de la temperatura del sistema, en función de las composiciones de la mezcla líquida, que corresponde a la temperatura de burbuja

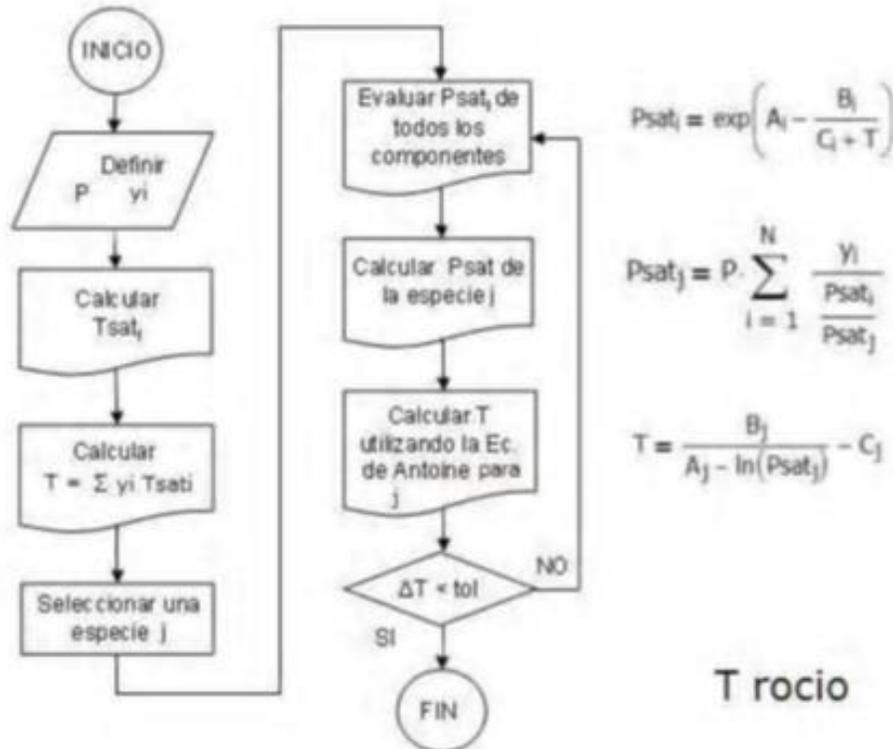
$$T_{sist} = \sum x_i T_{sat_i}$$

Con este cálculo se evalúan las presiones de saturación de los componentes y tomando como referencia una de las especies presentes se recalcula la presión de saturación y seguidamente la temperatura del sistema, iterando hasta hallar la convergencia.

4.4. Temperatura de rocío

Para evaluar la temperatura de rocío es necesario realizar un proceso iterativo similar al caso de la temperatura de burbuja

Se calculan las temperaturas de saturación de cada componente en función de la presión del sistema.



Se halla un valor semilla de la temperatura del sistema en función de las composiciones del vapor, que corresponde a la temperatura de rocío

$$T_{sist} = \sum y_i T_{sat_i}$$

Con este valor se evalúan las presiones de saturación de los componentes y de nuevo con un componente de referencia se recalcula la presión de saturación y seguidamente la temperatura del sistema, iterando hasta hallar la convergencia.

Ilustración. Para el sistema ternario ideal acetonitrilo (1) / etilbenceno (2) / clorobenceno (3) en composición de mezcla 0.40, 0.35 y 0.25 respectivamente, estando el sistema a una presión de 70.0 kPa y temperatura de 100.0°C.

Los cuatro puntos de equilibrio se pueden calcular para las condiciones dadas obteniéndose los siguientes resultados

Procio = 53.2 kPa 0.12 $x^P = 0.54$ 0.34	Psist = 70.0 kPa 0.40 $z = 0.35$ 0.25	Pburb = 93.1 kPa 0.765 $y^P = 0.129$ 0.106
0.12 $x^T = 0.54$ 0.34 Trocio = 108.66 °C	Tsist = 100°C	0.774 $y^T = 0.124$ 0.103 Tburb = 90.54 °C

Es de notar que ambas temperatura y presión del sistema quedan dentro del rango de los valores de rocío y de burbuja, y cuando esa condición se da puede realizarse la operación unitaria de destilación flash, que se discute en una sección posterior.

En el [anexo 2](#) se incluye la codificación en SMath Solver para evaluar los cuatros puntos de equilibrio del sistema dado a presión y temperatura conocidas.

4.5. Estimación en Excel de puntos de rocío y burbuja

Fueron desarrolladas en Excel dos rutinas para evaluar los puntos de rocío y de burbuja.

En cada rutina se dejó la opción de adicionar hasta seis componentes de la mezcla que deberán ser seleccionados dentro del listado de compuestos disponibles con sus propiedades.

Para evaluar las propiedades en el caso de los puntos de burbuja, que requieren de iteraciones para obtener una respuesta, se utiliza la función **Solver** de Excel de la hoja de cálculo.

