

2 Ej. No. 73



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

COMPARACION DE 30 ECUACIONES DE ESTADO PARA
PREDECIR PROPIEDADES DE SUSTANCIAS
PURAS Y DE MEZCLAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

Luis Felipe Moreno Molina

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

P R E F A C I O

Saber elegir el modelo más adecuado para cada caso, constituye quizá, el conocimiento máspreciado en todas las ramas de la Ingeniería. El modelo más apropiado será aquél que, dándonos la precisión requerida (fijada con criterio ingenieril), sea el más sencillo; dicho con otras palabras, será aquél que posea un balance idóneo entre precisión y simplicidad. Es evidente que para una aplicación dada, el modelo que bajo ciertas condiciones resulta preciso, bajo otras no necesariamente lo seguirá siendo. También es pertinente aclarar que hay situaciones en las cuales, para lograr una precisión dada, el modelo "más sencillo" resulta de una complejidad extraordinaria. Es por ello que, gracias al empleo de las computadoras, se han alcanzado metas que hará tan sólo un siglo no eran más que sueños de algunos escritores.

Con la disponibilidad de las máquinas modernas de cálculo, las ecuaciones de estado constituyen un modelo muy útil en Ingeniería Química, ya que nos permiten predecir, mediante el empleo de relaciones termodinámicas, una gran cantidad de propiedades termodinámicas. Industrialmente, las ecuaciones de estado son fundamentales en el diseño moderno de ciclos termodinámicos y de un buen número de equipos de separación.

En todas las ramas de la Ingeniería Química existen una gran variedad de modelos a elegir en cada caso, pero rara vez se especifica, con el detalle requerido, el intervalo de aplicación de un modelo; esto no solamente sucede con los modelos que sirven para diseñar equipos, sino también con los modelos para la predicción de propiedades. Las ecuaciones de estado no son una excepción. Se han publicado varias centenas, empero, no existe una idea clara del intervalo de aplicación y las limitaciones de siquiera una decena de ellas.

Aunque los ingenieros de los países industrializados están conscientes de la necesidad de emplear ecuaciones de estado adecuadas a la precisión requerida, en México una abrumadora mayoría sigue incurriendo en el error de utilizar siempre el modelo más sencillo de cuantos existen, la ecuación del gas ideal, sin tomar en cuenta que en muchas condiciones prácticas este modelo ni siquiera da una descrip-

ción cualitativa.

Por razones históricas, se han incluido dos ecuaciones con parámetros particulares, el resto son generalizadas, y, en su mayoría, han sido propuestas en los últimos catorce años. Esta tesis pone en la mano de cualquier persona con conocimientos básicos de termodinámica, los métodos y las fórmulas necesarias para la aplicación directa de treinta ecuaciones de estado, y, más importante aún, sugiere el uso de algunas ecuaciones, de acuerdo a la precisión requerida, el intervalo de presión y temperatura, la propiedad, la fase y el tipo de sustancia pura o mezcla de que se trate.

El esfuerzo que esta obra ha representado quedaría plenamente compensado si llegara a ser de utilidad para todos los ingenieros y estudiantes que hacen diseño en Ingeniería Química, coadyuvando de un modo o de otro al desarrollo de la Industria Química Mexicana. Por otro lado, esperamos que esta tesis, a pesar de sus limitaciones, ayude a llenar un hueco que existe en la literatura mundial de la Ingeniería Química.

ADVERTENCIA

Debido a la gran cantidad de material utilizado, y para poder mantener una concisión razonable, fue imperativo escribir esta tesis a modo de que deba ser leída en el orden establecido para lograr su comprensión total. Especial atención ha de ponerse en la lectura del capítulo y de las secciones marcadas con asterisco en el índice, ya que la información contenida en ellos es necesaria para entender el capítulo correspondiente y/o los capítulos subsiguientes.

I N D I C E

PREFACIO	i
ADVERTENCIA	iii
Capítulo 1 INTRODUCCION	1
* 1.1 Definiciones Básicas	1
* 1.2 Parámetros Básicos	2
1.3 Aplicaciones de las Ecuaciones de Estado	5
1.4 Alcance y Objetivo	6
Capítulo 2 RELACIONES P-V-T	8
* 2.1 Clasificación	8
2.2 Ecuaciones de Estado Históricas	9
1) Ecuación del Gas Ideal (ID.)	9
2) Ecuación de van der Waals (VW.)	9
3) Ecuación de Berthelot (BER)	10
4) Ecuación de Beattie - Bridgeman (BB.)	10
5) Ecuación de Benedict - Webb - Rubin (BWR)	11

6) Ecuación de Redlich - Kwong (RK.)	12
7) Ecuación de Wilson (WIL)	14
2.3 Ecuaciones Propuestas de 1970 a 1972	15
8) Ecuación de Sugie - Lu (SUL y REY)	15
9) Ecuación de Barner - Adler (BA.)	17
10) Ecuación de Gray - Rent - Zudkevitch (GRZ)	18
11) Ecuación de Starling - Han (STA)	19
12) Ecuación de Lee - Edmister (LE.)	20
13) Ecuación de Soave (SOA y GAD)	20
2.4 Ecuaciones Propuestas de 1973 a 1975	21
14) Ecuación de Lee - Erbar - Edmister (LEE)	21
15) Ecuación de Barnés (BAR)	22
16) Ecuación BWR24 de Yamada (B24)	22
17) Ecuación BWR44 de Yamada (B44)	23
18) Ecuación de Chaudron, Asselineau y Renon (CH A) 24	24
19) Ecuación de Tsonopoulos (TSO)	25
20) Ecuación de Vetere (VET)	25
21) Ecuación de Lee - Kesler (LK.)	26
2.5 Ecuaciones Propuestas de 1976 a 1980	28
22) Ecuación de Simonet - Behar (SB.)	28
23) Ecuación de Peng - Robinson (PR.)	29
24) Ecuación de Fuller (FUL)	29
25) Ecuación de Hamam y col. (SEC)	30
26) Ecuación de Horvath - Lin (HOV)	32
27) Ecuación de Medani - Hasan (MED)	33
28) Ecuación de Freze - Chevalier (FRE)	33
29) Ecuación de Schmidt - Wenzel (SW.)	34
30) Ecuación de Harmens - Knapp (HK.)	35
2.6 Algunos Comentarios Adicionales	36
*2.7 Síntesis	38

Capítulo 3 MEZCLAS 41

* 3.1 Preámbulo 41

3.2 Reglas de Mezclado Particulares 42

- a) Ecuación de van de Waals (VW.) 43
- b) Ecuación de Beattie - Bridgeman (BB.) 43
- c) Ecuación de Benedict - Webb - Rubin (BWR) 44
- d) Ecuación de Wilson (WIL) 44
- e) Ecuación de Sugie y Lu (SUL y REY) 44
- f) Ecuación de Barner - Adler (BA.) 45
- g) Ecuación de Starling - Han (STA) 45
- h) Ecuación de Lee - Edmister (LE.) 46
- j) Ecuación de Soave (SOA y GAD) 46
- k) Ecuación de Lee, Erbar y Edmister (LEE) 47
- l) Ecuación de Barnés (BAR) 47
- m) Ecuaciones de Yamada (B24 y B44) 48
- n) Ecuación de Tsonopoulos (TSO) 48
- o) Ecuación de Vetere (VET) 49
- p) Ecuación de Peng y Robinson (PR.) 49
- q) Ecuación de Medani y Hasan (MED) 49

3.3 Reglas de Mezclado Generalizadas 50

- a) Regla de Redlich - Kwong (RKW) 51
- b) Regla de Kay, Gunn y Prausnitz (KGP) 52
- c) Regla de Chueh y Prausnitz (CHP) 52
- d) Regla de Lee y Kesler (LK.) 53
- e) Regla de Plücker, Knapp y Prausnitz (PKP) 54

Capítulo 4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS 55

* 4.1 Ecuaciones Básicas y Definiciones 55

4.2 Propiedades Residuales Obtenidas con las Ecuaciones de Estado 57

a) Ecuación de van der Waals (VW.) 57
 b) Ecuación de Berthelot (BER) 57
 c) Ecuación de Beattie y Bridgeman (BB.) 58
 d) Ecuación de Benedict, Webb y Rubin (BWR) 58
 e) Ecuaciones tipo RI (RK., CHA, SEC y MED) 58
 f) Ecuaciones tipo Wilson (WIL, SOA, GAD y BAR) 60
 g) Ecuación de Sugie y Lu (SUL y REY) 61
 h) Ecuación de Barner y Adler (BA.) 62
 i) Ecuación de Gray, Rent y Zudkevitch (GRZ) 63
 j) Ecuación de Starling - Han (STA) 64
 k) Ecuación de Lee y Edmister (LE.) 65
 l) Ecuación de Lee, Erbar y Edmister (LEE) 65
 m) Ecuación BWR24 de Yamada (B24) 66
 n) Ecuación BWR44 de Yamada (B44) 66
 o) Ecuación de Tsonopoulos (TSO) 67
 p) Ecuación de Vetere (VET) 68
 q) Ecuación de Lee y Kesler (LK.) 68
 r) Ecuación de Simonet y Behar (SB.) 69
 s) Ecuación de Peng y Robinson (PR.) 69
 t) Ecuación de Fuller (FUL) 70
 u) Ecuación de Horvath y Lin (HOV) 70
 v) Ecuación de Freze y Chevalier (FRE) 71
 w) Ecuación de Schmidt y Wenzel (SW.) 71
 x) Ecuación de Harmens y Knapp (HK.) 72

Capítulo 5 DATOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS 73

* 5.1 Aclaraciones 73

5.2 Datos Analizados para Substancias Puras 74

5.3 Datos Analizados para Mezclas 83

* Capítulo 6	INTRODUCCION A LOS RESULTADOS	90
6.1	Propósito	90
6.2	Definición de los Parámetros Estadísticos Utilizados	90
6.3	Simbología Básica	92
6.4	Tablas	93
6.5	Gráficas	95
6.6	Comentarios Adicionales	96
6.7	Dos Ejemplos que Ilustran el Manejo de las Tablas de Resultados	97
Capítulo 7	RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS PROPIEDADES VOLUMETRICAS DE SUBSTANCIAS PURAS	102
7.1	Volúmenes de Gases y Vapores de Substancias no Polares	102
7.1.1	La Tabla 7.1	102
7.1.2	Ecuaciones Cúbicas contra Ecuaciones de Orden Superior	105
7.1.3	Ecuaciones de Estado Lineales	106
7.1.4	Comentarios y Problemas Especiales de Ciertas Ecuaciones Cúbicas (FRE, FUL, GRZ, CHA y SEC)	110
7.2	Volúmenes de Gases y Vapores de Substancias Polares	113
7.3	Volúmenes en Fase Líquida de Substancias no Polares	116
7.3.1	La Tabla 7.3	116

7.3.2 Gráficas y Comentarios Adicionales	120
7.4 Volúmenes de Substancias Polares en Fase Líquida	125
7.5 Volúmenes de Metales Líquidos	132
7.6 Propiedades Volumétricas de Substancias Puras en Todo el Plano P-T	136
7.6.1 La Tabla 7.6	136
7.6.2 Comentarios Adicionales	138
7.7 Importancia de la Precisión en los Parámetros ω , Zc y Vsc	141
Capítulo 8 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUBSTANCIAS PURAS	144
*8.1 Aclaraciones	144
8.2 Cambios de Entalpía de Vaporización de Substancias no Polares	145
8.2.1 La Tabla 8.1	145
8.2.2 Gráficas y Comentarios Adicionales	147
8.3 Entalpías de Vaporización de Substancias Polares y Metales	150
8.4 Entalpías de Substancias Normales	154
8.5 Entalpías de Substancias Polares en Todo el Plano P-T Utilizado	157
8.6 Entropías en Todo el Plano P-T Utilizado	157

Capítulo 9	RESULTADOS OBTENIDOS PARA MEZCLAS	161
* 9.1	Aclaraciones	161
9.2	Volúmenes de Gases y Vapores	162
9.2.1	Mezclas con Componentes no Polares	162
9.2.2	Mezclas con Componentes Polares	163
9.3	Volúmenes en Fase Líquida	165
9.3.1	Mezclas con Componentes no Polares	165
9.3.2	Mezclas con Componentes Polares y Metales	167
9.4	Volúmenes de Mezclas no Polares en Todo el Plano P-T Utilizado	170
9.5	Propiedades Termodinámicas	172
9.5.1	Entalpías de Mezclas de Hidrocarburos en Todo el Plano P-T	172
9.5.2	Entalpías de Vaporización de dos Mezclas de Composición Fija	174
	CONCLUSIONES	177
Apéndice	SOLUCION DE LAS RELACIONES P-V-T	180
* A.1	Introducción	180
A.2	Solución Analítica para las Ecuaciones de Estado Cúbicas	181
A.3	Solución Numérica para las Ecuaciones de Estado de Orden Superior	182
A.3.1	Introducción	182
A.3.2	Selección del Método Numérico	185

- A.3.3 Volúmenes de Ingreso 187
- A.3.4 Casos Especiales en el Volumen Inicial de la Fase Gaseosa 190
- A.3.5 Método Numérico Usado como Base para los Incrementos 193
- A.3.6 Restricciones y Castigos 194
- A.3.7 Cambio de Signo en la Función: Detector de Raíces 195
- *A.3.8 Secuencia a Seguir para Resolver las Ecuaciones de Estado de Orden Superior 197

REFERENCIAS 198

REFERENCIAS DE LOS DATOS 205

REFERENCIAS ADICIONALES 208

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 Definiciones Básicas

Según Martin (187), una ecuación de estado es la relación, en ausencia de campos de fuerza especiales, entre presión, volumen[†], temperatura y composición de una sustancia, sea ésta pura o una mezcla uniforme. Funcionalmente la relación es:

$$f(P, V, T, \bar{X}) = 0 \quad (1.1-1)$$

que para una sustancia pura se simplifica a:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1.1-2)$$

El interés principal (208) de la investigación de van der Waals no fue tanto encontrar una ecuación de estado que representase el comportamiento de los gases -- reales como una que incluyera la descripción del punto crítico.

Se llama punto crítico de una sustancia, a las condiciones únicas de presión, temperatura y volumen a las cuales las fases líquida y vapor de dicha sustancia -- son idénticas (66). A la presión, el volumen y la temperatura en el punto crítico, se les conoce como propiedades críticas. Si bien cualquier libro de termodinámica -- (10,66,179,303) tiene diagramas P-V que aclaran la definición del punto crítico, -- los diagramas P-T, P-V y P-V-T están particularmente bien ilustrados y explicados -- en el libro de Zemansky (303). Partington (208) relata en forma muy completa e interesante la historia de cómo se descubrió el punto crítico.

En un diagrama P-V para una sustancia pura el punto crítico es un punto de inflexión, matemáticamente:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1.1-3)$$

[†] En vista de que, solamente usaremos volúmenes molares, entenderemos por la palabra 'volumen', volumen por mol.

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (1.1-4)$$

A estas ecuaciones se les conoce como condiciones críticas.

1.2 Parámetros Básicos

El factor de compresibilidad se define como:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (1.2-1)$$

donde R es la constante universal de los gases. El uso del nombre factor de compresibilidad y del símbolo Z para esta relación, quizá fueron introducidos por Brown, Souders y Smith (41) en 1932.

El modo usualmente utilizado para distinguir a las propiedades críticas es mediante una 'c'. Así tenemos que P_c , V_c , T_c y Z_c quieren decir respectivamente presión crítica, volumen crítico, temperatura crítica y factor de compresibilidad crítico.

Debido a la frecuencia con la que aparecen ciertas relaciones entre algunas propiedades críticas, para simplificar la notación en los capítulos posteriores, definimos:

$$R_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.2-2)$$

$$R_{rc} = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.2-3)$$

A la relación de una propiedad entre su propiedad crítica se le conoce como propiedad reducida y se le denotará con el símbolo de la propiedad seguido de la letra 'r', así tenemos P_r , V_r , y T_r . Las propiedades reducidas son adimensionales. Dado que el factor de compresibilidad es de por sí una propiedad adimensional que nos da una medida de la desviación del gas ideal, ordinariamente sólo se utiliza Z como tal y no como propiedad reducida.

El principio de estados correspondientes, en su versión original derivada de la ecuación de van der Waals, establece que (140) si dos fluidos tienen los mismos valores de dos de las propiedades reducidas P_r , V_r o T_r , entonces el valor de la tercera propiedad reducida debe ser el mismo para ambos fluidos y se dice que éstos se encuentran en estados correspondientes. Esto implica que conocer dos propiedades críticas, típicamente T_c y P_c , es suficiente para poder predecir las propiedades ---

termodinámicas de un fluido con una ecuación de estado.

Pitzer (217) y de Boer dotaron de fundamentos teóricos (246) al principio de estados correspondientes, originalmente considerado como empírico. Pitzer (217) llamó fluidos perfectos a aquéllos que se ajustaban a este principio, posteriormente él mismo lo rebautizó (218) como fluidos simples (v. gr.: Ar, Kr, Xe y CH₄) nombre que hasta la fecha conservan.

Con el fin de extender el dominio de aplicación del principio de estados correspondientes a otras sustancias, en 1937 Su (271,272) propuso en su tesis el uso de R_c como un tercer parámetro. Posteriormente, Meissner y Seferian (194) propusieron el uso de Z_c como tercer parámetro, mientras que poco después, Pitzer (218) propuso el factor acéntrico, al que definió como (223):

$$\omega = - \log \left(P_{vr} \right)_{T_r=0.7} - 1.00 \quad (1.2-4)$$

donde $\log \left(P_{vr} \right)_{T_r=0.7}$ es el logaritmo de base 10 de la presión de vapor reducida -- evaluada a una temperatura reducida igual a 0.7; generalmente ω es proporcional a la polaridad y a la longitud de la molécula (177), y se definió a modo de que fuese prácticamente cero para los fluidos simples (223).

A los fluidos que cumplen con el principio de estados correspondientes tripáramétrico de Pitzer se les llama fluidos normales. Recientemente (219) Pitzer declaró que el nombre acéntrico proviene del hecho de que este parámetro da una medida de las fuerzas que surgen de puntos diferentes a los centros moleculares.

En vista de que el mejor y más comúnmente utilizado método para medir volúmenes críticos (120) consiste en extrapolar el valor medio de los volúmenes ortobáricos de líquido y vapor (i. e. los volúmenes de ambas fases en equilibrio) hasta la temperatura crítica, es comúnmente aceptado que la propiedad crítica que se conoce con menor precisión es el volumen crítico. Argumentando esto, Gunn y Yamada (104) propusieron el uso del volumen escalado V_{sc}, en lugar del volumen crítico, como cuarto parámetro y lo definieron como:

$$V_{sc} = \frac{V_{0.6}}{0.3862 - 0.0866\omega} \quad (1.2-5)$$

donde V_{0.6} es el volumen del líquido saturado evaluado a una temperatura reducida de 0.6 .

Con la idea de incluir compuestos polares en el principio de estados correspondientes se han propuesto otros parámetros (80,105,111), de los cuales sólo conside-

raremos el paracoro (Par). Además de estos parámetros, también utilizaremos el peso molecular (M) y la temperatura de ebullición normal (Te).

Varios libros y manuales contienen tabulaciones de los parámetros básicos, pero sin lugar a dudas, merecen mención especial el libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (240) que contiene un banco de datos para 468 sustancias puras, la obra de Vargaftik (291) que incluye parámetros para otros tipos de sustancias (v. gr.: metales alcalinos) y las recientes compilaciones de Lin y col. (180) especializadas en compuestos cíclicos, aromáticos y heterocíclicos. Estas tabulaciones no incluyen Par ni Vsc. Una excelente tabulación de paracoros es la de Quayle (230), quien además proporciona un método sencillo y confiable para estimar este parámetro en caso de que no esté tabulado.

Existen tres pequeñas tabulaciones de Vsc (104,185,301) pero es fácil calcular lo directamente a partir de su definición (Ec. 1.2-5) o bien aplicando el método descrito por sus proponentes (104) que tan sólo requiere el conocimiento de un volumen de líquido a cualquier temperatura.

Si no se encuentra el valor de alguno de los parámetros más comunes (Pc, Tc, Vc, Zc ó ω), éstos pueden ser estimados con cualquiera de los métodos que presenta el libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (240), el cual reporta los métodos existentes hasta 1976. Recientemente Kesler, Lee y Sandler (159) así como Rummens y Rajan han propuesto otros métodos de estimación de estos parámetros, mientras que Vetere (293) y Fedors (82) lo han hecho sólo para el Vc.

Para los gases cuánticos (v. gr.: He, H₂, D₂), R.H. Newton (201) fue el primero en proponer el uso de propiedades críticas modificadas. Posteriormente Gunn, Chueh y Prausnitz propusieron (103) para estos compuestos:

$$T_c = \frac{T_c^\circ}{1 + \frac{21.8}{MT}} ; \quad P_c = \frac{P_c^\circ}{1 + \frac{44.2}{MT}} \quad \text{y} \quad \omega = 0. \quad (1.2-6)$$

donde Tc° y Pc° son constantes específicas para cada gas cuántico, las que junto con Vc°, están tabuladas en la referencia 103. Para los gases cuánticos se adoptará el uso de estas ecuaciones, por ser actualmente el método más aceptado.

En lo que respecta a las fracciones o cortes del petróleo, se acostumbra tratarlos como pseudocomponentes, asignando a cada corte valores de los parámetros básicos en función de su gravedad específica, temperatura de ebullición media, etc. (156,157,241). Incluso existe una comparación entre varios de estos métodos (57).

1.3 Aplicaciones de las Ecuaciones de Estado

Para el cálculo de todas las propiedades termodinámicas de sustancias (puras o mezclas), la información necesaria y suficiente (18) que se requiere es:

- 1) Capacidad térmica de cada componente como gas ideal en función de la temperatura.
- 2) Comportamiento P-V-T de la sustancia a diferentes condiciones de temperatura, presión, y, en caso de mezclas, composición (i.e. una ecuación de estado).
- 3) Energía libre y entalpía de formación de cada componente en un estado de referencia.

En caso de que no ocurran reacciones químicas, la información del punto 3 resulta irrelevante. El banco de datos del libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (240) incluye valores de las propiedades mencionadas en los puntos 1 y 3, y dicho libro, además, reporta métodos de estimación de estos parámetros.

Con las propias palabras de Martin (187): "combinada con las relaciones termodinámicas apropiadas, una ecuación de estado bien comportada puede (por sí sola) predecir con gran precisión cambios isotérmicos en la capacidad térmica, entalpía, entropía, y fugacidad, equilibrio líquido vapor de mezclas, y, ofrece asistencia en las correlaciones de las propiedades de transporte". Con una ecuación de estado también se pueden predecir coeficientes de Joule-Thompson, velocidades del sonido (256), calores de mezclado, propiedades críticas de mezclas, equilibrios de fases: líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, sólido-líquido-vapor, congelación de un sólido en un líquido y solubilidad.

Para una planta de procesos químicos típica (205), del 50 al 80% de la inversión se utiliza para procesos de separación de mezclas, de aquí que la aplicación industrial más importante que tienen las ecuaciones de estado es y seguirá siendo (3), en la predicción del equilibrio de fases. El volumen, y los cambios isotérmicos de entalpía y entropía son también particularmente importantes en las aplicaciones ingenieriles (176).

Según Hopke (128), en Exxon las ecuaciones de estado son el corazón de la simulación por computadora del comportamiento de fases en los medios de separación, tuberías, plantas de gas y recipientes de aceite condensado o volátil.

En los últimos quince años la predicción de las propiedades críticas de mezclas (146, 263, 122, 264, 213, 134, 196) ha recibido gran atención, en parte debido a la creciente importancia industrial de los procesos a alta presión y particularmente debido al uso del gas natural (120).

Recientemente Shah y Bishnoi (254) aplicaron ecuaciones de estado con el procedimiento de Ishii y Otto (136) para el cálculo de separaciones multicomponentes de múltiples etapas.

Ya se han aplicado ecuaciones de estado a un nuevo proceso de separación (150), la extracción fluida supercrítica, que ofrece una alternativa a la extracción-líquida en las industrias alimenticia, farmacéutica y petroquímica.

Más recientemente aún se aplicaron ecuaciones de estado a la predicción de la temperatura límite de sobrecalentamiento de líquidos polares (210).

Esta propiedad es importante en vista de que la rapidez de vaporización de un líquido a una temperatura cercana a su límite de sobrecalentamiento ha llevado a la suposición de que un buen número de explosiones de laboratorio e industriales involucran líquidos sobrecalentados.

1.4 Alcance y Objetivo.

Existen varios trabajos de comparación de ecuaciones de estado. Algunos de ellos compararon de tres a catorce ecuaciones para predecir las propiedades de una sola sustancia pura (302,206) o de dos (255). Otros (65,181,277,249) compararon de cuatro a nueve ecuaciones de estado para predecir propiedades, en las fases vapor y gaseosa exclusivamente, de sustancias puras y mezclas. Tarakad y Danner (276) compararon 4 ecuaciones de estado para la predicción de entalpías de varios hidrocarburos y nitrógeno, así como para mezclas de éstos. Tal vez el trabajo más importante de los hasta ahora publicados es el de Tarakad, Spencer y Adler (277), quienes compararon ocho ecuaciones de estado (cinco generalizadas y tres particulares) para la predicción de densidades y fugacidades en las fases vapor y gaseosa de dieciséis sustancias puras y cuarenta y cinco mezclas, incluyendo un buen número de compuestos polares.

Como veremos en el siguiente capítulo algunas ecuaciones han sido probadas para predecir diversas propiedades en varias regiones del plano P-T. Además cada autor compara su ecuación con otra u otras ecuaciones, aduciendo, casi invariablemente, que su ecuación es mejor, o al menos igual, que las otras.

En 1968 Reid dijo (238): "Actualmente tenemos una gran variedad de ecuaciones de estado disponibles. La mayoría han sido probadas con tan sólo unos cuantos compuestos. Lo que se necesita es una evaluación crítica de éstas; la evaluación debe estar basada en datos experimentales confiables y unida a un buen análisis estadístico de errores, con una especificación de los tipos de compuestos para los cuales resulten errores grandes". En 1977 Adler y col. dijeron (3): "Ningún intento se ha hecho para proveer un tratado técnico de cada ecuación empleada por la industria...

Muy frecuentemente se deriva una nueva relación termodinámica, se prueba para unos cuantos sistemas, y se publica...", Daubert dijo (56): "Para que una ecuación sea generalmente válida, debe ser probada para componentes con una amplia gama de pesos y tipos moleculares, un intervalo amplio de composiciones y el plano completo de -- temperaturas y presiones" y Krolikowski preguntó (165): "¿Cuál ecuación de estado es aplicable a hidrocarburos, aldehidos y alcoholes? ¿Cómo debe tratarse la entalpía de líquidos con muchos componentes ligeros?".

Si bien reservamos al siguiente capítulo la presentación de las ecuaciones de estado analizadas y al capítulo 5 la descripción detallada de los datos utilizados, en breves palabras, esta tesis consiste en la comparación de treinta ecuaciones de estado (veintiocho generalizadas y dos particulares) para la predicción de propiedades volumétricas, cambios isotérmicos de entalpía y entropía, y, en el caso de -- sustancias puras, calores latentes de vaporización[†] (de por sí un trabajo largo, -- nos fue imposible incluir equilibrios de fases), de cincuenta y cinco sustancias puras y treinta y cuatro mezclas, en todo el plano P-T de importancia industrial, -- exceptuando la fase sólida, y también, en el caso de mezclas, las regiones de más -- de una fase.

Esperamos dejar claramente establecida la precisión de cada una de las ecuaciones analizadas, bajo todas las circunstancias mencionadas, con el objetivo primordial de ayudar al desarrollo de la Industria Química Mexicana.

[†] En la Sec. 9.5.2 también presentaremos los resultados obtenidos en las predicciones de cambios de entalpía de vaporización de dos mezclas de composición fija: el eutéctico difenilo - eter difenilico y el azeótropo etanol-agua.

CAPITULO 2

RELACIONES P-V-T

2.1 Clasificación.

En 1924 Partington (208) y Shilling dieron una lista de cincuenta y seis ecuaciones de estado. Tsonopoulos y Prausnitz (286) mencionan que, en 1929 Otto listó el mismo número de ecuaciones "importantes". Dodge (66) en su libro de 1944, hace saber que ya se habían propuesto más de cien ecuaciones de estado.

Actualmente sería temerario dar un valor al número de ecuaciones hasta ahora propuestas. Indudablemente han sido muchas decenas. Para dar una idea, tan sólo en 1976, se propusieron, al menos, siete ecuaciones de estado (200,153,287,117,258, 212,86), las cuatro primeras particulares, y las tres últimas, que por cierto vamos a utilizar, generalizadas.

En cuanto a su versatilidad, las ecuaciones de estado se pueden clasificar en los dos grupos previamente mencionados. Las ecuaciones generalizadas son aquellas que, para poder ser aplicadas, solamente requieren del conocimiento del valor de los parámetros básicos (Sec.1.2) y, las particulares son aquellas que, para poder ser aplicadas, requieren del conocimiento de, generalmente dos o más, parámetros específicos de cada ecuación y particulares para cada substancia pura. Al menos hasta cierto punto, se puede considerar a las ecuaciones generalizadas como predictivas y a las particulares como meramente correlacionales.

Respecto a su complejidad algebraica, las ecuaciones de estado aquí analizadas se clasifican en lineales o cuadradas, cúbicas y de orden superior en el volumen. En el apéndice se describe la solución analítica del segundo grupo de ecuaciones y la solución numérica del tercero.

Exceptuando la ecuación de van der Waals, todas las ecuaciones de estado que vamos a considerar son empíricas. Recientemente (32,200,67,204,89,198,174,164,137,202,191,58) se han propuesto varias ecuaciones teóricas o semiteóricas, que actualmente son de uso limitado, debido a que son particulares. Más aún, en 1979 Mohanty y Davis (198) tuvieron el valor de aceptar, que su ecuación, desde un punto de vista pragmático (precisión - simplicidad), no ofrecía ventaja alguna sobre dos ---

ecuaciones empíricas (236,212), que aquí manejamos. No obstante esto, es de apoyarse la idea (97,176) de que, una vez que las ecuaciones de estado teóricas y semiteóricas sean generalizadas (muy probablemente no sea en base a los mismos parámetros básicos), y de preferencia simplificadas (v. gr.:137), el futuro de las ecuaciones de estado estará basado en esta clase de ecuaciones.

En tiempos recientes ha surgido una tercera opción (279,195), que tampoco vamos a considerar, la cual utiliza una ecuación de estado para una substancia de referencia (típicamente metano); para poder aplicar esta ecuación a otra substancia, la escalan, por medio de "factores de forma", particulares de cada substancia. Además de ser particulares, tienen la desventaja de ser más complejas (246,176) que las ecuaciones de orden superior, sin ofrecer ventajas en cuanto a precisión. Es por ello que, actualmente, en ingeniería, se pueden considerar de utilidad secundaria.

2.2 Ecuaciones de Estado Históricas.

1) Ecuación del gas ideal (ID.)

Después de los trabajos de Boyle, Mariotte, Charles y Gay-Lussac se propuso, quizá a principios del siglo pasado, la ecuación del gas ideal tal como se le conoce actualmente:

$$PV = RT \quad (2.2-1)$$

Para simplificar la notación, llamaremos volumen ideal, V_i , al volumen predicho por esta ecuación, es decir:

$$V_i = \frac{RT}{P} \quad (2.2-2)$$

2) Ecuación de van der Waals (VW.)

En 1873, van der Waals, en su tesis doctoral, propuso su muy famosa ecuación:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2.2-3)$$

la cual, expresada en potencias del volumen queda:

$$V^3 - (b + V_i)V^2 + AV - Ab = 0$$

$$A = a/P$$

(2.2-4)

Ciertamente esta ecuación no constituye el primer intento para corregir la ecuación del gas ideal pero sí es la primera que tomó en cuenta el punto crítico, y, siendo cúbica (que es el grado mínimo requerido para poder predecir la existencia de la fase líquida) es aplicable al líquido, aunque sólo sea en forma cualitativa (208). El fundamento teórico de esta ecuación puede consultarse en las refs. 208 y 449 .

Al aplicar las condiciones críticas (Ecs. 1.1-3 y 1.1-4) a la Ec. 2.2-3 (66, 187), se puede tener, de acuerdo al par de variables independientes (entre P_c , V_c y T_c) que se tome, tres formas diferentes de expresar a y b simultáneamente (187), que son inconsistentes entre sí debido a la falsedad del valor de Z_c (0.375) predicho por la ecuación de van der Waals. Empíricamente se ha visto que se obtienen -- los mejores resultados al usar P_c y T_c como variables independientes (140,187):

$$a = \frac{27}{64} Rrc$$

$$b = 0.125 Rrc$$

(2.2-5)

donde Rc y Rrc están definidas por las Ecs. 1.2-2 y 1.2-3 .

Ree (237) encontró que esta ecuación de estado no predice correctamente los calores latentes de vaporización ni siquiera para los fluidos simples, y Martin (186) dio la expresión del segundo coeficiente virial obtenido con VW.

3) Ecuación de Berthelot (BER)

Según Pitzer y col. (221, 179), en 1907 Berthelot propuso:

$$V = V_i + \frac{9Rc}{128} \left[1 - \frac{6}{T_r^2} \right] \quad (2.2-6)$$

la cual es una simplificación de una ecuación anterior (208) propuesta por el propio Berthelot, que sobrevivió a ésta gracias a su buena fama, ratificada por Lambert y col. (167), de que, aún a temperaturas bajas (208), da resultados muy satisfactorios para vapores a presiones bajas.

4) Ecuación de Beattie-Bridgeman (BB.)

En 1927 Beattie y Bridgeman (23) propusieron su ecuación, base de las ecuacio

nes de orden superior modernas, que, expandida en potencias del inverso del volumen (i.e. densidad) es:

$$P = RT/V + (RTBo - RC/T^2 - Ao)/V^2 + (Aoa - RTBob - RBoC/T^2)/V^3 + RBobC/(T^2V^4) \quad (2.2-7)$$

donde Bo, C, Ao, a y b son constantes particulares de cada sustancia. Aplicada en el artículo original (23) al bióxido de carbono y al éter etílico gaseosos, al año siguiente los autores dieron (24) constantes para otros ocho gases. Actualmente existen compilaciones de las constantes (66,22,10) para varios gases.

En el tercer artículo de la serie (25) los autores mostraron la aplicabilidad de su ecuación a presiones bajas. Si bien reconocido con anterioridad, Tsouopoulos y Prausnitz (286) ratificaron que esta ecuación es "muy pobre" a volúmenes menores al crítico, implicando su inaplicabilidad a la fase líquida (255). Se han hecho algunos intentos para generalizar las constantes de esta ecuación (272,262), pero, debido a las desventajas inherentes a ella, no se tomaron en cuenta.

5) Ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

En 1940 Benedict, Webb y Rubin (27) propusieron su ahora famosísima ecuación:

$$P = RT/V + (BoRT - Ao - Co/T^2)/V^2 + (bRT - a)/V^3 + a\alpha/V^6 + (c/(V^3T^2))(1 + \gamma/V^2) \exp(-\gamma/V^2) \quad (2.2-8)$$

donde Bo, Ao, Co, b, a, α , c y γ son constantes particulares de cada sustancia.

Esta ecuación es aplicable (27,29) a volúmenes reducidos mayores que 5/9 y, según sus propios autores, se puede considerar como una modificación de la ecuación de Beattie-Bridgeman que permite la representación más precisa de las propiedades de fluidos a densidades altas. Actualmente se puede decir que ha sido la fuente directa para la mayoría de las ecuaciones de orden superior modernas.

Si bien los autores describieron un método para encontrar el valor de las constantes (27), se han desarrollado varios métodos y criterios para la obtención de éstas (40,178,38) a partir de grandes cantidades de datos experimentales.

Con el advenimiento de las computadoras, en 1951 Benedict y col. (29,30,31) le dieron un nuevo impulso a esta ecuación; entre otras cosas, extendieron el número de compuestos para los cuales se tenían constantes de tres a doce. A partir de aquel año se han reportado constantes para una gran variedad de fluidos (252,257,305,253,47,91) e inclusive para una mezcla reaccionante (253). Por otro lado hay quien ha correlacionado los valores de las constantes para una familia de compues-

tos muy específicos a partir de las constantes de un miembro (99,155). Entre las compilaciones de constantes para varias sustancias, son de especial relevancia la de Cooper y Goldfrank (44) y la de Bishnoi, Miranda y Robinson (36). Es importante recalcar que, tal como Leung y Quon lo muestran (178), para una misma sustancia, de acuerdo al método de ajuste utilizado, se pueden obtener juegos de constantes, que, dando un buen ajuste cada uno, son marcadamente diferentes entre sí. Es por ello que, como recomiendan Reid, Prausnitz y Sherwood (240) nunca se deben mezclar constantes obtenidas con distintos métodos.

Cullen y Kobe (48) aplicaron esta ecuación para predecir el equilibrio líquido-vapor del sistema propano-bióxido de carbono y, Motard y Organick (199) lo hicieron para mezclas de hidrógeno con hidrocarburos, tomando C_0 , y en el caso del hidrógeno también γ , como funciones de la temperatura. La aplicabilidad de esta ecuación y la de la ecuación de Beattie-Bridgeman, para predecir capacidades caloríficas de dos gases han sido discutidas por de Nevers y Martin (59). La ecuación de Benedict-Webb-Rubin fue injustificadamente criticada por Shah y Thodos (255) así como por Auslaender (9) y defendida mediante sendas contestaciones de Barner y Adler (12,14).

Para ajustar las presiones de vapor subatmosféricas, Benedict, Webb y Rubin (29) propusieron que, a temperaturas bajas, C_0 fuese una función de la temperatura y, después de que Sehgal y col. (251) encontraron que la ecuación original (i.e. con los ocho parámetros constantes) predecía entalpías erróneas en la región líquida, Barner y Adler (13) dijeron que, a temperaturas bajas, los valores calculados para las entalpías de líquido, son fuertemente dependientes de la derivada de C_0 con respecto a la temperatura.

Para el butano, Yorizane y Masuoka (302) encontraron que, en la región de dos fases, la ecuación de Hirschfelder y col. (121), recientemente comentada por Johnson (149), es más precisa que la ecuación de Benedict, Webb y Rubin. No obstante, la relativa simplicidad de esta última respecto a la primera es lo que, al menos en parte, le ha dado mucho más popularidad a la ecuación BWR.

Por razones históricas, para no complicar injustificadamente la ecuación, y por haber disponibles un mayor número de constantes, utilizaremos a lo largo de esta tesis, la ecuación original, con parámetros constantes, propuesta por Benedict, Webb y Rubin (27). Siendo ésta, junto con la de Beattie y Bridgeman, las dos únicas ecuaciones particulares que se van a considerar.

6) Ecuación de Redlich-Kwong (RK)

En 1949 Redlich y Kwong (236) propusieron su ahora muy famosa ecuación:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)} \quad (2.2-9)$$

la cual, arreglada en potencias del volumen es:

$$V^3 - ViV^2 + (A - b^2 - Vib)V - Ab = 0 \quad (2.2-10)$$

$$A = a/(P\sqrt{T})$$

Aplicando las condiciones críticas y después de una serie de manipulaciones algebraicas tal como mostró Epstein (78) tenemos:

$$a = \Omega a R r c \sqrt{T_c} \quad (2.2-11)$$

$$b = \Omega b R c \quad (2.2-12)$$

$$\Omega a = (9(2^{1/3} - 1))^{-1} = 0.42748023... \quad (2.2-13)$$

$$\Omega b = (2^{1/3} - 1)/3 = 0.08664035... \quad (2.2-14)$$

Harmens (112) usó otro método para encontrar estas constantes.

Si bien, como se puede observar en la Fig. 1 del artículo original (236), esta ecuación es notablemente superior a cualquiera de las ecuaciones cúbicas propuestas hasta esa época, la primera referencia que de ella se pudo hallar es de 1955 (290); inclusive, en ese mismo año, Martin y Hou (190) citan otras ecuaciones de dos constantes como las mejores. Cuatro años después, en una reseña de ecuaciones de estado, Gambill dijo (87): "es quizá la mejor de las relaciones de dos constantes". Otros cuatro años después, Edmister, Thompson y Yarborough (75) la recomendaron para cálculos de balances de entalpías. Empero, la enorme fama de la que esta ecuación goza no tuvo su origen sino hasta 1965, gracias al trabajo de Shah y Thodos (255), quienes dijeron: "parece poseer una combinación de simplicidad y precisión, sobre intervalos amplios de temperatura y presión, que la hace acreedora a escrutinios posteriores". En 1969, veinte años después de su publicación, Bjerre y Bak (37) obtuvieron, mediante consideraciones teóricas, que una ecuación del tipo de la de Redlich-Kwong, representaba una amplia mejoría sobre la de van der Waals.

Vasta en verdad es la literatura que esta ecuación ha inspirado a partir de 1965. De hecho, buena parte de las ecuaciones de estado aquí utilizadas son meramente modificaciones generalizadas de ella, y, por otro lado, existen un buen número de trabajos (245,145,52,54,304,144,147,60,62,117,295,17,64,63,153) que la han utilizado como un modelo de correlación, ajustándole el valor de las constantes a y b para cada sustancia o grupo de sustancias.

Esta ecuación ha sido incluida en una buena porción de los estudios comparativos hasta ahora publicados (255,302,65,181,206,277) y en muchas de las presentacio-

nes (una de éstas encubierta en forma de estudio comparativo (188)) de las ecuaciones de estado modernas.

Entre las múltiples ocasiones en que se ha utilizado esta ecuación para muy -- diversos fines, cabe mencionar que los primeros trabajos para la predicción de propiedades críticas de mezclas (146,263,122,264) la utilizaron. Recientemente ----- Djordjević, Duduković y Tasić (64) encontraron, al aplicar esta ecuación al monóxido de carbono gaseoso, que la desviación porcentual absoluta media era de 4.103% y 3.722% para Cp y Cv respectivamente.

Abbott (2) llamó al periodo comprendido entre 1967 y 1977 la 'Década de ----- Redlich-Kwong', pero, todavía en 1979 y 1980 se propusieron otras ecuaciones (300, 289,260,261,233), que son modificaciones de RK.

Merecen especial mención la reseña de esta ecuación hecha por Horvath (129, -- 130) hace algunos años, y los trabajos de su aplicabilidad a mezclas hechos por -- Hlavatý (124,125). Para terminar, diremos que Wichterle (297) presentó una tabla y algunos comentarios acerca de varias modificaciones, particulares y generalizadas, de la ecuación de Redlich y Kwong.

7) Ecuación de Wilson (WIL)

En 1964 Wilson propuso una ecuación (298), que en su forma generalizada, propuesta por el propio Wilson (299) es:

$$Z = \frac{V}{V-b} - f \frac{b}{V+b} \quad (2.2-15)$$

arreglada en potencias de volumen queda:

$$V^3 - ViV^2 + (Vib(f-1) - b^2)V - Vib^2f = 0 \quad (2.2-16)$$

donde:

$$f = \frac{\Omega a}{\Omega b} \{ 1 + (1.57 + 1.62\omega) (Tr^{-1} - 1) \} \quad (2.2-17)$$

Ωa , Ωb y b están dadas por las Ecs. 2.2-12 a 2.2-14, y ω es el factor acéntrico, de finido mediante la Ec. 1.2-4.

Propuesta en su versión particular (298) para mostrar las ventajas del uso --- exclusivo de una ecuación de estado para correlacionar datos del equilibrio de fases, pensamos que, a pesar de que ha sido mencionada en la literatura (286,65,246, 2,97), no se le ha dado el valor que merece, en vista de que una buena parte del --- gran mérito atribuido a la ecuación de Soave le corresponde en realidad, a la versión generalizada (299) de la ecuación de Wilson.

2.3 Ecuaciones propuestas de 1970 a 1972.

8) Ecuación de Sugie-Lu (SUL y REY)

Tabla 2.1 Primera Parte de la Ecuación de Sugie y Lu (273),
Aplicable para $Tr > 1$ si $Pr > 1$ y $Tr > 1.02$ si $Pr < 1$

$$P = \frac{RT}{V - b + c} - \frac{aT^{-0.5}}{(V + c)(V + b + c)} + \frac{dT^2}{V^2} + \sum_{i=1}^5 \frac{E_i + F_i T + G_i T^{-2}}{V^{i+1}} \quad (2.3-1)$$

$$Rca = RrcTc^2 \quad (2.3-2)$$

$$Rcb = Rrc\sqrt{Tc} \quad (2.3-3)$$

$$Rcc = R^2/Pc \quad (2.3-4)$$

$$a = 0.42748Rcb \quad (2.3-5)$$

$$b = 0.08664Rc \quad (2.3-6)$$

$$c = Rc(1 - 3Zc)/3 \quad (2.3-7)$$

$$d = Rcc(-4.9882 \times 10^{-3} + 7.4904 \times 10^{-2} \omega) \quad (2.3-8)$$

$$e_1 = -6.7421 \times 10^{-2} - 5.5509 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-9)$$

$$e_2 = -4.2765 \times 10^{-2} - 1.0221 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-10)$$

$$e_3 = -2.2213 \times 10^{-4} - 5.8986 \times 10^{-3} \omega \quad (2.3-11)$$

$$e_4 = 4.1495 \times 10^{-4} + 4.1457 \times 10^{-4} \omega \quad (2.3-12)$$

$$e_5 = 4.7332 \times 10^{-5} + 3.6809 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-13)$$

$$f_1 = 8.6454 \times 10^{-2} + 1.9838 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-14)$$

$$f_2 = 1.0955 \times 10^{-2} - 6.6320 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-15)$$

$$f_3 = 3.7028 \times 10^{-3} + 1.8764 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-16)$$

$$f_4 = -5.3805 \times 10^{-4} - 1.7176 \times 10^{-3} \omega \quad (2.3-17)$$

$$f_5 = 2.5478 \times 10^{-5} - 1.1957 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-18)$$

$$g_1 = 3.1751 \times 10^{-2} - 1.9409 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-19)$$

$$g_2 = -6.8871 \times 10^{-4} + 5.4512 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-20)$$

$$g_3 = 7.0579 \times 10^{-3} - 5.5635 \times 10^{-3} \omega \quad (2.3-21)$$

$$g_4 = -1.9279 \times 10^{-3} + 7.9439 \times 10^{-4} \omega \quad (2.3-22)$$

$$g_5 = 1.0455 \times 10^{-4} - 9.1929 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-23)$$

$$E_i = RrcRc^{i-1}e_i \quad (2.3-24)$$

$$F_i = RRc^i f_i \quad (2.3-25)$$

$$G_i = RcaRc^{i-1}g_i \quad (2.3-26)$$

} (i=1, 2, 3, 4, 5)

Toca ahora el turno de presentar la ecuación más complicada que se va a utilizar. Aún cuando a primera vista no lo parece, la ecuación de Sugie y Lu (273,274), en sus dos partes, no es más que otra modificación a la ecuación de Redlich-Kwong. La primera y la segunda parte de la ecuación, así como sus constantes, se presentan en las Tablas 2.1 y 2.2 respectivamente.