PUNTOS DE BURBUJA EN EXCEL

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO				PUNTOS DE BURBUJA							
FEDERICO G. SALAZAR				CALCULO DE T_{burb}							
N	3	Número de componentes		PROCEDIMIENTO:							
P	2000	(bar)		1. Seleccione los números de los componentes en la carpeta ANTOINE							
T burb	707.9	(°C)		2. Ingrese los datos requeridos de las casillas en amarillo							
				3. En el menú HERRAMIENTAS seleccione SOLVER							
				4. Presione RESOLVER y ACEPTAR							
				SOLVER	2000	707.93	847.08				
componente				log10 P _{vap} = A - [B / (T - C)] bar			°C	(bar)	$x_i = z_i$	$(x_i P_{sat}) / F_{burb}$	
No.	z_i	Fórmula	componente	A	B	C	T _{sat}	P _{sat}	x_i	y_i	
1	0.5	CH4	Metano	3.7687	395.744	266.681	579.52	2304.88	0.50000	0.5762	
56	0.3	CH5N	Metilamina	4.5442	1050.66	237.83	607.32	2712.00	0.30000	0.4068	
34	0.2	C10H8	Naftaleno	4.13555	1733.71	201.859	1875.63	169.80	0.20000	0.0170	
							0.00	0.00	0.00000	0.0000	
							0.00	0.00	0.00000	0.0000	
							0.00	0.00	0.00000	0.0000	
	1.000								1.00000	1.0000	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:											
1	SMITH, J.M., H.C. VAN NES & M.M. ABBOTT. (2005). <u>Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics</u> Seventh Edition. McGraw Hill. New York.										
2	POLING, BRUCE; PRAUSNITZ, JOHN; & O'CONNELL, JOHN. (2001). <u>The Properties of Gases and Liquids</u> . Fifth edition. McGraw Hill. New York.										

PUNTOS DE ROCIO EN EXCEL

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO				PUNTOS DE ROCIO						
FEDERICO G. SALAZAR				CALCULO DE P_{rocio}						
N	3	Número de componentes		PROCEDIMIENTO:						
T	800.0	(°C)		1. Seleccione los números de los componentes en la carpeta ANTOINE						
P rocio	1385.4	(bar)		2. Ingrese los datos requeridos de las casillas en amarillo						
componente				log10 P _{vap} = A - [B / (T - C)] bar			(Pa)	$y_i P / P_{sat}$	$y_i = z_i$	
No.	z_i	Fórmula	componente	A	B	C	P _{sat}	x_i	y_i	
1	0.6	CH4	Metano	3.7687	395.744	266.681	2498.59	0.33269	0.6000	
56	0.3	CH5N	Metilamina	4.5442	1050.66	237.83	3402.81	0.12214	0.3000	
34	0.1	C10H8	Naftaleno	4.13555	1733.71	201.859	254.13	0.54517	0.1000	
							0.00	0.00000	0.0000	
							0.00	0.00000	0.0000	
							0.00	0.00000	0.0000	
	1.000							1.00000	1.0000	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:										
1	SMITH, J.M., H.C. VAN NES & M.M. ABBOTT. (2005). <u>Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics</u> Seventh Edition. McGraw Hill. New York.									
2	POLING, BRUCE; PRAUSNITZ, JOHN; & O'CONNELL, JOHN. (2001). <u>The Properties of Gases and Liquids</u> . Fifth edition. McGraw Hill. New York.									

5. Destilación binaria

5.1. Volatilidad relativa

La volatilidad relativa es una medida que compara las presiones de vapor de los componentes en una mezcla líquida con respecto al componente más volátil.

Esta propiedad se usa ampliamente en el diseño de los procesos de destilación industrial, puesto que la fracción de cada componente vaporizándose depende exclusivamente de esta propiedad, ya que se volatilizarán primero y en mayor cantidad aquel integrante más volátil de la mezcla.

$$\alpha_{i,ref} = \frac{P_{vap_i}}{P_{vap_{ref}}}$$

en donde ref = componente más volátil

$\alpha_{i,ref}$ = volatilidad relativa de i con respecto a ref

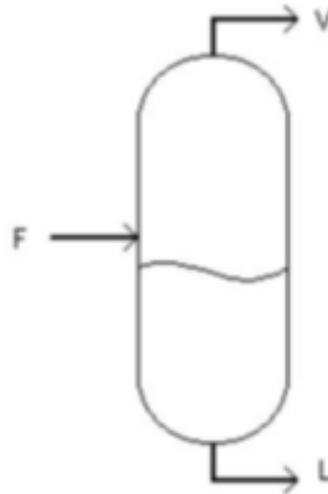
Para un sistema binario se tiene $\alpha_{AB} = \frac{P_{vap_A}}{P_{vap_B}}$

5.2. Destilación instantánea ideal

También llamada vaporización flash o flasheo, es un proceso de separación entre fases de los componentes de un flujo (F) sometido a una súbita descompresión en una cámara adiabática a temperatura y presión de operación constantes y controladas.

Por efecto del equilibrio de fases logrado en la descompresión, las composiciones en ambas fases son diferentes por las diferentes volatilidades relativas de cada una de las sustancias integrantes de la mezcla.

La temperatura del proceso es regulada por medio de un intercambiador de calor a la entrada del equipo que regula las condiciones del flujo ingresando. La



presión también puede regularse siendo la variable que controla la cantidad de vapor formándose.