Tabla 2.2 Segunda Parte de la Ecuación de Sugie y Lu (274),
Aplicable para $0.56 < Tr < 1$, $Pr < 9$ y $1 < Tr < 1.02$ si $Pr < 1$

$$P = \frac{RT}{V - b + c} - \frac{aT^{-0.5}}{(V + c)(V + b + c)} + \sum_{i=1}^{10} \frac{HiT + KiT^{-0.5}}{Vi+1} \quad (2.3-27)$$

$$h_1 = 9.7806 \times 10^{-2} + 7.0750 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-28)$$

$$h_2 = -6.5927 \times 10^{-2} - 3.0890 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-29)$$

$$h_3 = 1.4085 \times 10^{-2} + 1.0353 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-30)$$

$$h_4 = 2.8115 \times 10^{-3} - 9.8715 \times 10^{-3} \omega \quad (2.3-31)$$

$$h_5 = -1.1178 \times 10^{-3} + 6.6578 \times 10^{-4} \omega \quad (2.3-32)$$

$$h_6 = 2.3658 \times 10^{-5} + 4.6647 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-33)$$

$$h_7 = 1.6314 \times 10^{-5} - 2.6384 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-34)$$

$$h_8 = -2.6225 \times 10^{-7} + 4.4515 \times 10^{-7} \omega \quad (2.3-35)$$

$$h_9 = -1.1441 \times 10^{-7} + 1.8492 \times 10^{-8} \omega \quad (2.3-36)$$

$$h_{10} = 2.6681 \times 10^{-9} + 1.3076 \times 10^{-8} \omega \quad (2.3-37)$$

$$k_1 = -5.1775 \times 10^{-2} - 6.8365 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-38)$$

$$k_2 = 3.5828 \times 10^{-2} + 2.8289 \times 10^{-1} \omega \quad (2.3-39)$$

$$k_3 = -1.5493 \times 10^{-2} - 8.9116 \times 10^{-2} \omega \quad (2.3-40)$$

$$k_4 = 2.1163 \times 10^{-3} + 5.8262 \times 10^{-3} \omega \quad (2.3-41)$$

$$k_5 = 4.3405 \times 10^{-5} - 4.6678 \times 10^{-4} \omega \quad (2.3-42)$$

$$k_6 = -1.9517 \times 10^{-5} + 8.8237 \times 10^{-5} \omega \quad (2.3-43)$$

$$k_7 = -9.1644 \times 10^{-7} + 4.7942 \times 10^{-6} \omega \quad (2.3-44)$$

$$k_8 = 2.1117 \times 10^{-8} - 4.7493 \times 10^{-8} \omega \quad (2.3-45)$$

$$k_9 = -1.4070 \times 10^{-8} - 1.3246 \times 10^{-8} \omega \quad (2.3-46)$$

$$k_{10} = 3.1756 \times 10^{-9} - 8.3832 \times 10^{-9} \omega \quad (2.3-47)$$

$$H_i = RRc^i h_i \quad (i = 1, 2, 3 \dots 10) \quad (2.3-48)$$

$$K_i = RcbRc^{i-1} k_i \quad (i = 1, 2, 3 \dots 10) \quad (2.3-49)$$

Tal como lo dicen los títulos de sus artículos originales, la primera parte es para gases, y la segunda, fundamentalmente, para vapores y líquidos, estando claramente definidas las regiones de aplicación de cada una de ellas en sendas Tablas. Es importante hacer notar que a, b y c son comunes a ambas partes, siendo las primeras dos constantes (a y b) idénticas a sus homónimas de la ecuación de Redlich-Kwong.

Las constantes d, k_1 , k_2 y k_3 listadas en las Tablas 2.1 y 2.2, son en realidad aproximaciones dadas por Sugie y Lu (273,274) a las siguientes sumas:

$$d = Rcc \left\{ - \sum_{i=1}^5 \frac{e_i + f_i + g_i}{Zc^{i-1}} \right\} \quad (2.3-50)$$

$$k_1 = - \sum_{i=1}^{10} \frac{(i-2)(i-3)h_i}{2Zc^{i-1}} - \sum_{i=4}^{10} \frac{(i-2)(i-3)k_i}{2Zc^{i-1}} \quad (2.3-51)$$

$$k_2 = \sum_{i=1}^{10} \frac{(i-1)(i-3)h_i}{Zc^{i-2}} + \sum_{i=4}^{10} \frac{(i-1)(i-3)k_i}{Zc^{i-2}} \quad (2.3-52)$$

$$k_3 = - \sum_{i=1}^{10} \frac{(i-1)(i-2)h_i}{2Zc^{i-3}} - \sum_{i=4}^{10} \frac{(i-1)(i-2)k_i}{2Zc^{i-3}} \quad (2.3-53)$$

A la ecuación de Sugie-Lu tal y como se lista en las Tablas 2.1 y 2.2 le llamaremos "versión simplificada de la ecuación de Sugie-Lu", y, de ahora en adelante la denotaremos mediante las siglas SUL; mientras que, a la ecuación con las sumatorias de las Ecs. 2.3-50 a 53 en lugar de sus valores simplificados (Ecs. 2.3-8 y 2.3-38 a 40) le llamaremos "versión completa de la ecuación de Sugie-Lu" y, a partir de este punto, la denotaremos mediante las siglas REY.

9) Ecuación de Barner-Adler (BA.)

Barner y Adler (15) propusieron una ecuación, la cual, siendo una modificación de una ecuación propuesta anteriormente por Joffe (139), es ligeramente superior a otras ecuaciones al aplicarse para vapores saturados de fluidos normales (v. gr.: hidrocarburos, CO_2 , H_2S , SO_2 y N_2O) y para mezclas de gas natural (277). La ecuación con sus respectivas constantes se presenta en la Tabla 2,3.

Según sus proponentes esta ecuación no es aplicable a la fase líquida y, para

obtener predicciones fidedignas, su utilización debe restringirse a temperaturas reducidas menores que 1.5 y a volúmenes reducidos mayores que 0.6 .

Tabla 2.3 Ecuación de Barner-Adler (15)

$$P = \frac{RT}{V-B} - \frac{AFa}{V(V-B)} + \frac{CFc}{V(V-B)^2} - \frac{DFd}{V(V-B)^3} + \frac{EFe}{V(V-B)^4} \quad (2.3-54)$$

$$h = 1 - \sqrt{1.6(0.3361 + 0.0713\omega)} \quad (2.3-55)$$

$$W = \omega^{2/3} \quad (2.3-56)$$

$$A = 0.25Rrc\{(5h - 1) + 2.5(1 - h)^2\} \quad (2.3-57)$$

$$B = 0.25Rc(5h - 1) \quad (2.3-58)$$

$$C = 5RrcRc(1 - h)^3/32 \quad (2.3-59)$$

$$D = 5RrcRc^2(1 - h)^4/256 \quad (2.3-60)$$

$$E = RrcRc^3(1 - h)^5/1024 \quad (2.3-61)$$

$$Fa = 1 + \frac{(0.904 + 3.716\omega)(Tr^{-1} - 1)}{(5h - 1) + 2.5(1 - h)^2} \quad (2.3-62)$$

$$Fc = 1 + \frac{32(0.043 + 0.17\omega)(Tr^{-1} - 1)}{5(1 - h)^3} \quad (2.3-63)$$

$$Fd = -0.30 - 6.28W + (1.89 + 13.59W)Tr^{-1} - (0.59 + 7.31W)Tr^{-2} \quad (2.3-64)$$

$$Fe = 0.23 - 2.58W + (1.25 + 8.99W)Tr^{-2} - (0.48 + 6.41W)Tr^{-4} \quad (2.3-65)$$

10) Ecuación de Gray-Rent-Zudkevitch (GRZ)

Para mejorar las predicciones de la ecuación de Redlich-Kwong en la región de vapor saturado hasta el punto crítico, Gray, Rent y Zudkevitch (98) propusieron agregar al valor del factor de compresibilidad predicho por aquella un término de corrección:

$$Z = Z_{RK} + Z_2 \quad (2.3-66)$$

donde Z_{RK} es el factor de compresibilidad obtenido al resolver la Ec. 2.2-10, y

$$Z_2 = D_1 Tr^2 Pr^2 \exp \{-7000(1 - Tr)^2 - 770(1.02 - Pr)^2\} + \frac{\omega(D_7 + D_8 Tr^2)Pr}{Tr^4 + Pr^4} + \frac{\omega(D_3 + D_4 Tr)Pr^2}{(1 + Tr)^4 + Pr^4} + \frac{\{D_2 + \omega(D_5 + D_6 Tr)\}Pr^3}{(1 + Tr)^4 + Pr^4} \quad (2.3-67)$$

$$\begin{aligned} D_1 &= -0.04666626 & D_2 &= -0.11386032 & D_3 &= -41.76451266 \\ D_4 &= 40.47298767 & D_5 &= 12.55135462 & D_6 &= -12.55831122 \\ D_7 &= -0.464419 & D_8 &= 0.424568 \end{aligned}$$

En vista de que Z_2 corrige exclusivamente las predicciones para gases y vapores, esta ecuación es inaplicable a líquidos.

11) Ecuación de Starling-Han (STA)

En un fructífero intento para extender el intervalo de aplicación de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin, Starling y col. (270,46,266) propusieron una nueva ecuación de estado para correlacionar datos de sustancias importantes en la Industria del Petróleo (i.e. Fluidos normales).

Tabla 2.4 Ecuación de Starling-Han (268)

$$P = RT/V + (BoRT - Ao - Co/T^2 + Do/T^3 - Eo/T^4)/V^2 + (bRT - a - d/T)/V^3 + \alpha(a + d/T)/V^6 + c/(T^2V^3)(1 + \gamma/V^2)\exp(-\gamma/V^2) \quad (2.3-68)$$

$$Ao = RTcVc(1.28438 - 0.920731\omega) \quad (2.3-69)$$

$$Bo = Vc(0.443690 + 0.115449\omega) \quad (2.3-70)$$

$$Co = RTc^3Vc(0.356306 + 1.70871\omega) \quad (2.3-71)$$

$$Do = RTc^4Vc(0.0307452 + 0.179433\omega) \quad (2.3-72)$$

$$Eo = RTc^5Vc(0.006450 - 0.022143\omega\exp(-3.8\omega)) \quad (2.3-73)$$

$$a = RTcVc^2(0.484011 + 0.754130\omega) \quad (2.3-74)$$

$$b = Vc^2(0.528629 + 0.349261\omega) \quad (2.3-75)$$

$$c = RTc^3Vc^2(0.504087 + 1.32245\omega) \quad (2.3-76)$$

$$d = RTc^2Vc^2(0.0732828 + 0.463492\omega) \quad (2.3-77)$$

$$\alpha = Vc^3(0.0705233 - 0.044448\omega) \quad (2.3-78)$$

$$\gamma = Vc^2(0.544979 - 0.270896\omega) \quad (2.3-79)$$

Posteriormente Starling y Han (268) generalizaron los parámetros de esta ecuación.

ción, la cual está listada en la Tabla 2.4. Starling y Han (269) mostraron algunas aplicaciones de su ecuación; Starling escribió un libro sobre ella (267) y dijo -- que es capaz de predecir propiedades a temperaturas reducidas tan bajas como 0.3 y densidades reducidas tan altas como 3.0 (266). Un detalle curioso de esta ecuación es que utiliza T_c , ω y V_c pero no P_c .

12) Ecuación de Lee-Edmister (LE.)

Lee y Edmister (170,169) desarrollaron una ecuación de estado, particularmente recomendada para cálculos de fugacidades y cambios isotérmicos de entalpías en la fase vapor. Expresada en términos de potencias del volumen la ecuación es:

$$V^3 - V_i V^2 + (a/P - V_i b - b^2)V + (ab - c)/P = 0 \quad (2.3-80)$$

donde:

$$a = a_1 - a_2 T + a_3 T^{-1} + a_4 T^{-5} \quad (2.3-81)$$

$$b = 0.0982 R c \quad (2.3-82)$$

$$c = c_1 T^{-0.5} + c_2 T^{-2} \quad (2.3-83)$$

$$a_1 = R c (0.25913 - 0.031314 \omega) \quad (2.3-84)$$

$$a_2 = R c (0.0249 + 0.15369 \omega) \quad (2.3-85)$$

$$a_3 = R c T c (0.2015 + 0.21642 \omega) \quad (2.3-86)$$

$$a_4 = 0.042 R c T c^5 \omega \quad (2.3-87)$$

$$c_1 = 0.059904 R c R c \sqrt{T c} (1 - \omega) \quad (2.3-88)$$

$$c_2 = R c R c T c^2 (0.018126 + 0.091944 \omega) \quad (2.3-89)$$

13) Ecuación de Soave (SOA y GAD)

Como lo muestran Reid, Prausnitz y Sherwood (240), la famosa ecuación de Soave (259) puede expresarse mediante las Ecs. 2.2-12 a 16 siendo la única diferencia respecto a la de Wilson su expresión para f :

$$f = \frac{\Omega a}{T r \Omega b} [1 + m(1 - \sqrt{T r})]^2 \quad (2.3-90)$$

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 \quad (2.3-91)$$

Al compararla con la de Wilson, Abbott dijo (2): "los valores del segundo coeficiente virial generados por la ecuación de Soave son prácticamente idénticos a --

los calculados con la ecuación de Wilson a temperaturas reducidas menores o iguales a 1. Sin embargo, a temperaturas supercríticas, los primeros están en mejor concordancia con los datos experimentales. "

Al probar seis métodos diferentes para predecir entalpías, Tarakad y Danner -- (276) encontraron que la ecuación de Soave estaba entre los tres mejores, siendo el más sencillo de éstos. Entre cuatro ecuaciones de estado para predecir coeficientes de fugacidad, Lin y Daubert (181) hallaron que era la más recomendable para hidrocarburos puros como vapores saturados a temperaturas altas. Asselineau, Bogdanić y Vidal (8) mostraron que, para vapores y gases, esta ecuación es confiable para compuestos halogenados y sus mezclas; mientras que Tarakad, Spencer y Adler (277) encontraron que daba, globalmente, las mejores predicciones para mezclas de alcoholes, entre las ecuaciones que manejaron. Por otro lado, para el volumen de líquido, las estimaciones obtenidas son de 10 a 35% mayores que los valores experimentales (183).

La fama de esta ecuación ha llevado a varios autores a utilizarla como modelo para una diversidad de aplicaciones de las ecuaciones de estado (133,134,254,81,196,210) y a otros como modelo de comparación en la presentación de sus propias ecuaciones. Recientemente Joffe (142) utilizó la Ec. 2.3-90 para manejar la ecuación particular de Martin (188) y Mathias (448) le añadió un parámetro ajustable por componente y parámetros de interacción para correlacionar el equilibrio líquido-vapor de mezclas polares.

Usando datos del Instituto del Petróleo de E.U.A. (API), en 1978 Graboski y -- Daubert (94) reajustaron el valor de la m de esta ecuación, obteniendo:

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (2.3-92)$$

Se llamará "versión original de la ecuación de Soave" (SOA), cuando ' m ' esté definida mediante la Ec. 2.3-91 y "versión Graboski-Daubert de la ecuación de Soave" (GAD) cuando se use la Ec. 2.3-92 en lugar de aquélla.

A pesar de que Gray (97) dijo que GAD constituía un "notable desarrollo reciente", Lin (184), usando datos experimentales del propio Gray, encontró la superioridad de SOA sobre GAD para el cálculo de equilibrios de fases para sistemas de hidrocarburos con hidrógeno.

2.4 Ecuaciones Propuestas de 1973 a 1975

14) Ecuación de Lee-Erbar-Edmister (LEE)

Particularmente fecundo en ecuaciones de estado generalizadas fue el año de --

1973. Aunque el primer artículo apareció el año anterior, la ecuación de Lee, Erbar y Edmister (171,172) es la primera que vamos a considerar en esta sección; es una modificación a la ecuación de Lee-Edmister para extender la aplicabilidad a temperaturas bajas y para simplificar los procedimientos de cálculo, la cual, expresada en potencias del volumen es:

$$V^3 - ViV^2 + (a/P - b^2 - Vib)V + b(a - c)/P = 0 \quad (2.4-1)$$

$$a = Rrc\{0.246105 + 0.02869\omega - (0.037472 + 0.149687\omega)Tr + (0.16406 + 0.023727\omega)/Tr + (0.04937 + 0.132433\omega)/Tr^2\} \quad (2.4-2)$$

$$b = Rc(0.086313 + 0.002\omega) \quad (2.4-3)$$

$$c = Rrc\{(0.451169 + 0.00948\omega)/\sqrt{Tr} + (0.387082 + 0.078842\omega)/Tr^2\} \quad (2.4-4)$$

15) Ecuación de Barnés (BAR)

Otra modificación a la ecuación de Redlich-Kwong, que bien pudo haber recibido el mérito atribuido a Soave, es la ecuación de Barnés, la cual está definida mediante las Ecs. 2.2-12 a 2.2-16 y (240):

$$f = \frac{\Omega a}{\Omega b} \{1 + (0.9 + 1.21\omega)(Tr^{-1.5} - 1)\} \quad (2.4-5)$$

16) Ecuación BWR24 de Yamada (B24)

Yamada (302) propuso un par de modificaciones a la ecuación de Benedict-Webb-Rubin. La primera de ellas es, según su autor, idéntica a la usada previamente por Edmister, Vairogs y Klekers (76) y está restringida a densidades reducidas menores de 1.8; la cual, corrigiendo un error que tiene el artículo original, es:

$$Z = 1 + (Bo - Ao/Tr - Co/Tr^3)/Vs + (b - a/Tr)/Vs^2 + \alpha/(Vs^5Tr) + c/(Tr^3Vs^2)(1 + \gamma/Vs^2)\exp(-\gamma/Vs^2) \quad (2.4-6)$$

donde:

$$Vs = V/Vsc \quad (2.4-7)$$

$$Bo = 0.39911 + 0.59024\omega - 2.89764\omega^2 \quad (2.4-8)$$

$$Ao = 1.14847 + 0.39761\omega - 6.66115\omega^2 \quad (2.4-9)$$

$$Co = 0.39050 + 0.87856\omega + 3.38459\omega^2 \quad (2.4-10)$$

$$b = 0.31077 + 1.94019\omega - 1.27801\omega^2 \quad (2.4-11)$$

$$a = 0.24505 + 3.50431\omega - 0.77333\omega^2 \quad (2.4-12)$$

$$c = 0.36622 + 2.30309\omega - 0.10514\omega^2 \quad (2.4-13)$$

$$\alpha = 0.03707 + 0.14000\omega + 0.07786\omega^2 \quad (2.4-14)$$

$$\gamma = 0.60200 - 0.35000\omega + 0.02500\omega^2 \quad (2.4-15)$$

Tabla 2.5 Ecuación BWR44 de Yamada (301)

$$Z = 1 + (B_0 + B_1/Tr + B_2/Tr^2 + B_3/Tr^3)/Vs + \{C_0 + C_1/Tr + C_2/Tr^2 + C_3/Tr^3(1 + C_4/Vs^2)\exp(-C_4/Vs^2)\}/Vs^2 + (D_0 + D_1/Tr)/Vs^3 + \{E_0 + E_1/Tr(1 + E_2/Vs^4)\exp(-E_2/Vs^4)\}/Vs^4 + (F_0 + F_1/Tr)/Vs^5 \quad (2.4-16)$$

$$B_0 = 0.433757 - 3.246378\omega \quad (2.4-17)$$

$$B_1 = -0.862937 + 9.939630\omega \quad (2.4-18)$$

$$B_2 = -0.756530 - 8.293955\omega \quad (2.4-19)$$

$$B_3 = 0.027745 + 0.917885\omega \quad (2.4-20)$$

$$C_0 = 0.094959 + 8.236604\omega - 21.016663\omega^2 \quad (2.4-21)$$

$$C_1 = 0.109501 - 12.094533\omega + 31.417587\omega^2 \quad (2.4-22)$$

$$C_2 = -0.122534 + 2.069143\omega - 4.935475\omega^2 \quad (2.4-23)$$

$$C_3 = 0.382121 + 3.329449\omega - 6.299470\omega^2 \quad (2.4-24)$$

$$C_4 = 0.602403 + 0.479766\omega - 2.358322\omega^2 \quad (2.4-25)$$

$$D_0 = 0.043682 - 5.572401\omega + 14.261955\omega^2 \quad (2.4-26)$$

$$D_1 = -0.056852 + 2.793468\omega - 9.629090\omega^2 \quad (2.4-27)$$

$$E_0 = 0.010344 + 2.942841\omega - 6.694306\omega^2 \quad (2.4-28)$$

$$E_1 = 0.004545 - 0.024887\omega + 0.189640\omega^2 \quad (2.4-29)$$

$$E_2 = 1.2004 + 3.744705\omega - 5.568792\omega^2 \quad (2.4-30)$$

$$F_0 = 0.002304 - 0.764692\omega + 1.742159\omega^2 \quad (2.4-31)$$

$$F_1 = 0.029587 + 0.182171\omega - 0.261855\omega^2 \quad (2.4-32)$$

17) Ecuación BWR44 de Yamada (B44)

Esta ecuación da buenos resultados aún a densidades reducidas tan altas como 2.8, y se presenta, junto con sus constantes, en la Tabla 2.5. BWR24 y BWR44 no fueron diseñadas para cálculos que involucren la fase líquida ni se usaron datos en dicha fase para la determinación de las constantes. Sin embargo, BWR44 es capaz de predecir el volumen de algunos líquidos con un 1% de error (301).

Aparentemente sin motivo alguno, Hlavatý (126) citó a las ecuaciones de Yamada como un intento poco exitoso para extender y generalizar la ecuación de ---

Benedict-Webb-Rubin. En una muy interesante extensión al Principio de Estados Correspondientes, Thompson y Becker (281) escogieron la ecuación EWR44 para ilustrar la inclusión de los puntos 1 y 2 de la Sec. 1.3 en un solo modelo.

18) Ecuación de Chaudron, Asselineau y Renon (CHA).

También en 1973, Chaudron, Asselineau y Renon (50) propusieron otra modificación a la ecuación de Redlich-Kwong, clamando que, la desviación media para 7600 - datos volumétricos era de 1.3% al usar la forma particular de su ecuación y alrededor del doble al usar la forma generalizada. Quizá únicamente por esto, Wichterle (297) comentó que era una "excelente generalización".

Algunos autores de las ecuaciones aquí analizadas (258,86) han utilizado la forma particular de esta ecuación como modelo de comparación e inclusive esta forma fue incluida en dos estudios comparativos (65,280). Hasta donde nuestro conocimiento alcanza, nadie (en la literatura) ha utilizado la forma generalizada que aquí vamos a manejar.

Aún después de una primera comunicación con Asselineau (6) la ecuación se comportaba grotescamente y no fue sino hasta julio de 1981 en que el propio Asselineau (7) observó "con estupor" que, en el artículo original (50), los signos de la Tabla 3 habían sido olvidados. Es así como la forma generalizada de esta ecuación (50,6), con los valores correctos de las constantes (7), está dada por las Ecs. 2.2-9, ---- 2.2-10 y

$$a = Rrc\{5.671855 + 0.741641/Tr - 0.710940/Tr^2 + \omega(16.679287 - 6.745479/Tr + 7.792903/Tr^2)\} \quad (2.4-33)$$

$$b = Rc\{0.081958 + 0.007430Tr - 0.007076Tr^2 + \omega(0.035656 - 0.140878Tr + 0.111599Tr^2)\} \quad (2.4-34)$$

Según sus autores (50), esta ecuación es válida para sustancias no polares en el intervalo $0.65 < Tr < 1.5$, y creemos que el gran mérito de ésta estriba en el hecho de que es la primera ecuación cúbica generalizada que es cuantitativamente aplicable a la fase líquida (además de serlo al vapor y al gas), adelantándose tres años a 1976, año a partir del cual, esta cualidad se hizo común a casi todas las ecuaciones cúbicas generalizadas modernas.

19) Ecuación de Tsonopoulos (TSO)

Toca ahora el turno de presentar la ecuación virial truncada al segundo coeficiente virial. Esta ecuación posee dos formas similares, mas no idénticas, de expresarse. La primera de ellas, utilizada por Tsonopoulos (282), es:

$$Z = 1 + B/V \quad (2.4-35)$$

la cual es una ecuación cuadrada en V o Z y cuya única raíz de interés está dada por:

$$Z = \frac{1 + \sqrt{1 + 4B/V_i}}{2} \quad (2.4-36)$$

El coeficiente virial propuesto por Tsonopoulos (282) es:

$$B = R_c \{ 0.1445 - 0.330/Tr - 0.1385/Tr^2 - 0.0121/Tr^3 - 0.000607/Tr^8 + \omega(0.0637 + 0.331/Tr^2 - 0.423/Tr^3 - 0.008/Tr^8) \} \quad (2.4-37)$$

Para los compuestos polares Tsonopoulos propuso unos términos de corrección; desafortunadamente, como el propio Tsonopoulos ha confesado (283,284), éstos no son "universalmente aplicables" (i.e. generalizados) por lo que no los vamos a incluir en esta tesis.

Entre cuatro ecuaciones analizadas, Lin y Daubert (181) encontraron que, a temperaturas bajas, el método más preciso para calcular el coeficiente de fugacidad de un hidrocarburo puro como vapor saturado era la ecuación de Tsonopoulos.

Es pertinente observar que en vista de que B es negativa y V_i disminuye con la presión, la Ec. 2.4-36 impone una presión máxima, más allá de la cual ya no se obtienen valores reales para el factor de compresibilidad.

En 1975 Hayden y O'Connell propusieron otra expresión para el segundo coeficiente virial, la cual, siendo más complicada que la de Tsonopoulos no ofrece ventajas significativas en cuanto a precisión (116), por lo que no será considerada. Recientemente (61) se propuso una expresión para el tercer coeficiente virial, que tampoco utilizaremos.

20) Ecuación de Vetere (VET)

Según Reid, Prausnitz y Sherwood (240) Vetere propuso añadir algunos términos a la ecuación propuesta previamente por Pitzer y Curl (221) para poder incluir compuestos polares; siendo ésta una representante de la segunda forma de la ecuación virial, es:

$$Z = 1 + B/V_i \quad (2.4-38)$$

6

$$V = V_i + B \quad (2.4-39)$$

donde el segundo coeficiente virial propuesto por Vetere es (240):

$$B = R_c \{ 0.1445 - 0.330/Tr - 0.1385/Tr^2 - 0.0121/Tr^3 + \\ \omega(0.073 + 0.46/Tr - 0.50/Tr^2 - 0.097/Tr^3 - 0.0073/Tr^8) + \\ \omega_p(0.1042 - 0.2717/Tr + 0.2388/Tr^2 - 0.0716/Tr^3 + \\ 0.0001502/Tr^8) \} \quad (2.4-40)$$

$$\omega_p = \frac{Te^{1.72}}{M} - 263 \quad Te \text{ en } ^\circ K \quad (2.4-41)$$

si el valor calculado de ω_p es negativo, ω_p debe considerarse cero.

21) Ecuación de Lee-Kesler (LK.)

Si bien la primera gráfica de Z vs. Pr a diversos valores de Tr, apareció por primera vez, quizá, hasta 1931 (45), especialmente famosas antes del advenimiento de las computadoras, estas gráficas o sus tabulaciones, gozaron de gran aceptación para las aplicaciones ingenieriles (140) y en 1959, Gambill (87) dio una lista de 21 referencias de ellas.

Particularmente famosas fueron las tabulaciones, basadas en la extensión tri-paramétrica al Principio de Estados Correspondientes (218), que hicieron Pitzer y col. (223). Dada la enorme ventaja, desde hacía mucho tiempo reconocida, de disponer de una ecuación de estado para poder predecir analíticamente las propiedades termodinámicas, Pitzer, Opfell y Sage (207) intentaron generalizar estas tabulaciones mediante una modificación a la ecuación de Benedict-Webb-Rubin. Desafortunadamente este trabajo no fue del todo exitoso, ya que al evaluar las propiedades termodinámicas Curl y Pitzer (49) prefirieron usar directamente las tablas originales (223). No fue sino hasta 1975 cuando Lee y Kesler (173) lograron este objetivo, mejorando la precisión, según reconoció el propio Pitzer (219). La ecuación propuesta es:

$$Z = Z^{(o)} + \frac{\omega}{0.3978} (Z^{(r)} - Z^{(o)}) \quad (2.4-42)$$

donde $Z^{(r)}$ es el factor de compresibilidad del fluido de referencia (octano) y $Z^{(o)}$ es el factor de compresibilidad de un fluido simple.

Para calcular $Z^{(r)}$ y $Z^{(o)}$ se utiliza la siguiente ecuación:

$$Z = PrVq/Tr = 1 + B/Vq + C/Vq^2 + D/Vq^5 + c_4/(Tr^3Vq^2) \\ (\beta + \gamma/Vq^2)\exp(-\gamma/Vq^2) \tag{2.4-43}$$

donde

$$Vq = V/Rc \tag{2.4-44}$$

$$B = b_1 - b_2/Tr - b_3/Tr^2 - b_4/Tr^3 \tag{2.4-45}$$

$$C = c_1 - c_2/Tr + c_3/Tr^3 \tag{2.4-46}$$

$$D = d_1 + d_2/Tr \tag{2.4-47}$$

aplicando sendos conjuntos de valores de las constantes listadas en la Tabla 2.6; - es decir, para calcular $Z^{(o)}$ se hace uso de las Ecs.2.4-43 a 2.4-47 con las constantes del fluido simple listadas en la Tabla 2.6 y para calcular $Z^{(r)}$ se usan las mismas Ecs. pero con las constantes del fluido de referencia que también están listadas en dicha tabla. Una vez que $Z^{(o)}$ y $Z^{(r)}$ se han calculado, el factor de compresibilidad del fluido de interés se evalúa mediante la Ec. 2.4-42.

Tabla 2.6 Constantes de la Ecuación de Lee-Kesler (173)

Constante	Fluido Simple	Fluido de Ref.	Constante	Fluido Simple	Fluido de Ref.
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265728	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154790	0.027655	$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.226
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

Aunque no parece muy complicada, la ecuación de Lee-Kesler es, entre las ecuaciones aquí utilizadas, de las que más tiempo de computadora consume en vista de que para obtener cada volumen se requiere resolver dos veces la Ec.2.4-43; no obstante esto, esta ecuación puede usarse con simples cálculos manuales ya que Lee y Kesler (173) dan tablas de $Z^{(o)}$, $Z^{(r)}$ y otras propiedades en función de Pr y Tr, mediante las cuales se pueden usar directamente la Ec. 2.4-42 o sus análogas del Cap. 4 (Ecs. 4-2-83 y 4.2-84). El libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (240) también trae dichas tablas.

Lee y Kesler (173) recomendaron su ecuación para fluidos normales (i.e. no polares y ligeramente polares) en el intervalo: $0.3 \leq Tr < 4$ y $Pr < 10$. Anunciada por sus autores (157), la validez de esta ecuación para predecir entalpías, fue corroborada por Tarakad y Danner (276), quienes, entre seis métodos analizados, encontraron que en las regiones crítica y líquida esta ecuación es "definitivamente superior al resto". Para coeficientes de fugacidad en la fase gaseosa, Lin y Daubert (181) dijeron: "globalmente los errores de la ecuación de Lee-Kesler son ligeramente mayores que los de la ecuación de Soave", mientras que para propiedades en la misma fase Schotte (249) encontró (entre cuatro ecuaciones analizadas, una de ellas la de Soave) que la ecuación de Lee-Kesler dio la desviación absoluta media más pequeña.

2.5 Ecuaciones Propuestas de 1976 a 1980.

22) Ecuación de Simonet-Behar (SB.)

Abriendo el grupo de ecuaciones propuestas en este período se encuentra la ecuación de Simonet-Behar (258), la cual es otra modificación a la ecuación de Redlich-Kwong que, al igual que otras, puede expresarse como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (2.5-1)$$

o, en función de potencias del volumen:

$$V^3 - ViV^2 + (a/P - Vib - b^2)V - ab/P = 0 \quad (2.5-2)$$

donde:

$$\frac{a}{b} = RTc\{5.06364 - \omega(8.10914 - 8.81715/Tr)\} \quad (2.5-3)$$

$$b = Rc\{0.0826 - 0.0122\omega + (0.0220 - 0.0127\omega)|Tr - 1| - (0.0072 + 0.02905\omega)|Tr - 1|^2\} \quad (2.5-4)$$

Desarrollada para compuestos puros esta ecuación es aplicable hasta presiones de 700 atm. sobre un amplio intervalo de temperaturas reducidas (de 0.5 a 1.5 ó --

aún 2 en ciertos casos) (258).

23) Ecuación de Peng-Robinson (PR.)

De las ecuaciones de esta sección, la ecuación propuesta por Peng y Robinson (212), es la más famosa y es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.5-5)$$

en potencias del volumen es:

$$V^3 + (b - Vi)V^2 + (a/P - 3b^2 - 2bVi)V + b^3 + Vib^2 - ab/P = 0 \quad (2.5-6)$$

donde:

$$b = 0.07780Rc \quad (2.5-7)$$

$$a = 0.45724\alpha Rrc \quad (2.5-8)$$

$$\alpha = \{1 + \kappa(1 - \sqrt{Tr})\}^2 \quad (2.5-9)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.5-10)$$

Según sus autores (212) esta ecuación es "tan buena o mejor que la de Soave... (y) muestra sus mayores ventajas en la predicción de los volúmenes en la fase líquida" "y en sistemas próximos a la región crítica" (242). Si bien ya sabemos que no es la primera ecuación cúbica generalizada que es cuantitativamente aplicable al líquido, es probable que Peng y Robinson no lo supiesen.

Para diversas aplicaciones esta ecuación ha sido anunciada (242,243,244) o -- utilizada (211,213,214) por sus proponentes y por otros autores (254,83). Lin y -- Daubert (183) encontraron que para volúmenes de líquidos el error promedio de esta ecuación está dentro de 11% del valor experimental, mientras que para la fase vapor, Schotte (249) halló que era la mejor entre las tres ecuaciones cúbicas que analizó. Por otro lado, para el equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios de hidrocarburos con CO₂, Bañares y Juárez (11) hallaron que era mejor la ecuación de Soave.

24) Ecuación de Fuller (FUL)

La ecuación de Fuller (86) es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + cb)} \quad (2.5-11)$$

y arreglada en potencias del volumen:

$$V^3 + (cb - b - Vi)V^2 + (a/P - cb^2 - Vicb)V - ab/P = 0 \quad (2.5-12)$$

donde:

$$c = (\sqrt{1/\beta} - 0.75 - 1.5)/\beta \quad (2.5-13)$$

$$b = Rc\beta \frac{(1 - \beta)(2 + c\beta) - (1 + c\beta)}{(2 + c\beta)(1 - \beta)^2} \quad (2.5-14)$$

$$a = \frac{RTc(1 + c\beta)^2}{\beta(1 - \beta)^2(2 + c\beta)} \alpha b \quad (2.5-15)$$

$$\alpha = \{1 + q(1 - \sqrt{Tr})\}^2 \quad (2.5-16)$$

$$q = (\beta/0.26)^{0.25} m \quad (2.5-17)$$

$$m = 0.480 + 1.5740\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.5-18)$$

$$\frac{1}{1 - \beta c} - \frac{1}{(1 - \beta c)^2} + \frac{1}{(0.5 + \sqrt{1/\beta c} - 0.75)(1 - \beta c)^2} - Zc = 0 \quad (2.5-19)$$

$$\beta = \beta c + (\beta_0 - \beta c) \{2(1 + \exp\{\theta(Tr - 1)\})^{-1} - 1\} \quad (2.5-20)$$

$$\frac{\beta_0}{\beta c} = 7.7880 - 36.8316Zc + 50.7061Zc^2 \quad (2.5-21)$$

$$\theta = 10.9356 + 0.0285Par \quad (2.5-22)$$

Para cada fluido que vaya a utilizarse, la Ec. 2.5-19 debe ser resuelta una sola vez para βc . Con el método iterativo descrito en el apéndice, partiendo de $Zc/3$ y $0.7Zc$ como valores iniciales, se obtiene la convergencia en dos o tres iteraciones. En el artículo original (86) la definición de "a" tiene un pequeño error, la forma correcta está expresada en la Ec. 2.5-15.

Esta ecuación de estado fue propuesta para reproducir con mayor precisión los volúmenes de líquidos saturados y de líquidos comprimidos de sustancias puras, incluyendo polares (86), como fue inintencionalmente corroborado por Chang, Hamam y Lu (55).

25) Ecuación de Hamam y col. (SEC)

Estando a y b definidas mediante:

$$a = QaRrc\sqrt{TC} \quad (2.5-23)$$

$$b = QbRc \quad (2.5-24)$$

Hamam y col. (107) expresaron la a y la b de la ecuación de Redlich-Kwong (Ecs. 2.2-9 y 2.2-10) como funciones de ω en dos intervalos de temperatura:

$0.85 < Tr < 1.0$ y $Tr(\min) < Tr < 0.85$. Para poder aplicar las expresiones del primer intervalo a temperaturas supercríticas se tomaron valores absolutos, quedando:

$$Q_a = a_0 + a_1 |1 - Tr| + a_2 |1 - Tr|^{1/3} + a_3 |1 - Tr|^{2/3} \quad (2.5-25)$$

$$Q_b = c_0 + c_1 |1 - Tr| + c_2 |1 - Tr|^{1/3} + c_3 |1 - Tr|^{2/3} \quad (2.5-26)$$

Para el intervalo de temperaturas bajas, los autores propusieron:

$$Q_a = \sum_{i=0}^2 b_i Tr^i \quad (2.5-27)$$

$$Q_b = \sum_{i=0}^2 d_i Tr^i \quad (2.5-28)$$

donde la funcionalidad de las constantes respecto al factor acéntrico está dada por:

$$a_i = \sum_{j=0}^2 a_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2, 3) \quad (2.5-29)$$

$$b_i = \sum_{j=0}^2 b_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2) \quad (2.5-30)$$

$$c_i = \sum_{j=0}^2 c_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2, 3) \quad (2.5-31)$$

$$d_i = \sum_{j=0}^2 d_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2) \quad (2.5-32)$$

y las constantes individuales están listadas en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Constantes de la ecuación de Hamam y col. (107)

$a_{00} = 0.42693395$	$a_{01} = -0.04052565$	$a_{02} = 0.04784060$
$a_{10} = -0.30832269$	$a_{11} = 2.30697800$	$a_{12} = -5.73271910$
$a_{20} = -0.19114806$	$a_{21} = 0.41568655$	$a_{22} = -1.48055420$
$a_{30} = 0.47833642$	$a_{31} = -1.84504300$	$a_{32} = 5.68333250$
$b_{00} = 0.27047169$	$b_{01} = 0.17543951$	$b_{02} = 0.19940365$
$b_{10} = 0.37561136$	$b_{11} = 0.13735650$	$b_{12} = -0.67950561$
$b_{20} = -0.24335111$	$b_{21} = -0.39910050$	$b_{22} = 0.53413329$
$c_{00} = 0.08635863$	$c_{01} = -0.01104743$	$c_{02} = 0.01219090$
$c_{10} = -0.13797069$	$c_{11} = 1.08314740$	$c_{12} = -2.51864620$
$c_{20} = -0.06899741$	$c_{21} = 0.23526222$	$c_{22} = -0.60612746$
$c_{30} = 0.19217689$	$c_{31} = -1.06506430$	$c_{32} = 2.46211940$
$d_{00} = 0.08448929$	$d_{01} = -0.17053425$	$d_{02} = 0.27681320$
$d_{10} = 0.01861857$	$d_{11} = 0.33391897$	$d_{12} = -0.68448992$
$d_{20} = -0.02338694$	$d_{21} = -0.19347031$	$d_{22} = 0.43969793$

26) Ecuación de Horvath-Lin (HOV)

Como se puede observar, las ecuaciones cúbicas generalizadas han tendido a complicarse conforme avanza el tiempo. Aunque a primera vista no pudiera parecerlo, una magnífica excepción a esto es la ecuación de Horvath-Lin (131) que carece de parámetros dependientes de la temperatura y que es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV(V + c)} \quad (2.5-33)$$

la cual, en potencias del volumen queda:

$$V^3 + (c - b - Vi)V^2 + (a/(PT) - bc - cVi)V - ab/(PT) = 0 \quad (2.5-34)$$

donde:

$$a = \alpha RrcTc \quad (2.5-35)$$

$$b = \beta Rc \quad (2.5-36)$$

$$c = \gamma b \quad (2.5-37)$$

$$\gamma = \frac{1}{360Zc^{4.72}} \quad (2.5-38)$$

$$br = \left(\frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma^3} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{\gamma} \quad (2.5-39)$$

$$\alpha = \frac{(1 + \gamma br)^2 (1 - 2br - \gamma br^2)}{(1 - br)^4 (2 + \gamma br)^2} \quad (2.5-40)$$

$$\beta = \frac{1 - 2br - \gamma br^2}{(2 + \gamma) + (2 + 4\gamma)br + (\gamma + 2\gamma^2)br^2} \quad (2.5-41)$$

Para cada fluido solamente es necesario calcular una vez todas las constantes (Ecs. 2.5-35 a 2.5-41); obtenidas éstas, para calcular el volumen a cualesquiera condiciones de presión y temperatura, únicamente se tiene que resolver la Ec. 2.5-34.

Propuesta para fluidos cuyos factores de compresibilidad no sean mayores que 0.275, esta ecuación da mucho mejores resultados que la ecuación de Redlich-Kwong para fluidos normales y polares, particularmente en la región de líquido y vapor saturado; empero, para fluidos simples conduce a resultados algo inferiores a los obtenidos con la RK (131), contradiciendo así la idea de Shah y Thodos (255) de que "la inability de una ecuación para representar adecuadamente una sustancia tan simple como el argón la hará inadecuada para la aplicación a sustancias más complejas". Contradice también la idea expresada por algunos autores (126,2) de que una ecuación de estado bien comportada (mejor que la RK) debe incluir la depen

dencia de la temperatura de por lo menos uno de sus parámetros. Quizá por esto, solamente pudimos hallar dos trabajos (135,58) en los que se hace mención a esta ecuación.

27) Ecuación de Medani-Hasan (MED)

Singular entre las modificaciones a la ecuación de Redlich-Kwong es la ecuación propuesta por Medani y Hasan (193). A diferencia de otros, sus proponentes -- encontraron que se obtienen los mejores resultados considerando a la 'a' como constante y a la 'b' como función de la temperatura. Si bien Robinson y Jacoby (245) -- encontraron justamente lo opuesto, la singularidad del hallazgo quizá quede plenamente comprendida al considerar las palabras de Abbott (2): "Lo mejor que se puede decir es que para prácticamente cualquier aplicación... la dependencia de la temperatura en 'b' es usualmente menos importante que la de 'a'."

MED está definida mediante las Ecs. 2.2-9 a 2.2-11, 2.2-13 y

$$b = Rc\{0.12117 - 0.1626\omega + 0.4919\omega^2 - (0.0689 - 0.1401\omega + 1.0528\omega^2)Tr + (0.0342 + 0.0201\omega + 0.5656\omega^2)Tr^2\} \quad (2.5-42)$$

28) Ecuación de Freze-Chevalier (FRE)

Muy prometedora es la tabla comparativa que Freze y Chevalier (85) presentaron al proponer su ecuación; dicha tabla, implica que, comparada con las ecuaciones SOA, FUL, SEC y LK., para volúmenes de líquidos saturados y presiones de vapor, su ecuación es la mejor. No obstante, el error que tienen las ecuaciones 21 y 29 -- del artículo original, no solamente niega esto sino que la convierte en una ecuación bastante pobre. En comunicación personal Freze (84) nos hizo saber la corrección aquí incluida en las Ecs. 2.5-48 y 2.5-49.

Esta ecuación de estado, siendo una modificación de una ecuación propuesta -- por Clausius el siglo pasado, es (85,84):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)^2} \quad (2.5-43)$$

y en potencias del volumen:

$$V^3 + (2c - b - Vi)V^2 + (c^2 - 2cb - 2cVi + a/P)V - c^2b - Vic^2 - ab/P = 0 \quad (2.5-44)$$

donde:

$$a = \Omega^3 Rrc \quad (2.5-45)$$

$$b = Rc(Yc - 0.25) \quad (2.5-46)$$

$$c = Rc(0.375 - Yc) \quad (2.5-47)$$

$$\Omega = 0.75 \{1 + m(1 - \sqrt{Tr})^{0.925}\}^2 \quad \text{para } Tr \leq 1 \quad (2.5-48)$$

$$\Omega = 0.75 \{1 - m(\sqrt{Tr} - 1)^{0.925}\}^2 \quad \text{para } Tr > 1 \quad (2.5-49)$$

$$\ln\left\{\frac{Yc}{Zc}\right\} = F_1 + Q_1\left\{|1 - Tr|^{\frac{1}{4}} - 0.5|1 - Tr|^{\frac{3}{4}}\right\} \quad \text{para } |1 - Tr| > 0.01 \quad (2.5-50)$$

$$\frac{Yc}{Zc} = 1 + F_2|1 - Tr|^{\frac{1}{4}} + Q_2|1 - Tr|^{\frac{3}{4}} \quad \text{para } 0 < |1 - Tr| < 0.01 \quad (2.5-51)$$

donde:

$$m = 0.1416664 + 0.435793\omega - 0.070982\omega^2 \quad (2.5-52)$$

$$F_1 = -2.39148 + 16.667Zc - 31.5797Zc^2 \quad (2.5-53)$$

$$Q_1 = 5.07619 - 28.5027Zc + 45.6739Zc^2 \quad (2.5-54)$$

$$F_2 = -11.0605 + 81.7175Zc - 153.914Zc^2 \quad (2.5-55)$$

$$Q_2 = 82.3806 - 556.378Zc + 969.064Zc^2 \quad (2.5-56)$$

Para calcular Ω y Yc se escogen las Ecs. correspondientes de acuerdo al intervalo al que pertenezca la temperatura reducida que se esté manejando.

Shah y Thodos (255) encontraron que la ecuación de Clausius no predecía valores aceptables en la región líquida del argón. En 1973 Elshayal y Lu (77) indican que la ecuación de Clausius con parámetros ajustados, es aplicable a cálculos de equilibrios de fases, lo cual fue corroborado en 1978 por Hamam y Lu (108). Para terminar, diremos que, en el estudio comparativo apócrifo hecho por Martin (188), éste encontró que la Ec. 2.5-43 era la mejor forma para una ecuación de estado cúbica.

29) Ecuación de Schmidt y Wenzel (SW.)

Después de una muy curiosa e ingeniosa deducción, Schmidt y Wenzel (248) propusieron la siguiente ecuación:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + UbV + Wb^2} \quad (2.5-57)$$

que expresada en potencias del volumen es:

$$V^3 + (Ub - b - Vi)V^2 + \{Wb^2 - Ub^2 - ViUb + \frac{a}{P}\}V - Wb^3 - ViWb^2 - \frac{ab}{P} = 0 \quad (2.5-57a)$$

donde:

$$W = -3\omega \quad (2.5-58)$$

$$U = 1 - W \quad (2.5-59)$$

$$b = \beta c \zeta c R c \quad (2.5-60)$$

$$a = \{1 - \zeta c(1 - \beta c)\}^3 \alpha R r c \quad (2.5-61)$$

$$(6\omega + 1)\beta c^3 + 3\beta c^2 + 3\beta c - 1 = 0 \quad (2.5-62)$$

$$\zeta c = (3 + 3\beta c\omega)^{-1} \quad (2.5-63)$$

$$\alpha = \{1 + \kappa(1 - \sqrt{Tr})\}^2 \quad (2.5-64)$$

$$\kappa = \kappa_0 + (5Tre - 3\kappa_0 - 1)^2/70 \quad (2.5-65)$$

$$\kappa_0 = 0.465 + 1.347\omega - 0.528\omega^2 \quad (2.5-66)$$

$$Tre = Tr \quad \text{si } Tr < 1$$

$$Tre = 1 \quad \text{si } Tr > 1 \quad (2.5-67)$$

Para encontrar βc los autores propusieron:

$$\beta c = 0.25989 - 0.0217\omega + 0.00375\omega^2 \quad (2.5-68)$$

como estimación inicial para resolver la Ec. 2.5-62 iterativamente.

30) Ecuación de Harmens-Knapp (HK.)

Quizá la primera y hasta ahora la única modificación a la ecuación de Schmidt-Wenzel es la ecuación de Harmens y Knapp (114):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + cbV - (c - 1)b^2} \quad (2.5-69)$$

la cual, como polinomio del volumen, es:

$$V^3 + (cb - b - Vi)V^2 + \{b^2(1 - 2c) - cbVi + a/P\}V + (c - 1)(b^3 + b^2Vi) - ab/P = 0 \quad (2.5-70)$$

donde:

$$a = \alpha R r c \{1 - 3\zeta + 3\zeta^2 + \beta \zeta(3 - 6\zeta + \beta \zeta)\} \quad (2.5-71)$$

$$b = \beta \zeta R c \quad (2.5-72)$$

$$c = 1 + \frac{1 - 3\zeta}{\beta \zeta} \quad (2.5-73)$$

$$\zeta = 0.0301 + 0.0384\omega^2 + Zc \quad (2.5-74)$$

$$\beta = 0.10770 + 0.76405\zeta - 1.24282\zeta^2 + 0.96210\zeta^3 \quad (2.5-75)$$

$$\alpha = \{1 + A(1 - \sqrt{Tr}) - B(1 - Tr^{-1})\}^2 \quad \text{para } Tr < 1 \quad (2.5-76)$$

$$A = 0.50 + 0.27767\omega + 2.17225\omega^2 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{si } \omega < 0.2 \quad (2.5-77)$$

$$B = -0.022 + 0.338\omega - 0.845\omega^2 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{si } \omega > 0.2 \quad (2.5-78)$$

$$A = 0.41311 + 1.14657\omega$$

$$B = 0.0118$$

$$\alpha = 1 - \frac{(0.6258 + 1.5227\omega)\ln Tr + (0.1533 + 0.41\omega)(\ln Tr)^2}{\text{para } Tr > 1} \quad (2.5-79)$$

En función de la temperatura reducida que se esté manejando α se calcula con la Ec. 2.5-76 ó con la Ec. 2.5-79. A temperaturas subcríticas 'A' y 'B' se calculan con las Ecs. 2.5-77 ó con las Ecs. 2.5-78 de acuerdo al valor del factor acéntrico del fluido que se esté manejando.

En el artículo original, Harmens y Knapp (114) usaron para ζ una expresión diferente a la de la Ec. 2.5-74, que es:

$$\zeta = 0.3211 - 0.080\omega + 0.0384\omega^2 \quad (2.5-80)$$

la que obtuvieron substituyendo:

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega \quad (2.5-81)$$

en la Ec. 2.5-74.

Partiendo de las tablas de Pitzer y col. (223), tal vez los primeros en escribir la Ec. 2.5-81 fueron Prausnitz y Gunn (229) en 1958. En 1960, al intentar predecir las propiedades críticas de los elementos a partir de los datos disponibles en esa época, Gates y Thodos (88) hicieron uso de la Ec. 2.5-81, y, al menos en parte, por eso los valores hallados para los metales alcalinos y el mercurio difieren notablemente de los valores experimentales reportados por Vargaftik (291). Quizá quede aún más claro con las palabras de Leland (175): "las gráficas del factor acéntrico contra Z_c (para varias sustancias) muestran una gran cantidad de dispersión". Empero, todavía hasta nuestros días, parece que pocos autores están plenamente conscientes de que es solamente una aproximación para fluidos normales y de ninguna manera una relación recomendable que sea universalmente válida.

Como se mostrará en la Sec. 7.7, el uso de la Ec. 2.5-80 en lugar de la Ec. 2.5-74, bajo ciertas condiciones, demerita grandemente a la ecuación de Harmens-Knapp, y, en el mejor de los casos (i.e., cuando la Ec. 2.5-81 constituye una buena aproximación), el uso de cualquiera de las dos expresiones para ζ conduce a resultados prácticamente iguales. Es por ello que desechamos la Ec. 2.5-80 en favor de la Ec. 2.5-74.

2.6 Algunos Comentarios Adicionales

Abbott (1,2) ha hecho reseñas muy interesantes de las ecuaciones cúbicas en general, también merece mención el trabajo de Martin (188). En estas reseñas se -

proponen sendas formas generales de la ecuación cúbica a partir de las cuales, supuestamente, se pueden derivar todas las ecuaciones cúbicas hasta entonces propuestas. La generalidad de la ecuación propuesta por Martin (188) fue crítica por Kumar y Starling (166) y defendida por su proponente (189).

En 1979 Abbott dijo (2): "En muchas aplicaciones industriales, donde los cálculos repetitivos son la regla, y donde típicamente se manejan sistemas multicomponentes, se debe hallar un balance práctico entre precisión por un lado y simplicidad y generalidad por el otro. Las ecuaciones de estado cúbicas, a pesar de sus -- desventajas, logran este requerimiento, y, continuarán gozando de su popularidad - actual hasta que se encuentren substitutos adecuados". Mientras que en 1977 Lee y Kesler dijeron (158): "Nosotros favorecemos una ecuación de estado triparamétrica (i.e. que haga uso de tres parámetros básicos), aproximándose a la complejidad de la BWR (i.e. de orden superior), que represente la compresibilidad con mayor precisión de lo que pueden las ecuaciones tipo RK. (i.e. cúbicas)". No obstante es -- innegable que, como puede notarse en las Secs. anteriores, el número de ecuaciones de orden superior generalizadas que se han propuesto ha disminuído conforme ha --- avanzado el tiempo.

Desde hacía tiempo se había observado que las ecuaciones de estado no daban - predicciones satisfactoriamente precisas en la región crítica. Tal como dijo - -- Eubank (79), gracias a la teoría, actualmente se sabe que "las ecuaciones analíticas (expresables mediante las Ecs. 1.1-1 y 1.1-2) no pueden proveer una descrip--- ción precisa de las propiedades termodinámicas en la región crítica sea para los - componentes puros o para sus mezclas".

Si bien el propio van der Waals reconoció que el primer término de su ecua--- ción (i.e. $\frac{RT}{V-b}$) es seriamente incorrecto para tomar en cuenta el efecto de la - repulsión molecular a densidades altas (177), y varios autores lo han criticado -- (100,32,118), este término aún persiste en todas las ecuaciones cúbicas generaliza das modernas. No por el hecho de que no se haya propuesto otro mejor (42,43), sino porque, como Henderson reconoció (118), hasta cierto punto, los términos $T^{\frac{1}{2}}$, $V + b$ (y demás) se escogen para compensar el error, y, por el hecho de que el uso de - el término propuesto por Carnahan y Starling (42) trae como consecuencia un incre- mento en el orden de la ecuación, perdiendo así su gran virtud de ser cúbicas. A - pesar de que no es generalizada, la ecuación cúbica propuesta por Ishikawa, Chung y Lu (137) parece ser un paso importante para resolver este inconveniente.

2.7 Síntesis

Quizá la mejor manera de resumir la presentación de las ecuaciones de estado utilizadas en esta tesis, es mediante una tabla. Para tal fin se elaboró la Tabla 2.8, en la cual nos pareció relevante incluir la siguiente información:

- 1) En la primera columna el número con el que se presenta la ecuación en las Secs. precedentes de este Capítulo; dicho número coincide, además, con el orden cronológico de la proposición de las ecuaciones.
- 2) Bajo la letra 'S', en la segunda columna, las siglas con las que se denotan las ecuaciones. Es importante poner atención a éstas ya que mediante dos o tres letras se denota a cada una de las ecuaciones de estado, así pues, por ejemplo, -FRE significa: "(1a) ecuación de estado propuesta por Freze y Chevalier" o --- "(1a) ecuación de Freze-Chevalier".
- 3) En la tercera columna, el o los autores y/o el título de las diferentes ecuaciones.
- 4) En la cuarta columna, bajo el título de 'Fecha', el año (los años o la época) en que fue propuesta la ecuación.
- 5) Bajo el título 'Tipo', se asigna 'L, C ó S' a cada ecuación de acuerdo a su complejidad respecto al volumen:

L para las lineales o cuadradas

C para las cúbicas

S para las de orden superior

Si bien a casi todas las ecuaciones se les puede considerar provenientes de --- otra, solamente a aquéllas que son modificaciones a la ecuación de Redlich- --- Kwong o a la de Benedict-Webb-Rubin se les denota así:

BW para las modificaciones de BWR

R₁ para las modificaciones de RK. que se puedan expresar mediante la Ec. 2.2-9

R₂ ibid. mediante la Ec. 2.5-1

R₃ modificación de la ecuación RK. a la que se le añadieron uno o más términos.

- 6) Dado que todas las ecuaciones de estado utilizadas son aplicables al vapor y al gas, bajo la letra 'R' se listan las restricciones de las ecuaciones de acuerdo a su aplicabilidad a la fase líquida:

Tabla 2.8 Síntesis de las Ecuaciones de Estado Utilizadas

N.	S	Autor(es) / Título	Fecha	Tipo	R	P	Ecuaciones y/o Tablas
1	ID.	gas ideal	S. XIX	L	d	ψ	2-1
2	VW.	van der Waals	1873	C	b	ϕ	2-3 a 5
3	BER	Berthelot	1907	L	d	ϕ	2-6
4	BB.	Beattie y Bridgeman	1927	S	c	τ	2-7
5	BWR	Benedict, Webb y Rubin	1940	S	a	τ	2-8
6	RK.	Redlich y Kwong	1949	C	b	ϕ	2-9 a 14
7	WIL	Wilson	1964/66	C, R ₂	b	ξ	2-12 a 17
8	SUL REY	Simplificada Sugie y Lu Completa	1970/71	S, R ₃	a	δ	3-1 a 49 6 Tabs. 1 y 2 3-1 a 7, 9 a 37 y 41 a 53
9	BA.	Barner y Adler	1970	S	c	ξ	3-54 a 65 6 Tab. 3
10	GRZ	Gray, Rent y Zudkevitch	1970	C, R ₃	d	ξ	2-9 a 14 y 3-66 a 67
11	STA	Starling y Han	1970/72	S, BW	a	η	3-68 a 79 6 Tab. 4
12	LE.	Lee y Edmister	1971.	C	b	ξ	3-80 a 89
13	SOA GAD	Original Soave Graboski-Daubert	1972 1978	C, R ₂	b	ξ	3-90 y 91 2-12 a 16 3-90 y 92
14	LEE	Lee, Erbar y Edmister	1972/73	C	b	ξ	4-1 a 4
15	BAR	Barnés de Castro	1973	C, R ₂	b	ξ	2-12 a 16 y 4-5
16	B24	Yamada / BWR24	1973	S, BW	a	κ	4-6 a 15
17	B44	Yamada / BWR44	1973	S, BW	a	κ	4-7 y 16 a 32 6 Tab. 5
18	CHA	Chaudron-Asselineau-Renon	1973	C, R ₁	a	ξ	2-9 a 10 y 4-33 a 34
19	TSO	Tsonopoulos / Virial	1974	L	d	ξ	4-35 a 37
20	VET	Vetere / Virial	1974	L	d	ν	4-38 a 41
21	LK.	Lee y Kesler	1975	S, BW	a	ξ	4-42 a 47 y Tab. 6
22	SB.	Simonet y Behar	1976	C, R ₂	a	ξ	5-1 a 4
23	PR.	Peng y Robinson	1976	C	a	ξ	5-5 a 10
24	FUL	Fuller	1976	C	a	σ	5-11 a 22
25	SEC	Hanam-Chung-Elshayal-Lu	1977	C, R ₁	a	ξ	5-23 a 32 y Tab. 7
26	HOV	Horvath y Lin	1977	C	a	λ	5-33 a 41
27	MED	Medani y Hasan	1978	C, R ₁	a	ξ	2-9 a 11, 13 y 5-42
28	FRE	Freze y Chevalier	1978	C	a	δ	5-43 a 56
29	SW.	Schmidt y Wenzel	1980	C	a	ξ	5-57 a 68
30	HK.	Harmens y Knapp	1980	C	a	δ	5-69 a 79

- a sin restricciones
- b sólo cualitativamente aplicable al líquido
- c inadecuada para líquidos
- d no predice la existencia de la fase líquida

7) Bajo la letra 'P' se listan los parámetros requeridos para cada ecuación de estado, de acuerdo al siguiente código:

- ψ no requiere parámetros básicos
- ϕ Tc y Pc
- ξ Tc, Pc y ω
- λ Tc, Pc y Zc
- η Tc, ω y Vc
- κ Tc, ω y Vsc
- δ Tc, Pc, ω y Zc
- ν Tc, Pc, ω , M y Te
- σ Tc, Pc, ω , Zc y Par
- τ requiere parámetros especiales, particulares a cada sustancia.

La definición y la disponibilidad de los parámetros básicos fue tratada en las Secs. 1.1 y 1.2 .

8) Para terminar, en la última columna, bajo el título 'Ecuaciones y/o Tablas', se listan las Ecs. y/o Tabs. que definen a cada una de las ecuaciones de estado. En vista de que todas están en este Capítulo, se omitió el '2.' para designarlas, así, por ejemplo, '2-9 a 11, 13 y 5-42' quiere decir: 'Ecs. 2.2-9 a 2.2-11, 2.2-13 y 2.5-42'.

CAPITULO 3

MEZCLAS

3.1 Preámbulo

En el Cap. 2 se presentaron las ecuaciones de estado listas para aplicarse a la obtención de relaciones P-V-T de sustancias puras. Para poder extenderlas a mezclas, se debe incluir a la composición como variable adicional (i.e., pasar de la Ec. 1.1-2 a la Ec. 1.1-1).

Existen dos maneras de extender la ecuaciones de estado a mezclas[†]. La primera consiste en promediar, para cada ecuación, las constantes de los componentes puros para obtener unas constantes aplicables a la mezcla con dicha ecuación. La segunda consiste en promediar los parámetros básicos de los componentes para obtener unos pseudoparámetros aplicables a la mezcla con cualquier ecuación de estado generalizada. En vista de que la primera forma de extensión a mezclas es particular a cada ecuación, la denominaremos como 'regla de mezclado particular'; mientras que a la segunda la llamaremos 'regla de mezclado generalizada'. En ambas pueden incluirse parámetros de interacción binaria (ternaria, cuaternaria,...) particulares a cada par (tercia, cuarteto,...) de componentes. Actualmente se piensa que: 'un parámetro binario es esencial para una buena representación del equilibrio de fases' (5). Aunque hay quien los ha considerado función de la temperatura, los diversos parámetros de interacción binaria aquí considerados son independientes de la temperatura, presión y composición, siendo así constantes para cada par de componentes.

En cualquier regla de mezclado aparecen o están implícitos parámetros binarios (ternarios, cuaternarios,...), relacionados con interacciones desiguales y que se calculan mediante las llamadas 'reglas de combinación' (294).

Es importante aclarar que, a lo largo de este capítulo y del siguiente se usan los subíndices 'i' y 'j' para denotar las propiedades o los parámetros de los

[†] No se incluyen las reglas de Dalton, Amagat, etc., por considerarlas superadas - hace tiempo. Estas fueron tratadas por Beattie (19) y recientemente por Mc Elroy y Williamson (192).

componentes 'i' y 'j' respectivamente (i.e., para designar las propiedades de cualesquiera componentes puros); 'n' es el número de componentes en la mezcla, y la letra 'x' se usa para las fracciones mol. Ya que las sumas que se van a considerar en las mezclas incluyen a todos los componentes, para simplificar la notación asumiremos que:

$$\sum_i \text{ quiere decir } \sum_{i=1}^n \quad (\text{o bien que: } \sum_j \text{ quiere decir } \sum_{j=1}^n)$$

En vista de que, mediante el empleo de los pseudoparámetros básicos y/o las constantes de la mezcla, las Ecs. del capítulo anterior son aplicables a mezclas, se usa la misma notación, para los pseudoparámetros básicos y las constantes de la mezcla, que la empleada, para los respectivos parámetros básicos y constantes de las sustancias puras.

3.2 Reglas de Mezclado Particulares

Para algunas ecuaciones de estado se han propuesto reglas de mezclado que se pueden considerar como (o extender a) reglas de mezclado generalizadas; sin embargo solamente se tomaron así las reglas propuestas para las ecuaciones de Redlich-Kwong y de Lee-Kesler. En vista de que solamente usamos volúmenes molares, la Ec. 2.2-1 del gas ideal es directamente aplicable tanto para componentes puros como para mezclas.

La regla de mezclado propuesta por Chaudron, Asselineau y Renon (51) no se considera aquí pues es aplicable solamente a la versión particular de su ecuación. Para la ecuación de Hamam y col., Oellrich y col. (205) tabularon un buen número de parámetros de interacción binaria, pero no se incluyó la regla de mezclado particular para esta ecuación en vista de que nos confundimos porque Oellrich y col. la denotaron como "ecuación de Lu et al." y al darnos cuenta de que era la misma ya era demasiado tarde. La regla propuesta por Góral y col. (93) para la ecuación de Schmidt y Wenzel no se incluyó debido a presiones de tiempo y al hecho de que Góral y col. consideraron el factor acéntrico como función de la 'a', la cual a su vez es función de la temperatura, complicando así excesiva y a nuestro juicio injustificadamente, la aplicación de SW. a las propiedades termodinámicas de mezclas. Para otras ecuaciones no se ha propuesto regla de mezclado o bien, la regla propuesta requiere de parámetros de interacción binaria que no se encuentran reportados en la literatura. Es por todo esto que para varias de las treinta ecuaciones de estado presentadas en el capítulo anterior no se considera regla de mezclado --

particular.

a) Ecuación de van der Waals (VW.)

La regla de mezclado para esta ecuación, tal como ahora la conocemos, fue propuesta por Berthelot en 1898 y es (33):

$$a = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^2 \quad (3.2-1)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-2)$$

Para la interacción binaria del componente 'i' con el componente 'j' la Ec. 3.2-1 asume la siguiente regla de combinación:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3.2-3)$$

la cual fue criticada por el propio van der Waals (288) y por Leduc (168). En respuesta al primero, Berthelot (34) se apoyó en la evidencia experimental para justificarla; posteriormente Berthelot y Sacerdote (35) llevaron a cabo otros experimentos para tratar de encontrar cuándo era aplicable. En 1930 Beattie e Ikehara (26) dijeron que Eucken y Bresler habían encontrado que la Ec. 3.2-3 constituía la mejor representación de a_{ij} . Recientemente, Teja (278) halló que esta ecuación es -- perfectamente aplicable a mezclas de alcanos normales con menos de 6 átomos de car bono.

b) Ecuación de Beattie-Bridgeman (BB.)

Beattie (21) propuso para BB. la siguiente regla de mezclado:

$$A_0 = \left(\sum_i x_i \sqrt{A_0 i} \right)^2 \quad (3.2-4)$$

$$B_0 = \sum_i x_i B_0 i \quad (3.2-5)$$

$$a = \sum_i x_i a_i \quad (3.2-6)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-7)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (3.2-8)$$

Beattie e Ikehara (26) ratificaron la validez de esta regla de mezclado.

c) Ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

Para esta ecuación, Benedict, Webb y Rubin (28) propusieron la siguiente regla de mezclado:

$$B_0 = \sum_i x_i B_{0i} \quad (3.2-9)$$

$$A_0 = \left[\sum_i x_i \sqrt{A_{0i}} \right]^2 \quad (3.2-10)$$

$$C_0 = \left[\sum_i x_i \sqrt{C_{0i}} \right]^2 \quad (3.2-11)$$

$$a = \left[\sum_i x_i \sqrt[3]{a_i} \right]^3 \quad (3.2-12)$$

$$b = \left[\sum_i x_i \sqrt[3]{b_i} \right]^3 \quad (3.2-13)$$

$$c = \left[\sum_i x_i \sqrt[3]{c_i} \right]^3 \quad (3.2-14)$$

$$\alpha = \left[\sum_i x_i \sqrt[3]{\alpha_i} \right]^3 \quad (3.2-15)$$

$$\gamma = \left[\sum_i x_i \sqrt{\gamma_i} \right]^2 \quad (3.2-16)$$

Es importante recalcar que, por ser ecuaciones particulares, BWR y BB. pueden extenderse a mezclas exclusivamente mediante reglas de mezclado particulares como son ésta y la anterior.

d) Ecuación de Wilson (WIL)

Para extender su ecuación a mezclas, Wilson propuso (299):

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-17)$$

$$f = \sum_i x_i f_i \quad (3.2-18)$$

e) Ecuación de Sugie y Lu (SUL y REY)

Para extender ambas versiones de esta ecuación a mezclas sus autores proponen (273,274):

$$\omega = \sum_i x_i \omega_i \quad (3.2-19)$$

$$Z_c = 0.291 - 0.080\omega \quad (3.2-20)$$

$$R_c = R \sum_i x_i T_{c_i} / P_{c_i} \quad (3.2-21)$$

$$R_{rc} = R^2 \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\frac{T_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}} \right]^2 \quad (3.2-22)$$

$$Rca = R^2 \sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{Tc_{ij}}{Pc_{ij}} \right)^4 \quad (3.2-23)$$

$$Rcb = R^2 \sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{Tc_{ij}}{Pc_{ij}} \right)^{2.5} \quad (3.2-24)$$

$$Rcc = R^2 \sum_i \frac{x_i}{Pc_i} \quad (3.2-25)$$

donde Tc_{ij} y Pc_{ij} están dadas por las Ecs. 3.3-15 y 3.3-17 .

f) Ecuación de Barner-Adler (BA.)

Barner y Adler (15) recomendaron la regla de mezclado propuesta por Barner y Quilan (16):

$$Tc = \sum_{ij} x_i x_j (Tc_i + Tc_j) \left(\frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (3.2-26)$$

$$Vc = \sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{1}{2} (\sqrt{Vc_i} + \sqrt{Vc_j}) \right)^3 \quad (3.2-27)$$

$$Pc = \frac{RZcTc}{Vc} \quad (3.2-28)$$

Zc y w están definidas mediante las Ecs. 3.2-19 y 3.2-20 y K_{ij} es un parámetro de interacción binaria, particular a esta regla de mezclado, que fue reportado (16) para varios pares de componentes.

g) Ecuación de Starling-Han (STA)

Para su ecuación, Starling y Han propusieron (268):

$$Ao = \sum_{ij} x_i x_j \sqrt{Ao_i \times Ao_j} (1 - K_{ij}) \quad (3.2-29)$$

$$Bo = \sum_i x_i Bo_i \quad (3.2-30)$$

$$Co = \sum_{ij} x_i x_j \sqrt{Co_i \times Co_j} (1 - K_{ij})^3 \quad (3.2-31)$$

$$Do = \sum_{ij} x_i x_j \sqrt{Do_i \times Do_j} (1 - K_{ij})^4 \quad (3.2-32)$$

$$Eo = \sum_{ij} x_i x_j \sqrt{Eo_i \times Eo_j} (1 - K_{ij})^5 \quad (3.2-33)$$

$$a = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^3 \quad (3.2-34)$$

$$b = \left(\sum_i x_i \sqrt{b_i} \right)^3 \quad (3.2-35)$$

$$c = \left(\sum_i x_i \sqrt{c_i} \right)^3 \quad (3.2-36)$$

$$d = \left(\sum_i x_i \sqrt{d_i} \right)^3 \quad (3.2-37)$$

$$\alpha = \left(\sum_i x_i \sqrt{\alpha_i} \right)^3 \quad (3.2-38)$$

$$\gamma = \left(\sum_i x_i \sqrt{\gamma_i} \right)^2 \quad (3.2-39)$$

donde K_{ij} es un parámetro de interacción binaria particular a esta regla de mezcla y el cual ha sido reportado para varios pares por Starling y Han (269).

h) Ecuación de Lee-Edmister (LE.)

Para su ecuación Lee y Edmister propusieron (169):

$$a_1 = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_{1i}} \right)^2 \quad (3.2-40)$$

$$a_2 = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_{2i}} \right)^2 \quad (3.2-41)$$

$$a_3 = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{2\sqrt{Tc_i Tc_j}}{Tc_i + Tc_j} \right)^2 \sqrt{a_{3i} a_{3j}}}{\sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{2\sqrt{Tc_i Tc_j}}{Tc_i + Tc_j} \right)^2} \quad (3.2-42)$$

$$a_4 = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{2\sqrt{Tc_i Tc_j}}{Tc_i + Tc_j} \right)^7 \sqrt{a_{4i} a_{4j}}}{\sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{2\sqrt{Tc_i Tc_j}}{Tc_i + Tc_j} \right)^7} \quad (3.2-43)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-44)$$

$$c_1 = \left(\sum_i x_i \sqrt{c_{1i}} \right)^3 \quad (3.2-45)$$

$$c_2 = \frac{\sum_{ijk} x_i x_j x_k \left(\frac{3\sqrt{Tc_i Tc_j Tc_k}}{Tc_i + Tc_j + Tc_k} \right)^5 \sqrt{c_{2i} c_{2j} c_{2k}}}{\sum_{ijk} x_i x_j x_k \left(\frac{3\sqrt{Tc_i Tc_j Tc_k}}{Tc_i + Tc_j + Tc_k} \right)^5} \quad (3.2-46)$$

y también ligeras variaciones para sistemas con hidrógeno, nitrógeno y metano, que no se consideran aquí.

j) Ecuación de Soave (SOA y GAD)

Con la notación de Wilson (299,240), utilizada en el Cap. 2, la regla de mezclado propuesta por Soave (259) es:

$$f = \frac{\Omega a \sum_{ij} x_i x_j (1 - K_{ij}) \sqrt{\frac{Tc_i Tc_j}{Pc_i Pc_j}} f_i f_j}{\Omega b \sum_i x_i \left[\frac{Tc_i}{Pc_i} \right]} \quad (3.2-47)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-48)$$

Oellrich y col. (205) dieron valores del parámetro de interacción binaria -- (K_{ij}) aplicables a esta ecuación.

Para GAD se aplica la misma regla de mezclado, pero Graboski y Daubert (95) - dieron sus propios valores para el parámetro de interacción binaria. Recomendaron, al igual que Soave (259), que para mezclas de hidrocarburos se tomara K_{ij} igual a cero y también dieron una regla especial para sistemas con hidrógeno (96) que no se usa aquí.

k) Ecuación de Lee, Erbar y Edmister (LEE)

Para propiedades de bulto de las mezclas (i.e., excluyendo equilibrios de fases) Lee, Erbar y Edmister propusieron (171,172):

$$a = \left[\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right]^2 \quad (3.2-49)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-50)$$

$$c = \left[\sum_i x_i \sqrt{c_i} \right]^2 \quad (3.2-51)$$

1) Ecuación de Barnés (BAR)

Barnés propuso para su ecuación (240):

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-52)$$

$$f = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \left[\left(\frac{Tc_i}{Pc_i} + \frac{Tc_j}{Pc_j} \right) \frac{f_{ij}}{2} \right]}{\sum_i x_i \left[\frac{Tc_i}{Pc_i} \right]} \quad (3.2-53)$$

con la siguiente regla de combinación:

$$f_{ij} = \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \left\{ 1 + (0.9 + 0.605(\omega_i + \omega_j)) \left[\left(\frac{T}{Tc_{ij}} \right)^{-1.5} - 1 \right] \right\} \quad (3.2-54)$$

donde $T_{c_{ij}}$ se calcula con la Ec. 3.3-15 u otra similar.

m) Ecuaciones de Yamada (B24 y B44)

Para extender las ecuaciones BWR24 y BWR44 a mezclas, Yamada propuso (301):

$$V_{sc_{ij}} = \left[1 + 2.25 \left(\frac{\sqrt{V_{sc_i}} - \sqrt{V_{sc_j}}}{\sqrt{V_{sc_i}} + \sqrt{V_{sc_j}}} \right)^2 \right] \left(\frac{\sqrt{V_{sc_i}} + \sqrt{V_{sc_j}}}{2} \right)^3 \quad (3.2-55)$$

$$V_{sc} = \sum_{ij} x_i x_j V_{sc_{ij}} \quad (3.2-56)$$

$$\omega = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{\omega_i V_{sc_i} + \omega_j V_{sc_j}}{V_{sc_i} + V_{sc_j}} \right) V_{sc_{ij}}}{V_{sc}} \quad (3.2-57)$$

$$T_c = \sqrt{\frac{\sum_{ij} x_i x_j V_{sc_{ij}} T_{c_{ij}}^2}{V_{sc}}} \quad (3.2-58)$$

donde $T_{c_{ij}}$ está dado mediante la Ec. 3.3-15

n) Ecuación de Tsonopoulos

Para mezclas Tsonopoulos propuso (282):

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \{1 - k_{ij}\} \quad (3.2-59)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \{\omega_i + \omega_j\} \quad (3.2-60)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{4T_{c_{ij}} \left(\frac{P_{c_i} V_{c_i}}{T_{c_i}} + \frac{P_{c_j} V_{c_j}}{T_{c_j}} \right)}{\{\sqrt{V_{c_i}} + \sqrt{V_{c_j}}\}^3} \quad (3.2-61)$$

donde k_{ij} es el famoso parámetro de interacción binaria introducido por Chueh y Prausnitz (53), quienes incluyeron una lista del valor de este parámetro para varios pares. Recientemente Tsonopoulos (285) reportó valores de k_{ij} para otros pares.

Con $P_{c_{ij}}$, $T_{c_{ij}}$ y ω_{ij} (en lugar de P_c , T_c y ω) se calcula B_{ij} mediante la Ec. 2.4-37. B se calcula con la siguiente ecuación:

$$B = \sum_{ij} x_i x_j B_{ij} \quad (3.2-62)$$

teniendo B se puede usar directamente la Ec. 2.4-36 .

o) Ecuación de Vetere (VET)

Para VET también se hace uso de la Ec. 3.2-62 solamente que B_{ij} se calcula mediante la Ec. 2.4-40 y en lugar de los parámetros de sustancias puras se hace uso de las Ecs. 3.2-59, 3.2-60 y:

$$Pc_{ij} = \frac{4\{Zc_i + Zc_j\}RTc_{ij}}{\{\sqrt{Wc_i} + \sqrt{Wc_j}\}^3} \quad (3.2-63)$$

$$\omega p_{ij} = \frac{1}{2} \{\omega p_i + \omega p_j\} \quad (3.2-64)$$

p) Ecuación de Peng-Robinson (PR.)

Para mezclas, Peng y Robinson propusieron para su ecuación (212):

$$a = \sum_{ij} x_i x_j a_{ij} \quad (3.2-65)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-66)$$

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.2-67)$$

Oellrich y col. (205) reportaron valores de c_{ij} para un buen número de pares, y Peng y Robinson (211) lo hicieron para algunos sistemas de agua con hidrocarburos. La Ec. 3.2-67 fue propuesta por Zudkevitch y Joffe (304) para la ecuación de Redlich-Kwong, pero ha sido ampliamente aceptada para las modificaciones de RK, y para las ecuaciones cúbicas en general.

q) Ecuación de Medani y Hasan (MED)

Para extender su ecuación a mezclas, Medani y Hasan (193) adoptaron la regla propuesta por Chueh y Prausnitz (53) para la ecuación de Redlich-Kwong, la cual es:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2-68)$$

$$a = \sum_{ij} x_i x_j a_{ij} \quad (3.2-69)$$

$$a_{ij} = \frac{\Omega a R^2 T c_{ij}^{2.5}}{P c_{ij}} \quad (3.2-70)$$

donde $T_{c_{ij}}$ y $P_{c_{ij}}$ están dadas por las Ecs. 3.3-15 y 3.3-17 .

Kato, Chung y Lu (154) encontraron una relación, entre el k_{ij} de Chueh y Prusnitz (53) y el c_{ij} de Zudkevitch y Joffe (304), que es aplicable exclusivamente a la ecuación original de Redlich-Kwong (i.e. Ecs. 2.2-9 a 2.2-14).

3.3 Reglas de Mezclado Generalizadas.

El uso de las propiedades críticas de una mezcla generalmente no conduce a predicciones satisfactorias para mezclas (239). Por esto el concepto pseudocrítico introducido por Kay (156) ha sido de gran importancia. Joffe (138) dio una interpretación al punto pseudocrítico que nos parece particularmente clara: "El punto pseudocrítico (de una mezcla) puede ser considerado como el punto crítico de un compuesto puro (hipotético) cuyo comportamiento P-V-T coincide con el de la mezcla en su región sobrecalentada".

Aunque para las propiedades pseudocríticas de mezclas, se va a utilizar la misma notación empleada para las propiedades críticas de los componentes puros, nunca deben confundirse las propiedades pseudocríticas de una mezcla con sus propiedades críticas. Hace algunos años Kreglewski (162,163) dio relaciones entre ambas.

A pesar de que para varias ecuaciones generalizadas no se considera aquí o no se ha propuesto una regla de mezclado particular, el empleo del concepto pseudocrítico, mediante la aplicación de las reglas de mezclado generalizadas, permite extender todas las ecuaciones de estado generalizadas a mezclas. En esta tesis consideraremos las cinco reglas de mezclado generalizadas descritas a continuación. En todas ellas se supone:

$$\omega = \sum_i x_i \omega_i \quad (3.3-1)$$

$$P_{ar} = \sum_i x_i P_{ar_i} \quad (3.3-2)$$

y V_{sc} está dada por las Ecs. 3.2-55 y 3.2-56.

La Ec. 3.3-1 sugerida por Pitzer y Hultgren (22) es casi universalmente aceptada. Aunque ha sido criticada por Ramaiah y Stiel (234,235), las únicas alternativas generalizadas por nosotros conocidas son la Ec. 3.2-57 propuesta por Yamada (301) para sus ecuaciones (B24 y B44) y la expresión compleja propuesta por Góral y col. (93) para SW., la cual ya fue mencionada. La Ec. 3.3-2 fue arbitrariamente seleccionada por su sencillez y además por el hecho de que los resultados predi---

chos por FUL (la única ecuación de estado aquí utilizada que hace uso de Par) son muy poco sensibles al valor del paracoro.

También sin justificación alguna, para las cinco reglas de mezclado generalizadas se considera que el parámetro ω_p de la ecuación de Vetere está dado por:

$$\omega_p = \frac{\left\{ \sum_i x_i T_{c_i} \right\}^{1.72}}{\sum_i x_i M_i} - 263 \quad (3.3-3)$$

si $\omega_p < 0$ se hace $\omega_p = 0$

como una extensión a su equivalente para sustancias puras (Ec. 2.4-41).

En caso de que no se diga algo en contrario, si hay gases cuánticos en la mezcla, se aplican las correcciones dadas mediante la Ec. 1.2-6.

a) Regla de Redlich-Kwong (RK.)

Como proponen Reid, Prausnitz y Sherwood (240), partiendo de la regla de mezclado propuesta por Redlich y Kwong (236) para su ecuación, se encuentran las siguientes propiedades pseudocríticas:

$$T_c = \left[\frac{\left(\sum_i x_i \sqrt{\frac{T_{c_i}^{2.5}}{P_{c_i}}} \right)^2}{\sum_i x_i \left(\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)} \right]^{2/3} \quad (3.3-4)$$

$$P_c = \frac{T_c}{\sum_i x_i \left(\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)} \quad (3.3-5)$$

Para extenderla a todas las ecuaciones generalizadas, además de éstas y las Ecs. 3.3-1 a 3.3-3, usaremos:

$$V_c = \frac{1}{3} \sum_{i,j} x_i x_j (\sqrt{V_{c_i}} + \sqrt{V_{c_j}})^3 \quad (3.3-6)$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (3.3-7)$$

Quizá los primeros en proponer la regla de combinación implícita en la Ec. 3.3-6 fueron Guggenheim, Mc Glashan y Mc Glashan (102) en 1951.

b) Regla de Kay, Gunn y Prausnitz (KGP)

Al introducir el concepto pseudocrítico, Kay (156) propuso para la temperatura y la presión pseudocríticas una combinación lineal de las respectivas propiedades críticas de los componentes puros que formasen la mezcla. La regla de Kay para la temperatura pseudocrítica es razonablemente buena (239,240), pero para la presión pseudocrítica, Prausnitz y Gunn (229) propusieron otra expresión, resultando:

$$T_c = \sum_i x_i T_{c_i} \quad (3.3-8)$$

$$V_c = \sum_i x_i V_{c_i} \quad (3.3-9)$$

$$Z_c = \sum_i x_i Z_{c_i} \quad (3.3-10)$$

$$P_c = \frac{RZ_c T_c}{V_c} \quad (3.3-11)$$

Tal vez la Ec. 3.3-10 fue originalmente propuesta por Meissner y Seferian (194) en 1951 y no por Pitzer y Hultgren (222) en 1958 como muy recientemente sugirió Schotte (250) ante una totalmente injustificada reclamación de titularidad hecha por Joffe (143) quien alegaba haberla propuesto por primera vez en 1976 (141) !!

En caso de que haya gases cuánticos en la mezcla, los valores obtenidos mediante las Ecs. 3.3-8 y 3.3-11 se corrigen de la siguiente manera (103):

$$P_{c(\text{cuánticos})} = \frac{P_c}{1 + \frac{44.2}{M_{cu} T}} \quad ; \quad T_{c(\text{cuánticos})} = \frac{T_c}{1 + \frac{21.8}{M_{cu} T}} \quad (3.3-12)$$

donde:

$$M_{cu} = \left\{ \sum_i \frac{x_i}{M_i} \right\}^{-2} \quad (3.3-13)$$

c) Regla de Chueh y Prausnitz (CHP)

Propuesta originalmente para la ecuación de Redlich-Kwong, en forma muy similar a como fue adoptada por Medani y Hasan para su ecuación, esta regla de mezclado se tomará como una regla generalizada, quedando:

$$V_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \{ \sqrt{V_{c_i}} + \sqrt{V_{c_j}} \}^3 \quad (3.3-14)$$

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \{ 1 - k_{ij} \} \quad (3.3-15)$$

$$Z_{c_{ij}} = 0.291 - 0.04 \{ \omega_i + \omega_j \} \quad (3.3-16)$$

$$Pc_{ij} = \frac{Zc_{ij} RTc_{ij}}{Vc_{ij}} \quad (3.3-17)$$

$$Vc = \sum_{ij} x_i x_j Vc_{ij} \quad (3.3-18)$$

$$Tc = \sum_{ij} x_i x_j Tc_{ij} \quad (3.3-19)$$

$$Zc = \sum_{ij} x_i x_j Zc_{ij} \quad (3.3-20)$$

$$Pc = \sum_{ij} x_i x_j Pc_{ij} \quad (3.3-21)$$

Como se había mencionado previamente, la Ec. 3.3-14 fue, quizá, originalmente propuesta por Guggenheim, Mc Glashan y Mc Glashan (102), quienes también propusieron $Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i Tc_j}$ que es el origen de la Ec. 3.3-15. El parámetro de interacción binaria, k_{ij} , tan utilizado por otros autores, fue reportado, para varios pares de componentes, por sus proponentes (53) y por Tsonopoulos (285), e inclusive se ha intentado generalizarlo en términos de algunas propiedades de los componentes puros de cada par (123,285,216). La Ec.3.3-16 proviene de la Ec. 2.5-81, la cual como se dijo al final de la Sec. 2.5 es meramente una aproximación para fluidos normales; no obstante se respetó tal y como la propusieron Chueh y Prausnitz (53), para probarla al menos en una regla de mezclado generalizada.

En caso de que haya gases cuánticos, siguiendo lo propuesto por Gunn, Chueh y Prausnitz (103), a los valores calculados con las Ecs. 3.3-15 y 3.3-17 (Para los gases cuánticos usando Tc_i° y Pc_i° en lugar de Tc_i y Pc_i) se les corrige mediante:

$$Tc_{ij} \text{ (cuánticos)} = \frac{Tc_{ij}}{1 + \frac{21.8}{M_{ij}T}} ; Pc_{ij} \text{ (cuánticos)} = \frac{Pc_{ij}}{1 + \frac{44.2}{M_{ij}T}} \quad (3.3-22)$$

donde:

$$M_{ij} = 2 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1} \quad (3.3-23)$$

d) Regla de Lee y Kesler (LK.)

Al proponer su ecuación, Lee y Kesler (173) sugirieron la siguiente regla de mezclado:

$$Vc_{ij} = \frac{1}{8} \{ \sqrt{Vc_i} + \sqrt{Vc_j} \}^3 \quad (3.3-24)$$

$$Vc = \sum_{ij} x_i x_j Vc_{ij} \quad (3.3-25)$$

$$T_c = \frac{\sum_i x_i x_j V_{c_{ij}} \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}}}{V_c} \quad (3.3-26)$$

$$P_c = \frac{Z_c R T_c}{V_c} \quad (3.3-27)$$

En el trabajo original:

$$Z_c = 0.2905 - 0.085\omega \quad (3.3-28)$$

la cual no es más que una versión basada en la ecuación de Lee-Kesler (Ec.2.4-42), de la Ec. 2.5-81; además de las razones expuestas al final de la Sec. 2.5, viene al caso lo dicho por Joffe (141,143): "evitar la discontinuidad en la relación entre presión crítica (Ec. 3.3-27) y composición en cualquiera de los extremos del intervalo de composiciones" para descartarla en favor de:

$$Z_c = \sum_i x_i Z_{c_i} \quad (3.3-29)$$

e) Regla de Plöcker, Knapp y Prausnitz (PKP)

Propuesta para mejorar, particularmente en el caso de mezclas fuertemente asimétricas, la regla de mezclado propuesta por Lee y Kesler (LK.), esta regla de mezclado es (225):

$$T_{c_{jk}} = \sqrt{T_{c_j} T_{c_k}} k_{jk} \quad (3.3-30)$$

$$V_{c_{jk}} = \frac{1}{2} \{ \sqrt[3]{V_{c_j}} + \sqrt[3]{V_{c_k}} \}^3 \quad (3.3-31)$$

$$V_c = \sum_{j,k} x_j x_k V_{c_{jk}} \quad (3.3-32)$$

$$T_c = \frac{\sum_{j,k} x_j x_k \sqrt[3]{V_{c_j} V_{c_k}} T_{c_{jk}}}{\sqrt[3]{V_c}} \quad (3.3-33)$$

$$P_c = \frac{Z_c R T_c}{V_c} \quad (3.3-34)$$

$$Z_c = \sum_j x_j Z_{c_j} \quad (3.3-35)$$

Al igual que Lee y Kesler (173), Plöcker, Knapp y Prausnitz (225) propusieron la Ec. 3.3-28 para Z_c ; empero, por las razones anteriormente expuestas se prefirió usar la Ec. 3.3-35.

El parámetro de interacción binaria k_{jk} ha sido tabulado para varios pares -- (225,205).

CAPITULO 4

PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

4.1 Ecuaciones Básicas y Definiciones.

Una de las grandes ventajas que ofrece la termodinámica es el hecho de que -- "no se tienen que medir todas las propiedades de equilibrio; solamente se miden -- algunas y entonces se pueden calcular las otras" (228). Un ejemplo claro de esto -- es el cálculo de las propiedades residuales a partir de las propiedades P-V-T de -- un fluido mediante relaciones termodinámicas exactas.