De un balance de masa total $F = L + V$ (1.35)

y para el componente A: $z \cdot F = x \cdot L + y \cdot V$ (1.36)

Los problemas FLASH pueden ser resueltos analíticamente utilizando la Ec. de Raoul, a temperatura constante:

$$y_k = K_k \cdot x_k \quad (1.37)$$

en donde $K_k = \frac{P_{vap}(k, ant, T)}{p}$ (1.38)

El procedimiento es determinar la calidad del vapor de salida por medio del siguiente trabajo algebraico. Usando la Ec. 1.35 y 1.36:

$$z_k = x_k \cdot \frac{F - V}{F} + y_k \cdot \frac{V}{F} \quad (1.39)$$

y a partir de la Ec. 1.39:

$$y_k = \frac{z_k \cdot K_k}{1 + \frac{V}{F} \cdot (K_k - 1)} \quad (1.40)$$

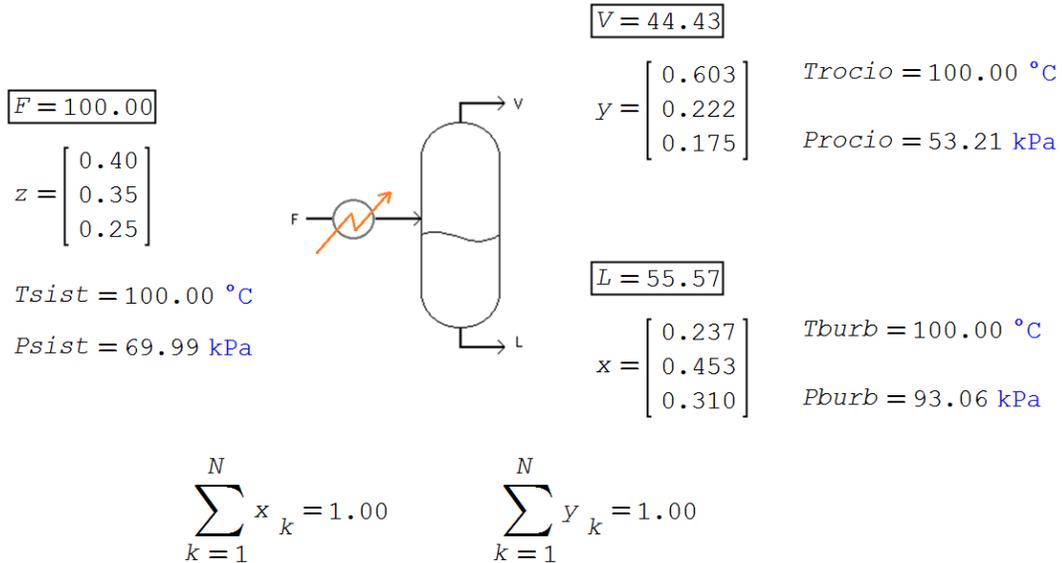
Se puede resolver numéricamente por medio de métodos de convergencia, teniendo presente que la suma de las fracciones molares en cada fase es la unidad, es decir

$$\sum_{k=1}^N \frac{z_k \cdot K_k}{1 + \frac{V}{F} \cdot (K_k - 1)} = 1$$

Ilustración. Para el sistema ternario ideal acetonitrilo (1) / etilbenceno (2) / clorobenceno (3) en composición de mezcla 0.40, 0.35 y 0.25 respectivamente, estando el sistema a una presión de 70.0 kPa y temperatura de 100.0°C, determinar si es posible realizar una destilación flash para una alimentación de 100 moles/hr.

Para resolver el problema lo primero que se tiene que comprobar es si la presión y la temperatura caen dentro del rango de los puntos de rocío y de burbuja.

En este caso, tal como se indicó en la ilustración anterior de la sección 4.0 las condiciones del sistema cumplen con el requisito anterior, y la solución es la siguiente



En el [anexo 3](#) se incluye la codificación en SMath Solver para resolver la destilación instantánea o flash a las condiciones del sistema dado de presión y temperatura conocidas.

5.2.1. Línea de operación de Destilación instantánea ideal en la gráfica XY

A partir de las ecuaciones 1.39 y 1.40 desarrolladas anteriormente se obtiene la ecuación característica que describe la Línea de Operación de la Destilación Instantánea

$$y_{OP}(x) = -\frac{L}{V}x + \frac{zF \cdot F}{V}$$

En donde la pendiente de la línea de operación es $-(L/V)$ en la gráfica de equilibrio XY

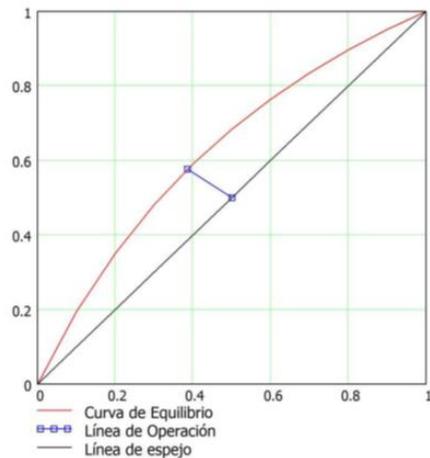


Ilustración. (Treybal, 1982; 9.4). Una mezcla líquida, 100 moles, conteniendo 50% mol de n-heptano y n-octano, a 30°K, se destilará por *flash*eo a la presión atmosférica, para vaporizar el 60% de la alimentación. Se desea evaluar las composiciones del líquido y vapor obtenidos.

$$\begin{array}{lll}
 T := 303.15\text{-K} & P := 1\text{-atm} & z_F := 0.5 \\
 F := 100\text{-mol} & V := 0.60 \cdot F & V = 60\text{ mol} \\
 & L := F - V & L = 40\text{ mol}
 \end{array}$$