Sea ϕ alguna propiedad termodinámica de un componente puro (o de una mezcla -- de composición fija) evaluada a ciertas condiciones de presión y temperatura. --- Si ϕ° se define como dicha propiedad evaluada a la misma temperatura (y, en el ca-- so de mezclas, a la misma composición), pero como gas ideal a una presión de refe-- rencia P° , entonces una propiedad residual se define como $\phi - \phi^\circ$ (240).

Si bien en varios textos y trabajos publicados (19,179,10) se puede consultar el cálculo de las propiedades residuales a partir de ecuaciones de estado, particu-- larmente pragmática nos parece la obra de Reid, Prausnitz y Sherwood (240), según-- la cual, de acuerdo a que la ecuación de estado sea explícita en la presión o en -- el volumen, existen dos caminos óptimos para calcular las propiedades residuales.-- Para el primer caso, que como habrá observado el lector, es el más común:

$$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V \left\{ P - \frac{RT}{V} \right\} dV - RT \ln \left\{ \frac{ZP^\circ}{P} \right\} \quad (4.1-1)$$

$$S - S^\circ = - \left(\frac{\partial(A - A^\circ)}{\partial T} \right)_V \quad (4.1-2)$$

$$H - H^\circ = A - A^\circ + T(S - S^\circ) + RT(Z - 1) \quad (4.1-3)$$

$$U - U^\circ = A - A^\circ + T(S - S^\circ) \quad (4.1-4)$$

$$G - G^\circ = A - A^\circ + RT(Z - 1) \quad (4.1-5)$$

En el segundo caso, es decir, para las ecuaciones de estado explícitas en el

volumen (v. gr.: BER y VET):

$$G - G^\circ = \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln \left\{ \frac{P}{P^\circ} \right\} \quad (4.1-6)$$

$$S - S^\circ = - \left[\frac{\partial(G - G^\circ)}{\partial T} \right]_P \quad (4.1-7)$$

$$H - H^\circ = G - G^\circ + T(S - S^\circ) \quad (4.1-8)$$

$$U - U^\circ = H - H^\circ - RT(Z - 1) \quad (4.1-9)$$

$$A - A^\circ = G - G^\circ - RT(Z - 1) \quad (4.1-10)$$

Aunque estrictamente hablando no es una propiedad residual, la relación fugacidad/presión o coeficiente de fugacidad, puede expresarse en forma similar:

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{G - G^\circ}{RT} - \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (4.1-11)$$

Las Ecs. anteriores sirven para calcular las propiedades de sustancias puras y las propiedades 'de bulto' de mezclas de composición fija. En particular, la --- Ec.4.1-11 sirve para calcular el coeficiente de fugacidad global de una mezcla, pero de ninguna manera debe confundirse con la Ec. que sirve para calcular el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla, la cual fue recientemente comentada por Harmens y Oellrich (115).

El estado de referencia que se utiliza aquí consiste en asignar un valor a P° , generalmente de 1 atm. Las propiedades residuales $H - H^\circ$, $U - U^\circ$ y $\ln(f/P)$ no dependen del valor de la presión del estado de referencia (i. e. no dependen de P°). Contrastando $A - A^\circ$, $S - S^\circ$ y $G - G^\circ$ sí dependen del valor de P° y no son iguales a cero ni para el gas ideal a menos que la presión sea igual a P° . No obstante esto, debido a que solamente da los valores ideales, no se considera que la ecuación del gas ideal sea aplicable a la predicción de propiedades termodinámicas reales.

Para obtener los cambios isotérmicos de cualquier propiedad termodinámica basta con obtener la diferencia de la propiedad residual a la presión final menos la propiedad residual a la presión inicial. Si la temperatura varía o hay reacciones químicas, se requiere, además, la información contenida en los puntos 1 y 3 de la Sec. 1.3.

Es pertinente aclarar que las propiedades residuales más importantes son $H - H^\circ$ y $S - S^\circ$, pero el empleo de las Ecs. 4.1-1 a 4.1-11 nos permite calcular --

todas las propiedades termodinámicas residuales mediante la evaluación de una integral (Ec. 4.1-1 ó Ec. 4.1-6) y una derivada (Ec. 4.1-2 ó Ec. 4.1-7) constituyendo casi las rutas más sencillas.

En vista de que todas las derivadas que se consideran en este capítulo son -- respecto a la temperatura, por simplicidad, utilizaremos la notación de Lagrange -- para las derivadas (i. e., α' , β' , β' , etc. donde: $\alpha' = \frac{da}{dT} = D_T a, \dots$).

4.2 Propiedades Residuales Obtenidas con las Ecuaciones de Estado.

Para cada ecuación de estado se dan dos propiedades residuales, a partir de -- las cuales se pueden calcular todas las demás mediante las Ecs. de la sección anterior. Es importante recalcar que las Ecs. para las propiedades residuales dadas a -- continuación son directamente aplicables tanto a sustancias puras como a mezclas de composición fija. Para mezclas, si algún parámetro es dependiente de la temperatura y se usa la regla de mezclado particular a la ecuación de estado, la derivada de este parámetro respecto a la temperatura depende de la forma en como se obtiene el parámetro para la mezcla (i.e., depende de la regla de mezclado). En los casos pertinentes, tales derivadas también se dan a continuación.

a) Ecuación de van der Waals (VW.)

$$A - A^\circ = -RT \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - \frac{a}{V} - RT \ln \left[\frac{ZP^\circ}{P} \right] \quad (4.2-1)$$

$$S - S^\circ = R \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] + R \ln \left[\frac{ZP^\circ}{P} \right] \quad (4.2-2)$$

b) Ecuación de Berthelot (BER)

$$G - G^\circ = \frac{9Rc}{128} \left[1 - \frac{6}{Tr^2} \right] P + RT \ln \left[\frac{P}{P^\circ} \right] \quad (4.2-3)$$

$$S - S^\circ = - \frac{27RPr}{32Tr^3} - R \ln \left[\frac{P}{P^\circ} \right] \quad (4.2-4)$$

c) Ecuación de Beattie-Bridgeman (BB.)

$$A - A^{\circ} = \frac{RTBo - \frac{RC}{T^2} - Ao}{V} + \frac{aAo - bRTBo - \frac{RBoC}{T^2}}{2V^2} + \frac{bRBoC}{3V^3T^2} - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-5)$$

$$S - S^{\circ} = - \frac{RBo + \frac{2CR}{T^3}}{V} - \frac{\frac{2RBoC}{T^3} - bRBo}{2V^2} + \frac{2bRBoC}{3V^3T^3} + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-6)$$

Beattie (20) reportó además fórmulas para las constantes de equilibrio calculadas a partir de esta ecuación.

d) Ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

$$A - A^{\circ} = \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2}}{V} + \frac{bRT - a}{2V^2} + \frac{aa}{5V^5} + \frac{c \left[1 - \left\{ 1 + \frac{Y}{2VZ} \right\} \exp \left(- \frac{Y}{VZ} \right) \right]}{T^2Y} - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-7)$$

$$S - S^{\circ} = - \frac{BoR + \frac{2Co}{T^3}}{V} - \frac{bR}{2V^2} + \frac{2c \left[1 - \left\{ 1 + \frac{Y}{2VZ} \right\} e^{-\frac{Y}{VZ}} \right]}{T^3Y} + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-8)$$

e) Ecuaciones tipo R_1 (RK., CHA, SEC y MED)

Tal como se definió en la Sec. 2.7, las ecuaciones tipo R_1 son aquellas que pueden expresarse mediante la Ec. 2.2-9 y sus propiedades residuales están dadas por:

$$A - A^{\circ} = - RT \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left(\frac{V + b}{V} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-9)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - \frac{b'RT}{V - b} + \frac{1}{b\sqrt{T}} \left[\left(a' - \frac{ab'}{b} - \frac{a}{2T} \right) \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] + \frac{ab'}{V + b} \right] + R \ln \left[\frac{ZP^{\circ}}{P} \right] \quad (4.2-10)$$

donde:

α) Para RK.

$$a' = b' = 0 \quad (4.2-11)$$

β) Para CHA

$$a' = \frac{Rrc}{TTr} \left(0.741641 - \frac{1.42188}{Tr} + \omega \left(-6.745479 + \frac{15.585806}{Tr} \right) \right) \quad (4.2-12)$$

$$b' = \frac{R}{Pc} \left(0.007430 - 0.014152Tr + \omega \left(-0.140878 + 0.223198Tr \right) \right) \quad (4.2-13)$$

γ) Para SEC

Si $T_{min} \leq Tr \leq 0.85$:

$$a' = \frac{Rrc}{\sqrt{Tc}} \left(b_1 + 2b_2 Tr \right) \quad (4.2-14)$$

$$b' = \frac{R}{Pc} \left(d_1 + 2d_2 Tr \right) \quad (4.2-15)$$

Si $0.85 < Tr \leq 1$:

$$a' = - \frac{Rrc}{\sqrt{Tc}} \left[a_1 + a_2 \frac{(1 - Tr)^{-\frac{2}{3}}}{3} + 2a_3 \frac{(1 - Tr)^{-\frac{1}{3}}}{3} \right] \quad (4.2-16)$$

$$b' = - \frac{R}{Pc} \left[c_1 + c_2 \frac{(1 - Tr)^{-\frac{2}{3}}}{3} + 2c_3 \frac{(1 - Tr)^{-\frac{1}{3}}}{3} \right] \quad (4.2-17)$$

Si $Tr > 1$:

$$a' = \frac{Rrc}{\sqrt{Tc}} \left[a_1 + a_2 \frac{(Tr - 1)^{-\frac{2}{3}}}{3} + 2a_3 \frac{(Tr - 1)^{-\frac{1}{3}}}{3} \right] \quad (4.2-18)$$

$$b' = \frac{R}{Pc} \left[c_1 + c_2 \frac{(Tr - 1)^{-\frac{2}{3}}}{3} + 2c_3 \frac{(Tr - 1)^{-\frac{1}{3}}}{3} \right] \quad (4.2-19)$$

δ) Para MED

$$a' = 0 \quad (4.2-20)$$

$$b' = \frac{R}{Pc} \left[- (0.0689 - 0.1401\omega + 1.0528\omega^2) + (0.0684 + 0.0402\omega + 1.1312\omega^2)Tr \right] \quad (4.2-21)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$b' = R \sum_i \frac{x_i}{Pc_i} \left[- 0.0689 + 0.1401\omega_i - 1.0528\omega_i^2 + Tr_i (0.0684 + 0.0402\omega_i + 1.1312\omega_i^2) \right] \quad (4.2-22)$$

Edmister extendió a la ecuación de Redlich-Kwong el trabajo originalmente hecho con las tablas de Pitzer (68). Es así como Edmister reportó expresiones para el coeficiente de fugacidad (69), la entalpía y entropía residuales (70), funciones de la capacidad térmica (71), exponentes isoentrópicos (72), entalpía parcial (73) y la entropía residual parcial (74) derivadas para la ecuación de Redlich-Kwong (RK.); Horvath (130) dio un conveniente resumen de estas fórmulas.

f) Ecuaciones de tipo Wilson (WIL, SOA, GAD y BAR)

Las ecuaciones tipo Wilson son aquéllas que se pueden expresar mediante la Ec. 2.2-15 y sus propiedades residuales están dadas por:

$$A - A^\circ = - RT \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - fRT \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] - RT \ln \left[\frac{ZP^\circ}{P} \right] \quad (4.2-23)$$

$$S - S^\circ = R \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] + fR \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] + f'RT \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] + R \ln \left[\frac{ZP^\circ}{P} \right] \quad (4.2-24)$$

donde:

α) Para WIL

$$f' = - \frac{\Omega a}{\Omega b T Tr} \{ 1.57 + 1.62\omega \} \quad (4.2-25)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$f' = - \frac{\Omega a}{T^2 \Omega b} \sum_i x_i (1.57 + 1.62\omega_i) Tc_i \quad (4.2-26)$$

β) Para SOA y GAD

$$f' = - \frac{m}{T} \sqrt{\frac{f \Omega a}{\Omega b}} - \frac{f}{T} \quad (4.2-27)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$f' = - \frac{f}{T} - \frac{R\Omega b}{2bT} \sum_{ij} x_i x_j \{1 - K_{ij}\} \sqrt{\frac{Tc_i Tc_j}{Pc_i Pc_j}} \times \left(m_i \sqrt{\frac{f_i \Omega a}{\Omega b}} + m_j \sqrt{\frac{f_j \Omega a}{\Omega b}} \right) \quad (4.2-28)$$

La única diferencia entre las dos versiones de la ecuación de Soave es su expresión para 'm' (o 'm_i') que está dada mediante la Ec. 2.3-91 -- (Para SOA) o la Ec. 2.3-92 (para GAD).

γ) Para BAR

$$f' = - \frac{\Omega a(1.35 + 1.815\omega)}{\sqrt{T}Tr\Omega b} \quad (4.2-29)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$f' = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \left\{ \frac{Tc_i}{Pc_i} + \frac{Tc_j}{Pc_j} \right\} \frac{f_{ij}'}{2}}{\sum_i x_i \frac{Tc_i}{Pc_i}} \quad (4.2-30)$$

$$f'_{ij} = - \frac{1.5Tc_{ij}^{1.5}\Omega a}{\Omega bT^{2.5}} \left(0.9 + 0.605(\omega_i + \omega_j) \right) \quad (4.2-31)$$

g) Ecuación de Sugie y Lu (SUL y REY)

Así como la ecuación de Sugie-Lu (en sus dos versiones: SUL y REY) está dividida en dos partes, así también lo están las expresiones para sus propiedades residuales.

α) Primera Parte. Aplicable para $Tr > 1$ si $Pr > 1$ y $Tr > 1.02$ si $Pr < 1$:

$$A - A^o = - RT \ln \left(\frac{V - b + c}{V} \right) - \frac{a}{bT} \ln \left(\frac{V + b + c}{V + c} \right) + \frac{dT^2}{V} + \sum_{i=1}^5 \frac{E_i + F_i T + G_i / T^2}{V^i} - RT \ln \left(\frac{ZP^o}{P} \right) \quad (4.2-32)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left\{ \frac{V - b + c}{V} \right\} - \frac{a}{2bT^{1.5}} \ln \left\{ \frac{V + b + c}{V + c} \right\} - \frac{2dT}{V} - \sum_{i=1}^5 \frac{Fi - 2Gi/T^3}{iVi} + R \ln \left\{ \frac{ZP^{\circ}}{P} \right\} \quad (4.2-33)$$

b) Segunda Parte. Aplicable para $0.56 < Tr \leq 1$ y $1 < Tr \leq 1.02$ si $Pr \leq 1$:

$$A - A^{\circ} = -RT \ln \left\{ \frac{V - b + c}{V} \right\} - \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \left\{ \frac{V + b + c}{V + c} \right\} + \sum_{i=1}^{10} \frac{HiT + Ki/\sqrt{T}}{iVi} - RT \ln \left\{ \frac{ZP^{\circ}}{P} \right\} \quad (4.2-34)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left\{ \frac{V - b + c}{V} \right\} - \frac{a}{2b\sqrt{T}} \ln \left\{ \frac{V + b + c}{V + c} \right\} - \sum_{i=1}^{10} \frac{HiT - \frac{1}{2}Ki/T^{1.5}}{iVi} + R \ln \left\{ \frac{ZP^{\circ}}{P} \right\} \quad (4.2-35)$$

h) Ecuación de Barner-Adler (BA.)

$$A - A^{\circ} = \left[-RT + \frac{AFa}{B} + \frac{CFc}{B^2} + \frac{DFd}{B^3} + \frac{EFe}{B^4} \right] \ln \left\{ \frac{V - B}{V} \right\} + \frac{1}{V - B} \left[\frac{CFc}{B} + \frac{DFd}{B^2} + \frac{EFe}{B^3} \right] - \frac{1}{2(V - B)^2} \left[\frac{DFd}{B} + \frac{EFe}{B^2} \right] + \frac{EFe}{3B(V - B)^3} - RT \ln \left\{ \frac{ZP^{\circ}}{P} \right\} \quad (4.2-36)$$

$$S - S^{\circ} = \left[R - \frac{AFa'}{B} - \frac{CFc'}{B^2} - \frac{DFd'}{B^3} - \frac{EFe'}{B^4} \right] \ln \left\{ \frac{V - B}{V} \right\} + \frac{1}{V - B} \left[\frac{CFc'}{B} + \frac{DFd'}{B^2} + \frac{EFe'}{B^3} \right] + \frac{1}{2(V - B)^2} \left[\frac{DFd'}{B} + \frac{EFe'}{B^2} \right] - \frac{EFe'}{3B(V - B)^3} + R \ln \left\{ \frac{ZP^{\circ}}{P} \right\} \quad (4.2-37)$$

donde:

$$F_a' = - \frac{0.904 + 3.716\omega}{Tr(5h - 1) + 2.5(1 - h)^2} \quad (4.2-38)$$

$$F_c' = - \frac{32(0.043 + 0.17\omega)}{5Tr(1 - h)^3} \quad (4.2-39)$$

$$F_d' = - \frac{1.89 + 13.59W}{Tr} + \frac{2(0.59 + 7.31W)}{Tr^2} \quad (4.2-40)$$

$$F_e' = - \frac{2(1.25 + 8.99W)}{Tr^2} + \frac{4(0.48 + 6.41W)}{Tr^4} \quad (4.2-41)$$

y W está dada por la Ec. 2.3-56.

i) Ecuación de Gray-Rent-Zudkevitch (GRZ)

Raro en verdad es que en la literatura se reconozca la dificultad de un cálculo matemático, pero las correcciones para el coeficiente de fugacidad y la entalpía dadas por Gray, Rent y Zudkevitch (98) fueron reconocidas como provenientes de calculos "bastante largos" y son:

$$I = D_1Tr^2 \exp\{-7000(1 - Tr)^2\}I_1 + \omega(D_7 + D_8Tr^2)I_2 + \omega(D_3 + D_4Tr)I_3 + \{D_2 + \omega(D_5 + D_6Tr)\}I_4 \quad (4.2-42)$$

$$\Delta H_2 = -RTr^2Tc\{A_1I_1 + A_2I_2 + A_3I_3 + A_4I_4 + A_5 + A_6\} \quad (4.2-43)$$

donde:

$$I_1 = - \frac{0.51\sqrt{\pi}}{\sqrt{770}} \{\operatorname{erf}\{\sqrt{770}(1.02 - Pr)\} - \operatorname{erf}(1.02/\sqrt{770})\} - \frac{1}{1440} \{\exp\{-770(1.02 - Pr)^2\} - \exp\{-770(1.02)^2\}\} \quad (4.2-44)$$

$$I_2 = \frac{1}{4\sqrt{2}Tr^3} \ln\left(\frac{Pr^2 + \sqrt{2}PrTr + Tr^2}{Pr^2 - \sqrt{2}PrTr + Tr^2}\right) + \frac{1}{2Tr^3\sqrt{2}} \left[\tan^{-1}\left(\frac{2Pr + \sqrt{2}Tr}{\sqrt{2}Tr}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{2Pr - \sqrt{2}Tr}{\sqrt{2}Tr}\right) \right] \quad (4.2-45)$$

$$I_3 = \frac{1}{2(1 + Tr)^2} \tan^{-1}\left(\frac{Pr^2}{(1 + Tr)^2}\right) \quad (4.2-46)$$

$$I_4 = - \frac{1}{2\sqrt{Z}(1+Tr)} \ln \left[\frac{Pr^2 + \sqrt{Z}(1+Tr)Pr + (1+Tr)^2}{Pr^2 - \sqrt{Z}(1+Tr)Pr + (1+Tr)^2} \right] + (1+Tr)^2 I_2^* \quad (4.2-47)$$

$$A_1 = 2D_1 Tr \{ 7000 Tr (1 - Tr) + 1 \} \exp \{ - 7000 (1 - Tr)^2 \} \quad (4.2-48)$$

$$A_2 = - \omega \left(D_8 Tr + \frac{3D_7}{Tr} \right) \quad (4.2-49)$$

$$A_3 = \omega \left(D_4 - \frac{2(D_3 + D_4 Tr)}{(1 + Tr)} \right) \quad (4.2-50)$$

$$A_4 = \omega D_6 - \frac{D_2 + \omega(D_5 + D_4 Tr)}{(1 + Tr)} \quad (4.2-51)$$

$$A_5 = - \left(\frac{\omega Pr (D_7 + D_8 Tr^2)}{Tr (Pr^4 + Tr^4)} \right) \quad (4.2-52)$$

$$A_6 = - \left(\frac{Pr^2 \{ 2\omega(D_3 + D_4 Tr) + Pr(D_2 + \omega(D_5 + D_4 Tr)) \}}{2(1 + Tr)(Pr^4 + (1 + Tr)^4)} \right) \quad (4.2-53)$$

I_2^* está dada por I_2 reemplazando todas las 'Tr' con '1 + Tr'; D_1, D_2, \dots son constantes dadas en la Ec. 2.3-67.

Para calcular la entalpía residual y el coeficiente de fugacidad con GRZ, se utilizan las Ecs. anteriores en las siguientes expresiones:

$$H - H^\circ = (H - H^\circ)_{RK} + \Delta H_2 \quad (4.2-54)$$

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{RK} + I \quad (4.2-55)$$

Donde el subíndice 'RK' se usa para denotar los valores calculados mediante la ecuación original de Redlich-Kwong (RK.)

j) Ecuación de Starling-Han (StA)

$$A - A^\circ = \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^4} + \frac{bRT - a - \frac{d}{T}}{2V^2} + \frac{\alpha a + \frac{\alpha d}{T}}{5V^5} + \frac{c \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2\sqrt{Z}} \right) e^{\left\{ \frac{-\gamma}{\sqrt{Z}} \right\}} \right]}{\gamma T^2} - RT \ln \left(\frac{ZP^\circ}{P} \right) \quad (4.2-56)$$

$$S - S^{\circ} = - \frac{BoR + \frac{2Co}{T^3} - \frac{3Do}{T^4} + \frac{4Eo}{T^5}}{V} - \frac{bR + \frac{d}{T^2}}{2V^2} + \frac{ad}{5V^5T^2} + \frac{2c \left[1 - \left(1 + \frac{y}{2V^2} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{V^2} \right\}} \right]}{\sqrt{T^3}} + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-57)$$

Sus autores reportaron la fórmula para obtener el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla (269,267) la cual es muy útil para calcular equilibrios de fases.

k) Ecuación de Lee-Edmister (LE.)

$$A - A^{\circ} = \left(-RT + \frac{a}{b} \right) \ln \left(\frac{V-b}{V} \right) - \frac{c}{2b^2} \ln \left(\frac{V^2 - b^2}{V^2} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-58)$$

$$S - S^{\circ} = \left(R - \frac{a'}{b} \right) \ln \left(\frac{V-b}{V} \right) + \frac{c'}{2b^2} \ln \left(\frac{V^2 - b^2}{V^2} \right) + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-59)$$

donde:

$$a' = -a_2 - \frac{a_3}{T^2} - \frac{5a_4}{T^6} \quad (4.2-60)$$

$$c' = -\frac{c_1}{2T^{1.5}} - \frac{2c_2}{T^3} \quad (4.2-61)$$

l) Ecuación de Lee-Erbar-Edmister (LEE)

$$A - A^{\circ} = \left(-RT + \frac{a}{b} \right) \ln \left(\frac{V-b}{V} \right) - \frac{c}{2b} \ln \left(\frac{V^2 - b^2}{V^2} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-62)$$

$$S - S^{\circ} = \left(R - \frac{a'}{b} \right) \ln \left(\frac{V-b}{V} \right) + \frac{c'}{2b} \ln \left(\frac{V^2 - b^2}{V^2} \right) + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-63)$$

donde:

$$a' = -RRC \left[0.037472 + 0.149687\omega + \frac{0.16406 + 0.023727\omega}{Tr^2} + \frac{2(0.04937 + 0.132433\omega)}{Tr^3} \right] \quad (4.2-64)$$

$$c' = -\frac{Rrc}{T} \left[\frac{0.451169 + 0.00948\omega}{2Tr^{0.5}} + \frac{2(0.387082 + 0.078842\omega)}{Tr^2} \right] \quad (4.2-65)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$a' = \sqrt{a} \sum_i x_i \frac{a_i'}{\sqrt{a_i}} \quad (4.2-66)$$

$$c' = \sqrt{c} \sum_i x_i \frac{c_i'}{\sqrt{c_i}} \quad (4.2-67)$$

m) Ecuación BWR24 de Yamada (B24)

$$A - A^0 = \left(B_0 - \frac{A_0}{Tr} - \frac{C_0}{Tr^3} \right) \frac{RT}{Vs} + \left(b - \frac{a}{Tr} \right) \frac{RT}{2Vs^2} + \frac{\alpha RT}{5Vs^3 Tr} + \frac{cRT}{\gamma Tr^3} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2Vs^2} \right) \exp \left(\frac{-\gamma}{Vs^2} \right) \right] - RT \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-68)$$

$$S - S^0 = - \left(B_0 + \frac{2C_0}{Tr^3} \right) \frac{R}{Vs} - \frac{bR}{2Vs^2} + \frac{2cR}{\gamma Tr^3} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2Vs^2} \right) \exp \left(\frac{-\gamma}{Vs^2} \right) \right] + R \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-69)$$

n) Ecuación BWR44 de Yamada (B44)

$$A - A^0 = \frac{RT}{Vs} \left[B_0 + \frac{B_1}{Tr} + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{B_3}{Tr^3} \right] + \frac{RT}{2Vs^2} \left(C_0 + \frac{C_1}{Tr} + \frac{C_2}{Tr^2} \right) + \frac{C_3 RT}{C_4 Tr^3} \left[1 - \left(1 + \frac{C_4}{2Vs^2} \right) \exp \left(-\frac{C_4}{Vs^2} \right) \right] +$$

$$\frac{RT}{3Vs^3} \left(D_0 + \frac{D_1}{Tr} \right) + \frac{E_0 RT}{4Vs^4} + \frac{RTE_1}{2TrE_2} \left[1 - \left(1 + \frac{E_2}{2Vs^4} \right) \exp \left(- \frac{E_2}{Vs^4} \right) \right] + \frac{RT}{5Vs^5} \left(F_0 + \frac{F_1}{Tr} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-70)$$

$$S - S^0 = \frac{R}{Vs} \left(- B_0 + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{2B_3}{Tr^3} \right) + \frac{R}{2Vs^2} \left(- C_0 + \frac{C_2}{Tr^2} \right) + \frac{2RC_3}{C_4 Tr^3} \left[1 - \left(1 + \frac{C_4}{2Vs^2} \right) \exp \left(- \frac{C_4}{Vs^2} \right) \right] - \frac{RD_0}{3Vs^3} - \frac{RE_0}{4Vs^4} - \frac{RF_0}{5Vs^5} + R \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-71)$$

o) Ecuación de Tsonopoulos (TSO)

$$A - A^0 = \frac{RTB}{V} - RT \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-72)$$

$$S - S^0 = - \frac{RB}{V} - \frac{RTB'}{V} + R \ln \left(\frac{ZP^0}{P} \right) \quad (4.2-73)$$

donde:

$$B' = \frac{Rc}{T} \left[\frac{0.330}{Tr} + \frac{0.277}{Tr^2} + \frac{0.0363}{Tr^3} + \frac{0.004856}{Tr^8} + \omega \left(- \frac{0.662}{Tr^2} + \frac{1.269}{Tr^3} + \frac{0.064}{Tr^8} \right) \right] \quad (4.2-74)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular:

$$B' = \sum_{ij} x_i x_j B'_{ij} \quad (4.2-75)$$

B'_{ij} se calcula con la Ec. 4.2-74 aplicando:

$$Tr_{ij} = \frac{T}{Tc_{ij}} ; \quad Rc_{ij} = \frac{RTc_{ij}}{Pc_{ij}} \quad y \quad \omega_{ij} \quad (4.2-76)$$

en lugar de Tr, Rc y ω .

p) Ecuación de Vetere (VET)

$$G - G^{\circ} = BP + RT \ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) \quad (4.2-77)$$

$$S - S^{\circ} = -B'P - R \ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) \quad (4.2-78)$$

donde:

$$B' = \frac{Rc}{T} \left[\frac{0.330}{Tr} + \frac{0.277}{Tr^2} + \frac{0.0363}{Tr^3} + \omega \left(-\frac{0.46}{Tr} + \frac{1}{Tr^2} + \frac{0.291}{Tr^3} + \frac{0.0584}{Tr^4} \right) + \omega_p \left(\frac{0.2717}{Tr} - \frac{0.4776}{Tr^2} + \frac{0.2148}{Tr^3} - \frac{0.0012016}{Tr^4} \right) \right] \quad (4.2-79)$$

Para mezclas, usando la regla de mezclado particular, se sigue un procedimiento muy similar al de la ecuación de Tsonopoulos, utilizando las Ecs. 3.2-59, ---- 3.2-60, 3.2-63, 3.2-64, 4.2-75 y 4.2-76, con la Ec. 4.2-79.

q) Ecuación de Lee-Kesler (LK.)

$$\frac{H - H^{\circ}}{RT} = Z - 1 - \frac{b_2 + \frac{2b_3}{Tr} + \frac{3b_4}{Tr^2}}{TrVq} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{Tr^2}}{2TrVq^2} + \frac{d_2}{5TrVq^5} + 3E \quad (4.2-80)$$

$$\frac{S - S^{\circ}}{R} = \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) - \frac{b_1 + \frac{b_2}{Tr} + \frac{2b_3}{Tr^2}}{Vq} - \frac{c_1 - \frac{2c_2}{Tr}}{2Vq^2} - \frac{d_1}{5Vq^5} + 2E \quad (4.2-81)$$

$$E = \frac{c_4}{\gamma 2Tr^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{Vq^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{Vq^2} \right) \right] \quad (4.2-82)$$

Las Ecs. 4.2-80 a 4.2-82 deben ser evaluadas con las constantes del fluido simple (tabuladas en la Tab. 2.6), $Vq^{(o)}$ y $Z^{(o)}$; y con las constantes del fluido

de referencia (también listadas en la Tab. 2.6), $V_q^{(r)}$ y $Z^{(r)}$ para poder evaluar las propiedades residuales mediante las siguientes Ecs.:

$$\frac{H - H^o}{RT} = \left(\frac{H - H^o}{RT} \right)^{(o)} + \frac{\omega}{0.3978} \left[\left(\frac{H - H^o}{RT} \right)^{(r)} - \left(\frac{H - H^o}{RT} \right)^{(o)} \right] \quad (4.2-83)$$

$$\frac{S - S^o}{R} = \left(\frac{S - S^o}{R} \right)^{(o)} + \frac{\omega}{0.3978} \left[\left(\frac{S - S^o}{R} \right)^{(r)} - \left(\frac{S - S^o}{R} \right)^{(o)} \right] \quad (4.2-84)$$

Lee y Kesler (173) también dieron fórmulas para calcular las capacidades térmicas residuales usando su ecuación, mientras que Lin y Daubert (182) dieron las fórmulas para calcular el volumen molar parcial.

r) Ecuación de Simonet-Behar (SB.)

$$A - A^o = -RT \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - \frac{a}{b} \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] - RT \ln \left[\frac{ZP^o}{P} \right] \quad (4.2-85)$$

$$S - S^o = R \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - \frac{b'RT}{V - b} + \left[\frac{a'}{b} - \frac{ab'}{b^2} \right] \ln \left[\frac{V + b}{V} \right] + \frac{ab'}{b(V + b)} + R \ln \left[\frac{ZP^o}{P} \right] \quad (4.2-86)$$

donde:

$$b' = \frac{R}{Pc} \{0.0220 - 0.0127\omega - 2(Tr - 1)(0.0072 + 0.02905\omega)\} \text{ si } Tr > 1 \quad (4.2-87)$$

$$b' = -\frac{R}{Pc} \{0.022 - 0.0127\omega - 2(1 - Tr)(0.0072 + 0.02905\omega)\} \text{ si } Tr < 1 \quad (4.2-88)$$

$$a' = -\frac{8.81715\omega br}{Tr^2} + \frac{b'a}{b} \quad (4.2-89)$$

s) Ecuación de Peng-Robinson (PR.)

$$A - A^o = -RT \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] + \frac{a}{\sqrt{8}b} \ln \left[\frac{V + b(1 - \sqrt{2})}{V + b(1 + \sqrt{2})} \right] - RT \ln \left[\frac{ZP^o}{P} \right] \quad (4.2-90)$$

$$S - S^o = R \ln \left[\frac{V - b}{V} \right] - \frac{a'}{\sqrt{8}b} \ln \left[\frac{V + b(1 - \sqrt{2})}{V + b(1 + \sqrt{2})} \right] + R \ln \left[\frac{ZP^o}{P} \right] \quad (4.2-91)$$

$$a' = - \frac{ak}{T} \sqrt{\frac{Tr}{\alpha}} \quad (4.2-92)$$

Para mezclas, utilizando la regla de mezclado particular:

$$a' = - 0.45724 \frac{R^2}{\sqrt{T}} \sum_{ij} x_i x_j K_{ij} (1 - c_{ij}) \frac{T_{c_j}}{\sqrt{P_{c_j}}} \sqrt{\frac{\alpha_i T_{c_i}}{P_{c_i}}} \quad (4.2-93)$$

t) Ecuación de Fuller (FUL)

$$A - A^o = - RT \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a}{cb} \ln \left(\frac{V + cb}{V} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^o}{P} \right) \quad (4.2-94)$$

$$S - S^o = R \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{b' RT}{V - b} + \frac{1}{cb} \left[\ln \left(\frac{V + cb}{V} \right) \left(a' - \frac{a}{cb} \{c'b + b'c\} \right) + \frac{a}{V + cb} \{c'b + b'c\} \right] + R \ln \left(\frac{ZP^o}{P} \right) \quad (4.2-95)$$

$$a' = a \left(\frac{2 \{ -1 + \beta(3 + c\beta(3 + c\beta)) \} \beta' + \beta^2 \{ 3 - 3\beta + c\beta(1 - \beta) \} c'}{\beta(1 - \beta)(2 + c\beta)(1 + c\beta)} + \frac{b'}{b} + \frac{q}{\sqrt{\alpha}} \left(\frac{1}{2\beta} \{ 1 - \sqrt{Tr} \} \beta' - \frac{\sqrt{Tr}}{T} \right) \right) \quad (4.2-96)$$

$$b' = R_c \left(\frac{2 \{ 1 - \beta(3 + c\beta(3 + c\beta)) \} \beta' + \beta^2 (\beta - 1) c'}{(2 + c\beta)^2 (1 - \beta)^3} \right) \quad (4.2-97)$$

$$c' = \left[- \frac{c}{\beta} - \frac{1}{2\beta^3} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \beta' \quad (4.2-98)$$

$$\beta' = - \frac{2(\beta_o - \beta_c) \theta \exp\{\theta(Tr - 1)\}}{T_c \{ 1 + \exp\{\theta(Tr - 1)\} \}^2} \quad (4.2-99)$$

u) Ecuación de Horvath-Lin (HOV)

$$A - A^o = - RT \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a}{cT} \ln \left(\frac{V + c}{V} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^o}{P} \right) \quad (4.2-100)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a}{cT^2} \ln \left(\frac{V + c}{V} \right) + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-101)$$

v) Ecuación de Freze-Chevalier (FRE)

$$A - A^{\circ} = - RT \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a}{V + c} - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-102)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{b'RT}{V - b} + \frac{a'}{V + c} - \frac{ac'}{(V + c)^2} + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-103)$$

$$a' = - \frac{2.775ma\sqrt{0.75Tr} | 1 - \sqrt{Tr} |^{-0.075}}{\sqrt{\Omega}T} \quad (4.2-104)$$

$$b' = Rc' = - c' \quad (4.2-105)$$

$$Yc' = - \frac{YcQ_1}{Tc} \{ 0.25(1 - Tr)^{-\frac{3}{4}} - 0.375(1 - Tr)^{-\frac{1}{4}} \} \text{ si } Tr < 0.99 \quad (4.2-106)$$

$$Yc' = - \frac{Zc}{Tc} \{ \frac{1}{4}F_2(1 - Tr)^{-\frac{3}{4}} + \frac{3}{4}Q_2(1 - Tr)^{-\frac{1}{4}} \} \text{ si } 0.99 < Tr < 1 \quad (4.2-107)$$

$$Yc' = \frac{Zc}{Tc} \{ \frac{1}{4}F_2(Tr - 1)^{-\frac{3}{4}} + \frac{3}{4}Q_2(Tr - 1)^{-\frac{1}{4}} \} \text{ si } 1.0 < Tr < 1.01 \quad (4.2-108)$$

$$Yc'' = \frac{YcQ_1}{Tc} \{ \frac{1}{4}(Tr - 1)^{-\frac{3}{4}} - \frac{3}{4}(Tr - 1)^{-\frac{1}{4}} \} \text{ si } Tr > 1.01 \quad (4.2-109)$$

w) Ecuación de Schmidt-Wenzel (SW.)

$$A - A^{\circ} = - RT \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) + \frac{a}{b\sqrt{U^2 - 4W}} \ln \left(\frac{2V + Ub - b\sqrt{U^2 - 4W}}{2V + Ub + b\sqrt{U^2 - 4W}} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-110)$$

$$S - S^{\circ} = R \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - \frac{a'}{b\sqrt{U^2 - 4W}} \ln \left(\frac{2V + Ub - b\sqrt{U^2 - 4W}}{2V + Ub + b\sqrt{U^2 - 4W}} \right) + R \ln \left(\frac{ZP^{\circ}}{P} \right) \quad (4.2-111)$$

$$a' = \frac{2a}{\sqrt{\alpha}} \left(- \frac{\kappa\sqrt{Tr}}{2T} + \frac{5Tre - 3\kappa_c - 1}{7Tc} (1 - \sqrt{Tr}) \right) \quad (4.2-112)$$

$$\left. \begin{array}{ll} T_{re} = T_r & \text{Si } T_r < 1 \\ T_{re} = 1 & \text{Si } T_r > 1 \end{array} \right\} \quad (4.2-113)$$

x) Ecuación de Harmens-Knapp (HK.)

$$A - A^\circ = -TR \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) - RT \ln \left(\frac{ZP^\circ}{P} \right) + \frac{a}{b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}} \ln \left(\frac{ZV + cb - b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}}{ZV + cb + b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}} \right) \quad (4.2-114)$$

$$S - S^\circ = R \ln \left(\frac{V - b}{V} \right) + R \ln \left(\frac{ZP^\circ}{P} \right) - \frac{a'}{b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}} \ln \left(\frac{ZV + cb - b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}}{ZV + cb + b\sqrt{c^2 + 4(c-1)}} \right) \quad (4.2-115)$$

$$a' = - \frac{2a}{T\sqrt{\alpha}} \left(\frac{A\sqrt{Tr}}{2} + \frac{B}{Tr} \right) \quad \text{Para } Tr < 1 \quad (4.2-116)$$

$$a' = \frac{a}{\alpha T} \{ -0.6258 - 1.5227\omega + (0.3066 + 0.82\omega) \ln Tr \} \quad \text{Para } Tr > 1 \quad (4.2-117)$$

CAPITULO 5

DATOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS

5.1 Aclaraciones

Pensamos que la manera más conveniente de presentar los datos utilizados es mediante tablas; pero antes debemos hacer las siguientes aclaraciones:

- α) Cuando el nombre de una substancia es muy largo, se usa la fórmula condensada en lugar del nombre. Para ciertos compuestos, tal denominación da lugar a confusiones, por lo que sus nombres completos se listan a continuación:

C_2F_5Cl	pentafluoromonocloroetano
C_7F_{14}	perfluorometilciclohexano
$C_8F_{16}O$	perfluoro-2-butil tetrahidrofurano
$C_5H_2F_6O_2$	hexafluoroacetilacetona
$C_6H_{12}O$	metil isobutil cetona ó isopropilacetona

- β) Debido a que de algunos libros se obtuvieron datos para varias substancias (puras o mezclas), por simplicidad, el número de referencia de éstos fue reemplazado con una letra:

Letra	Autor(es)	N.º de Ref.
c	Canjar L. N. y Manning F. S.	321
d	Din F.	330
p	Perry R. H. y Chilton C. H.	388
r	Raznjević K.	391
v	Vargaftik N. B.	430

- γ) En vista de que el mínimo de presión o P_r usado para algunas substancias es un número muy pequeño, para ahorrar espacio, se omitirá la base 10 en la notación científica, por ejemplo:

2.5^{-8} querrá decir 2.5×10^{-8}

- δ) En varias tablas el hidrógeno aparece por duplicado. Esto se debe a que fue analizado con las correcciones cuánticas (Ecs. 1.2-6), así como sin ellas (i.e., con P_c , V_c , T_c y ω reales); para tener una idea de la importancia de dichas correcciones.
- e) Cuando fue posible, para una misma substancia, se escogieron datos experimentales provenientes de varias referencias, con el objeto de dar mayor confiabilidad a los resultados. Todas las referencias de donde fueron obtenidos los datos se encuentran listadas al final de esta tesis, aparte del resto de las referencias. Con respecto a las técnicas experimentales, cada una de las referencias explica el procedimiento utilizado para obtener los datos; sin embargo, para una mayor información recomendamos las refs. 447 y 450 .
- ε) Es pertinente aclarar que en la clasificación de las substancias presentadas en las tablas no adoptamos un criterio químico, sino únicamente el tener una cierta concordancia en los resultados globales. No obstante para cada ecuación de estado se definirán con precisión las substancias para las cuales los resultados son válidos.

5.2 Datos Analizados para Substancias Puras

Se eligieron cincuenta y cinco substancias puras (para las cuales se encontraron datos experimentales, así como sus parámetros básicos, reportados en la literatura), tratando de abarcar dentro de lo posible, representantes de las substancias importantes en todas las ramas de la Industria Moderna.

Los valores de P_r y T_r dados en las tablas para el helio y para el hidrógeno (con correcciones cuánticas), fueron calculados por el programa con los valores de P_c y T_c a la temperatura final (usando las Ecs. 1.2-6) y no con cada una de las presiones y temperaturas críticas predichas por las Ecs. 1.2-6 a cada temperatura.

En las tres primeras columnas de todas las tablas se listan: un número que identifica a la substancia o una letra mayúscula que caracteriza a un grupo de substancias, el nombre de la substancia (ver 'α' en la Sec. 5.1) y el número de puntos experimentales analizados.

La Tab. 5.1 resume todos los datos utilizados para las substancias puras. --

Además de las tres columnas generales contiene:

- 1) Bajo el título 'Caso', la disponibilidad de constantes para las dos ecuaciones particulares que se manejan (BB. y BWR), de acuerdo al siguiente código:

- f Se encontraron constantes para ambas ecuaciones.
- ℓ Sólo se hallaron constantes para BWR
- ∅ Únicamente se localizaron constantes para BB.
- ⊖ Para ninguna de las dos se encontraron constantes

- 2) Las propiedades analizadas en cada fase; usando las siguientes abreviaturas para las fases:

Vap/Gas	Vapores y gases
C	Campana de saturación (usada exclusivamente para las entalpías de vaporización)
Liq	Fase líquida
Fluido	Vapores, gases y líquidos, es decir, todo el plano P-T utilizado

y el siguiente código para las propiedades[†]:

- V volúmenes
- Δ cambios de entalpía de vaporización
- H cambios isotérmicos de entalpía y/o entalpías residuales
- S cambios isotérmicos de entropía y/o entropías residuales

- 3) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las presiones de los datos analizados, en atmósferas.
- 4) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las temperaturas de los datos analizados, en °K.

Para las tablas de propiedades en una sola fase (i.e., Tabs. 5.2, 5.3, 5.5 y

[†] Estos símbolos se ponen entre paréntesis cuando los errores en las predicciones son grandes para todas las ecuaciones. Estas propiedades fueron eliminadas del análisis. En el caso del cloruro de metilo esto se debió a que los volúmenes de fluido se encontraban en la región crítica, donde (como se dijo en la Sec. 2.6) ninguna ecuación de estado analítica puede funcionar bien.

5.6), además de las tres columnas generales, se dan:

- a) Para las Tabs. 5.2 y 5.3, bajo el título '% Sat', el porciento de los datos localizados en la campana de saturación.
- b) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las presiones reducidas de los datos empleados*.
- c) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las temperaturas reducidas de los datos usados*.
- d) El número o la letra (ver ' β ' en la Sec. 5.1) con el que se identifica a cada una de las referencias de los datos analizados.

Las tablas de propiedades en todo el plano P-T (i.e., Tabs. 5.4, 5.7 y 5.8), son muy similares, solamente que en lugar de 'a', bajo el título '% Liq', se especifica el porciento de los puntos experimentales que se encuentran en la fase líquida.

Por último, es necesario aclarar que el programa no incluía en el análisis global aquellos puntos para los cuales solamente funcionaran dos o menos ecuaciones (i.e., predijeran la existencia de la propiedad que se estuviera analizando); por esto, aunque los números reportados en las columnas de "Puntos" en las tablas de este capítulo, son generalmente el número de puntos que pudo haber sido analizado para cualquier ecuación, en el caso de propiedades en la campana de saturación (consúltese la Sec. A.1), esto no es del todo cierto: tal es el caso de SEC, la cual fue analizada para 2304 volúmenes de líquidos no polares (Tab.7.3), mientras que el renglón 'C' de la tabla 5.3 reporta un total de 2301 puntos.

* Para datos en la campana a veces el valor máximo es mayor que 1.000. Esto se debe a discrepancias entre las propiedades críticas empleadas y las de algunas referencias.