Si se utiliza la Ecs. 1.25, y conociendo el valor de la volatilidad relativa

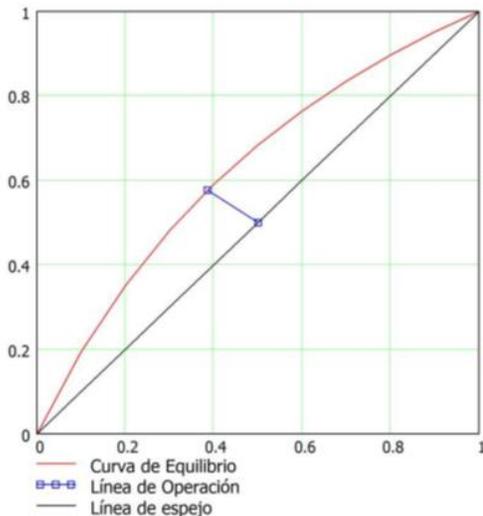
$$\alpha_{\text{PROM}} := 2.159$$

se puede determinar la curva de equilibrio líquido vapor:

$$y_{\text{EQ}}(x) := \frac{\alpha_{\text{PROM}} \cdot x}{1 + x \cdot (\alpha_{\text{PROM}} - 1)} \quad (1.42)$$

Se procede a determinar el punto de convergencia de la Ecuación para la Línea de Operación y correspondiente a la del Equilibrio Termodinámico, utilizando un valor semilla para el cálculo:

$$\begin{array}{lll}
 x_L := 0.5 & \text{Given} & y_{\text{EQ}}(x_L) = y_{\text{OP}}(x_L) \\
 & x_L := \text{Find}(x_L) & x_L = 0.386 \\
 & y_D := y_{\text{EQ}}(x_L) & y_D = 0.576
 \end{array}$$



Estableciendo la escala para la gráfica correspondiente XY, podemos observar la relación existente entre las líneas de operación y de equilibrio para este proceso de separación por destilación

5.2.2. Estimación en Excel del flasheo

Se desarrolló en Excel una rutina para evaluar la destilación flash ideal, que permite la opción de adicionar hasta seis componentes de la mezcla que deberán ser seleccionados dentro del listado de compuestos disponibles con sus propiedades.

Al igual que la rutina para los puntos de rocío, para evaluar las condiciones de destilación en los flujos de salida, ya que requieren de iteraciones para obtener una respuesta, se utiliza la función **Solver** de la hoja de cálculo.

DESTILACIÓN FLASH IDEAL EN EXCEL

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO													
FEDERICO G. SALAZAR													
DESTILACION FLASH													
CALCULO DE V/F													
PROCEDIMIENTO:													
1. Seleccione los números de los componentes en la carpeta ANTOINE													
2. Ingrese los datos requeridos de las casillas en amarillo													
3. Ajuste las condiciones de la destilación al intervalo de Rocío y Burbuja													
4. En el menú HERRAMIENTAS seleccione SOLVER													
5. Presione RESOLVER y ACEPTAR													
$1 - \sum \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{F} (K_i - 1)} = 0$													
SOLVER: 1													
componente													
No.	z_i	Fórmula	componente	$\lg_{10} P_{vap} = A - [B / (T \cdot C + C)]$ bar			(kPa)	$P_{sat,i} / F$	K_i	z_i	y_i / P_{sat}	$(z_i K_i) / (1 + V/F(K_i - 1))$	
1	0.6	CH4	Metano	3.7687	395.744	268.681	1577.89	3.1558	0.6	0.20696	0.6531		
56	0.3	CH5N	Metilamina	4.5442	1050.66	237.33	919.39	1.8388	0.3	0.17252	0.3172		
34	0.1	C10H8	Naftaleno	4.13555	1733.71	201.859	23.88	0.0478	0.1	0.62051	0.0296		
							0.00	0.0000	0	0.00000	0.0000		
							0.00	0.0000	0	0.00000	0.0000		
							0.00	0.0000	0	0.00000	0.0000		
	1.000								1.0000	1.00000	1.0000		
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:													
1	SMITH, J.M., H.C. VAN NES & M.M. ABBOTT. (2005). <u>Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics</u> . Seventh Edition. McGraw Hill. New York												
2	POLING, BRUCE; FRAUSNITZ, JOHN; & O'CONNELL, JOHN. (2001). <u>The Properties of Gases and Liquids</u> . Fifth edition. McGraw Hill. New York.												
3	SOTO AGÜERA, ANDRES. (2004). <u>Separaciones básicas: Destilación Flash</u> . Universidad Politécnica de Madrid. Consultado en:												

5.3. Destilación diferencial ideal

La destilación diferencial es aquella que se efectúa por tandas, en donde se carga una mezcla líquida a un recipiente cerrado que posee un sistema de calentamiento y otro de recuperación y condensación de los vapores resultantes.

El alambique representa tradicionalmente este sistema de destilación en donde la mezcla se hierve lentamente y los vapores obtenidos son condensados.

Ilustración. Se tiene una mezcla binaria F a las condiciones mostradas. Se somete a destilación diferencial hasta que queda un residuo W dentro del recipiente con las características mostradas. Hallar la composición final del residuo y la composición promedio del destilado.