Tabla 5.1 Resumen de los Datos Analizados para Sustancias Puras

I	Sustancia	Puntos	Caso	Propiedades Analizadas			Presión, atm.			Temperatura, °K		
				Vap/Gas	C Liq	Fluido	minia	Máxima	media	min	Max	med
1	metano	1087	f	V	Δ V	V, H	0.12	1000	127.4	91.	494	235
2	etano	1094	f	V	Δ V	V	0.02	680	82.5	133	533	330
3	propano	759	f	V, H	Δ V	V	0.07	680	40.5	190	548	328
4	butano	814	f	V, H, S	Δ V	V	0.07	700	108.6	273	600	432
5	isobutano	681	f	V, H	Δ V	V	0.07	400	56.3	222	573	402
6	pentano	662	f	V, H, S	Δ V	V, H	0.4 ⁻⁵	700	79.6	173	644	436
7	octano	507	L	V	Δ V	H	3.7 ⁻⁴	5000	297.4	258	589	433
8	hexadecano	125	0	-	Δ V	H	0.07	1161	202.8	297	622	486
9	eteno	922	f	V	Δ V	V, H, S	0.99	1974	187.0	238	448	306
10	propeno	1429	f	V, H, S	Δ V	V	1.10	680	70.3	228	573	397
11	1-buteno	436	0	V	Δ V	V	4.1 ⁻⁵	680	81.0	143	523	392
12	cis-buteno	28	0	-	Δ V	-	1.0 ⁻⁵	5.68	0.91	143	333	243
13	trans-buteno	25	0	-	Δ V	-	1.4 ⁻⁵	6.14	1.11	173	333	254
14	isobuteno	39	L	-	Δ V	-	8.2 ⁻⁶	36.2	5.26	133	413	266
15	cis-penteno	141	0	-	Δ V	H	5.4 ⁻³	95.3	29.3	213	500	436
16	trans-penteno	32	0	-	Δ V	-	5.7 ⁻³	7.32	1.19	213	393	291
17	1-hexeno	28	0	-	Δ V	-	1.1 ⁻³	5.56	1.06	213	403	309
18	etino	686	0	V, H, S	Δ V	-	0.07	136	18.0	161	533	291
19	propino	400	L	V	-	V	7.05	314	64.5	323	473	397
20	ciclopropano	464	0	V	Δ V	-	1.5	312	101.7	293	473	408
21	benceno	1068	f	V	Δ V	V	0.22	2961	246.8	298	1255	606
22	difenilo	48	0	(V)	Δ V	-	5.6 ⁻³	41.3	6.34	342	800	564
A	22 Hidrocarburos	11475		V, H, S	Δ V	V, H, S	8.2 ⁻⁶	5000	111.3	91.	1255	384
23	helio	492	f	V	(Δ) V	-	0.05	524	78.9	2.2	3273	442
24	kriptón	375	0	V	Δ V	V	0.72	987	92.9	116	1000	298
25	hidrógeno	267	0	V	(Δ) V	V	0.07	987	123.2	14	500	175
25'	H ₂ sin corr cuant	267	0	V	(Δ) V	V	0.07	987	123.2	14	500	175
26	nitrógeno	618	f	V	Δ V	H	0.12	3000	187.1	63	1300	183
27	osono	3	0	-	-	V	1.0	1.0	1.0	78	161	110
28	CO ₂	702	f	V	Δ V	V	5.11	3000	278.7	217	1000	361
29	SO ₂	658	L	V	Δ V	-	0.02	315	68.0	200	523	373
30	óxido nitroso	525	f	V	Δ V	-	0.96	315	81.7	243	423	314
31	H ₂ S	370	f	V	Δ V	V	1.0	680	110.6	213	444	347
32	SF ₆	121	0	V	-	-	10.85	109	50.6	298	523	360
33	cloruro de metilo	534	f	V	Δ V	(V)cri	0.15	1574	113.0	213	623	369
34	C ₂ F ₆ Cl	90	L	-	-	V	12.4	69.0	37.9	313	449	384
B	12 Cuant-Normales	5022		V	Δ V	V, H	0.02	3000	129.3	2.2	3273	319
C	34 S. NO POLARES	16497		V, H, S	Δ V	V, H, S	8.2 ⁻⁶	5000	116.7	2.2	3273	364
35	bromo	53	0	V	Δ V	-	0.04	102	27.0	260	584	426
36	C ₇ F ₈	34	0	V	(Δ) V	-	2.74	19.9	12.0	383	486	449
37	agua	800	0	V	Δ V	V	0.06	7895	1204.	273	1173	477
38	amoníaco	1064	f	V	Δ V	V, H, S	0.06	4935	653.7	195	760	348
39	éter etílico	99	0	V	Δ V	H	0.24	61.2	21.2	273	505	411
40	éter fenílico	24	0	(V)	Δ V	-	0.82	6.75	3.05	523	643	583
41	C ₈ F ₁₀ O	301	0	V	Δ V	-	0.23	40.0	10.1	333	573	499
42	metanol	377	0	V	Δ V	V, H	0.02	3140	288.2	180	1026	486
43	etanol	241	0	V	Δ V	V, H	0.02	680	496.6	273	623	497
44	ácido acético	30	0	(V)	(Δ) V	-	0.02	58.1	13.0	293	595	446
45	acetato de etilo	100	0	V	Δ V	-	0.03	154.7	287.5	253	523	381
46	acetona	396	0	V	Δ V	V, (H)	0.07	364	142.3	298	538	489
47	C ₈ H ₁₆ O ₂	8	0	(V)	-	-	10.1	19.6	14.1	423	465	443
48	metilamina	24	0	-	Δ	-	3.42	30.1	16.0	297	380	347
49	nitrometano	19	0	-	-	V	1.0	10.9	3.01	295	476	381
D	15 Subst. Polares	3570		V	Δ V	V, H, S	0.006	7895	554.6	180	1173	437
50	litio	22	0	(V)	(Δ) V	-	3.6 ⁻⁴	8.53	1.63	950	2000	1475
51	sodio	27	0	(V)	(Δ) V	-	2.7 ⁻⁴	21.7	4.05	650	1644	1178
52	potasio	60	0	(V)	Δ V	-	2.0 ⁻⁴	34.0	6.45	550	1644	1120
53	rubidio	34	0	(V)	Δ V	-	1.7 ⁻⁴	11.3	2.34	500	1300	900
54	cesio	56	0	(V)	Δ V	-	3.1 ⁻⁴	30.8	6.23	500	1533	1040
55	mercurio	344	0	(V)	Δ V	-	3.5 ⁻⁵	7895	630.7	303	1073	635
E	6 Metales	543			Δ V		3.5 ⁻⁵	7895	401.4	303	2000	808
F	55 SUBST. PURAS	20610		V, H, S	Δ V	V, H, S	8.2 ⁻⁶	7895	200.	2.2	3273	388

Tabla 5.2 Datos Volumétricos de Gases y Vapores

I	Substancia	Puntos	% Sat	Pr			Tr			Referencias
				minim	Máxima	media	minim	Máxima	media	
1	metano	548	10.2	0.003	22.026	3.624	0.477	2.593	1.422	P,D,C,432,384,322
2	etano	804	9.8	3.7 ⁻⁴	14.117	2.087	0.436	1.746	1.139	D,C,P,400
3	propano	279	46.9	0.002	7.298	1.112	0.512	1.482	0.920	C,D,R,421,351,307
4	butano	350	14.0	0.002	18.682	2.190	0.641	1.411	1.045	C,324,357
5	isobutano	353	17.3	0.002	11.111	1.738	0.544	1.404	1.056	C,325,311
6	pentano	122	49.2	0.024	21.021	2.378	0.646	1.278	1.000	V,326,308
7	octano	28	100.	0.035	1.006	0.403	0.691	1.001	0.862	V,444
7	Alcanos	2484	18.7	3.7 ⁻⁴	22.026	2.277	0.436	2.593	1.142	
9	eteno	11	100.	0.813	1.005	0.910	0.967	1.001	0.985	D
10	propeno	447	5.3	0.024	4.715	1.333	0.624	1.570	1.114	431,375,320
11	1-buteno	222	16.7	0.002	6.275	0.900	0.651	1.247	1.020	C,383,435,310,309
18	etino	425	10.1	0.001	2.246	0.322	0.522	1.729	0.990	C,D,436
19	propino	283	8.1	0.127	5.624	0.985	0.803	1.176	1.015	433
20	ciclopropano	419	5.5	0.027	5.666	1.996	0.736	1.188	1.040	371
21	benceno	630	5.7	0.036	4.226	1.070	0.662	2.233	1.166	346,387
7	No - Alcanos	2437	8.1	0.001	6.275	1.121	0.522	2.233	1.072	
23	helio	479	3.6	0.008	81.251	12.570	0.214	317.89	44.046	V,424,319,362,376,329
24	kriptón	201	23.9	0.013	18.192	2.215	0.553	4.776	1.913	V,329
25	hidrógeno	24	100.	0.006	1.067	0.405	0.426	1.010	0.757	V
25 ¹	H ₂ sin corr cuant	24	100.	0.006	1.015	0.385	0.422	1.001	0.750	V
26	nitrógeno	274	29.9	0.004	35.821	7.796	0.500	10.301	2.066	D,V,362,319,328
28	CO ₂	116	100.	0.070	1.001	0.479	0.712	1.000	0.878	D,P,R,V
29	SO ₂	383	28.5	2.6 ⁻⁴	4.048	1.118	0.464	1.215	0.949	P,R,356
30	óxido nitroso	400	5.0	0.013	4.400	0.939	0.785	1.367	1.055	323
31	H ₂ S	40	100.	0.011	1.008	0.377	0.571	1.001	0.818	395,438
32	SF ₆	121	0.0	0.292	2.927	1.364	0.936	1.642	1.128	379
33	cloruro de metilo	237	30.0	0.002	5.159	1.150	0.512	1.497	1.015	V,427,353,425
B	10 Normales-Cuant	2299	24.0	2.6 ⁻⁴	81.251	4.321	0.214	317.89	10.171	
C	24 S, NO POLARES	7220	16.8	2.6 ⁻⁴	81.251	2.537	0.214	317.89	3.993	
35	bromo	18	100.	3.9 ⁻⁴	1.000	0.278	0.445	1.000	0.735	F
36	C ₇ F ₈	19	100.	0.138	1.000	0.644	0.788	1.000	0.931	341
37	agua	218	71.6	2.8 ⁻⁵	1.000	0.192	0.422	1.287	0.761	P,V,340
38	amoniaco	139	100.	0.001	1.002	0.099	0.489	1.000	0.688	D,R
39	éter etílico	23	100.	0.007	0.991	0.401	0.585	1.001	0.831	V
41	C ₈ F ₁₆ O	260	8.1	0.015	2.522	0.684	0.666	1.146	1.021	441
42	metanol	45	100.	5.0 ⁻⁴	1.001	0.228	0.532	1.000	0.768	420
43	etanol	8	100.	2.5 ⁻⁴	0.002	0.001	0.529	0.602	0.565	404
45	acetato de etilo	22	100.	0.021	1.000	0.410	0.656	1.000	0.850	V
46	acetona	74	0.0	0.001	0.154	0.037	0.587	0.833	0.756	306
D	10 Subst. Polares	826	54.6	2.8 ⁻⁵	2.522	0.341	0.422	1.287	0.836	

Tabla 5.3 Datos Volumétricos en Fase Líquida

I	Substancia	Puntos	% Sat	Pr			Tr			Referencias
				minim	Máxima	media	minim	Máxim	media	
1	metano	56	100,0	0,003	1,009	0,356	0,477	1,000	0,793	c,p, 322
2	etano	79	100,0	3,7 ⁻⁴	1,011	0,302	0,436	1,000	0,762	c,d,p
3	propano	131	100,0	0,002	1,005	0,259	0,512	1,001	0,773	d,r, 421, 351
4	butano	49	100,0	0,027	1,000	0,437	0,641	1,000	0,858	c, 324
5	isobutano	108	56,5	0,022	5,670	1,628	0,626	1,000	0,849	c, 325
6	pentano	120	50,0	2,5 ⁻⁴	5,927	1,735	0,369	1,000	0,757	v, 326
7	octano	323	14,6	1,5 ⁻⁴	204,082	18,244	0,454	1,001	0,693	v, 339, 332, 312, 444
8	hexadecano	50	20,0	0,005	82,958	33,741	0,423	0,771	0,540	v, 316
9	etano	11	100,0	0,813	1,005	0,910	0,967	1,001	0,985	d
10	propeno	74	63,5	0,024	2,908	0,704	0,624	1,000	0,818	446, 320
11	1-buteno	37	100,0	0,032	1,009	0,395	0,651	1,002	0,844	383, 435
12	cis-buteno	7	100,0	0,002	0,024	0,011	0,512	0,636	0,579	v
13	trans-buteno	7	100,0	0,002	0,025	0,012	0,521	0,639	0,588	v
14	isobuteno	9	100,0	0,001	0,033	0,013	0,486	0,654	0,577	v
15	cis-penteno	12	100,0	1,5 ⁻⁴	0,042	0,011	0,449	0,680	0,565	v
16	trans-penteno	13	100,0	1,6 ⁻⁴	0,043	0,012	0,449	0,701	0,575	v
17	1-hexano	7	100,0	0,002	0,089	0,021	0,542	0,740	0,613	v
18	etano	43	100,0	0,021	1,017	0,397	0,623	1,004	0,833	c,d, 436
19	propino	117	19,7	0,201	5,650	1,587	0,803	1,000	0,916	433
20	ciclopropano	23	100,0	0,113	1,000	0,474	0,736	1,000	0,874	371
21	benceno	85	100,0	0,005	1,008	0,284	0,553	1,001	0,792	318, 387
22	difenilo	21	100,0	1,5 ⁻⁴	1,087	0,157	0,464	1,014	0,709	v
A	22 Hidrocarburos	1382	60,6	2,5 ⁻⁶	204,082	6,066	0,369	1,000	0,768	
23	helio	13	100,0	0,025	0,654	0,249	0,430	0,899	0,665	376
24	kriptón	48	100,0	0,013	1,000	0,313	0,553	1,000	0,769	v
25	hidrógeno	24	100,0	0,006	1,067	0,405	0,426	1,010	0,757	v
25'	H ₂ sin corr cuant	24	100,0	0,006	1,015	0,385	0,422	1,001	0,750	v
26	nitrógeno	155	52,9	0,004	89,552	6,761	0,500	1,000	0,789	d,v
27	ozono	3	0,0	0,018	0,018	0,018	0,298	0,617	0,420	434
28	CO ₂	117	100,0	0,070	1,001	0,476	0,712	1,000	0,877	d,p,r,v
29	SO ₂	167	65,3	2,6 ⁻⁴	4,040	0,765	0,464	1,000	0,769	p,r, 356
30	óxido nitroso	109	18,4	0,182	4,400	1,966	0,785	1,000	0,884	352, 323
31	H ₂ S	40	100,0	0,011	1,008	0,377	0,571	1,001	0,818	395, 438
33	cloruro de metilo	219	32,4	0,002	23,888	2,873	0,512	0,992	0,798	v, 353, 363, 427
B	10 Normales-Cuant	919	59,6	2,6 ⁻⁴	89,552	2,315	0,298	1,000	0,805	
C	32 NO POLARES	2301	60,2	2,5 ⁻⁶	204,082	4,568	0,298	1,000	0,783	
35	bromo	18	100,0	3,9 ⁻⁴	1,000	0,278	0,445	1,000	0,735	p
36	C ₇ F ₁₆	15	100,0	0,138	1,000	0,552	0,788	1,000	0,913	341
37	agua	276	56,5	2,8 ⁻⁵	36,168	8,164	0,422	1,000	0,609	v,p, 343
38	amoníaco	161	86,3	0,001	3,307	0,348	0,489	1,000	0,690	d,r, 445
39	éter etílico	23	100,0	0,007	0,991	0,401	0,585	1,001	0,831	v
40	éter fenílico	12	100,0	0,026	0,189	0,091	0,683	0,827	0,755	v
41	C ₈ F ₁₈ O	21	100,0	0,015	1,000	0,367	0,666	1,000	0,847	441
42	metanol	56	100,0	2,0 ⁻⁴	1,001	0,184	0,513	1,000	0,735	439, 420
43	etanol	19	100,0	2,5 ⁻⁴	0,025	0,004	0,529	0,704	0,593	404, 439
44	ácido acético	30	100,0	2,8 ⁻⁴	1,017	0,229	0,493	1,001	0,750	v
45	acetato de etilo	61	47,5	0,001	40,724	12,175	0,484	1,000	0,657	v, 364
46	acetona	29	100,0	0,081	0,945	0,431	0,737	0,991	0,872	318
47	C ₈ H ₂ F ₄ O ₂	8	100,0	0,372	0,718	0,516	0,872	0,958	0,912	380
49	nifrometano	19	47,4	0,016	0,175	0,048	0,502	0,810	0,649	313
D	14 Subst. Polares	748	75,4	2,8 ⁻⁵	40,724	4,169	0,422	1,000	0,685	
50	litio	22	100,0	3,8 ⁻⁷	0,009	0,002	0,250	0,526	0,388	v
51	sodio	27	100,0	7,5 ⁻⁷	0,059	0,011	0,260	0,658	0,471	v, 335
52	potasio	30	100,0	1,2 ⁻⁶	0,215	0,041	0,244	0,791	0,498	v, 334
53	rubidio	17	100,0	1,1 ⁻⁶	0,071	0,015	0,238	0,619	0,429	v
54	cesio	28	100,0	2,6 ⁻⁶	0,265	0,054	0,244	0,748	0,507	v, 336
55	mercurio	181	73,5	2,3 ⁻⁸	5,298	0,797	0,172	0,609	0,338	r,v, 343
E	6 Metales	305	84,3	2,3 ⁻⁸	5,298	0,484	0,172	0,748	0,390	
F	52 SUBST. PURAS	3354	65,8	2,3 ⁻⁸	204,082	4,107	0,172	1,000	0,725	

Tabla 5.4 Datos Volumétricos en Todo el Plano P-T Utilizado.

I	Substancia	Puntos	% Liq	Pr			Tr			Referencias
				minim	Máxima	media	minim	Máxima	media	
1	metano	238	19.33	0.127	15.219	3.554	0.703	1.440	1.120	432,345
2	etano	135	5.19	0.021	4.941	1.121	0.964	1.291	1.099	414
3	propano	135	33.33	0.024	16.240	2.032	0.796	1.021	0.922	413,394
4	butano	145	40.70	0.018	18.160	3.046	0.692	1.123	0.899	415,385
5	isobutano	81	14.81	0.019	5.670	0.622	0.721	0.966	0.893	407
6	pentano	121	72.73	0.020	20.434	4.289	0.627	1.088	0.801	410,409
6	Alcanos	855	30.06	0.018	20.434	2.670	0.627	1.440	0.981	
9	eteno	489	14.31	0.020	39.715	3.038	0.843	1.587	1.092	D,350,331
10	propeno	117	51.28	2.611	14.922	7.193	0.898	1.308	1.055	330
11	1-buteno	115	73.91	0.025	17.153	5.744	0.741	1.059	0.900	383
21	benceno	306	38.56	0.985	61.3	15.415	0.530	1.215	0.984	340
24	kriptón	81	40.74	0.263	5.253	2.098	0.621	1.146	0.959	428
25	hidrógeno	219	15.98	0.051	51.000	7.704	0.469	11.716	4.867	V
25'	H ₂ sin corr cuant	219	15.98	0.077	77.103	11.648	0.602	15.060	6.257	V
28	CO ₂	356	14.33	0.206	41.209	7.091	0.898	3.287	1.487	D,V,359
31	H ₂ S	263	28.14	0.011	7.715	1.622	0.744	1.190	0.978	395
34	C ₂ F ₂ Cl	90	1.11	0.396	2.211	1.213	0.887	1.272	1.088	378
9	Varios Norm.	2255	24.92	0.011	77.103	6.729	0.469	15.060	1.978	
C	15 S. No Polares	3110	27.12	0.011	77.103	5.613	0.469	15.06	1.704	
C*	34 S. No POLARES	12631	24.70	2.5 ⁻⁶	204.082	3.664	0.214	317.89	2.845	
37	agua	153	50.33	0.100	36.168	13.658	0.453	1.812	1.022	317,426
38	amoníaco	257	44.36	0.044	44.336	9.947	0.481	1.874	1.020	347
42	metanol	181	33.70	0.150	40.000	7.361	0.350	2.000	1.109	314
43	etanol	162	40.74	1.296	10.801	5.736	0.917	1.207	1.045	372
46	acetona	282	2.48	1.991	7.840	4.234	0.997	1.060	1.029	358
D	5 Subst. Polares	1035	31.40	0.044	44.336	7.828	0.350	2.000	1.042	
F*	54 SUBST. PURAS	15545	28.94	2.3 ⁻⁸	204.082	3.727	0.172	317.89	2.466	

El renglón C* abarca todos los puntos del renglón C de esta tabla y todos los puntos contenidos en los renglones C de las Tabs. 5.2 y 5.3; mientras que el renglón F* abarca todos los datos volumétricos para sustancias puras (i.e., renglones C y D de esta tabla y de la tabla 5.2 así como el renglón F de la Tab. 5.3).

Tabla 5.5 Datos de Cambios de Entalpía de Vaporización

I	Substancia	Puntos	Pr			Tr			Referencias
			minima	Maxim	media	minim	Maxim	media	
1	metano	60	0,0030	0,957	0,372	0,477	0,990	0,801	C,P, 322, 355
2	etano	76	0,0004	0,946	0,274	0,436	0,991	0,752	C,d,p
3	propano	143	0,002	0,974	0,274	0,512	0,996	0,780	d,r, 421, 443, 351
4	butano	28	0,027	0,953	0,324	0,641	0,993	0,816	c
5	isobutano	59	0,022	0,990	0,455	0,626	0,998	0,850	c, 325
6	pentano	46	2,5 ⁻⁶	0,974	0,353	0,369	0,997	0,761	v, 326, 423
7	octano	30	1,5 ⁻⁴	0,924	0,200	0,480	0,990	0,735	v
8	hexadecano	3	0,122	0,194	0,157	0,818	0,853	0,836	366
	8 Alcanos	445	2,5⁻⁶	0,990	0,317	0,369	0,998	0,785	
9	etano	9	0,813	0,971	0,891	0,967	0,996	0,981	d
10	propano	25	0,024	0,929	0,316	0,624	0,989	0,806	320
11	1-buteno	62	1,03 ⁻⁶	0,899	0,243	0,341	0,985	0,746	v, 435, 361
12	cis-buteno	21	2,47 ⁻⁷	0,137	0,025	0,329	0,765	0,551	v
13	trans-buteno	18	3,40 ⁻⁵	0,152	0,033	0,404	0,777	0,593	v
14	isobuteno	30	2,08 ⁻⁷	0,925	0,171	0,319	0,989	0,653	v
15	cis-penteno	25	0,0002	0,970	0,258	0,449	0,996	0,723	v, 367
16	trans-penteno	19	0,0002	0,203	0,047	0,449	0,828	0,639	v
17	1-hexeno	21	3,4 ⁻⁵	0,177	0,038	0,423	0,800	0,614	v
	9 Alquenos	230	2,08⁻⁷	0,971	0,197	0,319	0,996	0,696	
18	etino	40	0,021	0,990	0,350	0,623	0,998	0,821	c, d, 436
20	ciclopropano	22	0,113	0,999	0,450	0,736	0,999	0,868	371
21	benceno	47	0,005	0,987	0,263	0,553	0,998	0,772	387
22	difenilo	21	0,0002	0,716	0,105	0,434	0,957	0,682	v
	4 Varios Hidroca	130	0,0002	0,999	0,296	0,434	0,999	0,789	
A	21 Hidrocarburos	805	2,08⁻⁷	0,999	0,279	0,319	0,999	0,760	
24	kriptón	45	0,013	0,861	0,270	0,553	0,965	0,755	v
26	nitrógeno	89	0,004	0,989	0,266	0,500	0,998	0,746	d, v, 374
28	CO ₂	113	0,070	0,978	0,457	0,712	0,997	0,873	d, p, r, v
29	SO ₂	108	0,0003	0,960	0,178	0,464	0,994	0,721	p, r, 356
30	óxido nitroso	16	0,182	0,993	0,562	0,785	0,999	0,903	323
31	H ₂ S	27	0,011	0,831	0,264	0,571	0,967	0,773	438
33	cloruro de metilo	71	0,002	0,953	0,189	0,512	0,992	0,735	v, 427, 353
B	7 Gases Norm.	469	0,0003	0,993	0,291	0,464	0,999	0,777	
C	28 HIDROCA Y NORM	1274	2,08⁻⁷	0,999	0,283	0,319	0,999	0,766	
35	bromo	17	0,0004	0,956	0,236	0,445	0,993	0,719	p
37	agua	153	2,8 ⁻⁵	0,998	0,170	0,422	0,999	0,646	v, p
38	amoníaco	139	0,0001	0,912	0,092	0,482	0,986	0,685	d, r
39	éter etílico	23	0,016	0,948	0,362	0,628	0,995	0,837	v, 333
40	éter fenílico	12	0,034	0,218	0,107	0,696	0,840	0,768	v
41	CaF ₂ O	20	0,015	0,966	0,335	0,666	0,996	0,839	441
42	metanol	57	0,0005	0,954	0,246	0,532	0,994	0,781	437, 420, 377
43	etanol	16	0,0003	0,864	0,244	0,529	0,985	0,798	404, 423
45	acetato de etilo	17	0,029	0,859	0,302	0,675	0,981	0,828	v
46	acetona	11	0,133	0,961	0,495	0,776	0,995	0,894	333
48	metilamina	24	0,047	0,409	0,218	0,691	0,885	0,808	373
52	potasio	30	1,25 ⁻⁶	0,215	0,041	0,244	0,731	0,498	v, 334
53	rubidio	17	1,08 ⁻⁶	0,071	0,015	0,238	0,619	0,429	v
54	cesio	28	2,65 ⁻⁶	0,265	0,054	0,244	0,748	0,505	v, 336
55	mercurio	165	2,34 ⁻⁸	0,071	0,008	0,189	0,609	0,382	p, r, v
D'	15 Pol. y Metales	729	2,34⁻⁸	0,998	0,133	0,189	0,999	0,618	

Tabla 5.6 Datos Entálpicos de Gases y Vapores

I	Substancia	Puntos	Pr			Tr			Referencias
			minim	Máxima	media	minim	Maxim	media	
3	propano	71	0.162	3.248	1.068	0.841	1.126	1.057	443
4	butano	121	0.027	18.682	4.701	0.941	1.411	1.104	324
5	isobutano	80	0.028	11.111	2.473	0.686	1.274	1.056	325
6	pentano	39	0.030	21.021	3.513	0.830	1.278	1.091	326
10	propeno	383	0.108	2.597	0.924	0.817	1.296	1.111	315
18	etino	88	0.003	1.650	0.204	0.616	1.038	0.887	D
A	6 Hidrocarburos	782	0.003	21.021	1.728	0.616	1.411	1.073	

Tabla 5.7 Datos de Entalpías en Todo el Plano P-T Utilizado

I	Substancia	Puntos	% Liq	Pr			Tr			Referencias
				minim	Máxima	media	minim	Máxima	media	
1	metano	185	23.24	0.075	2.998	0.958	0.757	1.486	1.103	335
6	pentano	173	48.55	0.204	2.861	1.383	0.633	1.372	1.035	368,423
7	octano	126	77.78	0.555	3.888	1.944	0.522	1.035	0.921	369
8	hexadecano	72	83.30	0.122	6.805	1.712	0.414	0.868	0.766	366
9	steno	201	21.39	0.040	39.715	4.864	0.843	1.321	1.080	D,330
15	cis-2-pentano	104	13.46	0.374	2.617	1.027	0.924	1.052	1.005	367
26	nitrogeno	100	22.00	0.406	6.094	2.435	0.703	2.200	1.409	374
C	7 Normales	961	37.88	0.040	39.715	2.198	0.414	2.200	1.062	
C*	11 HIDROCA. Y N ₂	1743	20.88	0.003	39.715	1.987	0.414	2.200	1.067	
38	amoníaco	180	53.89	0.443	44.336	14.165	0.481	1.874	1.001	347
39	éter etílico	30	30.00	0.190	1.706	1.061	0.726	1.083	0.994	333
42	metanol	38	13.16	0.087	1.127	0.454	0.768	1.012	0.958	377
43	etanol	36	19.44	0.108	1.620	0.600	0.764	1.033	0.970	423
46	acetona	48	10.42	0.147	1.320	0.645	0.776	1.049	0.986	333
D	5 Polares	332	37.05	0.087	44.336	7.986	0.481	1.874	0.990	

El renglón C* además de todos los puntos del renglón C de esta tabla, incluye todos los puntos del renglón A de la Tab. 5.6 .

Tabla 5.8 Datos de Entropías en Todo el Plano P-T Utilizado

I	Substancia	Puntos	t Liq	Pr			Tr			Referencias
				minim	Máxima	media	minim	Máxima	media	
4	butano	121	0.00	0.027	18.682	4.564	0.753	1.411	1.092	324
6	pentano	41	0.00	0.030	21.021	4.221	0.745	1.278	1.087	326
9	eteno	201	21.39	0.040	39.715	4.864	0.843	1.321	1.080	D,350
10	propeno	383	0.00	0.817	2.597	0.924	0.817	1.296	1.111	315
18	etino	90	0.00	0.003	1.650	0.199	0.551	1.038	0.885	D
A	5 Hidrocarburos	836	5.14	0.003	39.715	2.482	0.551	1.411	1.075	
38	amoniac	188	51.60	0.443	44.336	13.581	0.481	1.874	1.031	347

5.3 Datos Analizados para Mezclas

Se escogieron treinta y cuatro mezclas, tratando de abarcar la más amplia gama de combinaciones que tienen utilidad en todas las ramas de la Industria Moderna; casi todas las mezclas analizadas son binarias, debido a que solamente pudimos encontrar datos experimentales de dos mezclas con más componentes: la mezcla metano-butano - decano y una mezcla quinaria: metano - CO₂ - CO - H₂ - N₂.

En las tres primeras columnas de todas las tablas se listan: un número que -- identifica a la mezcla o una letra mayúscula que caracteriza a un grupo de mezclas, los nombres de los componentes que integran la mezcla (ver 'α' en la Sec. 5.1) y -- el número de puntos experimentales analizados.

La tabla 5.9 resume todos los datos analizados para las mezclas. La cuarta columna de esta tabla es casi idéntica a la descrita en '1' de la Sec. 5.2, solamente que ahora los símbolos representan la disponibilidad de constantes para todos -- los componentes de la mezcla.

Además de las tres columnas generales y la columna 'Caso', la Tab. 5.9 contiene:

- 1) Bajo el título 'Prop.An.', las propiedades analizadas, utilizando el mismo -- código empleado para las propiedades de sustancias puras (ver '2' en la -- Sec. 5.2), seguido de dos puntos y una letra que identifica a las fases:

G Fases vapor y gas

L Fase líquida

F Fluido, esto es, todo el plano P-T utilizado:

- 2) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las composiciones analizadas, expresadas en fracciones mol del primer componente listado en la columna titulada 'Mezclas', exceptuando las dos mezclas no binarias[†]
- 3) El mínimo, el máximo y el valor medio de las presiones de los datos analizados, en atmósferas.
- 4) El mínimo, el máximo y el valor promedio de las temperaturas de los datos analizados, en °K .

El resto de las tablas de datos de mezclas, además de las tres columnas generales contienen:

- a) Para las Tabs. 5.12 y 5.13, bajo el título '% Liq' ó '% L', el porcentaje de los puntos que se encuentran en la fase líquida.
- b) Cada una de las composiciones analizadas en fracciones mol del primer componente (separadas por comas), haciendo dos excepciones:
 - α) Para las mezclas binarias de composición fija[‡], el nombre de cada componente con su fracción mol.
 - β) Para la mezcla ternaria, las fracciones mol de los dos primeros componentes (metano y butano), separadas entre sí por ',' y de las demás por ';'
- c) El mínimo, el máximo y el valor medio de las presiones de los datos, en atm.
- d) El mínimo, el máximo y el promedio de las temperaturas de los datos, en °K .
- e) Bajo el título 'Refs.' ó 'Ref', el número o la letra (ver 'B' en la Sec. 5.1) que identifica a cada una de las referencias de los datos analizados.

[†] La única composición analizada de la mezcla quinario - metano, CO₂, CO, H₂ y N₂ - en fracción mol de cada uno de los componentes es: 0.004, 0.174, 0.011, 0.614 y 0.197 respectivamente. Las composiciones de la mezcla ternaria varían para el metano de 0.379 a 0.998, para el butano de 0.015 a 0.411 y para el decano de 0.008 a 0.210 (en fracciones mol).

[‡] Además de la mezcla quinario, las mezclas analizadas de composición fija son: ter-mex (eutéctico de difenilo y éter difenilico), el azeótropo etanol-agua y una aleación de sodio y potasio.

Tabla 5.9 Resumen de los Datos Analizados para Mezclas

I Mezclas	Puntos Caso	Prop. An.	Composiciones			Presión, atm.			Temperatura, °K			
			min.	Max.	med.	min.	Max	med	min	Max	med	
1 metano - etano	375	f	V: G	0.32	0.92	0.58	1.00	306	73.	294	394	346
2 metano - butano	217	f	V: F	0.19	0.80	0.49	13.6	680	266	311	511	420
3 metano - pentano	438	f	V: F	0.13	0.98	0.60	13.6	340	189	311	511	418
4 metano - decano	336	L	V: T	0.09	0.93	0.53	34.0	680	350	294	511	398
5 metano - butano - decano	241	L	V: F	--	--	--	13.6	680	294	311	511	423
6 etano - pentano	381	L	V: F	0.10	0.90	0.42	13.6	680	269	278	511	378
7 propano - propeno	485	L	V: G, F	0.20	0.81	0.53	4.08	680	142	261	523	411
8 propano - benceno	388	L	V: F y H: F	0.12	0.81	0.41	5.44	680	219	311	511	408
9 pentano - hexadecano	151	Ø	H: F	0.17	0.79	0.60	1.70	95.	56.	297	600	496
10 octano - benceno	251	L	H: G	0.10	0.80	0.38	13.6	95.	36.	478	589	563
11 tolueno - benceno	20	Ø	V: L	0.02	0.90	0.45	1.00	1.0	1.0	298	313	306
A 11 Mezclas de Hidroca.	3283		V: T y H: G, F	0.02	0.98	0.51	1.00	680	192	261	600	415
12 metano - CO ₂	320	f	V: G	0.20	0.85	0.41	13.6	680	245	311	511	411
13 etano - N ₂	256	f	V: F	0.27	0.73	0.48	13.6	680	244	278	511	389
14 eteno - CO ₂	164	f	V: G	0.12	0.81	0.43	2.52	507	108	313	398	361
15 butano - CO ₂	416	f	V: F	0.17	0.83	0.50	13.6	680	250	311	511	415
16 pentano - H ₂ S	272	L	V: F	0.20	0.75	0.51	13.6	680	249	278	511	366
17 decano - H ₂ S	242	L	V: L	0.19	0.77	0.49	13.6	680	256	278	444	350
18 N ₂ - CO ₂	150	f	V: G	0.50	0.75	0.62	30.0	500	225	298	398	348
19 N ₂ - H ₂ S	90	f	V: G	0.78	0.91	0.85	17.0	238	113	293	373	333
B 8 Mezclas Normales	1910		V: T	0.12	0.91	0.50	2.52	680	229	278	511	383
20 metano - helio	55	f	V: F	0.94	0.99	0.98	40.8	136	101	133	188	169
21 quinsria	90	Ø	V: G	--	--	--	1.00	680	245	278	511	383
22 eteno - hidrógeno	86	Ø	V: G	0.12	0.90	0.57	2.18	74.	22.	298	423	362
23 hexano - hidrógeno	105	Ø	V: G, L	0.21	0.81	0.53	68.0	680	362	278	511	455
24 helio - kriptón	94	Ø	V: G	0.25	0.75	0.53	6.60	139	47.	223	323	279
C 5 Mezclas Cuánticas	430		V: T	0.12	0.99	0.59	1.00	680	167	133	511	346
D 24 MEZCLAS NO POLARES.	5623		V: T y H: G, F	0.02	0.99	0.51	1.00	680	203	133	600	399
25 butano - metanol	105	Ø	V: (G), L	0.25	0.75	0.57	1.00	35.	8.4	322	411	387
26 hexano - C ₇ F ₁₄	45	Ø	V: L	0.18	0.83	0.51	4.07	27.	15.	383	499	443
27 tolueno - acetona	18	Ø	V: L	0.07	0.86	0.40	1.00	1.0	1.0	293	318	301
28 termex	378	Ø	Δ y V: (G), L	0.27	0.27	0.27	4. ⁻⁴	11.	2.3	323	673	519
29 C ₆ H ₁₂ O - 2-butanol	36	Ø	V: L	0.10	0.91	0.50	1.00	1.0	1.0	293	308	301
30 etanol - agua	188	Ø	Δ y V: (G), L	0.96	0.96	0.96	.012	296	72.	273	623	446
31 metanol - agua	63	Ø	V: L	0.36	.999	0.68	1.00	1.0	1.0	163	283	234
32 acetona - agua	38	Ø	V: L	0.32	.998	0.72	1.00	1.0	1.0	183	283	252
33 amoníaco - sodio	73	Ø	V: L	0.89	.999	0.95	1.00	1.0	1.0	213	333	264
34 sodio - potasio	15	Ø	V: L	0.36	0.36	0.36	1.00	1.0	1.0	293	973	625
E 10 Mezclas Polares	959		Δ y V: (G), L	0.04	.999	0.56	4. ⁻⁴	296	17.	163	973	426
F 34 MEZCLAS	6582		Δ; V: T y H: G, F	.02	.999	.52	4. ⁻⁴	680	176	133	973	403

Tabla 5.10 Datos de Volúmenes de Mezclas en Fase Vapor/Gas

I	Mezclas	Puntos	Composiciones Analizadas (en fracción mol)	Presión, atm.			Temperatura, °K			Refs.
				minim	Maxim	media	minim	Maxim	media	
1	metano - etano	372	0.319,0.389,0.507,0.801,0.917	1.0	306.2	73.1	294.3	394.3	345.9	408
4	metano - decano	76	0.857,0.930	170.1	680.5	469.6	310.9	510.9	426.7	398
7	propano - propeno	287	0.196,0.439,0.581,0.813	6.8	217.8	93.8	373.2	523.2	453.1	370
12	metano - CO ₂	320	0.204,0.406,0.605,0.847	13.6	680.5	245.0	310.9	510.9	410.9	399
14	eteno - CO ₂	164	0.22,0.61,0.40,0.81,0.20,0.58,0.63,0.12,.25,0.70	2.5	507.0	107.9	313.2	398.2	361.1	418,362
18	N ₂ - CO ₂	150	0.495,0.749	30.0	500.0	225.3	298.2	398.2	348.2	349
19	N ₂ - H ₂ S	90	0.914,0.778	17.0	238.2	113.4	293.2	373.2	333.2	406
B	7 Mezclas Norm.	1459		1.0	680.5	162.1	293.2	523.2	387.9	
21	quinaria	90		1.0	680.5	245.1	277.6	510.9	382.5	412
22	eteno - hidrógeno	86	0.74,0.12,0.40,0.89,0.55,0.90,0.60,0.47,0.79,0.12	2.2	74.3	21.8	298.2	423.2	361.5	390
23	hexano - hidrógeno	73	0.8105,0.5167,0.2122	68.1	680.5	329.0	444.3	510.9	490.7	382
24	helio - kriptón	94	0.248,0.497,0.746	6.6	138.8	47.2	223.2	323.2	279.1	329
C	4 Mezclas Quant.	343		1.0	680.5	152.7	223.2	510.9	371.9	
D	11 MEZCLAS NO POL.	1802		1.0	680.5	160.4	223.2	523.2	385.0	
25	butano - metanol	70	0.75,0.50,0.25	1.0	34.0	6.7	322.0	410.9	391.2	389
28	terhex	125	difenilo = 0.265 y eter difenílico = 0.735	4.4 ⁻⁴	11.0	2.3	323.2	673.2	518.8	v,r,429
30	etanol - agua	81	etanol = 0.956 y agua = 0.044	.0197	67.7	29.8	276.0	521.4	433.2	v

Tabla 5.11 Datos de Volúmenes de Mezclas en Fase Líquida

I	Mezclas	Puntos	Composiciones Analizadas (en fracción mol)	Presión, atm.			Temperatura, °K			Refs.
				minim	Maxim	media	minim	Maxim	media	
4	metano - decano	87	0.0953,0.142,0.321,0.532	34,0	306,2	149,0	294,3	394,3	341,4	411
11	tolueno - benceno	20	0.02,0.10,0.20,0.30,0.40,0.50,0.60,0.70,0.80,0.90	1,0	1,0	1,0	298,2	313,2	305,7	417
17	decano - H ₂ S	242	0.768,0.573,0.390,0.186	13,6	680,5	255,8	277,6	444,3	350,0	403
23	hexano - hidrógeno	32	0.8105,0.5167	170,1	680,5	434,5	277,6	444,3	378,3	382
D	4 MEZCLAS NO POLARES	381		1,0	680,5	233,0	277,6	444,3	348,1	
25	butano - metanol	15	0.75,0.50,0.25	5,1	35,1	17,8	322,0	410,9	366,5	389
26	hexano - C ₇ F ₁₄	45	0.183,0.340,0.514,0.666,0.827	4,1	27,2	14,7	383,0	498,8	442,8	342
27	tolueno - acetona	18	0.862,0.735,0.509,0.317,0.229,0.230,0.148,0.073	1,0	1,0	1,0	293,2	318,2	300,7	348
28	termax	126	difenilo = 0.265 y eter fenilico = 0.735	4,4 ⁻⁴	11,0	2,3	323,2	673,2	518,8	v, r, 429
29	C ₆ H ₁₂ O - 2-butanol	36	0.10,0.20,0.30,0.40,0.51,0.60,0.70,0.80,0.91	1,0	1,0	1,0	293,2	308,2	300,7	405
30	etanol - agua	81	etanol = 0.956 y agua = 0.044	.0197	67,7	29,8	276,0	521,4	453,2	v
31	metanol - agua	63	0.999,0.835,0.692,0.568,0.458,0.360	1,0	1,0	1,0	163,2	283,2	233,8	442
32	acetona - agua	38	0.998,0.855,0.737,0.554,0.420,0.317	1,0	1,0	1,0	183,2	283,2	252,4	442
33	amoníaco - sodio	73	.999, .996,0.99,0.97,0.96,0.95,0.94,0.93,0.91,0.89	1,0	1,0	1,0	213,2	333,2	263,7	381
34	sodio - potasio	15	sodio = 0.362 y potasio = 0.638	1,0	1,0	1,0	293,2	973,2	624,5	v
E	10 MEZCLAS POLARES	510		4,4 ⁻⁴	67,7	7,6	163,2	973,2	385,6	

Tabla 5.12 Datos de Volúmenes de Mezclas en Todo el Plano P-T Utilizado

I Mezclas	Puntos	% Liq	Composiciones Analizadas (en fracción mol)	Presión, atm.			Temperatura, °K			Refs.
				min.	Max	med	min	Max	med	
2 metano - butano	217	15.21	0.188,0.396,0.600,0.800	13.6	680	266	311	511	420	401
3 metano - pentano	438	19.63	0.126,0.293,0.464,0.739,0.940,0.982	13.6	340	189	311	511	418	416
4 metano - decano	173	69.36	0.394,0.582,0.6934	119.	680	399	311	511	414	398
5 metano - butano - decano	241	17.43	0.38,0.41;0.58,0.28;0.80,0.13;0.91,0.06;0.98,0.01	13.6	680	294	311	511	423	393
6 etano - pentano	381	60.37	0.10,0.30,0.50,0.70,0.90	13.6	680	269	278	511	378	397
7 propano - propeno	198	50.51	0.759,0.371	4.1	680	213	261	478	350	392
8 propano - benceno	368	73.91	0.121,0.269,0.451,0.810	5.4	680	229	311	511	407	344
A 7 Mezclas de Hidroca.	2016	43.80		4.1	680	253	261	511	402	
13 etano - nitrógeno	256	0.	0.727,0.476,0.268	13.6	680	244	278	511	389	402
15 butano - CO ₂	416	32.45	0.169,0.333,0.498,0.674,0.827	13.6	680	250	311	511	415	386
16 pentano - H ₂ S	272	75.74	0.750,0.608,0.388,0.201	13.6	680	249	278	511	366	396
20 metano - helio	55	69.09	0.926,0.943,0.962,0.971,0.980,0.990	40.8	136	101	133	188	169	419
B 4 Mezclas Normales	999	37.94		13.6	680	240	133	511	381	
D 11 MEZCLAS NO POLARES	3015	41.86		4.1	680	248	133	511	395	

Tabla 5.13 Datos Entálpicos de Mezclas en Todo el Plano P-T Utilizado

I	Mezclas	Puntos	% L	Composiciones Analizadas	Presión, atm.			Temperatura, °K			Ref
					min.	Max	med	min	Max	med	
8	propano - benceno	20	70	0.252,0.498,0.797	13.6	680	44	366	478	430	440
9	pentano - hexadecano	151	72	0.167,0.386,0.587,0.794	1.7	95	56	297	600	496	366
10	octano - benceno	251	0	0.10,0.20,0.30,0.41,0.64,0.80	13.6	95	36	478	589	563	365
A	3 M. de Hidrocar.	422	29		1.7	95	44	297	600	533	

Tabla 5.14 Datos de Entalpias de Vaporización de Dos Mezclas de Composición Fija

I	Mezcla	Puntos	Composición de la mezcla	Presión, atm.			Temperatura, °K			Refs.
				mínima	Max.	med.	min	Max	med	
28	termax	126	difenilo = .27 y eter dif = .73	4.45 ⁻⁴	11.0	2.3	323	673	518	v,r,429
30	etanol - agua	24	etanol = 0.956 y agua = 0.044	1.18 ⁻²	50.3	11.0	273	503	388	v
A	2 M. de C. fija	150		4.45 ⁻⁴	50.3	3.7	273	673	498	

CAPITULO 6

INTRODUCCION A LOS RESULTADOS

6.1 Propósito

Una vez que en el capítulo 5 se han definido con precisión los intervalos de presión y temperatura, así como las referencias de los datos analizados, hemos considerado que es necesario presentar esta introducción a los resultados. Consideramos que la mejor manera de presentarlos es mediante:

Tablas,
Gráficas y
Comentarios Adicionales

En este capítulo nos encargamos de aclarar la interpretación de cada uno de ellos, pero antes definiremos los parámetros estadísticos utilizados y recordaremos la simbología básica.