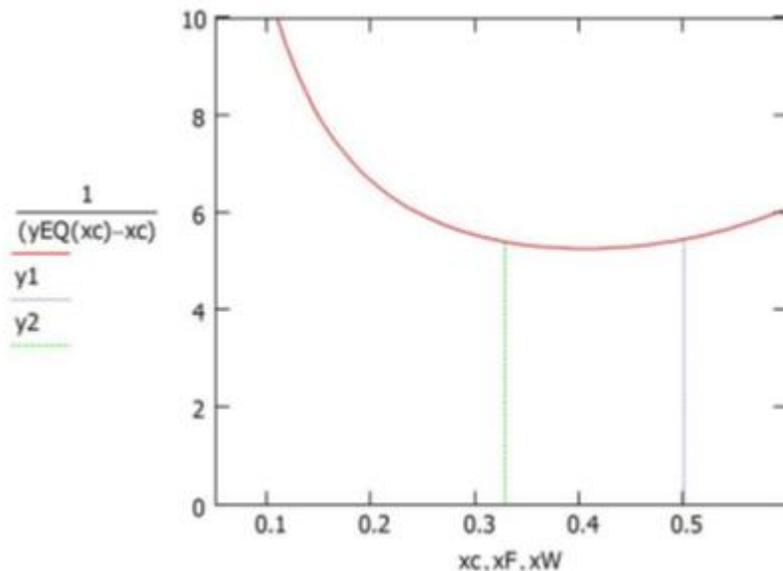
$$\begin{aligned}
 F &:= 100 \cdot \text{mole} & W &:= 40 \cdot \text{mole} \\
 x_F &:= 0.5 & x_W &:= 0.5 \\
 D &:= F - W & D &= 60 \text{ mole}
 \end{aligned}$$

$$\text{Given} \quad \int_{x_W}^{x_F} \frac{1}{(y_{EQ}(x) - x)} dx = \ln\left(\frac{F}{W}\right) \quad (1.43)$$

$$x_W := \text{Find}(x_W) \quad x_W = 0.328$$

$$y_{PROM} := \frac{F \cdot x_F - W \cdot x_W}{D} \quad y_{PROM} = 0.615 \quad (1.44)$$

El área bajo la curva entre $x_{Inicial} = 0.5$ y $x_{Final} = 0.328$ corresponde al logaritmo de la relación de carga inicial con el residuo final (F/W).



6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Engineering ToolBox** (2004). Solubility of Air in Water. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/air-solubility-water-d_639.html [Accessed 04 junio. 2022].
- **Kim, Younghun & Selvaraj, Rengaraj** (December, 2016). An Improved Mnemonic Device for Thermodynamic Relations https://www.researchgate.net/publication/316704272_An_Improved_Mnemonic_Device_for_Thermodynamic_Relations/figures?lo=1
- **O'Connell, J.P. & Haile, J. M.** (2005). Thermodynamics: fundamentals for applications. Cambridge University Press. New York.
- **Poling, Bruce E.; Prausnitz, John M. & O'Connell, John P.** (2000). The Properties of Gases and Liquids. 5th edition. McGraw Hill. New York.
- **Salazar, Federico G.** (2009). Cálculo de las propiedades del agua. https://fgsalazar.net/XLSM/VAPOR_SC_v.3.0.xlsm
- **Salazar, Federico G.** (2009a). Cálculo de las propiedades del H134A. https://fgsalazar.net/XLSM/VAPOR_SC%20v.2.1.xlsm
- **Salazar, Federico G.** (2009b). Cálculo de las capacidades caloríficas. https://fgsalazar.net/XLSM/CAPACIDAD_CALORIFICA.xlsm
- **Salazar, Federico G.** (2011). Cálculo de la presión de vapor y constantes de Antoine. https://fgsalazar.net/XLSM/EQ_ANTOINE.xlsm
- **Salazar, Federico G.** (2011b). Flash multicomponente ideal en Excel. <https://fgsalazar.net/XLSM/FLASH-IDEAL.xlsm>
- **Salazar, Federico G.** (2014). Puntos de burbuja en Excel. <https://fgsalazar.net/XLSM/BURBUJA.xlsm>
- **Salazar, Federico G.** (2014a). Puntos de burbuja en Excel. <https://fgsalazar.net/XLSM/ROCIO.xlsm>
- **Sandler, Stanley I.** (1999). Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd. edition. John Wiley & Sons. New York.
- **Smith, J.M; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. & Swihart, M. T.** (2022). "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". 7th edition. McGraw Hill. Boston
- **The Engineering ToolsBox** (2012). Air Solubility in Water. Consultado en Internet el día 4 de febrero de 2012 en: http://www.engineeringtoolbox.com/air-solubilitywater-d_639.html
- **Volland, Volt** (2011). Solubility of gases in liquids. Online Introductory Chemistry. Consultado en Internet el día 6 de febrero de 2012 en: <http://www.800mainstreet.com/9/0009-006-henry.html>

- **WIKIPEDIA** (2022). Relaciones de Maxwell.
https://es.wikipedia.org/wiki/Relaciones_de_Maxwell
- **SMATH STUDIO**. Mathematical program with WYSIWYG.
<https://en.smath.com/view/SMathStudio/summary>

ANEXOS

ANEXO 1. Codificación SMATHSolver en interfase con Excel para obtener gráficas de temperatura composición de una mezcla binaria ideal