6.2 Definición de los Parámetros Estadísticos Utilizados

Por razones metodológicas establecemos la siguiente notación:

ϕ es cualquiera de las propiedades analizadas, ϕ_p el valor de esta propiedad en el punto 'p', las abreviaturas 'exp' y 'calc' se emplean para distinguir los valores experimentales de los valores calculados, 'nps' representa el número de puntos analizados para ϕ de una substancia (pura o mezcla), 'ns' es el número de substancias contenidas en un grupo y 'npt' es el número total de puntos analizados en un grupo.

En función de lo anterior, para cada ecuación de estado, definimos:

- a) Al error porcentual en un punto, E_p , como:

$$E_p = 100 \times \left(\frac{\phi_{p \text{ calc}} - \phi_{p \text{ exp}}}{\phi_{p \text{ exp}}} \right)$$

- b) A la media de los errores absolutos en las predicciones para una sustancia, MEAs, como:

$$MEAs = \frac{1}{nps} \sum_{p=1}^{nps} |E_p|$$

- c) A la media de los errores para una sustancia, MEs, como:

$$MEs = \frac{1}{nps} \sum_{p=1}^{nps} E_p$$

- d) Al error máximo, en las predicciones para una sustancia, como EMAX y al mayor de éstos, en un grupo de sustancias, como EMAX

- e) Al promedio de errores absolutos para un grupo de sustancias, PEA, como:

$$PEA = \frac{1}{npt} \sum_{s=1}^{ns} nps \times MEAs$$

- f) Al promedio de errores para un grupo de sustancias, PROM, como:

$$PROM = \frac{1}{npt} \sum_{s=1}^{ns} nps \times MEs$$

- g) Al promedio de errores máximos absolutos, PEMAXA, como:

$$PEMAXA = \frac{1}{ns} \sum_{s=1}^{ns} |EMAXs|$$

- h) Al valor absoluto de la diferencia entre el valor calculado y el valor experimental de una propiedad en un punto, DACEp, como:

$$DACEp = |\phi_{p \text{ calc}} - \phi_{p \text{ exp}}|$$

- i) Al valor medio de los parámetros DACEp para todos los puntos de una sustancia, MDACEs, como:

$$MDACEs = \frac{1}{nps} \sum_{p=1}^{nps} DACEp$$

- j) Al máximo de las diferencias valor calculado menos valor experimental de ϕ , entre todos los puntos de una substancia, como DCEMAXs y al máximo de éstos, entre todas las substancias de un grupo, como DCEMAX
- k) Al promedio de los parámetros MDACEs para todas las substancias de un grupo, PDACE, como:

$$PDACE = \frac{1}{npt} \sum_{s=1}^{ns} nps \times MDACEs$$

- l) Al promedio de los valores absolutos de DCEMAXs, PDAMAX, como:

$$PDAMAX = \frac{1}{ns} \sum_{s=1}^{ns} |DCEMAXs|$$

Los parámetros derivados de DACEp solamente se utilizan en los resultados de las entalpías y las entropías, ya que en estos casos DACEp suele ser más importante que Ep, en vista de que en Ingeniería normalmente sólo se manejan cambios de estas propiedades y casi nunca sus valores puntuales.

Para denotar la posición relativa en un grupo de cualquiera de los parámetros estadísticos y de algunos otros parámetros, ordenados de menor a mayor, utilizaremos las letras minúsculas del alfabeto griego que irán como subíndices. Así por ejemplo MEAs _{α} será el valor mínimo entre todas las medias de los errores absolutos en las predicciones para cada una de las substancias de un grupo y MEAs _{ω} será el valor máximo entre todos los parámetros MEAs del grupo.

6.3 Simbología Básica

Recordaremos y aclararemos la simbología empleada para denotar (particularmente en las tablas) a las diversas substancias (puras o mezclas) analizadas, a las ecuaciones de estado, y, en el caso de mezclas, a las reglas de mezclado.

- 1) Para identificar a las sustancias así como a un conjunto de ellas, usaremos el número o la letra mayúscula listada bajo la letra 'I' en las Tabs. del capítulo 5. Además, para ahorrar espacio en las tablas, se empleará:

La letra 'c' para los gases cuánticos analizados, helio e hidrógeno (con las correcciones cuánticas)

La letra 'o' para los éteres analizados, eter etílico y eter fenílico

- 2) Para las ecuaciones de estado seguiremos usando las siglas formalmente definidas en la Tab. 2.8
- 3) A continuación, bajo la letra 'R' definiremos las siglas que se van a utilizar para las reglas de mezclado (presentadas en el capítulo 3), en los resultados para mezclas:

R	Proponentes/Título
RKW	Redlich y Kwong
KGK	Kay, Gunn y Prausnitz
CHP	Chueh y Prausnitz
LK.	Lee y Kesler
PKP	Plöcker, Knapp y Prausnitz
PAR [†]	particular a cada ecuación

6.4 Tablas

No solamente en la introducción, sino también en importancia, las tablas son el primer elemento en la presentación de los resultados. En cada una de ellas se ha puesto especial cuidado en presentar cierta cantidad de información importante en forma clara y accesible.

Para algunos resultados que corresponden a ciertos grupos de sustancias puras, cuando fue posible para cada ecuación de estado, además de los resultados globales, las tablas contienen resultados en cierta región (v. gr.: el vapor saturado

[†] PAR no denota a una sola regla de mezclado, sino a todas las reglas de mezclado particulares (definidas en la Sec. 3.2), para las ecuaciones que tienen una regla exclusiva.

en la Tab. 7.1), con especificación de las sustancias para las cuales son válidos. Visualizaremos estas tablas como consistentes de dos cuerpos: el primero con los resultados globales y el segundo con resultados parciales, para un grupo de sustancias específico para cada ecuación (normalmente definido al principio del segundo cuerpo, en una columna titulada 'Particularidades').

El segundo cuerpo, esto es, el de los resultados parciales, está a su vez dividido en dos partes, la primera parte puede estar estructurada por algunos parámetros estadísticos del grupo de sustancias particular de cada ecuación de estado (v. gr.: Tab. 7.3) o estar formada por una sola columna (v. gr.: Tabs. 7.1 y 8.1); mientras que la segunda parte suele consistir en la especificación de un intervalo (de temperaturas, y, fuera de la campana de saturación, de presiones también) en el cual la ecuación presenta errores máximos inferiores a un cierto valor (bajo el título 'EMP'), con una confiabilidad determinada.

Para cada tabla de dos cuerpos se especifica qué columnas pertenecen a cada cuerpo así como las columnas que pertenecen a cada una de las dos partes del segundo cuerpo.

La confiabilidad se define como el porcentaje de sustancias que cumplen una condición dada, de acuerdo al siguiente código:

α	mayor del 98%
β	mayor del 95%
γ	mayor del 90%
δ	mayor del 80%
ϵ	mayor del 70%
ζ	mayor del 60%

y en las tablas que aparece, lo hace bajo el título 'conf.' .

La notación común a varias tablas, además de la usada para los parámetros estadísticos, es:

- En las Tabs. 7.1, 7.2, 7.3 y 8.1, bajo el título 'Tr*', se especifica, en la campana de saturación, la temperatura reducida a partir de la cual, cada ecuación puede llegar a dejar de predecir la existencia de alguna de las fases (vapor en el caso de las Tabs. 7.1 y 7.2, líquida en la Tab. 7.3 y cualquiera de las dos en la Tab. 8.1), como se discute en A.1 . En caso de que la ecuación siempre prediga la existencia de la(s) fase(s) correspondiente(s), se emplea la letra ' π ' .
- En las tablas de dos cuerpos, la especificación de las sustancias para las cuales son válidos los resultados del segundo cuerpo (al inicio de éste), -

se hace tomando como base el grupo de sustancias que generan los resultados globales del primer cuerpo. De este modo solamente tenemos que especificar las sustancias desechadas, las incluidas y las que fungen como extras, para precisar claramente las sustancias para las cuales son válidos los resultados parciales de cada ecuación. Para esto usaremos una letra -- que indique el caso (desecho, inclusión o extra) seguida de la identificación de las sustancias (explicada en la Sec. 6.3) afectadas. Las letras empleadas son:

- θ desecho de la primera parte
- δ desecho de la segunda parte
- d desecho de todo el segundo cuerpo
- i inclusión a todo el segundo cuerpo
- ε extra en la primera parte
- e extra en todo el segundo cuerpo.

6.5 Gráficas

A diferencia de la gran mayoría de las tablas de resultados, cada gráfica se refiere solamente a una ecuación de estado y consiste en la especificación de los errores obtenidos en las predicciones de la ecuación a lo largo del plano P-T utilizado para una sustancia.

En cada caso se grafica la presión contra la temperatura. En las ordenadas están ocho presiones en atmósferas y debajo de cada una de éstas, las presiones reducidas correspondientes; mientras que, en las abscisas están ocho temperaturas en °K y debajo de cada una de éstas, las temperaturas reducidas correspondientes. Debido a que, en estas unidades, las presiones y las temperaturas son siempre positivas, las gráficas solamente contienen el primer cuadrante.

Lo que se grafica es el error porcentual ($|Ep|$ o Ep) obtenido al predecir ϕ con alguna ecuación de estado. Para ello se reemplazan los intervalos de errores con letras o símbolos:

Letra	intervalo de errores, δ
A	$0 < Ep < 1$
B	$1 < Ep < 2$

C	$2 < Ep < 3$
D	$3 < Ep < 4$
E	$4 < Ep < 5$
F	$5 < Ep < 6$
G	$6 < Ep < 7$
H	$7 < Ep < 8$
.	
.	
.	
Z	$24 < Ep < 25$
1	$\left\{ \begin{array}{l} 25 < Ep < 100 \\ -50 < Ep \leq -25 \end{array} \right.$
&	
e ó a	$Ep < -50$

además se usa el símbolo '\$' cuando la ecuación no predice la existencia de una fase (en la campana de saturación) y/o cuando el volumen predicho es negativo (o, en el caso de TSO, el volumen está fuera del campo de los números reales).

Bajo el título 'EMP' se utilizan de la 'A' a la 'H' para definir el error máximo posible, en las tablas de dos cuerpos. En muchas ocasiones aparecen dos letras, denotando los extremos que presentan los errores en las predicciones para las substancias de un grupo particular; por ejemplo, las letras 'A-D' bajo la columna 'EMP' querrán decir que para la substancia del grupo mejor representada por la ecuación, el error absoluto máximo posible es menor que 1% y para la peor representada es menor que 4% .

6.6 Comentarios Adicionales.

Los comentarios adicionales se hacen para:

- α) Enfatizar detalles importantes de las tablas
- β) Recalcar detalles importantes ilustrados en las gráficas
- γ) Reportar resultados que no se pudieron incluir en las tablas ni en las gráficas
- δ) Redondear los resultados y dar recomendaciones especiales.

6.7 Dos Ejemplos que Ilustran el Manejo de las Tablas de Resultados

1.- Supongamos que se desean predecir, con la máxima precisión posible, los volúmenes en fase vapor/gas del nitrógeno y del sulfuro de hidrógeno (H_2S) como -- sustancias puras y como componentes de las mezclas de nitrógeno - H_2S , en intervalos amplios de presión y temperatura.

Primeramente nos vamos a la tabla 5.1 que resume los datos analizados para -- sustancias puras, ahí vemos que:

El número de identificación del nitrógeno es 26

El número de identificación del H_2S es 31

El nitrógeno y el H_2S pertenecen al grupo de las sustancias -- no polares que fueron analizadas.

Se encuentran constantes de BB. y de BWR para sendas substan-- cias puras (y por lo tanto para las mezclas de N_2 - H_2S).

De aquí pasamos a la tabla 5.2, la cual nos dice que para los volúmenes en fa -- se vapor/gas:

Se analizaron 274 puntos experimentales del N_2 , de los cuales el 29.9% -- son volúmenes de vapor saturado, con intervalos de presión y temperatura -- reducidas de: $0.004 \leq Pr \leq 35.821$ y $0.500 \leq Tr \leq 10.301$, con una presión -- reducida media de 7.796 y una temperatura reducida media de 2.066, por -- último nos dice que estos datos fueron obtenidos de los libros de Din --- (330) y de Vargaftik (430), así como de las referencias 362, 319 y 328.

Se analizaron 40 volúmenes experimentales del H_2S , todos de vapor satura-- do, con intervalos de presión y temperatura reducidas de: ----- $0.011 \leq Pr \leq 1.008^\dagger$ y $0.571 \leq Tr \leq 1.001^\dagger$, con una presión reducida media -- de 0.377 y una temperatura reducida media de 0.818; estos datos fueron ob -- tenidos de las referencias 395 y 438.

[†] Los valores máximos de Pr y Tr no son menores o iguales que la unidad, debido a pequeñas discordancias entre las propiedades críticas usadas y las implica-- das en las referencias.

A continuación pasamos a la tabla 7.1 donde observamos que para los volúmenes de gases y vapores de sustancias no polares:

Las ecuaciones globalmente mejores son la de Lee-Kesler (LK.) y la de --- Benedict-Webb-Rubin (BWR), pero como nos dice la octava columna, la de -- las particularidades, para el nitrógeno (sustancia cuyo número de identificación es 26) como vapor saturado, BWR no sigue el comportamiento marcado en todo el segundo cuerpo, por lo que nos queda la ecuación de LK.

Para los 7220 volúmenes de las 24 sustancias no polares del renglón C de la tabla 5.2, LK. predice 7132 volúmenes (tabla 7.1) con:

Promedio de errores absolutos, PEA, de 1.01%

Error máximo, EMAX, de 40.9%

El siguiente error (de mayor a menor) al máximo, $EMAX_{\psi}$, de 28.7%

Promedio de los valores absolutos de los errores máximos, PEMAXA, de 15.4%

Promedio de los errores, PROM, de 0.66%

Excluyendo al H_2 sin correcciones cuánticas y al kriptón, tenemos que para el vapor saturado, LK:

Puede dejar de predecir la existencia del vapor saturado (ver A.1) a una temperatura reducida mayor o igual que - 0.97 .

Predice los volúmenes de vapor saturado de sustancias no polares con un error máximo posible, EMP, de 1 a 4%, --- hasta una temperatura reducida máxima de 0.97, con una - confiabilidad del 95%; siendo, entre las 24 sustancias _ no polares, la T_r máxima más baja, donde las prediccio-- nes cumplen el EMP, de 0.94 y la más alta de 0.989 .

Ahora pasamos a la mezcla nitrógeno - H_2S :

En la tabla 5.9 vemos que el número de identificación del sistema nitrógeno-- H_2S es 19 .

En la tabla 5.10 observamos que para esta mezcla se analizaron 90 volúmenes y dos composiciones (en % en mol de N_2): 91.4% y 77.8%, los intervalos de pre--

sión y temperatura son: $17 \leq P \leq 238$ atm. y $293 \leq T \leq 373$ °K, con una presión media de 113.4 atm. y una temperatura media de 333.2 °K, habiéndose obtenido los 90 puntos experimentales de la referencia 406 .

Finalmente, en la tabla 9.1 vemos que para los volúmenes de gases y vapores de las 11 mezclas no polares que se listan encima del renglón D de la tabla 5.10, la ecuación globalmente más precisa es la BWR44 de Yamada, B44, con la regla de mezclado propuesta por Plöcker, Knapp y Prausnitz, PKP, dando un promedio de errores absolutos, PEA, de 0.85% y un error absoluto máximo, |EMAX|, de 33.2% ; empero, si queremos usar la misma ecuación para las mezclas que la seleccionada para el N₂ y el H₂S como sustancias puras, podemos usar LK. con la regla PKP que nos da: ----- PEA = 1.01% y |EMAX| = 33.2% ó con la regla originalmente propuesta por Lee y Kesler, LK., que nos da: PEA = 1.09% y |EMAX| = 26.1% .

- 2.- Queremos predecir los volúmenes en fase líquida del metanol puro y en mezclas con butano, ¿Existe al menos una ecuación de estado generalizada que pueda ofrecer una precisión razonable para volúmenes en fase líquida de sustancias polares?, ¿En caso de existir más de una, cuál es la más adecuada para el sistema metanol-butano?

Como veremos en la Sec. 7.4 y en la subsección 9.3.2 sí existen ecuaciones generalizadas que dan una precisión sorprendentemente buena para sustancias polares.

Para responder la segunda pregunta, nuevamente nos vamos a la tabla 5.1, donde vemos que el número de identificación del metanol es 42, en la tabla 5.3 vemos que se analizaron 56 volúmenes de líquido saturado, con una temperatura reducida que va desde 0.513 hasta 1.000, siendo la media de 0.735; finalmente observamos que los datos fueron obtenidos de las referencias 439 y 420 .

En la tabla 7.4 vemos que, globalmente, la mejor ecuación para los volúmenes en fase líquida de las 14 sustancias polares analizadas es la BWR24 de Yamada (B24), y que para el metanol en particular, la mejor ecuación es la de Starling y Han, STA, con una media de errores absolutos, MEAs, de 3.13% y un error máximo, EMAXs, de 52.1%, seguida de B24 con una MEAs de 3.37% y un EMAXs de 8.6%, la si---

guiente es la ecuación de Fuller, FUL, la cual es cúbica y ofrece un MEAs de 4.01% y un EMAs de -12.9%. Los errores obtenidos con STA se detallan en la gráfica 7.4-9 y los obtenidos con B24 en la Gráf. 7.4-10.

A continuación vamos a la tabla 5.9, donde vemos que el número de identificación de la mezcla butano-metanol es 25 y en la tabla 5.11 vemos que se manejan tres composiciones (en % en mol): 75%, 50% y 25% en los intervalos de presión y temperatura: $5.1 \leq P \leq 35.1$ atm. y $322 \leq T \leq 410.9$ °K, con una presión media de 17.8 atm. y una temperatura media de 366.5 °K, habiéndose obtenido todos los datos de la ref. 389.

En la tabla 9.3 vemos que para los 510 volúmenes de las diez mezclas polares comprendidas en el renglón E de la tabla 5.11, las ecuaciones globalmente mejores son: FUL, B24 y STA con promedios de errores absolutos globales, PEAg, de 6.31%, 7.12% y 7.55% respectivamente.

Para centrarnos en la mezcla butano-metanol, pasamos al Complemento de la Tabla 9.3, donde se nos dice que el primer grupo de mezclas predichas más precisamente con la ecuación de Fuller (FULa), se forma excluyendo de las 10 mezclas del renglón E de la tabla 5.11 a las mezclas cuyos números de identificación son: 25, 26 y 34, esto es, a las mezclas butano-metanol, hexano-perfluorometilciclohexano (C_7F_{14}) y sodio-potasio, resultando que la primera mezcla eliminada de este grupo (A) es precisamente en la que estamos interesados, para la cual FUL nos da un MEAs de 12%.

Según vemos en el renglón correspondiente a B24 en el Complemento de la Tabla 9.3, en el subgrupo mejor predicho por B24 está incluida la mezcla butano-metanol (este subgrupo solamente excluye las mezclas hexano- C_7F_{14} (26), amoníaco-sodio(33) y sodio-potasio(34), de las diez mezclas del renglón E de la tabla 5.11), la cual es predicha con un MEAs global comprendido entre 1.1%, que es el correspondiente a la mezcla 27, tolueno-acetona, y 5.72%, que es el correspondiente a la mezcla 31, metanol-agua. Volviendo a la parte básica de la Tab. 9.3, vemos que para este subgrupo de B24, no existe una marcada diferencia en las predicciones obtenidas con las diferentes reglas de mezclado, aunque es un poco mejor la regla de mezclado obtenida con la ecuación de Redlich-Kwong, RKW, con un promedio de errores absolutos, PEA, de 3.13% y un error absoluto máximo de 23.6%.

En las particularidades del subgrupo de STA, en el Complemento de la --- Tab. 9.3, con la letra s, que se usa para indicar solamente, vemos que su subgrupo no incluye la mezcla butano-metanol (25), y que para la mezcla amoniaco-sodio (33), que fue la primera mezcla excluida (A), ofrece una MEAs global de 7.72% ; esto quiere decir que para la mezcla butano--metanol, STA genera predicciones con una MEAs global mayor que 7.72% .

De todo lo anterior concluimos que la mejor ecuación para predecir volúmenes en fase líquida del metanol y de las mezclas de metanol con butano es la ecuación BWR24 de Yamada, B24.

CAPITULO 7

RESULTADOS PARA LAS PROPIEDADES VOLUMETRICAS DE SUBSTANCIAS PURAS

7.1 Volúmenes de Gases y Vapores de Substancias no Polares

7.1.1 La Tabla 7.1

En esta sección presentaremos los resultados generados por las treinta ecuaciones en correspondencia con todos los datos experimentales abarcados en el renglón 'C' de la Tab. 5.2 y quizá la mejor forma de comenzar a hacerlo es a través de la Tab. 7.1 .

Como se menciona en el Cap. 6, la Tab. 7.1 es una tabla de dos cuerpos. El primer cuerpo está constituido por las primeras siete columnas, es decir, desde la columna que está bajo las siglas 'ECU' (que se usan para denotar: 'Ecuación de Estado'), hasta la columna que se encuentra bajo el título 'PROM'; mientras que el segundo cuerpo está formado por las siete columnas restantes y se distingue del primero por encontrarse bajo el título 'Vapor Saturado', región del plano P-T a la cual corresponden los resultados de este cuerpo.

La primera columna del segundo cuerpo, bajo el título 'Particular.', especifica (como se explica en la Sec. 6.4), para cada ecuación de estado, el grupo de substancias para el cual los resultados del segundo cuerpo son válidos. La primera parte del segundo cuerpo consiste solamente de la columna que reporta el comportamiento analítico de las ecuaciones, bajo el título 'Tr*'; mientras que la segunda parte está constituida por las cinco columnas restantes, esto es, desde la columna que da el error máximo posible (EMP), hasta la última columna de la tabla.

Además de la notación general (tratada en el Cap. 6), se usa la abreviatura 'Trm' para una temperatura reducida máxima, por debajo de la cual, el error más grande que puede obtenerse es 'EMP', con la confiabilidad dada bajo la columna 'conf.', y se emplean 'Trm_α' y 'Trm_ω' para denotar a la más baja y a la más alta de las temperaturas reducidas máximas, respectivamente (por debajo de las cuales

se puede obtener un error máximo EMP), entre todas las substancias del grupo particular de cada ecuación.

Terminando con la explicación de la notación usada en la Tab. 7.1, recordamos al lector que ψ es la penúltima letra del alfabeto griego y de este modo $EMAX_{\psi}$ representa el penúltimo de los errores máximos (acomodados de menor a mayor) entre todas las substancias no polares analizadas.

Para las ecuaciones que predicen la existencia de la fase líquida, el primer cuerpo de la Tab. 7.1 comprende los 7220 puntos experimentales correspondientes a las veinticuatro substancias no polares que están listadas encima del renglón 'C' en la Tab. 5.2; mientras que para BA., TSO, GRZ, BB., BER, VET e ID., se incluyen además 598 puntos experimentales que corresponden a los datos en las fases vapor y gas de los alcanos listados en la Tab. 5.4. Para todas las ecuaciones, el segundo cuerpo, esto es, la sección de la tabla que se refiere al vapor saturado, excluye a los gases cuánticos, helio e hidrógeno¹ (con correcciones cuánticas), salvo que éstos estén afectados por la letra 'i' en las especificaciones que se encuentran bajo la columna 'Particular.'. Al no disponerse de puntos en la campana de saturación para el hexafloruro de azufre, este compuesto tampoco está incluido en los resultados del segundo cuerpo.

Observando los valores del promedio de errores absolutos (PEA) en la Tab. 7.1 nos damos cuenta de que, globalmente:

- 1) La ecuación de Lee y Kesler es la mejor de todas las ecuaciones de estado.
- 2) Las ecuaciones de orden superior (excepción hecha de BB.), son mejores que cualquier ecuación cúbica.
- 3) Las ecuaciones cúbicas son mejores que las ecuaciones lineales.
- 4) TSO ocupa un lugar preponderante entre las ecuaciones cúbicas².
- 5) RKW es mejor que la mayoría de sus modificaciones!

¹ En la región correspondiente al vapor saturado, para la mayoría de las ecuaciones de estado es mejor considerar al hidrógeno sin las correcciones cuánticas.

² Debido a la ventaja adicional (en los resultados globales) que da a esta ecuación el hecho de que la Ec. 2.4-36 no predice volúmenes en el campo de los números reales a presiones moderadamente altas (donde las ecuaciones lineales suelen fallar - ver las Grafs. 7.1-3 a 14 -). Para esta ecuación, bajo la columna 'Tr*', está reportada la temperatura reducida a partir de la cual suele ocurrir esto en la campana de saturación.

Tabla 7.1 Volúmenes de Gases y Vapores de Sustancias No Polares

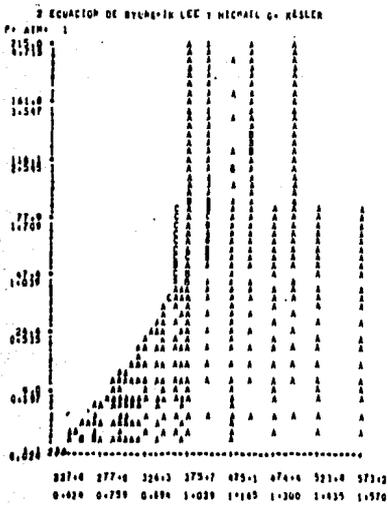
ECU	Puntos	PEA	EMAX	EMAX _s	PEMAXA	PROXI	VAPOR SATURADO						
							Particular.	Tr*	EMP	Trm conf.	Trm ₀	Trm ₁	
LK.	7132	1.01	40.9	28.7	15.4	0.66	d 25', 24	0.97	A-D	0.97	β	0.94	0.989
BWR	5736	1.09	59.3	-43.4	26.7	0.24	d 26	0.989	A-D	0.97	δ	0.93	0.992
REY	7163	1.57	97.1	93.9	47.4	0.08	d 24	0.994	B-D	0.97	δ	0.913	-1.0
B44	7173	1.58	-95.3	-75.9	43.1	0.69	∅ 24	0.996	A-D	0.95	ε	0.834	0.998
SUL	7157	1.58	98.1	93.2	47.6	0.06	d 24	0.994	B-D	0.97	δ	0.913	0.991
B24	7165	1.64	78.5	-77.0	42.7	0.82	∅ 24; d 25'	0.996	A-D	0.95	ε	0.834	0.99
STA	7166	1.93	-74.2	72.4	36.5	1.05	∅ 24, 14	-1.0	A-D	0.96	ε	0.839	0.994
BA.	7796	2.02	-89.3	-68.4	36.1	0.33	d 24; ∅ 20	π	B-D	0.97	γ	0.941	0.996
PR.	7193	2.22	124.4	34.9	23.3	-0.38	d 24	-1.0	B-D	0.98	δ	0.89	0.997
LEE	7161	2.43	56.4	54.6	27.6	1.42	∅ 24; i 25	0.99	B-D	0.96	ζ	0.85	0.992
HK.	7194	2.49	128.1	36.4	25.1	1.00	d 24	0.994	B-D	0.98	δ	0.92	1.00
SW.	7198	2.53	130.7	39.3	26.6	1.84	d 24	-1.0	B-D	0.97	δ	0.913	0.994
TSO	4819	2.64	-70.4	-48.4	27.1	-2.03	δ 24	0.91	A-D	0.84	δ	0.809	0.887
LE.	7200	2.86	157.6	52.8	41.3	2.20	∅ 24	-1.0	B-D	0.97	ε	0.904	0.997
RKW	7196	3.05	44.8	44.6	31.7	2.00	∅ 24, 25'	-1.0	D	--	--	0.725	0.99
BAR	7212	3.27	45.1	45.0	28.1	2.37	∅ 24; i c	0.994	B-E	--	--	0.793	0.999
GRZ	7818	3.38	368.8	254.8	57.3	0.81	δ 6, 7, 24	π	A-D	0.97	δ	0.93	1.00
SOA	7210	3.46	47.9	45.2	28.5	3.24	∅ 24; i c	0.988	B-D	--	--	0.82	0.998
GAD		3.48	48.0	45.3	28.5	3.25							
HOV	7183	3.88	177.4	44.2	33.5	3.19	d 1, 24, 25'	0.99	D	0.95	δ	0.83	0.997
FRE	7178	4.24	-99.5	-69.3	34.6	-2.69	d 24; i 23	0.994	B-D	0.95	γ	0.90	0.989
WIL	7210	5.09	49.9	45.5	29.1	4.96	∅ 24; i c	0.988	C-D	--	--	0.834	0.998
SB.	6646	5.32	-61.8	-60.5	43.5	-3.53	∅ 24	0.987	D-E	--	--	0.723	0.99
BB.	4819	5.85	145.9	-88.7	48.1	-1.31	--	--	B-D	--	--	0.807	0.979
MED	6681	6.58	701.2	143.7	54.5	6.24	∅ 24	0.993	C-E	--	--	0.725	0.994
CHA	6479	7.40	148.3	142.7	74.4	-3.49	δ 25'	--	B-E	--	--	0.715	0.946
SEC	7194	7.58	379.1	99.9	65.7	1.73	∅ 24; i 25	-1.0	D	--	--	0.725	0.988
VW.	7209	8.50	145.3	73.3	48.5	6.62	∅ 24	-π	--	--	--	--	--
FUL	7188	9.50	-69.9	-59.1	37.8	-9.08	∅ 24; i c	0.98	B-D	0.95	δ	0.841	0.994
BER	7310	15.70	212.6	209.8	173.7	5.53	i 25	--	A-D	0.80	α	0.793	0.869
VET	7313	17.33	214.9	208.5	175.0	7.65	δ 25'	--	A-D	0.80	γ	0.773	0.856
ID.	7794	45.14	407.1	402.0	339.2	42.27	--	--	D-F	0.60	α	0.6	0.67

¹ Para BWR se analizaron solamente 18 sustancias, mientras que para BB. fueron apenas 15. Para saber cuáles fueron, consúltense la columna 'Caso' en la Tab. 5.1.

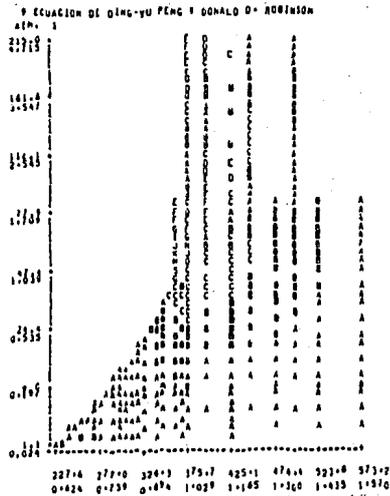
² El número de puntos no incluye los datos del helio en vista de que esta ecuación tuvo un comportamiento funesto para esta sustancia. Las medias de los errores absolutos son: SB. 403.03%, -- CHA 482.99% y MED 2361.48% !!

7.1.2 Ecuaciones Cúbicas contra Ecuaciones de Orden Superior

Generalmente todas las ecuaciones presentan sus errores máximos en las inmediaciones del punto crítico, donde, como ha sido mencionado, ninguna ecuación de estado analítica funciona bien; sin embargo, para las ecuaciones cúbicas la región en donde se presentan errores relativamente grandes se extiende a un intervalo más o menos amplio de presiones en la isoterma crítica, y decrecientemente a intervalos de presiones en varias isothermas cercanas a la crítica. Esta diferencia entre las ecuaciones cúbicas y las de orden superior queda bien ilustrada mediante las Grafs. 7.1-1 y 7.1-2 correspondientes a los datos del propeno, en ellas puede observarse que la diferencia en las predicciones de LK. y PR. es casi nula en los puntos alejados del punto crítico y de la isoterma crítica a $Pr \geq 1$ y aumenta conforme los puntos se acercan a aquéllos.



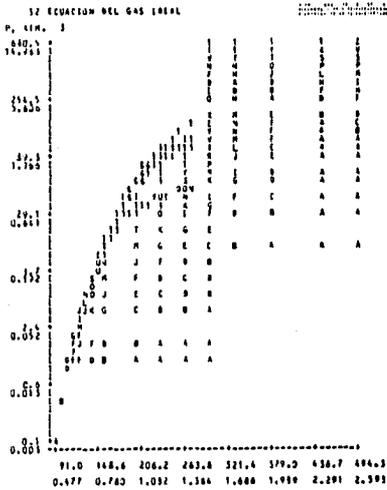
Gráfica 7.1-1



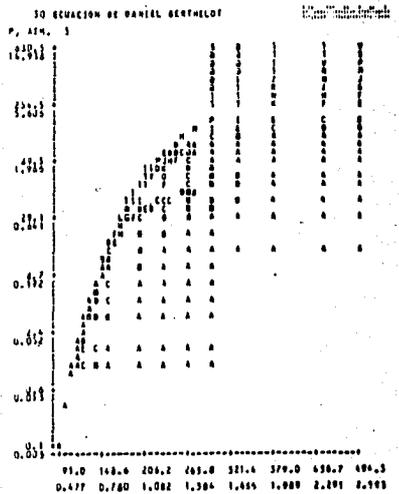
Gráfica 7.1-2

7.1.3 Ecuaciones de Estado Lineales ⁵

La diferencia básica entre las ecuaciones lineales ⁵ y el resto de las ecuaciones es que las ecuaciones lineales por ningún motivo deben usarse a presiones altas ya que suelen conducir a errores tan grandes como los mostrados bajo 'PEMAXA' en la Tab. 7.1. Para las ecuaciones lineales, podemos distinguir tres regiones. Una primera región en la cual predicen volúmenes con desviaciones grandes, una segunda región donde predicen volúmenes negativos como es el caso de VET y BER o que están fuera del campo de los números reales - en el caso de TSO - y una tercera región a presiones bajas donde funcionan bien, todas ellas están claramente ilustradas en las Grafs. 7.1-3 a 7.1-6 que corresponden a los datos del metano, las Grafs. 7.1-7 a 7.1-10 correspondientes a los datos del kriptón y las Grafs. 7.1-11 a 7.1-14 que corresponden al nitrógeno; para estas substancias, como se muestra en la Tab. 5.2, los intervalos de presión y temperatura reducida utilizados son de los más extensos.



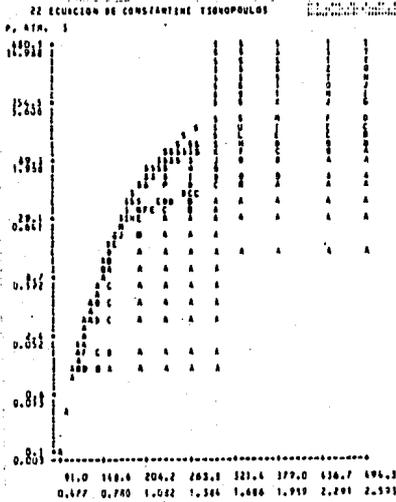
Gráfica 7.1-3



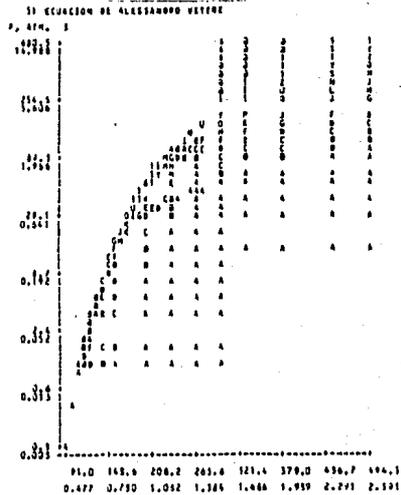
Gráfica 7.1-4

Observando cuidadosamente estas gráficas nos damos cuenta de las diferencias esenciales que existen entre la ecuación del gas ideal (ID.) y el resto de las ecuaciones lineales (BER, VET y TSO):

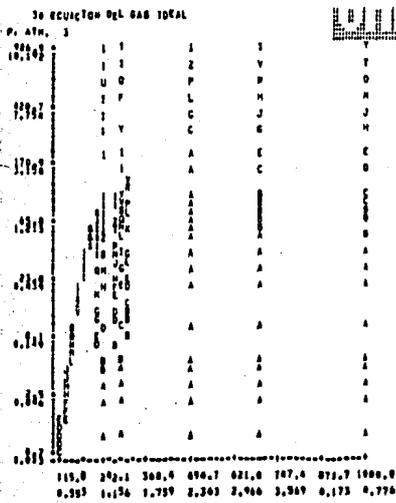
⁵ Aunque es cuadrada, TSO está incluida en este grupo de ecuaciones.



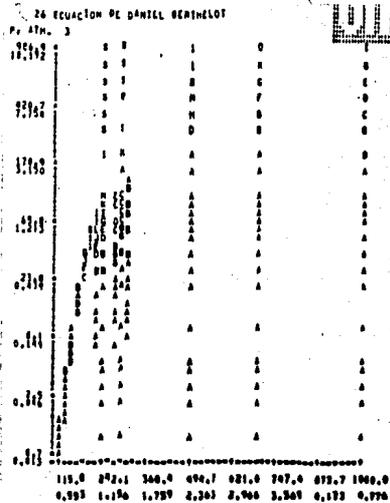
Gráfica 7.1-5



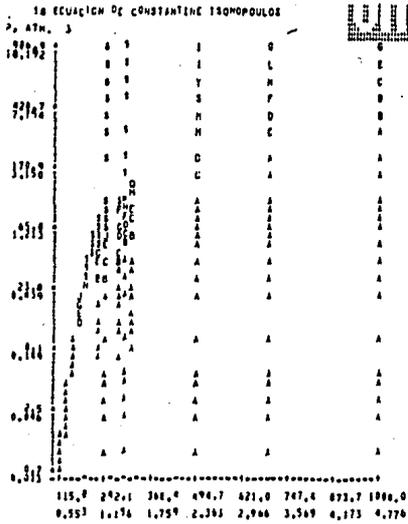
Gráfica 7.1-6



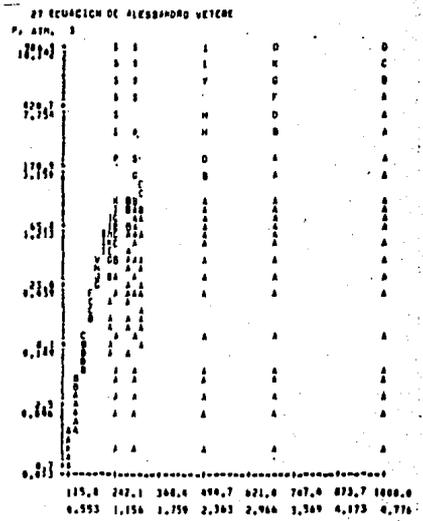
Gráfica 7.1-7



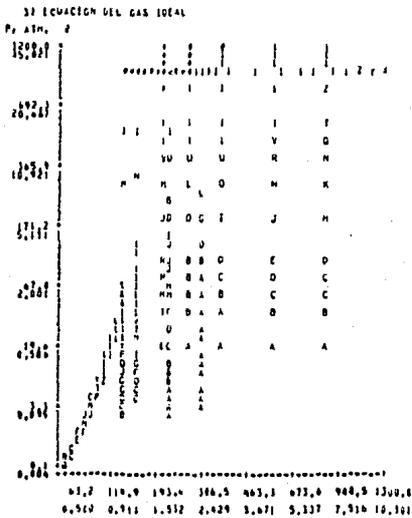
Gráfica 7.1-8



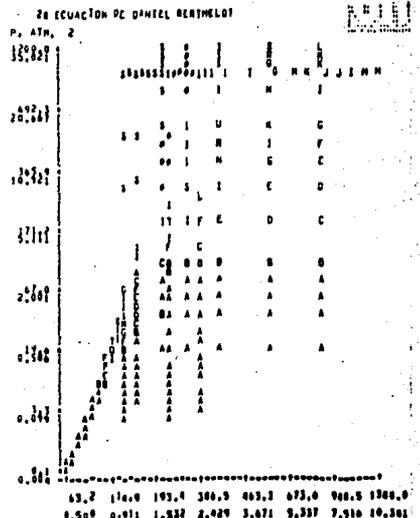
Gráfica 7.1-9



Gráfica 7.1-10

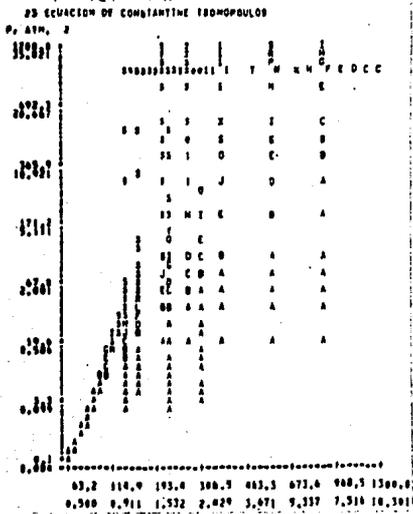


Gráfica 7.1-11

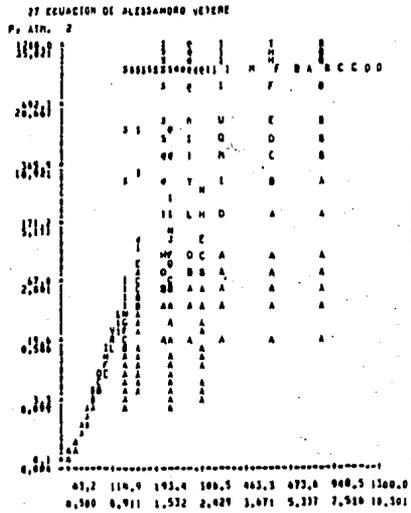


Gráfica 7.1-12

- 1) A temperaturas reducidas relativamente bajas ID. es notablemente inferior - al resto, particularmente en la campana de saturación.
- 2) En el intervalo $2.0 < Tr < 3.0$ las predicciones de ID. son comparables a las de las demás. A temperaturas reducidas mayores, ID. es ligeramente inferior.
- 3) A diferencia de ID., las otras ecuaciones lineales suelen llegar a predecir volúmenes fuera del campo de los números positivos a presiones altas (donde ID. normalmente se comporta muy mal).



Gráfica 7.1-13



Gráfica 7.1-14

Una vez reconocida la clara superioridad de BER, TSO y VET frente a ID., surge la pregunta: ¿ Qué diferencia existe entre las tres primeras? Observando las gráficas correspondientes a estas ecuaciones nos damos cuenta de que:

- a) A temperaturas reducidas altas ($Tr > 4$), la más pobre es BER y la mejor VET.
- b) A temperaturas reducidas medias y bajas ($Tr < 3$), BER es la mejor y TSO la más pobre.

Lo que pudo haber sido una de las conclusiones más significativas del trabajo de Tarakad, Spencer y Adler (277) fue el haber encontrado relaciones que dan la presión reducida máxima, para obtener predicciones razonablemente buenas usando la ecuación virial, en función de la temperatura reducida (dieron una relación --- aplicable a $Tr < 1$ y otra a $Tr > 1$). Desafortunadamente, tal vez debido a un error -

tipográfico, esto quedó en un intento poco fructuoso, ya que existe una clara discontinuidad en el punto crítico y la relación para $Tr > 1$ no coincide en modo alguno con la recta que está graficada en la figura 17 del artículo original (277). De cualquier manera, la idea de dar el intervalo de aplicación de las ecuaciones a través de relaciones simples de Pr en función de Tr nos pareció una magnífica contribución; no obstante después de haber analizado los datos correspondientes a las 24 sustancias no polares, encontramos que la única ecuación para la que pudimos hacer esto, con una confiabilidad superior al 98%, fue TSO. De este modo, con un error absoluto máximo posible menor que 4%, podemos usar la ecuación de Tsouopoulos en los siguientes intervalos:

$$\begin{array}{ll} Pr < (0.562Tr + 0.125)^2 & \text{si } Tr < 1 \\ Pr < 1.0075Tr - 0.535 & \text{si } Tr > 1 \end{array} \quad \text{EMP: D, conf.: } \alpha$$

En vista de que TSO suele dar buenas predicciones a presiones reducidas mayores, estos intervalos son solamente una guía útil para la aplicación de TSO.

Aunque la ecuación de Vetere es muy buena para las sustancias cuyas gráficas fueron ilustradas, en realidad, VET falla, particularmente a $Tr \geq 1$, para compuestos como el ciclopropano, los alquinos y el cloruro de metilo en proporción desigualmente variable. Debido a ésto es preferible emplear TSO.

En cuanto a BER, ésta suele ser mejor o al menos igual que TSO en el intervalo $0.85 \leq Tr \leq 3.5$, donde debe ser preferida en vista de que la Ec. 2.2-6 es más sencilla que las Ecs. 2.4-36 y 2.4-37.

Resumiendo esta subsección diremos que para gases y vapores de sustancias no polares a presiones bajas:

En el intervalo $0.85 \leq Tr \leq 3.5$ la mejor ecuación lineal es la de Berthelot (BER).

A temperaturas reducidas mayores la ecuación confiablemente mejor es TSO.

7.1.4 Comentarios y Problemas Especiales de Ciertas Ecuaciones Cúbicas (FRE, FUL, GRZ, CHA y SEC)

Si bien el comportamiento de la mayoría de las ecuaciones cúbicas queda bien ilustrado mediante la Graf. 7.1-2, existen regiones de presiones, y, a veces, temperaturas reducidas altas en las que el comportamiento de algunas ecuaciones cúbicas

cas es pobre (GRZ) o malísimo (FRE, FUL, CHA y SEC) ⁶.

FRE suele presentar errores absolutos mayores que 26% (generalmente negativos) a $Tr > 1$ y presiones altas, dependiendo, en modo poco generalizable, de la temperatura reducida. La región, en donde FRE manifiesta sus errores máximos, puede describirse bajo la forma siguiente ⁷:

$$Pr > 1.23, 1.43, 1.82, 3.8, 4.03, 14.32$$

$$Tr < 1.00, 1.007, 1.015, 1.02, 1.03, 4.78$$

en donde se debe evitar la utilización de esta ecuación.

De manera similar FUL suele presentar errores grandes a $Tr > 1$ y presiones reducidas altas que varían con la temperatura reducida, en forma no del todo generalizable. La región, donde manifiesta sus desviaciones máximas, puede presentarse en una región continua que queda más o menos definida en la forma siguiente ⁷:

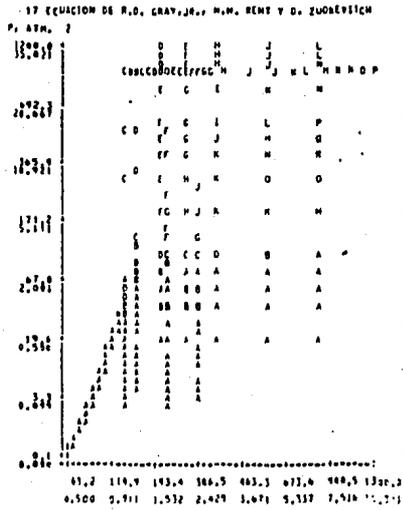
para	$Tr \approx 1$	a	$Pr \geq 2.4$
para	$Tr \approx 1.1$	a	$Pr \geq 2.1$
para	$Tr \approx 5$	a	$Pr \geq 29.5$

Mostrando un mínimo a una temperatura reducida aproximadamente igual a 1.1. Contrario a la mayoría de las ecuaciones, que mejoran al aumentar la temperatura reducida, GRZ empeora notablemente a temperaturas y presiones reducidas altas, como muestra la Graf. 7.1-15, correspondiente a los datos del nitrógeno.

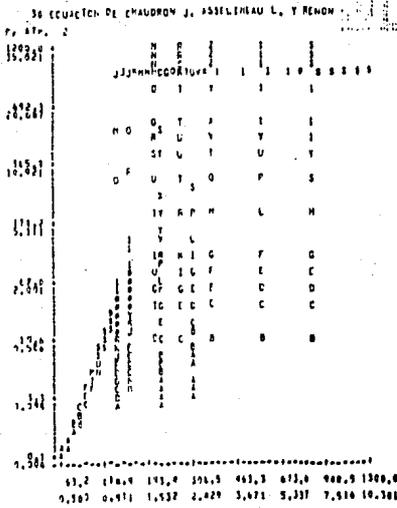
A presiones altas no solamente BER y VET predicen volúmenes negativos, sino también CHA y SEC pueden llegar a hacerlo, como muestran los símbolos '\$' en las Graf. 7.1-16 y 7.1-17, que también corresponden a los datos del nitrógeno.

⁶ Sin tomar en cuenta el comportamiento nefasto de SB., CHA y MED para el helio (Véase la nota 4 de la Tab. 7.1).

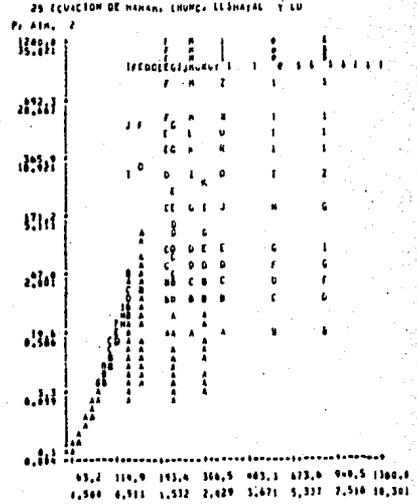
⁷ Se reportan los casos peores. Puede suceder que a presiones mayores no den origen siquiera a errores mayores que 15%.



Gráfica 7.1-15



Gráfica 7.1-16



Gráfica 7.1-17

7.2 Volúmenes de Gases y Vapores de Sustancias Polares.

En esta sección presentaremos los resultados obtenidos al analizar los 826 -- puntos experimentales comprendidos en el renglón 'D' de la Tab. 5.2 y comenzaremos con la Tab. 7.2 .

A diferencia de la Tab. 7.1, la Tab. 7.2 es de un solo cuerpo, ya que casi no pudo hacerse generalización alguna. En esta tabla existen dos columnas que dan el comportamiento analítico de las ecuaciones: la primera de ellas, bajo el título -- 'Tr*ca', incluye los datos del agua, mientras que la segunda, bajo el título ---- 'Tr*sa', comprende solamente a las otras nueve sustancias polares.

Además de la notación general, la Tab. 7.2 contiene una columna que merece -- ser comentada. Como podrá observar el lector en la Tab. 5.2, los intervalos y los valores medios de presión y temperatura reducida para las sustancias no polares (renglón 'C' de la Tab. 5.2) son mucho mayores que los correspondientes a las sustancias polares (renglón 'D' de la Tab. 5.2). Por lo que tratando de presentar un parámetro que nos dijera qué tanto mejora o empeora una ecuación al pasar de sustancias no polares a sustancias polares, en las fases vapor y gas, se dividió el PEA obtenido para las sustancias polares entre el PEA obtenido para las sustancias no polares y el valor de este cociente para cada una de las ecuaciones fue -- dividido entre el cociente obtenido para ID. Este parámetro, que se lista bajo el título 'POL/NOR' es [†] :

$$CPN = \frac{PEA_{Polares}}{PEA_{No Polares}}$$

$$POL/NOR = \frac{CPN_{ECU}}{CPN_{ID}}$$

El pequeño valor de este parámetro para FUL se debe principalmente a la casi total ausencia de presiones altas a $Tr \geq 1$ (excepción hecha de los datos del --- $C_8F_{16}O$), lo que también explica, al menos en parte, los valores relativamente pequeños de otras ecuaciones. En este punto es necesario recalcar que fue necesario eliminar del análisis los datos volumétricos en las fases vapor y gas del éter fenílico, del $C_5H_2F_6O_2$ y del ácido acético, tal vez por imprecisión en los datos y -- decididamente por asociación en el caso del último (354). También debido a problemas de asociación (430), todos los datos correspondientes a los metales tuvieron -- que ser eliminados del análisis. Como mostraron Johnson y Nash (354), lo más probable es que varias de las ecuaciones de estado (o quizá todas), funcionarían bien --

[†] Debido a su carácter empírico, este parámetro debe tomarse con reservas.

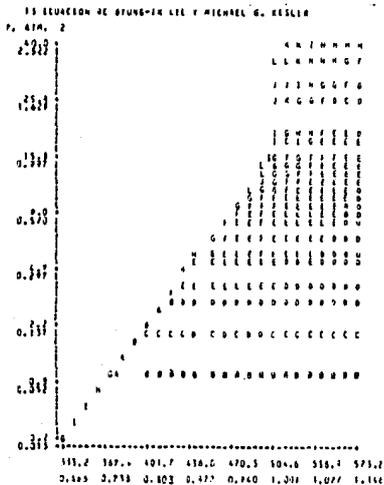
Tabla 7.2 Volúmenes de Gases y Vapores de Substancias Polares

ECU	Puntos	PEA	POL/NOR	EMAX	EMAX _v	PEMAXA	PROM	Tr ^{ca}	Tr ^{sa}
SUL	809	2.68	2.49	43.4	-27.6	16.5	-0.25	0.985	0.985
REY	806	2.77	2.58	44.2	-29.0	16.0	-0.46	0.964	0.985
HK.	824	2.88	1.70	47.7	-25.6	17.3	0.31	0.988	-1.0
LK.	818	3.25	4.71	45.5	23.4	14.9	-0.49	0.988	0.993
FRE	814	3.25	1.13	-34.8	34.6	16.3	-0.34	0.983	1.000
TSO	683	3.30	1.83	-23.7	23.5	12.7	-1.26	--	--
HOV	823	3.35	1.26	57.9	26.6	22.3	0.89	0.991	0.993
LEE	803	3.52	2.12	47.3	-40.7	19.2	0.57	0.976	0.985
BB.	207	3.52	--	132.7	55.3	78.7	2.68	--	--
BA.	825	3.71	2.69	-55.9	-53.8	26.1	-1.02	1.000	1.000
PR.	825	3.77	2.49	52.4	36.4	24.0	0.76	0.991	π
GRZ	826	3.83	1.65	-42.0	40.5	20.8	-0.21	π	π
SW.	824	3.97	2.30	53.9	27.1	21.8	0.27	0.991	-1.0
SQA	825	4.23	1.79	63.1	38.6	29.1	2.49	0.991	π
GAD	825	4.23	1.79	63.1	38.6	29.1	2.48	0.991	π
WIL	825	4.28	1.23	63.3	38.6	29.3	2.68	0.991	π
BAR	825	4.31	1.93	63.1	37.4	29.0	2.62	0.991	π
SB.	789	4.54	1.24	-62.2	24.8	18.0	-0.16	0.983	0.983
LE.	826	4.59	2.34	53.8	49.0	35.2	0.59	π	π
MED	819	4.62	1.02	51.5	33.6	24.8	2.62	0.991	0.993
FUL	816	5.11	0.79	34.6	-31.6	16.5	-2.53	0.991	0.996
RKW	826	5.23	2.50	62.5	39.7	28.6	2.29	π	π
STA	819	7.10	5.39	134.9	129.7	67.7	2.02	0.966	0.966
B24	818	7.16	6.40	137.6	120.8	76.3	3.76	0.959	0.959
VW.	826	7.42	1.27	77.8	65.8	42.4	5.18	π	π
SEC	825	7.44	1.43	92.4	86.7	52.6	2.30	1.000	1.000
B44	818	9.02	8.36	137.0	136.7	77.1	0.71	0.959	0.959
BER	826	10.28	0.95	194.2	178.4	130.4	8.29	π	π
VET	826	12.76	1.08	166.7	153.5	117.9	1.32	π	π
CHA	761	17.19	3.40	173.2	147.9	53.0	-12.38	0.877	0.877
ID.	826	30.84	1.00	356.9	354.0	246.3	30.77	π	π

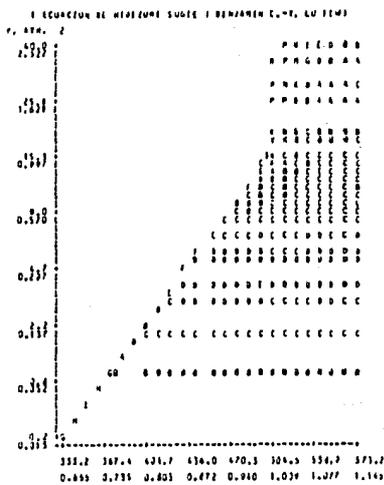
para este tipo de compuestos si se corrigieran los efectos provocados por la asociación. No obstante ninguna de las treinta ecuaciones consideradas en esta tesis es aplicable por sí sola a las fases gaseosa y vapor de las substancias polares -- (o metales) que presentan asociación en dichas fases.

Por las consideraciones anteriores, resulta que el parámetro POL/NOR es solamente una guía muy aproximada, que entre otras cosas nos dice que las predicciones para volúmenes de gases y vapores mediante B44, B24, STA y LK. empeoran notablemen

te al pasar de sustancias no polares a sustancias polares. El derrumbe de la que fuera la reina de las ecuaciones para sustancias no polares (LK.) puede observarse claramente al comparar la Graf. 7.1-1 con la Graf. 7.2-1, correspondiente a los datos del perfluoro -2- butil tetrahydrofurano (C₈F₁₆O).



Gráfica 7.2-1



Gráfica 7.2-2

Aunque no del todo buena, la mejor ecuación para vapores y gases de sustancias polares es quizá la ecuación de Sugie y Lu, versión SUL, como lo muestra el hecho de que su promedio de errores absolutos es el más pequeño y lo confirma la Graf. 7.2-2 (que también corresponde a los datos del C₈F₁₆O).

En lo tocante a las ecuaciones lineales, éstas tienden a comportarse irregularmente y los resultados son generalmente más pobres que los correspondientes a las sustancias no polares. La ecuación propuesta para compuestos polares (VET) - aunque es la mejor para los vapores saturados de varias sustancias polares - es notablemente peor que las otras para el agua y el amoníaco y muy mala para el litio ya que ω_p es grandísimo:

$$\omega_p = \frac{T_e^{1.72}}{M} - 263 = \frac{1615^{1.72}}{6.94} - 263 = 47237.4!!!!$$

por lo que, como sucede con las sustancias no polares, muchas veces es preferible usar TSO o BER en lugar de VET.

7.3 Volúmenes en Fase Líquida de Sustancias no Polares

7.3.1 la Tabla 7.3

Toca ahora el turno de presentar los resultados para los datos con los que se pudo alcanzar el mayor grado de generalización: los 2301 volúmenes en fase líquida comprendidos en el renglón 'C' de la Tab. 5.3 y, como es costumbre, iniciaremos la presentación con una tabla, que solamente contiene resultados para las ecuaciones de estado cuantitativamente aplicables a la fase líquida (i.e., las ecuaciones que tienen 'a' en la columna cuyo título es 'R' en la Tab. 2.8).

La Tab. 7.3 es una tabla de dos cuerpos. El primero está formado por las cuatro primeras columnas, mientras que el segundo cuerpo está constituido por las diez columnas restantes. Bajo el título 'Particularidades' se especifican los grupos de sustancias para los cuales son válidos los resultados del segundo cuerpo. La primera parte de éste se encuentra integrada por cuatro columnas: desde la sexta hasta la columna titulada 'PEMAXA', mientras que la segunda parte del segundo cuerpo está formada por las cinco últimas columnas, esto es, desde la columna que da el error absoluto máximo posible (EMP) hasta la columna que reporta la confiabilidad (conf.).

Además de la notación general usada para la columna 'Particularidades', en vista de que las predicciones de algunas ecuaciones para ciertas sustancias son más pobres que para el resto de las sustancias, se introduce un nuevo modificador (consistente en una 'p' seguida de un signo de adición y un número, que va como superíndice), el cual afecta a las sustancias cuyos números de identificación se encuentran después de él. Este modificador establece que, para las sustancias afectadas, el error absoluto máximo posible es el número colocado después del signo '+' mayor que el número cuya clave se encuentra bajo la columna 'EMP'. Así por ejemplo en el caso de la ecuación de Fuller (FUL), los errores absolutos máximos que pueden obtenerse son: para el cis y el trans penteno de 4 a 7%, para el difenilo de 5 a 8% y para el resto de las sustancias no polares, excluyendo al hexadecano, de 3 a 6% (cuya clave en letras, 'C-F', está bajo el título 'EMP').

Antes de proseguir es necesario aclarar los siguientes puntos:

- a) La columna intitulada 'Tr*' no incluye el comportamiento analítico presentado por las ecuaciones de estado con los gases cuánticos e inclusive el hidrógeno sin las correcciones cuánticas.
- b) El segundo cuerpo excluye a los gases cuánticos, además al hidrógeno sin --

las correcciones cuánticas y al ozono, a menos que éstos estén afectados -- por el modificador 'i' en la columna 'Particularidades'.

- c) Las predicciones para el kriptón son generalmente más pobres, por lo que esta substancia ha sido eliminada de la segunda parte del segundo cuerpo.
- d) En el caso de las ecuaciones que son inaplicables a la mayoría de los líquidos polares, se ponen como extras a las substancias polares que pudieron -- incluirse en todo el segundo cuerpo (e), o bien en la primera parte de éste (e).
- e) El grupo de substancias para el cual es aplicable el comportamiento analítico, se determina para CHA como si la columna titulada 'Tr*' estuviera en la primera parte del segundo cuerpo, y para PR. como si esta columna estuviese en la segunda parte del segundo cuerpo.

Por otro lado, la segunda parte del segundo cuerpo reporta el error absoluto máximo que puede obtenerse en el intervalo de temperaturas comprendido entre ---- 'Trmin' y 'Trmax', con presiones que van desde la campana de saturación hasta ---- la(s) presión(es) reducida(s) dada(s) bajo el título 'Prmax' con la confiabilidad 'conf', en algunos casos dividida en dos porciones (correspondiendo la de la izquierda al líquido saturado y la de la derecha al líquido comprimido).

En lo referente a la(s) presión(es) reducida(s) máxima(s), 'Prmax', es necesario hacer algunas aclaraciones:

- 1) Se utiliza la abreviatura 'Sat' para denotar a la(s) presión(es) de saturación.
- 2) La abreviatura 'Max' indica las presiones máximas utilizadas que, en caso - de que solamente se excluyera al ozono, son:

Prmax	Intervalo	Substancia
Sat	$0.369 \leq Tr < 0.423$	pentano
82.96	$0.423 \leq Tr < 0.454$	hexadecano
204.08	$0.454 \leq Tr < 0.588$	octano
(23.89)	$(0.512 \leq Tr < 0.752)$	cloruro de metilo
13.70	$0.588 < Tr < 0.713$	octano
29.83	$0.713 \leq Tr \leq 0.792$	} nítrógeno
44.78	$0.792 \leq Tr < 0.872$	
74.63	$0.872 \leq Tr < 0.951$	
89.50	$Tr = 0.951$	

Tabla 7.3 Volúmenes de Sustancias No Polares en Fase Líquida

ECU	Puntos	PEA	Tr*	Particularidades	Puntos	PEA	EMAX	PEMAXA	IMP	Trmin	Trmax	Prmax	conf.
LK.	2275	2.63	0.998	d 8,22,33; i c; e o,45	2052	2.09	73.6	14.7	C-G	0.369	0.989	Max	β
SEC	2304	2.34	π	d 8,22; e o,45; e 43	2348	2.10	-37.7	11.5	A-F	0.395	0.99	0.454 -1 62 - 1 a 5	$\beta -$
BMR	1967	2.58	0.99	d 23	1950	2.30	22.2	12.2	-	--	--	--	-
B24	2273	3.08	0.989	i 33 d c,25',27; δ 33	2213	2.32	161.5	23.9	C-H C-D	0.369 0.47	0.989 0.98	Max 6.8	α α
B44	2288	5.98	0.992	d 8,c; i 25'	2173	2.35	160.2	29.3	C-G	0.454 0.369	0.98	Max Sat	α
STA	2221	3.06	0.974	i 8; d p δ 8,33 d c,25',27 / p ² 6,15,16	2161	2.35	145.5	26.2	C-F B-D H-D	0.454 0.369	0.95	Max 13.7 Sat	β $\beta -$
SUL	2300	6.68	0.999	d 8,c,27,22,7,25; δ 33; e 39	1860	2.76	-36.2	18.6	C-E	0.612	0.98	16	β
REY	2293	6.76			1853	2.82	-36.0	15.3					
OIA	2245	7.43	π	i 7 δ 7; d 8,18 a 28,30,31,33; e 40,43	1241	3.36	-44.9	22.4	C	0.62 0.369	0.86 0.95	13.7 Sat	α $\gamma -$
FRE	2283	3.48	0.999	d 27 / p ¹ 6,15,16,25	2280	3.46	-36.8	16.9	C-D	0.395	0.99	0.454 -1 + 76 - Sat	$\alpha -$
FUL	2284	3.76	0.999	δ 8 / p ¹ 15,16; p ² 22	2284	3.76	-29.5	14.4	C-F	0.369	0.99	0.454 6 -1 + 33 - 76 - Sat	$\alpha -$
IK.	2258	5.65	0.999	d c,27	2168	4.39	25.1	18.3	-	--	--	--	-
NOV	2246	5.62	0.997	d c,27,9,25,19	2070	4.73	33.9	21.6	-	--	--	--	-
SW.	2255	5.72	0.998	δ 8 i 8,26,7 d c; e o; e 35,41,43,45; δ 22,8,26,33,7	2364	5.23	32.8	17.4	D C B	0.45 0.369	0.76 0.73 0.67	21.4 Sat	α $\alpha -$
PR.	2256	6.00	0.999	d 23,8,9,25'; e 43,o,41,45	2285	5.23	33.8	17.2	-	--	--	--	-
MED	2282	7.36	-1.0	d 8,c,25',27,9; e 43,45,o,35	2300	6.37	31.6	18.3	-	--	--	--	-
SB.	2292	9.03	--	Exclusivamente: 39,43,35,22 d 25',27,c; e 43,35,41,o	2330	8.58	37.6	26.0	D	0.445	0.89	Sat	$\alpha -$

13.70	$0.951 < Tr \leq 0.968$	octano
5.65	$0.968 < Tr \leq 0.989$	propino
Sat	$0.989 < Tr \leq 1.000$	varias

los datos del cloruro de metilo se pusieron entre paréntesis en vista de que esta sustancia fue descartada en varias ocasiones. Por el mismo motivo a continuación damos las presiones reducidas máximas en caso de que se desecharan, además de los datos del ozono, los correspondientes al octano, al hexadecano, al nitrógeno y al cloruro de metilo:

P _{rmax}	Intervalo	Sustancia
Sat	$0.369 \leq Tr < 0.624$	varias
5.93	$0.624 \leq Tr \leq 0.837$	pentano
5.67	$0.837 < Tr \leq 0.884$	isobutano
5.65	$0.884 < Tr \leq 0.989$	propino
Sat	$0.989 < Tr \leq 1.000$	varias

- 3) Cuando no pudieron generalizarse las presiones reducidas máximas, se dan -- varios valores, encima de los cuales, con números pequeños, se especifica -- la temperatura reducida a la que corresponden cada una de las presiones re-- ducidas máximas.
- 4) Para FRE y FUL se pone una cruz a la presión reducida máxima (Sat) corres-- pondiente a una temperatura reducida próxima a la unidad, en vista de que -- bajo estas condiciones, al aplicar estas ecuaciones a presiones mayores, -- las predicciones suelen producir desviaciones negativas muy grandes, como muestran las Grafts. 7.3-11 y 7.3-12.

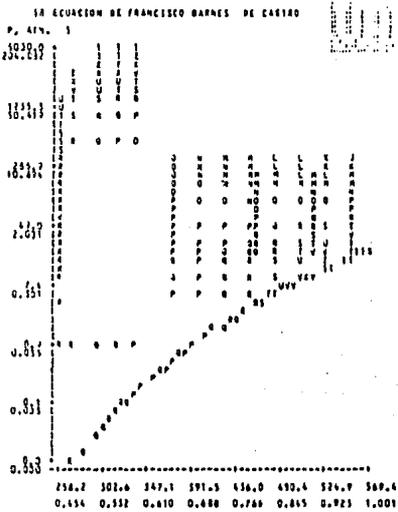
Con los datos utilizados para volúmenes de líquidos no polares, algunas ecua-- ciones presentan varios intervalos, que muestran pequeñas diferencias en el grupo -- de sustancias para el cual son aplicables y diversos parámetros 'EMP'. En estos -- casos, en la segunda parte del segundo cuerpo, para una misma ecuación de estado, -- se dan varias opciones a través de varios niveles, en la inteligencia de que lo -- escrito en un nivel superior modifica y/o complementa lo impreso en el nivel infe-- rior. Así por ejemplo para la ecuación de Schmidt y Wenzel (SW.), las 'Particulari-- dades' en el primer nivel excluyen de la segunda parte del segundo cuerpo, entre -- otras sustancias, al hexadecano, al nitrógeno y al octano; en el segundo nivel se incluye a éstos y en el tercer nivel se desecha nuevamente al hexadecano (de la -- segunda parte del segundo cuerpo). Para STA el modificador 'p', explicado previa-- mente, es desechado en el tercer nivel (mediante las letras 'd p'), implicando que

el EMP es uniforme para todas las sustancias del grupo correspondiente a ese nivel.

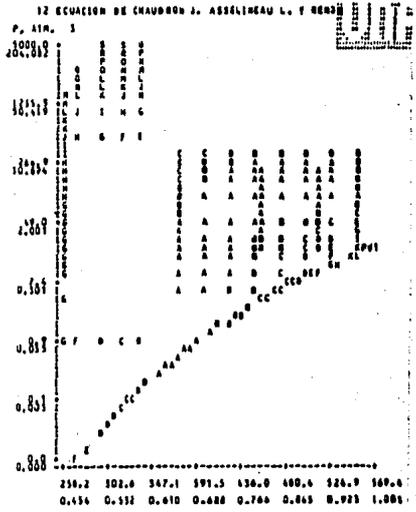
7.3.2 Gráficas y Comentarios Adicionales

Como pudo constatare, la sustancia para la que se manejó el intervalo más amplio de presiones reducidas y uno de los intervalos más extensos de temperaturas reducidas es el octano, mientras que la sustancia que abarca al intervalo más amplio de temperaturas reducidas es el pentano. Debido a esto las gráficas de estas dos sustancias fueron elegidas como ilustraciones.

Hasta ahora hemos dejado sin respuesta: ¿Qué diferencia existe entre las ecuaciones que solamente son cualitativamente aplicables a la predicción de volúmenes en la fase líquida y aquéllas que lo son cuantitativamente? Esta pregunta tal vez quede respondida mediante las Grafs. 7.3-1 y 7.3-2, que muestran las predicciones obtenidas para el octano utilizando BAR y CHA, respectivamente.



Gráfica 7.3-1

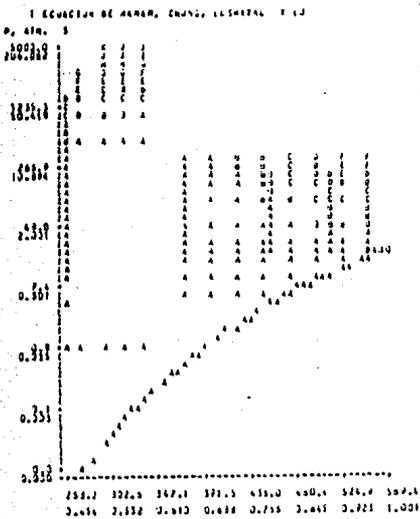


Gráfica 7.3-2

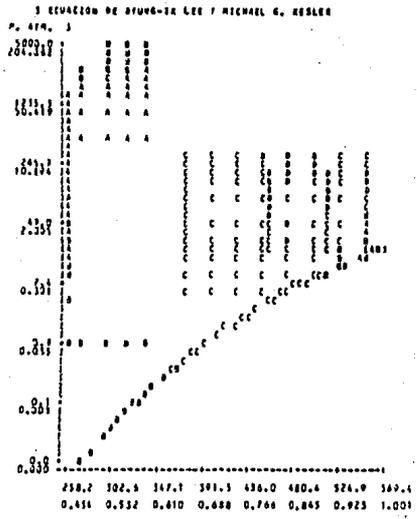
Como puede observarse en la Graf. 7.3-2, CHA es cuantitativamente aplicable a cierta clase de líquidos, en una región restringida, siendo así, cronológicamente, la primera ecuación de estado cúbica que es cuantitativamente aplicable a la fase líquida; por otro lado BAR representa a un grupo de ecuaciones tipo Redlich-Kwong

(RK., WIL, SOA y BAR) que exclusivamente presentan ciertas predicciones razonablemente buenas de volúmenes en fase líquida para el metano, el etano, el kriptón, el nitrógeno, el sulfuro de hidrógeno y el bromo, contrastando con las otras tres ecuaciones cualitativamente aplicables a la fase líquida (VW., LE. y LEE), que no presentan predicciones aceptables para ninguna sustancia.

Contrario a lo que sucede para los volúmenes de gases y vapores de sustancias no polares, para los volúmenes en fase líquida, la ecuación globalmente mejor, SEC, es cúbica y la diferencia básica entre las ecuaciones de orden superior y las ecuaciones cúbicas es que algunas de las primeras ofrecen predicciones fidedignamente buenas hasta las presiones reducidas máximas, mientras que todas las ecuaciones cúbicas manifiestan errores variablemente grandes a presiones altas. Esta diferencia queda ilustrada mediante las Grafs. 7.3-3 y 7.3-4, correspondientes a las predicciones de SEC y LK. para los datos del octano.



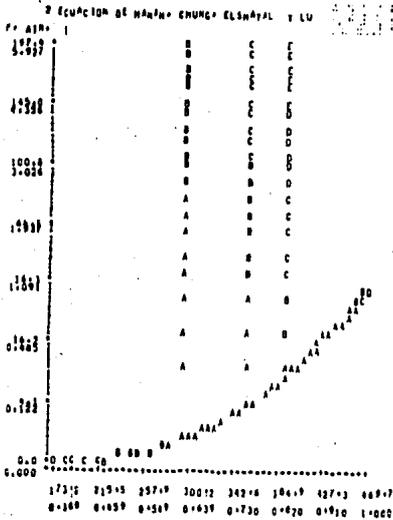
Gráfica 7.3-3



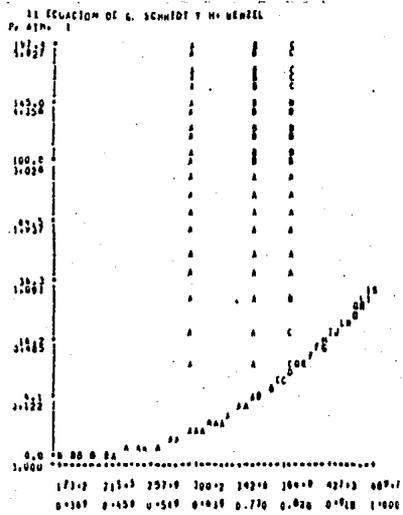
Gráfica 7.3-4

Además de la ecuación de Lee y Kesler, B24, B44 y STA ofrecen predicciones bastante buenas hasta las presiones reducidas máximas, como muestran las Grafs. 7.3-5 a 7.3-7; no obstante, la ecuación de Sugie y Lu (en sus versiones SUL y REY), además de poseer un límite no muy grande de presiones reducidas, puede llegar a generar errores muy grandes a temperaturas reducidas bajas, como ilustran los '1' de la Graf. 7.3-8.

Como ya mencionamos previamente, según muestra la tercera columna de la --- Tab. 7.3, globalmente, la mejor ecuación para predecir volúmenes de líquidos no polares es SEC, presentando una mayor ventaja para líquidos saturados, en donde es la mejor ecuación. Sin embargo, a temperaturas reducidas bajas, suele ser superada por SW., como muestran las Grafs. 7.3-9 y 7.3-10, correspondientes a los datos del pentano.



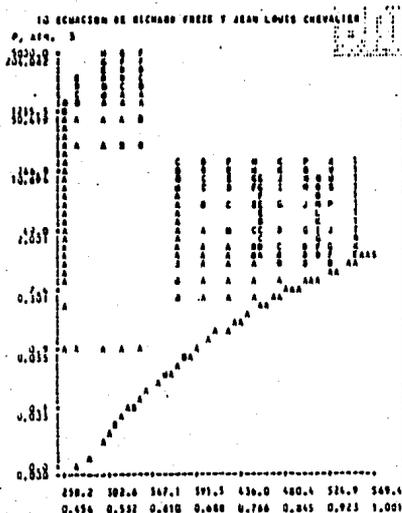
Gráfica 7.3-9



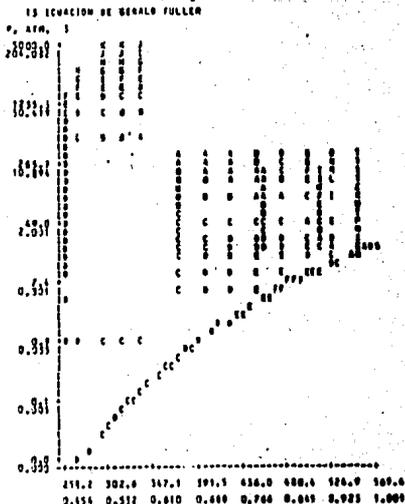
Gráfica 7.3-10

FRE también es muy buena para la predicción de volúmenes de líquidos saturados, sin embargo, al igual que FUL, a temperaturas reducidas próximas a la unidad, no debe aplicarse fuera de la campana, ya que predice volúmenes con desviaciones negativas grandes, como muestran las Grafs. 7.3-11 y 7.3-12, correspondientes al octano.

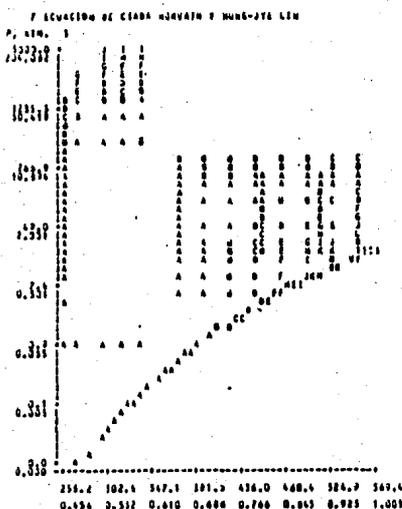
Para terminar con esta sección diremos que, sin ser miembros sobresalientes, HOV y HK. se encuentran entre las ecuaciones que son aplicables a la predicción de volúmenes en fase líquida, como muestran las Grafs. 7.3-13 y 7.3-14, correspondientes al octano.



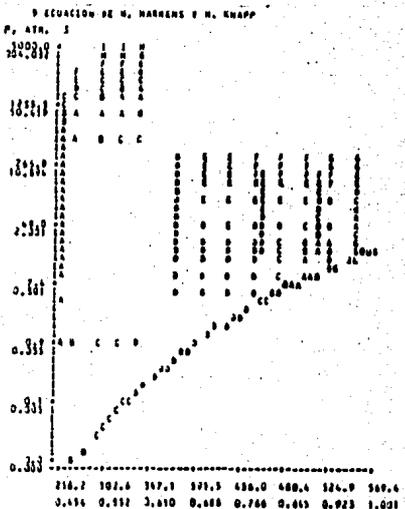
Gráfica 7.3-11



Gráfica 7.3-12



Gráfica 7.3-13



Gráfica 7.3-14

7.4 Volúmenes de Substancias Polares en Fase Líquida

Hemos llegado a la sección donde se presenta el que es quizá el hallazgo más grande de esta tesis: existen ecuaciones de estado generalizadas, que por sí solas predicen volúmenes de líquidos polares con una precisión bastante buena!!! Este grupo de ecuaciones, al que llamaremos 'grupo de las siete', está integrado por: B24, FUL, FRE, B44, HK., STA y HOV.

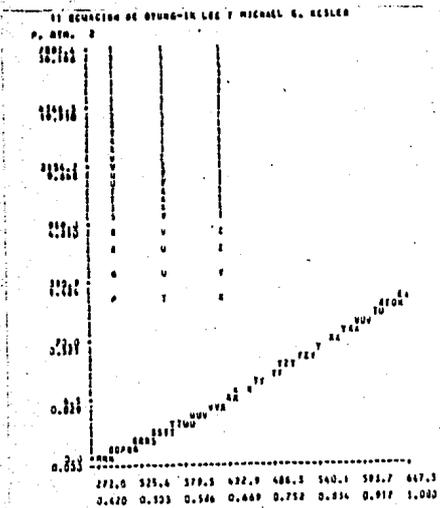
Hay un gran abismo entre las ecuaciones del grupo de las siete y el resto de las ecuaciones (que son generalmente malísimas para predecir volúmenes de líquidos polares), gracias a esto y al número relativamente pequeño de substancias polares analizadas, se pudo presentar la Tab. 7.4 en forma muy diferente a las anteriores, ya que siendo de un solo cuerpo, en lugar de dar resultados para grupos de substancias, reporta los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones del grupo de las siete a cada una de las substancias polares utilizadas y, solamente en el último renglón, da los resultados globales.

Ciertamente no es la primera vez que se reporta la obtención de buenos resultados para volúmenes de líquidos polares (39,292,109,110), sin embargo a diferencia de los otros trabajos, ningún parámetro ajustable fue utilizado en la obtención de los resultados reportados en esta sección! En verdad los primeros sorprendidos fuimos nosotros, ya que si bien mediante el uso de un parámetro especial (al que desafortunadamente no se le ha hecho mucho caso), Halm y Stiel (106) lograron buenas predicciones para compuestos polares, aún estos autores quedarían sorprendidos de que una ecuación como HOV (que solamente emplea P_c , T_c y Z_c) fuese aplicable a substancias polares, ya que dijeron (106): "el uso de Z_c como tercer parámetro resulta en una pérdida de precisión para los fluidos no polares así como para los polares". En lo referente a substancias polares, la invalidez de este argumento queda claramente ilustrada mediante las Grafts. 7.4-1 a 7.4-3, correspondientes a las predicciones obtenidas con LK., HOV y SEC para los datos del agua.

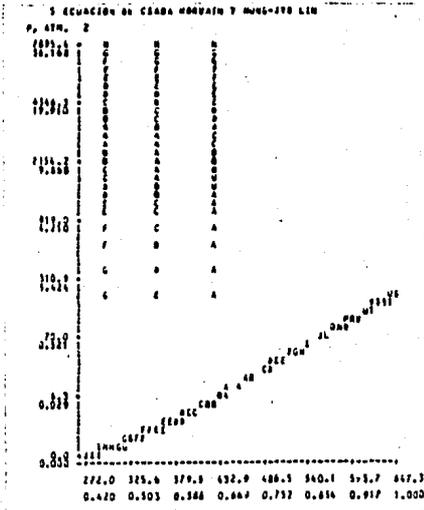
Las Grafts. 7.4-1 y 7.4-3 tratan de mostrar el comportamiento típico obtenido al aplicar cualquiera de las ecuaciones que no pertenecen al grupo de las siete, a la predicción de volúmenes de líquidos polares; creemos que resulta útil comparar las Grafts. 7.4-1 a 7.4-4 con las Grafts. 7.3-4, 7.3-13, "7.3-3, 7.3-9" y 7.3-14 -- para comprender las diferencias que existen entre las predicciones obtenidas para las substancias no polares y las substancias polares, mediante las ecuaciones del grupo de las siete (representadas mediante HOV y HK.) y mediante las que no pertenecen a este grupo (representadas con LK. y SEC, las que globalmente son las mejores ecuaciones para volúmenes de líquidos no polares). Como puede observarse en --

Tabla 7.4 Volúmenes de Líquidos Polares

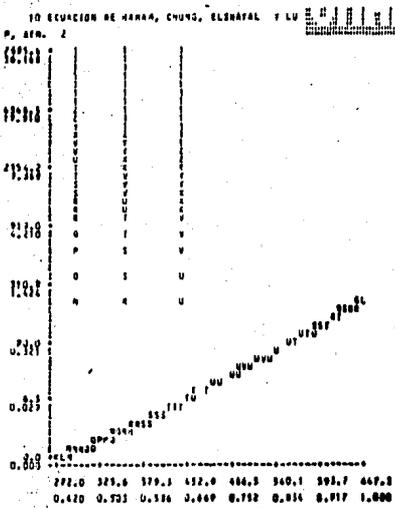
Substancia	B24		FUL		PRE		B44		HK.		STA		HOV	
	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs
bromo	3.43	-28.5	6.89	-8.0	7.81	-9.0	2.66	-27.4	9.95	18.5	8.45	-17.9	9.29	19.4
C ₇ F ₁₄	1.67	2.5	16.55	21.7	12.32	18.1	1.83	5.4	16.61	30.7	8.73	13.6	18.02	34.7
agua	8.22	22.6	6.71	15.9	3.13	-15.5	6.08	17.3	5.29	21.9	10.09	22.0	7.12	42.3
amoníaco	1.39	3.8	3.44	-13.6	0.69	-14.8	1.42	3.2	6.25	9.5	4.51	8.8	3.18	25.3
éter etílico	1.23	2.2	0.89	-2.5	1.33	6.0	0.55	1.6	6.27	14.2	0.99	-2.2	6.37	25.3
éter fenílico	3.63	4.3	1.05	2.2	1.56	2.0	3.75	-4.2	1.30	-1.8	2.24	2.6	4.62	8.6
C ₈ F ₁₈ O	4.37	-32.9	5.05	7.3	2.09	4.1	21.51	-57.3	9.88	29.7	10.21	41.2	14.29	38.6
metanol	3.37	8.6	4.01	-12.9	15.06	-20.0	14.75	81.7	6.65	15.9	3.13	52.1	11.77	36.3
etanol	1.73	3.9	2.72	3.2	6.53	7.4	20.62	22.4	3.65	4.0	4.85	6.0	4.02	6.2
ácido acético	2.37	4.1	7.93	-24.5	29.58	-39.1	7.81	-39.4	13.14	25.7	2.07	5.4	17.46	27.3
acetato de etilo	1.94	5.1	2.15	8.6	1.39	-3.1	2.16	-24.7	4.29	25.0	2.92	22.6	4.41	36.2
acetona	1.02	2.4	3.74	-11.3	7.39	-10.4	1.59	4.8	7.81	-11.9	1.17	6.2	8.54	25.7
C ₅ H ₂ F ₆ O ₂	5.45	16.6	5.55	-13.0	16.10	-26.3	6.41	21.6	12.63	-23.7	4.67	-8.5	13.08	32.4
nitrometano	0.83	1.6	5.06	6.2	7.04	9.2	2.18	3.3	5.69	7.9	6.03	8.0	5.43	7.6
14 S. POLARES	4.33	9.9	5.10	10.8	5.19	10.2	5.70	22.4	6.41	17.1	6.42	15.5	7.23	26.1



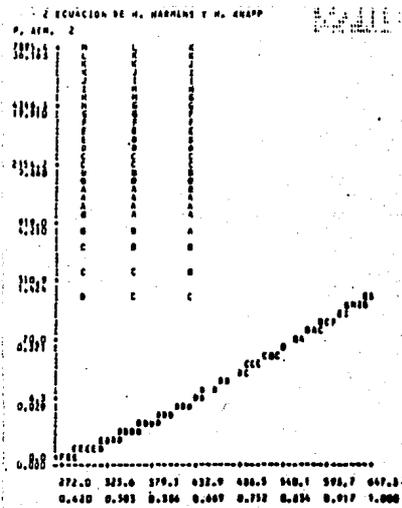
Gráfica 7.4-1



Gráfica 7.4-2



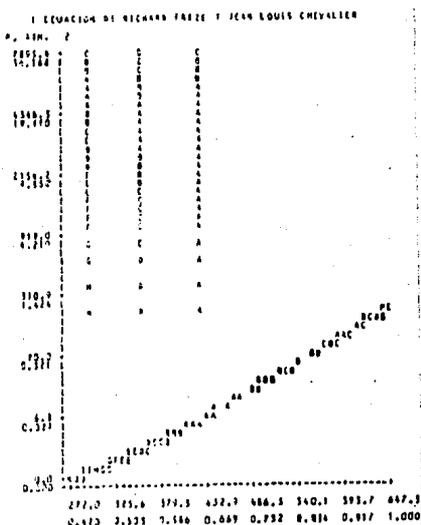
Gráfica 7.4-3



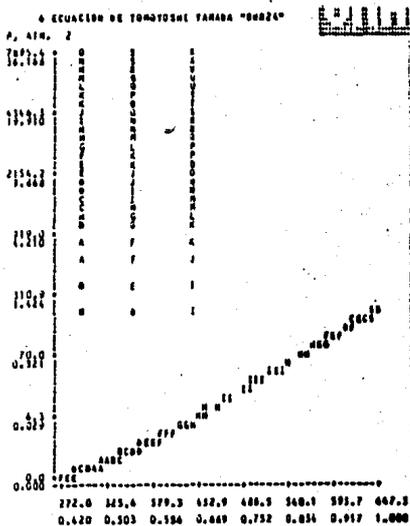
Gráfica 7.4-4

las Grafts. 7.3-14 y 7.4-4, tal como se usa aquí (despreciando la aproximación dada por la Ec. 2.5-81), aunque en forma algo irregular, la ecuación de Harmens Knapp - (HK.) es aplicable a la predicción de volúmenes en fase líquida de sustancias no polares y de sustancias polares!!

Aunque entre el grupo de las siete, hay ecuaciones como FRE, que generan los mejores resultados para algunas sustancias (como muestra la Graf. 7.4-5, para los datos del agua) y resultados bastante pobres para otras (como se muestra en la Graf. 7.4-7, correspondiente a los datos del metanol, sustancia para la cual también falla B44, según muestra la Graf. 7.4-8), también existe una ecuación que es notablemente buena para casi todas las sustancias polares analizadas (excepción hecha del agua para la que es bastante pobre, como se ilustra en la Graf. 7.4-6): la ecuación BWR24 de Yamada (B24).

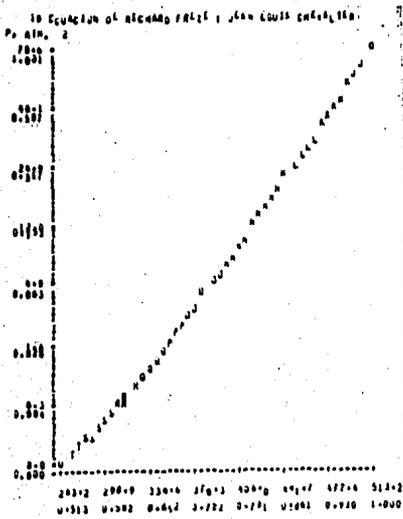


Gráfica 7.4-5

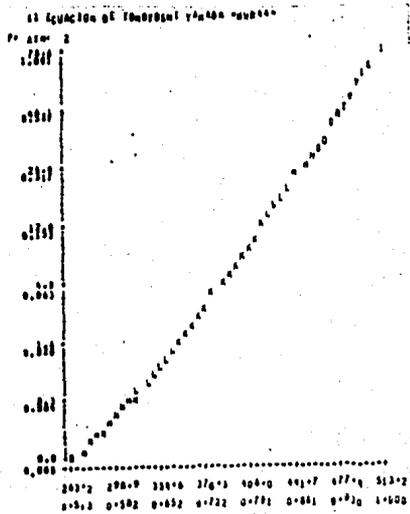


Gráfica 7.4-6

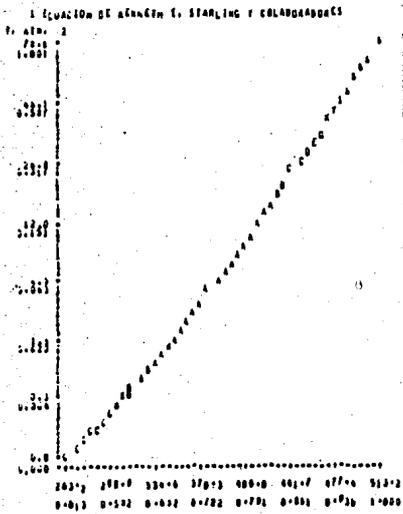
Además de B24, con confiabilidad decreciente, son también muy buenas STA y B44, según muestran: las Grafts. 7.4-9 y 7.4-10 correspondientes al metanol, las Grafts. 7.4-11 y 7.4-12 correspondientes al ácido acético y las Grafts. 7.4-13 a 7.4-15 que corresponden a los datos de la acetona. B44 falla para los alcoholes, como muestra la Graf. 7.4-8 (correspondiente a los datos del metanol), mientras que STA, como muestra la Graf. 7.4-16, es muy pobre para el agua.