Ilustración. Para el sistema ideal n-heptano (A) y n-octano (B) a las condiciones siguientes

$$Psist := 650 \text{ mmHg}$$

$$N := 2 \quad k := [1..N]$$

$$ant := \begin{bmatrix} 6.89385 & 1264.37 & 216.636 \\ 6.9094 & 1349.82 & 209.385 \end{bmatrix} \quad Tsat_1 := \left(\frac{ant_{12}}{ant_{11} - \log_{10} \left(\frac{Psist}{\text{mmHg}} \right)} - ant_{13} \right) ^\circ\text{C}$$

$$Tsat_2 := \left(\frac{ant_{22}}{ant_{21} - \log_{10} \left(\frac{Psist}{\text{mmHg}} \right)} - ant_{23} \right) ^\circ\text{C}$$

$$Tsat_1 = 93.19 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Tsat_2 = 120.12 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T := \frac{\left(\frac{Tsat_2}{^\circ\text{C}} - \frac{Tsat_1}{^\circ\text{C}} \right)}{11} = 2.449$$

$$Txy := \left[\begin{array}{l} Pcalc := \frac{Psist}{\text{mmHg}} \\ T_1 := \frac{Tsat_2}{^\circ\text{C}} \\ T0 := T_1 - \Delta T \\ \text{for } i \in [2..12] \\ \quad PvpA_i := 10^{\left(ant_{11} - \frac{ant_{12}}{T0 + ant_{13}} \right)} \\ \quad PvpB_i := 10^{\left(ant_{21} - \frac{ant_{22}}{T0 + ant_{23}} \right)} \\ \quad xA_i := \frac{Pcalc - PvpB_i}{PvpA_i - PvpB_i} \\ \quad yA_i := \frac{PvpA_i}{Pcalc} \cdot xA_i \\ \quad T_i := T0 \\ \quad T0 := T0 - \Delta T \\ [T \quad xA \quad yA] \end{array} \right. \quad Txy = \begin{bmatrix} 120.12 & 0.00 & 0.00 \\ 117.67 & 0.06 & 0.13 \\ 115.22 & 0.13 & 0.25 \\ 112.78 & 0.21 & 0.36 \\ 110.33 & 0.28 & 0.46 \\ 107.88 & 0.37 & 0.56 \\ 105.43 & 0.45 & 0.65 \\ 102.98 & 0.55 & 0.73 \\ 100.53 & 0.65 & 0.81 \\ 98.08 & 0.76 & 0.88 \\ 95.64 & 0.87 & 0.94 \\ 93.19 & 1.00 & 1.00 \end{bmatrix}$$

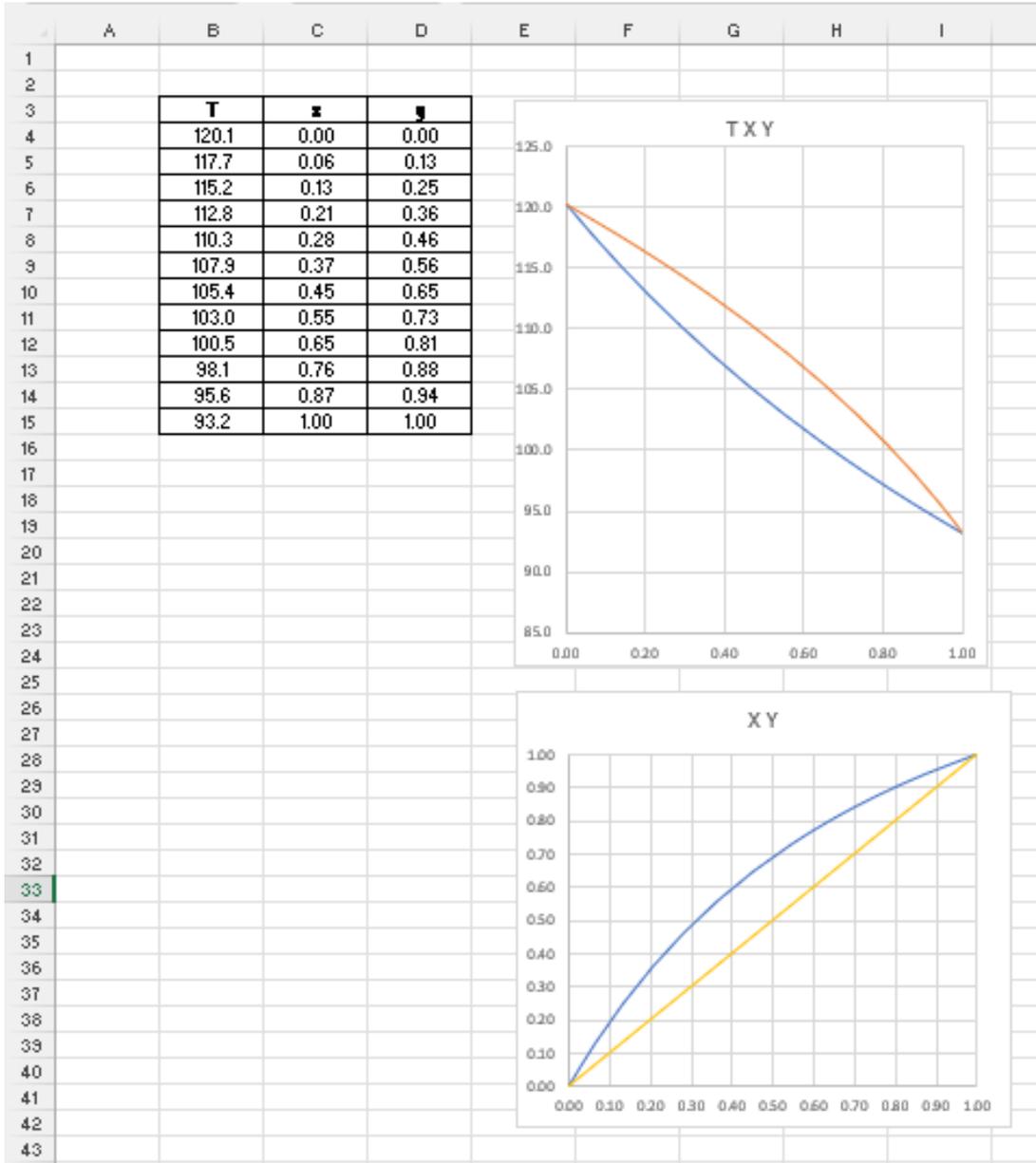
Instrucciones para interfase Solver con Excel para obtener la gráfica Txy

$$\text{excel_IN}(\text{"save:no"}, \text{"RAOULT_IDEAL_GRAFICAS_TXY.xlsx"}, \text{"Hojal"}, \text{"B4:B15"}, Txy_1) = 1.00$$

$$\text{excel_IN}(\text{"save:no"}, \text{"RAOULT_IDEAL_GRAFICAS_TXY.xlsx"}, \text{"Hojal"}, \text{"C4:C15"}, Txy_2) = 1.00$$

$$\text{excel_IN}(\text{"save:no"}, \text{"RAOULT_IDEAL_GRAFICAS_TXY.xlsx"}, \text{"Hojal"}, \text{"D4:D15"}, Txy_3) = 1.00$$

Nombre del archivo Excel es "RAOULT_IDEAL_GRAFICAS_TXY.xlsx" que debe estar en el mismo directorio del archivo del solver



ANEXO 2. Codificación SMATHSolver para evaluar los cuatro puntos de equilibrio en sistemas ideales.

Ilustración. Para el sistema ideal acetónitrilo (A), etilbenceno (B) y clorobenceno (C)

$$N := 3 \quad k := [1..N]$$

$$ant := \begin{bmatrix} 7.0735 & 1279.2 & 224.01 \\ 6.95719 & 1424.255 & 213.206 \\ 6.9781 & 1431.05 & 217.56 \end{bmatrix} \quad z := \begin{bmatrix} 0.40 \\ 0.35 \\ 0.25 \end{bmatrix}$$

$$Psist := 525 \text{ mmHg} = 69.99 \text{ kPa}$$

$$Tsist := 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}$$

$$Pvap(k, T) := 10^{\frac{ant_{k1} - \frac{ant_{k2}}{T/^\circ\text{C}} + ant_{k3}}{10}} \text{ mmHg}$$

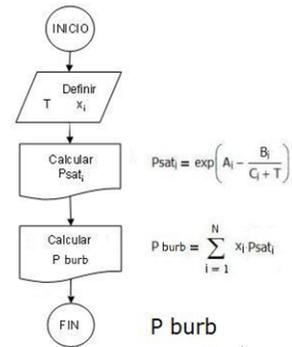
PRESIÓN DE BURBUJA

$$Tsist = 100.00 \text{ }^\circ\text{C} \quad x := z$$

$$Pburb := \sum_{k=1}^N x_k \cdot Pvap(k, Tsist) = 697.99 \text{ mmHg}$$

$$y^P_k := \left(x_k \cdot \frac{Pvap(k, Tsist)}{Pburb} \right) = \begin{bmatrix} 0.77 \\ 0.13 \\ 0.11 \end{bmatrix}$$

$$\sum_{k=1}^N y^P_k = 1.00$$

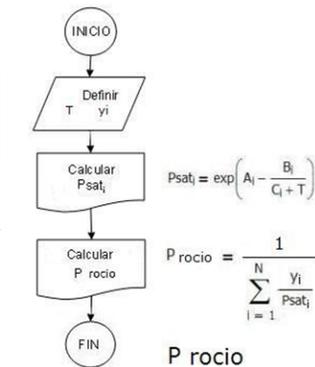


PRESIÓN DE ROCÍO

$$Tsist = 100.00 \text{ }^\circ\text{C} \quad y := z = \begin{bmatrix} 0.40 \\ 0.35 \\ 0.25 \end{bmatrix}$$

$$Procio := \frac{1}{\sum_{k=1}^N \frac{y_k}{Pvap(k, Tsist)}} = 399.11 \text{ mmHg}$$

$$x^P_k := y_k \cdot \frac{Procio}{Pvap(k, Tsist)} = \begin{bmatrix} 0.12 \\ 0.54 \\ 0.34 \end{bmatrix}$$



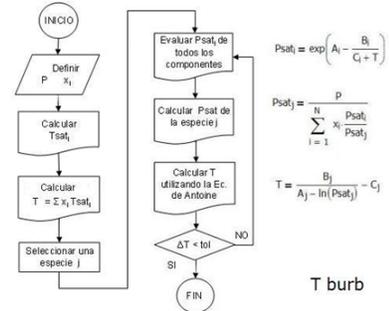
$$\sum_{k=1}^N x^P_k = 1.00$$

TEMPERATURA DE BURBUJA

$x := z$

```

Tburb := for k ∈ [1..N]
    Tsatk :=  $\left( \frac{ant_{k2}}{ant_{k1} - \log_{10}\left(\frac{Psist}{mmHg}\right)} - ant_{k3} \right) ^\circ C$ 
    T0 :=  $\sum_{k=1}^N x_k \cdot Tsat_k$ 
    ref := 3
    T1 := xref · Tsatref
    for h ∈ [1..20]
        for i ∈ [1..N]
            for j ∈ [1..N]
                 $\alpha_{ij} := \frac{10^{\frac{ant_{j1} - \frac{T0}{^\circ C} + ant_{j2}}{ant_{i1} - \frac{T0}{^\circ C} + ant_{i2}}}}{10^{\frac{ant_{j1} - \frac{T0}{^\circ C} + ant_{j2}}{ant_{i1} - \frac{T0}{^\circ C} + ant_{i2}}}}$ 
            Psatref :=  $\frac{Psist}{\sum_{k=1}^N x_k \cdot \alpha_{refk}}$ 
            T1 := T0
            T0 :=  $\left( \frac{ant_{ref2}}{ant_{ref1} - \log_{10}\left(\frac{Psat_{ref}}{mmHg}\right)} - ant_{ref3} \right) ^\circ C$ 
            if |T0 - T1| < 0.01 °C
                h := 20
    T0
    
```



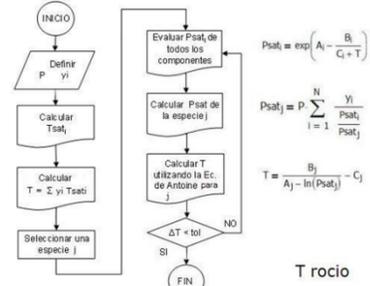
$Tburb = 90.54 \text{ } ^\circ C$

$$y^T_k := x_k \cdot \frac{Pvap(k, Tburb)}{Psist} = \begin{bmatrix} 0.77 \\ 0.12 \\ 0.10 \end{bmatrix}$$

TEMPERATURA DE ROCÍO

$y := z$

```
Trocio := for k ∈ [1..N]
    Tsat_k := ( ant_k 2 / ( ant_k 1 - log10( Psist / mmHg ) ) - ant_k 3 ) °C
    T0 := ∑_{k=1}^N y_k · Tsat_k
    ref := N
    T1 := y_ref · Tsat_ref
    for i ∈ [1..20]
        for j ∈ [1..N]
            ant_j 1 - T0 / °C + ant_j 2
            Psat_j := 10 mmHg
            Psat_ref := ( Psist · ∑_{k=1}^N y_k · Psat_ref / Psat_k )
            T1 := T0
            T0 := ( ant_ref 2 / ( ant_ref 1 - log10( Psat_ref / mmHg ) ) - ant_ref 3 ) °C
            if |T0 - T1| < 0.01 °C
                i := 20
        T0
```



$$Trocio = 108.66 \text{ °C}$$

$$x^T_k := y_k \cdot \frac{Psist}{Pvap(k, Trocio)} = \begin{bmatrix} 0.124 \\ 0.540 \\ 0.336 \end{bmatrix}$$

Cuadro comparativo de resultados

$$Procio = 53.2 \text{ kPa}$$

$$Pburb = 93.1 \text{ kPa}$$

$$x^P = \begin{bmatrix} 0.120 \\ 0.544 \\ 0.337 \end{bmatrix}$$

$$Psist = 70.0 \text{ kPa}$$

$$y^P = \begin{bmatrix} 0.765 \\ 0.129 \\ 0.106 \end{bmatrix}$$

$$z = \begin{bmatrix} 0.40 \\ 0.35 \\ 0.25 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \text{acetonitrilo} \\ \text{etilbenceno} \\ \text{clorobenceno} \end{array}$$

$$x^T = \begin{bmatrix} 0.124 \\ 0.540 \\ 0.336 \end{bmatrix}$$

$$Tsist = 100.00 \text{ °C}$$

$$y^T = \begin{bmatrix} 0.774 \\ 0.124 \\ 0.103 \end{bmatrix}$$

$$Trocio = 108.66 \text{ °C}$$

$$Tburb = 90.54 \text{ °C}$$

ANEXO 3. Codificación SMATHSolver para resolver la destilación flash en sistemas ideales.

DESTILACIÓN

$$kEq_k := \frac{Pvap(k, Tsist)}{Psist} = \begin{bmatrix} 2.54 \\ 0.49 \\ 0.56 \end{bmatrix}$$

$$F := 100 \quad V := 0$$

$$V := \begin{cases} suma := 10 \\ V := 0 \\ \text{while } suma > 1 \\ \quad V := V + 0.01 \\ \quad suma := \sum_{k=1}^N \frac{z_k \cdot kEq_k}{1 + \frac{V}{F} \cdot (kEq_k - 1)} \\ \end{cases} V$$

$$V = 44.43$$

$$L := F - V = 55.57$$

$$y_k := \frac{z_k \cdot kEq_k}{1 + \frac{V}{F} \cdot (kEq_k - 1)} = \begin{bmatrix} 0.60 \\ 0.22 \\ 0.17 \end{bmatrix} \quad x_k := \frac{y_k}{kEq_k} = \begin{bmatrix} 0.24 \\ 0.45 \\ 0.31 \end{bmatrix}$$

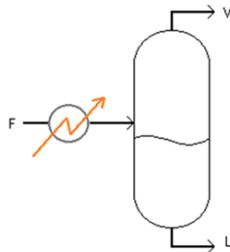
Cuadro de resultados

$$F = 100.00$$

$$z = \begin{bmatrix} 0.40 \\ 0.35 \\ 0.25 \end{bmatrix}$$

$$Tsist = 100.00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Psist = 69.99 \text{ kPa}$$



$$V = 44.43$$

$$y = \begin{bmatrix} 0.603 \\ 0.222 \\ 0.175 \end{bmatrix}$$

$$Trocio = 100.00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Procio = 53.21 \text{ kPa}$$

$$L = 55.57$$

$$x = \begin{bmatrix} 0.237 \\ 0.453 \\ 0.310 \end{bmatrix}$$

$$Tburb = 100.00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Pburb = 93.06 \text{ kPa}$$

$$\sum_{k=1}^N x_k = 1.00$$

$$\sum_{k=1}^N y_k = 1.00$$