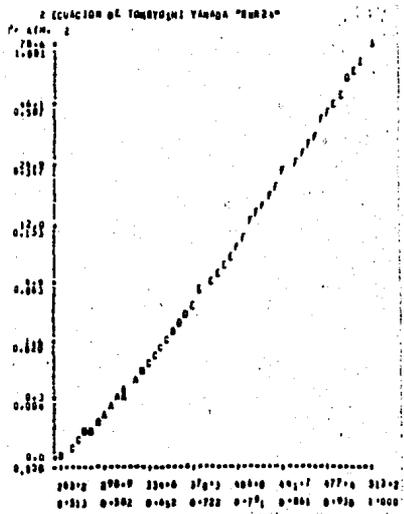
Gráfica 7.4-7



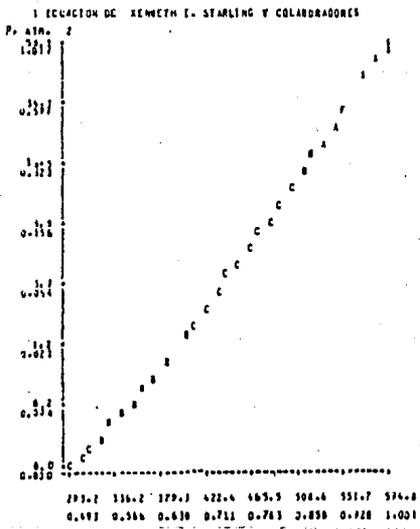
Gráfica 7.4-8



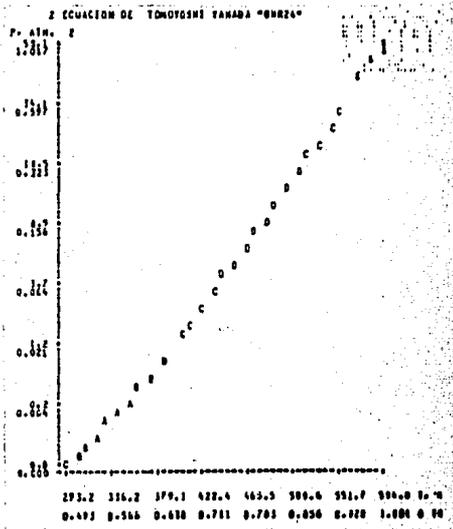
Gráfica 7.4-9



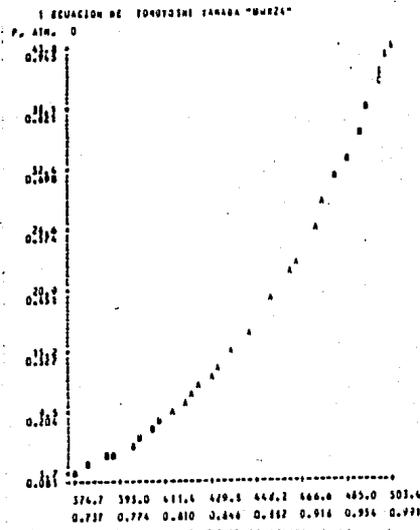
Gráfica 7.4-10



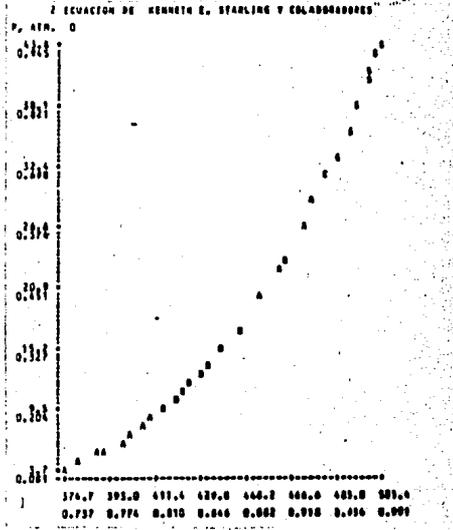
Gráfica 7.4-11



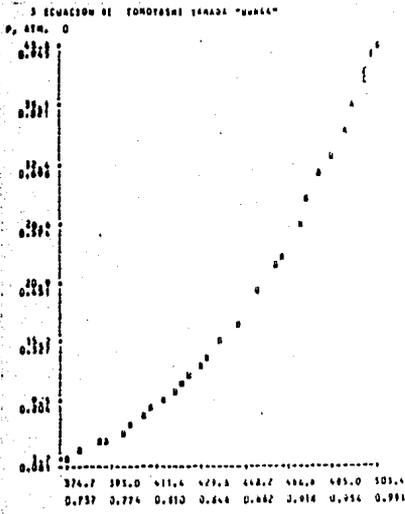
Gráfica 7.4-12



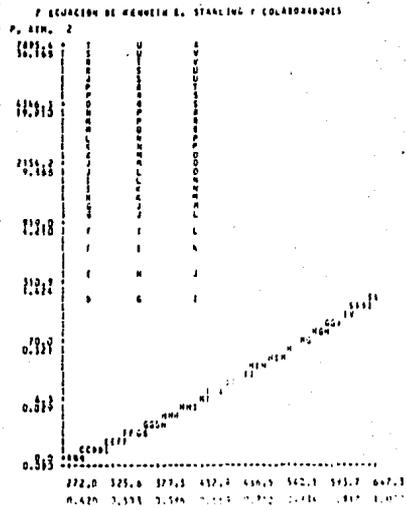
Gráfica 7.4-13



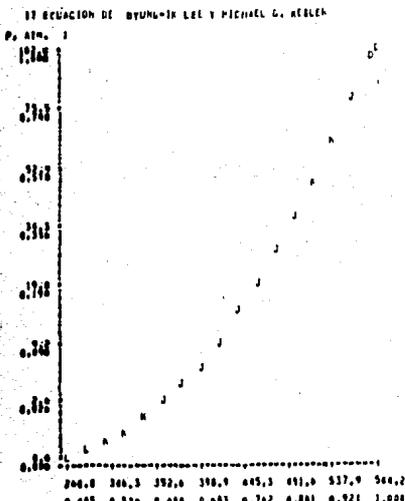
Gráfica 7.4-14



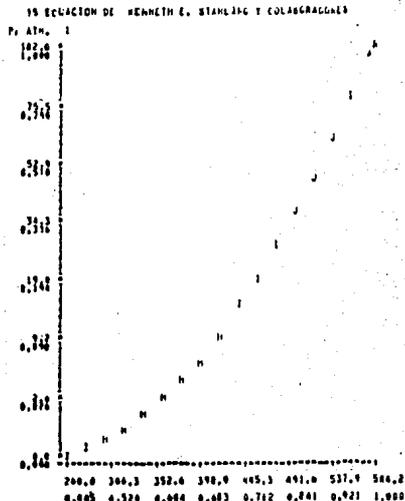
Gráfica 7.4-15



Gráfica 7.4-16



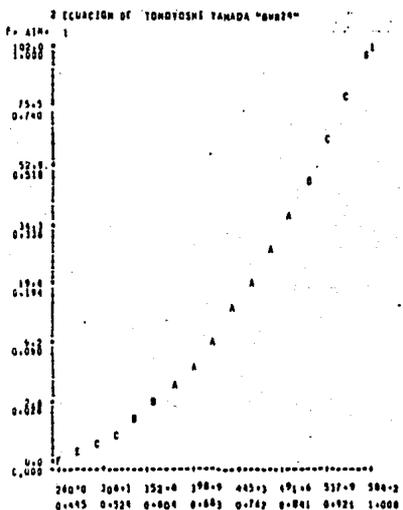
Gráfica 7.4-17



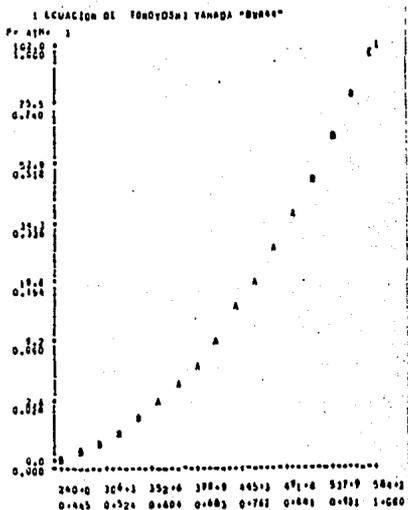
Gráfica 7.4-18

Un caso especial entre las sustancias puras es el bromo, ya que, si bien, -- como se menciona en 7.3.2, para ciertas ecuaciones tipo Redlich-Kwong (RK., WIL, - SOA y BAR) es una de las pocas sustancias para las que predicen algunos volúmenes de líquidos razonablemente precisos, al mismo tiempo casi todas las ecuaciones que son buenas para líquidos no polares son bastante pobres para el bromo, según mues-- tra la Graf. 7.4-17, correspondiente a LK., razón por la cual se decidió incluir - al bromo entre el grupo de sustancias polares.

Terminando con esta sección diremos que el bromo es otra de las sustancias - para las que falla STA, como muestra la Graf. 7.4-18, mientras que los otros dos - pilares del grupo de las siete, B24 y B44, funcionan muy bien para esta sustancia, como muestran las Grafts. 7.4-19 y 7.4-20 .



Gráfica 7.4-19



Gráfica 7.4-20

7.5 Volúmenes de Metales Líquidos

Aunque en algunos casos son pobres los resultados de las ecuaciones del grupo de las siete (B24, HK., FUL, B44, FRE, HOV y STA), sin embargo son mucho mejores -

Tabla 7.5 Volúmenes de Metales en Fase Líquida

Substancia	B24		HK.		FUL		B44		FRI		HOV		STA	
	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs	MEAs	EMAXs
litio	2.41	3.3	20.65	-69.4	28.62	38.5	12.19	17.9	4.84	-28.6	5.14	10.0	33.07	35.0
sodio	1.74	-9.2	23.61	33.9	37.84	44.0	0.65	-2.3	22.40	26.7	17.46	23.5	40.54	42.6
potasio (-)	†	†	25.38	41.2	46.29	80.8	946.60	†	18.52	-42.8	7.43	13.6	34.72	41.2
potasio (0)	6.85	-15.1	19.32	32.6	36.56	61.3	7.46	-10.5	8.45	-21.9	--	--	40.09	43.5
potasio (+)	10.64	-18.5	19.11	41.7	30.23	42.2	5.49	-12.5	4.44	-28.9	--	--	35.83	39.3
rubidio (-)	20.44	-36.0	7.77	22.3	19.66	22.4	†	†	4.69	9.3	4.61	-7.9	10.91	14.7
rubidio (0)	6.88	-14.8	4.93	15.5	13.22	19.1	6.39	-8.4	3.83	15.2	--	--	14.21	15.9
rubidio (+)	9.87	-17.4	5.37	17.9	9.81	16.9	3.22	6.4	7.90	-18.8	--	--	11.74	13.4
cesio (-)	667.02	†	9.45	16.7	29.20	32.3	19.50	-22.3	21.17	22.0	2.73	8.8	19.31	20.9
cesio (0)	7.26	-15.3	7.73	22.3	21.10	27.1	7.93	-12.5	7.16	9.3	--	--	21.79	25.2
cesio (+)	11.96	-19.8	7.25	19.6	15.40	24.2	7.67	-16.0	1.61	-5.1	--	--	17.33	20.6
mercurio (-)	†	∞	9.44	-36.3	1.35	-57.8	†	†	45.75	-55.1	28.28	-43.3	985.56	∞
mercurio (0)	20.61	-36.0	21.42	765.6	3.03	-52.8	17.82	-26.8	48.47	-83.6	--	--	28.55	-39.5
mercurio (+)	23.54	-38.4	19.34	-35.8	4.16	-39.8	65.14	†	50.13	-94.0	--	--	29.22	-35.9

^a Para los metales cuyo factor acéntrico es negativo, se reportan los resultados obtenidos de acuerdo a tres posibilidades:

- (-) se consideró al factor acéntrico tal cual
- (0) se tomó $\omega = 0$
- (+) se consideró el valor absoluto del factor acéntrico.

^b Recuérdese que HOV no utiliza el factor acéntrico.

^c El símbolo † significa que el parámetro correspondiente es mayor que mil, mientras que el símbolo ∞ indica que el parámetro es mayor que diez mil.

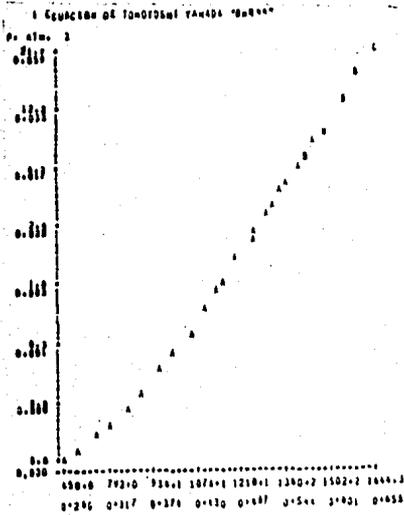
que los del resto de las ecuaciones, por lo que nuevamente limitaremos los resultados de esta sección a los obtenidos con cada uno de los miembros del grupo de las siete.

Cuando, para los metales analizados, se calcularon los factores acéntricos --partiendo de su definición (Ec. 1.2-4) nos dimos cuenta de que éstos eran negativos para el potasio, el rubidio, el cesio y el mercurio. Al comparar las predicciones obtenidas para estos metales con las obtenidas para el sodio y el litio, observamos un empeoramiento, particularmente notable en el caso de B24 y B44. Pensamos que éste era debido al valor negativo del factor acéntrico, por lo que, tratando de mejorar las predicciones, se consideraron tres opciones al analizar los datos volumétricos de metales líquidos: a) con el factor acéntrico real, b) considerando $\omega = 0$, y c) tomando el valor absoluto del factor acéntrico.

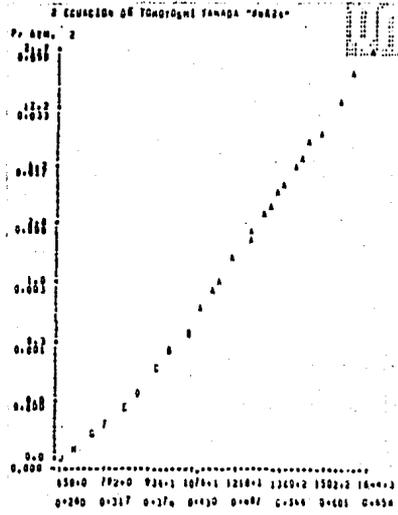
Aunque para B24 invariablemente la mejor opción es tomar $\omega = 0$, cuando el factor acéntrico es negativo, para las otras ecuaciones solamente existen opciones que son globalmente las mejores, impidiendo así la posibilidad de dar recomendaciones generales; empero, en la Tab. 7.5 se reportan los resultados obtenidos para cada metal, y, en los casos pertinentes, para cada una de las tres opciones de cada metal, a modo de que se pueda tener una idea clara de las posibilidades de predicción en este ámbito.

Como puede observarse en la Tab. 7.5 el panorama para los volúmenes de metales líquidos es algo lóbrego comparado con el correspondiente a las sustancias puros, sin embargo ocasionalmente se obtienen magníficas predicciones, como ocurre al aplicar B44 ó B24 a los datos del sodio, según se ilustra en las Grafts. 7.5-1 y 7.5-2, o al aplicar FRE (con la opción de usar el valor absoluto del factor acéntrico) ó HOV a los datos del cesio, como muestran las Grafts. 7.5-3 y 7.5-4. Estos resultados, particularmente los obtenidos para el sodio aplicando B44 (Graf. 7.5-1) resultan todavía más sorprendentes al considerar que en 1971, mediante un complicado método teórico, Jones (151) calculó un volumen para el sodio líquido con un error de 2.38% (que equivaldría a una 'C' en las gráficas).

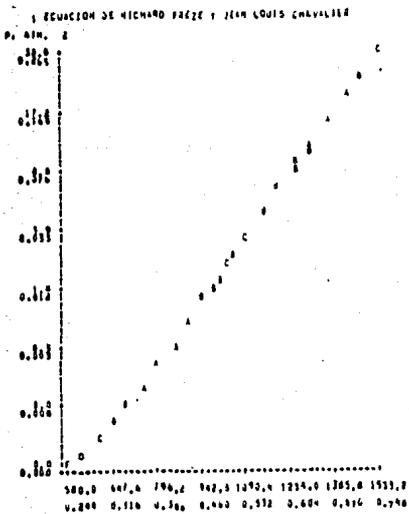
Para finalizar la presentación de los resultados obtenidos para los volúmenes de sustancias puras en fase líquida, queremos enfatizar que, a pesar de las palabras de Yamada (301): "BWR24 y BWR44 no están diseñadas para cálculos que involucren la fase líquida"; B24 (tomando $\omega = 0$, si el factor acéntrico es negativo) es la mejor ecuación para predecir volúmenes de toda clase de sustancias puras en fase líquida, con un promedio de errores absolutos, PEA, de 4.39%, el que, excluyendo a los gases cuánticos, al hidrógeno sin correcciones cuánticas, al mercurio, al agua y al ozono es abatido a 2.40% !!!



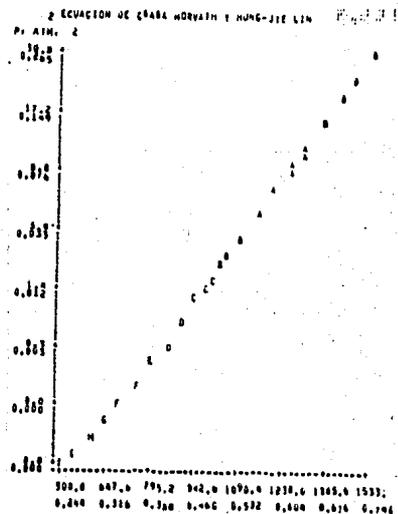
Gráfica 7.5-1



Gráfica 7.5-2



Gráfica 7.5-3



Gráfica 7.5-4

7.6 Propiedades Volumétricas de Substancias Puras en Todo el Plano P-T

7.6.1 La Tabla 7.6

Como ya hemos presentado los resultados para los volúmenes en cada fase por separado, nos pareció útil sintetizar todos los resultados obtenidos para las propiedades volumétricas de substancias no polares en una sola tabla. No se incluyeron los datos correspondientes a las demás substancias puras porque, en fase gaseosa, las ecuaciones se observan pobres (véase la Sec. 7.2) y en la fase líquida existen dos grupos de ecuaciones con comportamiento marcadamente distinto (véanse las Secs. 7.4 y 7.5). De este modo surgió la Tab. 7.6.

La Tab. 7.6, abarcando todos los datos del renglón C* de la Tab. 5.4, es de un solo cuerpo y, en vista de que alrededor de la cuarta parte de los puntos considerados pertenecen a la fase líquida, pensamos que no era equitativo incluir a las ecuaciones que no son aplicables a la fase líquida ni a aquellas que solamente son cualitativamente aplicables a dicha fase; sin embargo, como representante de las segundas elegimos a RK., la cual, como puede observarse al comparar esta tabla con la Tab. 7.1, de manera relativa, empeora notablemente en su promedio de errores absolutos, PEA, debido precisamente al 24.22% de los puntos que corresponden a la fase líquida.

En cuanto a notación, recordaremos que la columna titulada '% Liq' indica el porcentaje de los puntos que se encuentran en la fase líquida. Además de la notación general (explicada en el Cap. 6), la Tab. 7.6, especifica, bajo las letras 'S.' -- los números de identificación de las substancias para las que se obtuvo el más pequeño de los valores medios de los errores absolutos ($MEAs_{\alpha}$), el más grande de éstos ($MEAs_{\omega}$), el error máximo más pequeño ($EMAXs_{\alpha}$) y el error máximo entre todos los puntos analizados para cada ecuación ($EMAX$), mientras que, bajo las letras -- 'F', se reporta la fase a la que corresponde cada uno de ellos, de acuerdo al siguiente código:

G gas/vapor

L líquido

F fluido, esto es, todo el plano P-T (esta letra sólo se emplea cuando los datos provienen de alguna de las substancias listadas en la Tab. 5.4)

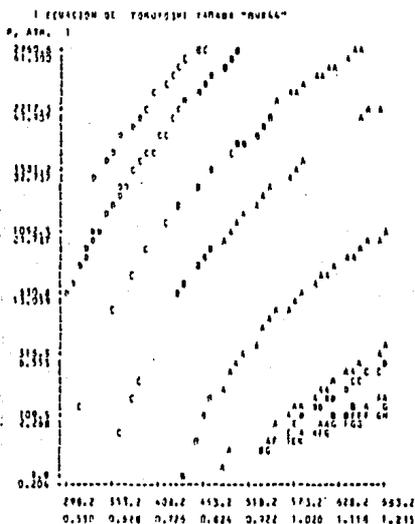
Como puede observarse en la Tab. 7.6, globalmente la mejor ecuación para subs

Tabla 7.6 Volúmenes de Sustancias No Polares en Todo el Plano P-T Utilizado

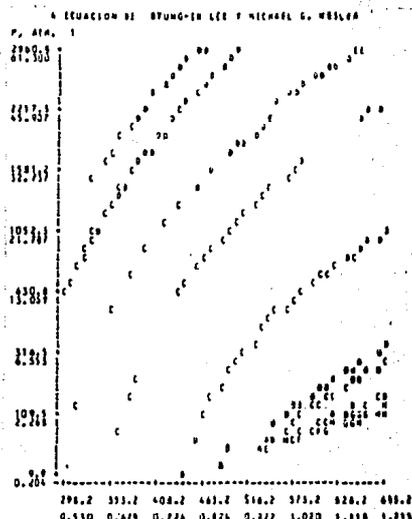
ECU	Puntos	V LIQ	PIA	S.	MEAS _{ca}	F	S.	MEAS _{co}	F	PIMAXA	S.	IMAX _{ca}	F	S.	IMAX	F	PRON
LK.	12517	24.72	1.46	2	0.32%	G	27	8.90%	L	14.3	13	-0.8%	L	6	73.6%	L	0.51
BWR	10179	25.52	1.76	30	0.31%	G	23	34.40%	L	26.7	5	1.8%	L	1	136.5%	L	0.66
B24	12539	24.59	2.42	10	0.55%	G	23	63.59%	L	32.3	14	-1.4%	L	33	161.3%	L	0.59
STA	12496	24.32	2.61	17	0.37%	L	23	46.28%	L	29.0	17	0.4%	L	9	153.5%	L	1.03
B44	12564	24.67	2.89	10	0.53%	F	25'	140.7%	L	45.3	17	0.9%	L	25'	1012.5%	L	0.67
SUL	12567	24.82	2.90	4	0.51%	F	8	59.59%	L	32.8	17	-2.9%	L	19	98.1%	G	-0.63
REY	12566	24.77	2.90	4	0.54%	F	8	59.60%	L	32.6	17	-2.7%	L	19	97.1%	G	-0.62
PR.	12559	24.48	3.41	5	0.95%	F	23	62.83%	L	27.1	17	-1.7%	L	25	347.9%	L	-0.52
SW.	12563	24.47	3.60	17	0.24%	L	23	57.85%	L	30.8	17	0.5%	L	25	356.1%	L	2.68
HK.	12562	24.49	3.70	15	0.68%	L	23	60.24%	L	29.6	15	-1.2%	L	25	352.5%	L	0.60
HOV	12539	24.44	4.85	23	0.33%	G	23	61.46%	L	38.8	15	2.5%	L	25	405.7%	L	3.50
FRE	12571	24.68	5.00	13	0.54%	L	10	18.67%	F	33.1	12	1.2%	L	23	-99.5%	G	-3.04
RJW	12519	24.22	6.12	23	0.83%	G	23	60.51%	L	40.7	10	9.0%	L	25	417.1%	L	5.04
SB.	12048	25.82	6.47	25	1.21%	G	25'	42.10%	L	35.1	25	-3.8%	G	25	92.2%	G	-1.34
SEC	12600	24.72	7.93	12	0.36%	L	25'	110.1%	F	71.6	12	0.5%	L	25'	1416.5%	G	2.23
FUL	12582	24.66	9.64	13	0.62%	L	10	31.76%	F	36.2	13	-1.1%	L	6	-69.9%	G	-8.83
CHA	11790	25.61	12.12	12	0.49%	L	25'	243.4%	F	223.9	12	-1.4%	L	25'	6120.6%	L	0.98
MED	12073	25.69	13.29	17	1.16%	L	25'	266.1%	F	162.6	17	-2.0%	L	25'	3988.4%	G	12.68

La nota 4 se explica en la Tab. 7.1 .

tancias no polares es LK., aunque esto en modo alguno implica que para cada sustancia siempre sea la mejor, como muestran las Grafs. 7.6-1 y 7.6-2 correspondientes a las predicciones volumétricas en todo el plano P-T, obtenidas con B44 y LK. para los datos del benceno.



Gráfica 7.6-1

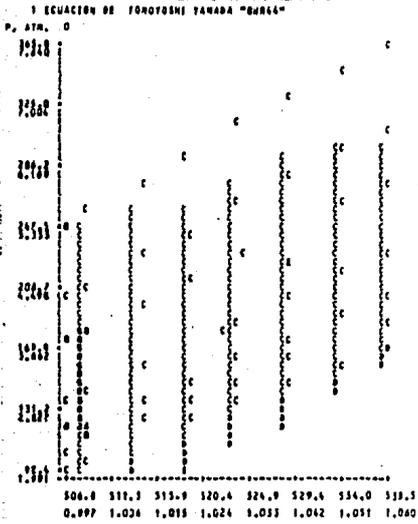


Gráfica 7.6-2

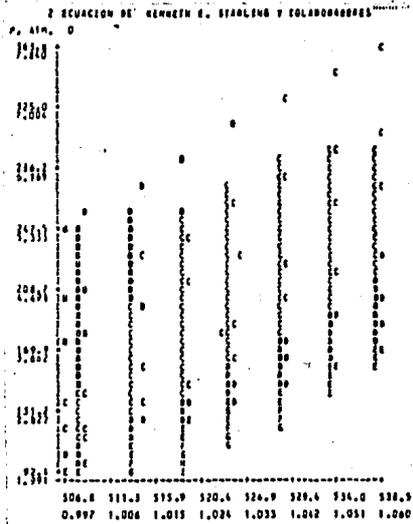
7.6.2 Comentarios Adicionales.

Además de ser aplicables a la predicción de volúmenes de sustancias polares (y, a veces metales) en fase líquida, algunas ecuaciones del grupo de las siete -- son aplicables a volúmenes de gases densos en una región limitada del plano P-T, -- como muestran las Grafs. 7.6-3 a 7.6-7, correspondientes a los datos de la acetona obtenidos de la ref. 358 .

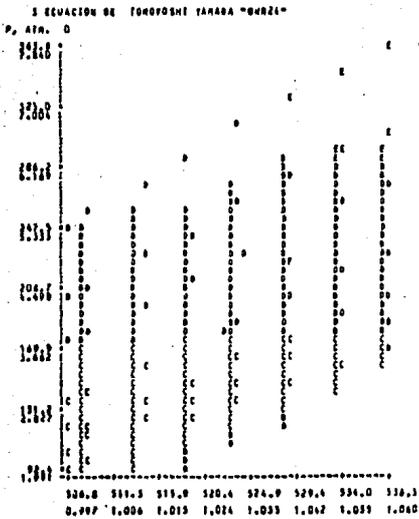
Como se muestra en la Sec. 7.1.4, además de las ecuaciones lineales (excluyendo a ID.), SEC y CHA llegan a predecir volúmenes negativos a presiones y temperaturas muy altas. Sin embargo hasta ahora no se había mencionado que FUL presenta un problema especial: si el valor del factor de compresibilidad crítico de una -- sustancia, Z_c , es menor que 0.23, a temperaturas supercríticas (i.e., $T_r > 1$) el --



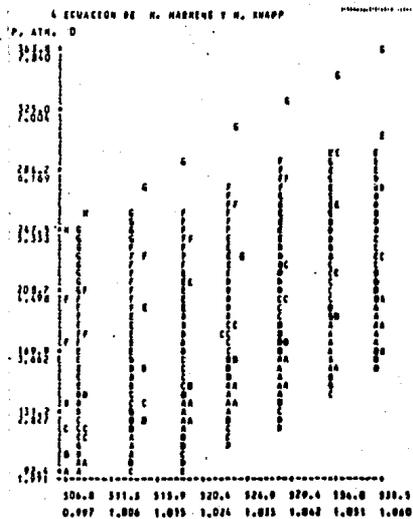
Gráfica 7.6-3



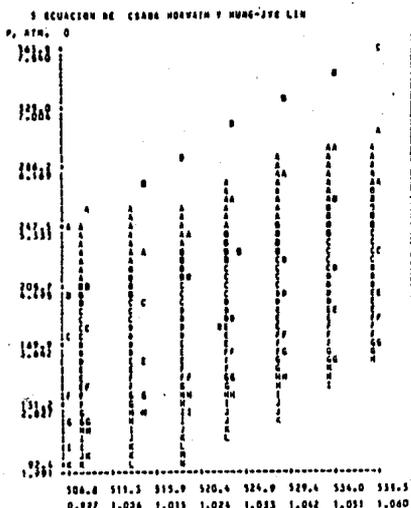
Gráfica 7.6-4



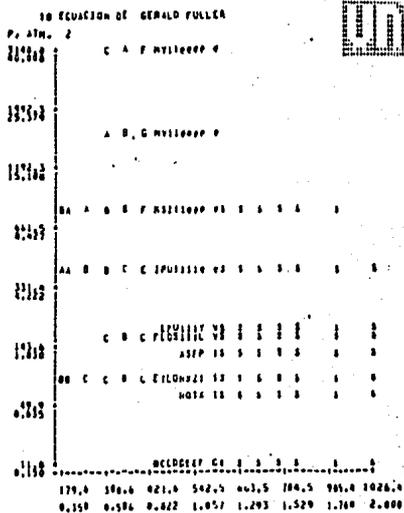
Gráfica 7.6-5



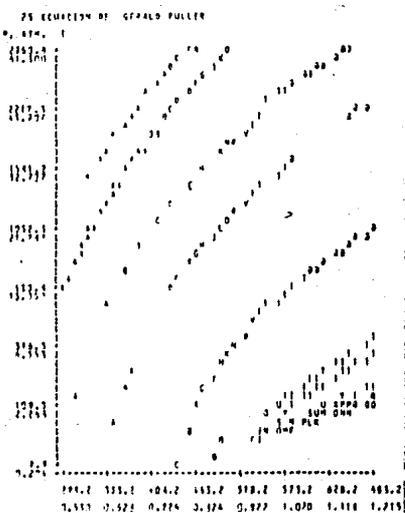
Gráfica 7.6-6



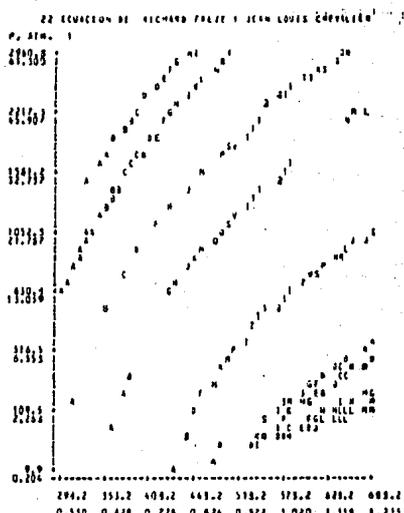
Gráfica 7.6-7



Gráfica 7.6-8



Gráfica 7.6-9



Gráfica 7.6-10

valor de β (calculado con la Ec. 2.5-20), es negativo y bajo estas condiciones, la Ec. 2.5-12 (esto es, FUL), tiene una muy marcada tendencia a predecir volúmenes negativos, como muestran los signos '\$' en la Graf. 7.6-8, correspondiente a los datos del metanol, compuesto cuyo Z_c es 0.2194. En esta misma gráfica es curioso observar que FUL (recuérdese que pertenece al grupo de las siete) es muy buena en la fase líquida a temperaturas reducidas menores que 0.8 .

Aunque ya se había dicho en la Sec. 7.1-4, creemos que es conveniente recalcar gráficamente que, a temperaturas reducidas mayores o aproximadamente iguales a la unidad y a presiones reducidas medias o altas, FUL y FRE predicen volúmenes con errores negativos grandes como muestran las Grafs. 7.6-9 y 7.6-10, correspondientes a los datos del benceno.

7.7 Importancia de la Precisión en los Parámetros ω , Z_c y V_{sc}

Ciertamente es primordial tener valores adecuados de cada uno de los parámetros básicos (tratados en la Sec. 1.2); pero, las enormes diferencias entre los valores del factor acéntrico reportados en referencias distintas (209, 119) y el hecho de que aún actualmente se llegan a considerar ampliamente válidas la relación dada por la Ec. 2.5-81 y otras similares, creímos necesario escribir esta sección.

Al observar que, con los parámetros básicos reportados en el libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (240), los resultados obtenidos para el ciclopropano no eran congruentes con los obtenidos para los otros hidrocarburos, se procedió a revisar los parámetros básicos de la Ref. 371 y se calculó el factor acéntrico substituyendo los datos de dicha referencia en la Ec. 1.2-4, resultando una ω cuyo valor es menor a la mitad del valor reportado (240,209). Al usar estos parámetros básicos, los resultados mejoraron notablemente y tornáronse congruentes con los obtenidos para los otros hidrocarburos. Posteriormente, al conocer el artículo de Henry y Danner (119) (en el que se corrigen los factores acéntricos que fueron reportados incorrectamente por Passut y Danner (209) y muchos de ellos transcritos en la Ref. 240), observamos, con estupor y alivio, que el compuesto cuyo factor acéntrico había sido corregido en mayor proporción era el ciclopropano!!! Por esto pensamos que es muy útil añadir la Ref. 119 a las referencias de los parámetros básicos dadas en la Sec. 1.2 .

Si bien desde hace más de veinte años en varias referencias se ha hablado implícita o explícitamente de la invalidez de la Ec. 2.5-81 (127,175,106), todavía -

esta relación se usa ampliamente; sugerida originalmente para predecir propiedades críticas, una relación muy similar a la Ec. 2.5-81, propuesta por Gunn y Yamada -- (104), aparece como una estimación de V_{sc} ⁸ en el libro de Reid, Prausnitz y ---- Sherwood (240); envolviendo así a por lo menos dos propiedades más (Z_c y V_{sc}) en esta imprecisión.

En esta tesis no compararemos los parámetros predichos mediante relaciones -- aproximadas (como la Ec. 2.5-81) con los parámetros experimentales, cosa que ya ha sido hecha (127,106), sino que presentaremos las diferencias que existen, en las predicciones obtenidas con HK., B24 y B44 para volúmenes del nitrometano y del sodio líquidos, empleando parámetros básicos precisos y los parámetros calculados -- con relaciones aproximadas. Para tal fin se elaboró la Tab. 7.7 .

La Tab. 7.7 ofrece los valores medios de los errores absolutos, MEAs, obtenidos para las predicciones volumétricas del nitrometano y del sodio líquidos con:

- a) La ecuación de Harmens-Knapp, definiendo ζ con la Ec. 2.5-80 (que usa la -- Ec. 2.5-81)
- b) La ecuación de Harmens-Knapp tal y como se utiliza aquí (i.e., definiendo ζ con la Ec. 2.5-74)
- c) La ecuación BWR24 de Yamada, usando V_{sc} estimado⁸
- d) La ecuación BWR24 de Yamada, empleando V_{sc} real, calculado con la Ec. 1.2-5 6 aplicando el método descrito al principio de la Ref. 104
- e) La ecuación BWR44 de Yamada utilizando V_{sc} estimado⁸.
- f) La ecuación BWR44 de Yamada usando V_{sc} real, calculado con la Ec. 1.2-5 6 aplicando el método descrito en la Ref. 104

En la Tab. 7.7 apreciamos la notable mejoría que existe entre la versión aquí utilizada de HK. y la versión que no hace uso de Z_c , y la majestuosamente apreciable mejoría que existe entre usar V_{sc} estimado y V_{sc} real en B24 y B44. Aunque la Tab. 7.7 solamente muestra los resultados obtenidos para dos sustancias con tres ecuaciones, aclaramos que de no haberse empleado correctamente estas ecuaciones -- (y/o con los parámetros correctos) el grupo de las siete tal vez hubiera sido bautizado como 'cuarteto increíble', pero con cualquier nombre, el número de ecuaciones aplicables a líquidos polares (y, a veces a metales) habría sido reducido a -- cuatro !!!

⁸ $V_{sc} = R_c(0.292 - 0.0967\omega)$

Tabla 7.7 Importancia del Uso de Zc y Vsc Correctos

Ecuación	Nitrometano	Sodio
a) HK (con la Ec. 2.5-80)	18.75%	72.12%
b) HK. (con la Ec. 2.5-74)	5.69%	23.61%
c) B24 (Vsc estimado ⁹)	23.13%	80.03% ⁹
d) B24 (Vsc real)	0.83%	1.74%
e) B44 (Vsc estimado ⁹)	19.79%	66.79% ⁹
f) B44 (Vsc real)	2.18%	0.65%

⁹ En la obtención de estos MEAs también se utilizó un valor estimado del factor acéntrico, obtenido al aplicar la relación 19 del artículo en el que se propuso la ecuación de Lee-Kesler (173); creemos que dicha expresión es muy buena para hidrocarburos y sustancias normales en general (i.e., las sustancias para las que LK. es la reina de las ecuaciones de estado), pero (al igual que la Ec. 2.5-81) es completamente inaceptable para sustancias polares y para metales.

CAPITULO 8

RESULTADOS PARA LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SUBSTANCIAS PURAS

8.1 Aclaraciones

En lo referente a los datos analizados, queremos enfatizar que las predicciones obtenidas para los cambios de entalpía de vaporización de varias sustancias resultaron malas utilizando cualquiera de las ecuaciones aplicables a ambas fases (para que una ecuación pueda predecir cambios de entalpía de vaporización es indispensable que la ecuación prediga la existencia de ambas fases - líquida y vapor -), por lo que fue conveniente eliminarlas; estas sustancias son:

- a) El helio y el hidrógeno (con correcciones cuánticas y sin ellas).
- b) El perfluorometilciclohexano (C_7F_{14}) y el ácido acético.
- c) El litio y el sodio.

de tal manera que los resultados presentados en las Secs. 8.2 y 8.3 excluyen a estas sustancias.

Si bien en el Cap. 4 se presentan las fórmulas necesarias para calcular las propiedades termodinámicas residuales con cualquiera de las ecuaciones que se utilizan en esta tesis (excluyendo a ID., como se explica en la Sec. 4.1), la práctica nos mostró que existe una limitación para SW. y HK. .

Siendo similar para ambas, esta limitación consiste en que, si el valor del factor acéntrico de la sustancia en cuestión es menor que un cierto número, los términos afectados por la operación raíz cuadrada en las Ecs. 4.2-110, 4.2-111, 4.2-114 y 4.2-115, son negativos. De este modo tenemos que:

$$\text{Para SW.:} \quad \text{Si } \omega < -1 + \frac{\sqrt{Z}}{9}$$

$U^2 - 4W < 0$ y no pueden usarse las Ecs. 4.2-110 y 4.2-111 .

Para HK.: Si $\omega < -0.1974$ (numérico)

$c^2 + 4c - 4 < 0$ y no pueden emplearse las Ecs. 4.2-114 y 4.2-115 .

Para terminar diremos que, siguiendo la recomendación de Pitzer y Brewer ---- (220), empleamos como base la forma adimensional de las propiedades termodinámicas:

$$\frac{H}{RT} \quad \text{y} \quad \frac{S}{R}$$

Pero, para los parámetros estadísticos derivados de DACEp (definidos en la Sec. -- 6.2), utilizamos las siguientes unidades:

para entalpfas $\frac{\text{KiloJoules}}{\text{Kilogramo}}$

para entropfas $\frac{\text{KiloJoules}}{\text{Kilogramo } ^\circ\text{K}}$

8.2 Cambios de Entalpfas de Vaporización de Substancias no Polares

En esta sección y la siguiente solamente se reportan los resultados obtenidos con dieciseis y quince ecuaciones, respectivamente (en vista de que el amoniaco -- fue la única substancia polar para la cual se encontraron unas constantes de BWR, que, dicho sea de paso, no generaron buenas predicciones), ya que no todas las --- ecuaciones utilizadas son aplicables a ambas fases - líquida y vapor - y hay ecuaciones que a pesar de ser aplicables, son muy malas (u ocasionalmente buenas en intervalos de temperatura reducida muy limitados) para predecir cambios de entalpfa de vaporización (VW., SUL, REY, LE., LEE, B44, B24, CHA y HOV), por lo que fueron excluidas del análisis de esta propiedad.

8.2.1 La Tabla 8.1

Como en secciones anteriores, iniciaremos la presentación de los resultados - obtenidos para predecir cambios de entalpfa de vaporización de substancias no polares, con una tabla.

La tabla 8.1 es de dos cuerpos. El primer cuerpo está integrado por las once

Tabla 8.1 Cambios de Entalpía de Vaporización para Substancias no Polares

ECU	Puntos	PEA	S. MEAs _a	S. MEAs _b	PERMAX	S. EMAX	PRCM	Particularidades	Tr [*]	BMP	Tr _{min}	Tr _{max}	conf.
LK.	1223	1.72	24 0.26	9 20.53	11.1	9 ^{0.999} -69.4	-0.26	p ⁺² 5	0.967	B-F	0.319	0.97	β
FRE	1262	2.17	16 0.93	8 13.74	16.1	12 ^{0.329} -55.1	-0.65	p ⁺¹ 18	0.997	B-D	0.390	0.91	α
STA	1221	2.23	17 0.71	9 15.16	12.7	1 ^{0.997} 56.1	-0.11	i 24	0.965	B-F	0.319	0.96	γ
SN.	1269	2.44	24 0.82	30 10.13	20.9	12 ^{0.329} -55.1	-1.17	p ⁺¹ 18,31,13,17	0.998	C-D	0.423	0.92	α
PR.	1262	2.97	17 0.67	8 12.50	22.4	30 ^{0.999} -40.4	-2.05	p ⁺¹ 26,15 a 18; p ⁺² 31	0.997	C-D	0.390	0.905	α
FUL	1269	3.23	12 0.66	8 13.45	23.1	14 ^{0.319} -64.1	-1.28	p ⁺¹ 18,26; p ⁺² 31	0.997	B-D	0.343	0.905	α
SOA	1262	3.25	16 0.69	8 14.42	21.8	18 ^{0.998} -58.9	-0.97	----	0.997	C-F	0.366	0.94	β
GAD	1265	3.37	16 0.70	8 14.39	23.2	12 ^{0.329} -84.8	-0.90	----	0.997	C-F	0.366	0.94	β
HK.	1268	3.48	24 1.62	30 11.32	22.3	12 ^{0.329} -55.8	-1.29	δ 18,33	0.997	B-F	0.366	0.893	β
MED	1250	3.65	24 1.59	8 19.26	14.5	22 ^{0.434} -36.2	-0.66	MEAs > 114: 7,8 y 22	0.99	-	---	---	-
WIL	1268	4.95	24 1.87	15 11.05	22.1	14 ^{0.319} -84.4	-3.74	δ 7,15 a 17	0.99	C-D	0.72	0.93	β
BAR	1259	6.04	29 3.47	8 17.24	26.2	1 ^{0.989} -37.6	-0.70	i 24; p ⁺² 26,31,24	0.989	B-D	0.73	0.84	β
SEC	1274	8.92	24 1.84	9 62.67	95.6	20 ^{0.9987} 557.6	8.72	Ep > 261 si Tr > 0.967	π	-	---	---	-
ROM	1242	12.36	31 5.77	8 36.76	29.6	7 ^{0.972} -41.1	-9.25	pobre a mala	0.989	-	---	---	-
SB.	1225	14.08	22 3.79	24 30.13	17.4	24 ^{0.553} -36.1	-12.74	generalmente mala	0.985	-	---	---	-
BWR	954	13.04	21 1.88	33 50.20	52.5	14 ^{0.319} 228.4	11.23	Ep > 261 si Tr < 0.571	0.985	-	---	---	-

primeras columnas (de la columna titulada 'ECU' a la intitulada 'PROM') e, iniciando con la columna de las 'Particularidades', el segundo cuerpo está constituido por las seis columnas restantes. La primera parte del segundo cuerpo contiene únicamente a la columna que reporta el comportamiento analítico de las ecuaciones (bajo el título 'Tr*'), mientras que la segunda parte del segundo cuerpo comienza con la columna 'EMP' y termina con la columna 'conf.'.

Con la idea de dar más información en la columna titulada 'EMAX', además del error máximo obtenido con cada ecuación (EMAX), encima de éste y con números pequeños, está la temperatura reducida a la cual se obtuvo EMAX.

En la segunda parte del segundo cuerpo se dan los límites de temperaturas reducidas (Tr_{min} y Tr_{max}) entre los cuales la ecuación predice cambios de entalpía de vaporización con un error absoluto máximo posible de 'EMP' y una confiabilidad 'conf.'.

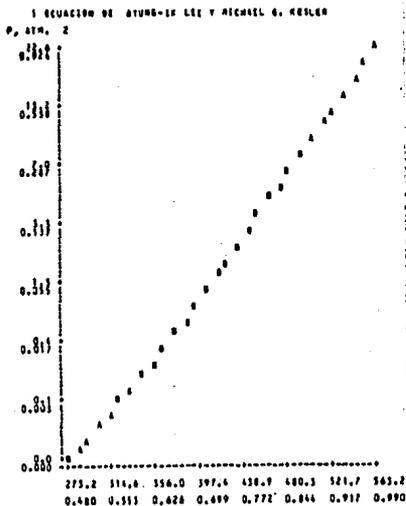
En las 'Particularidades' se utiliza el modificador 'p', definido y explicado en la Sec. 7.3, y además, para las ecuaciones ausentes en la segunda parte del segundo cuerpo, se emplea esta columna para dar algunos comentarios referentes a la aplicación de estas ecuaciones a la predicción de entalpías de vaporización de algunas (v. gr.: en el caso de MED) o de todas las sustancias no polares analizadas.

Para todas las ecuaciones, el hexadecano y el difenilo están excluidos del segundo cuerpo y el kriptón está excluido de la primera parte del segundo cuerpo (i.e., columna 'Tr*').

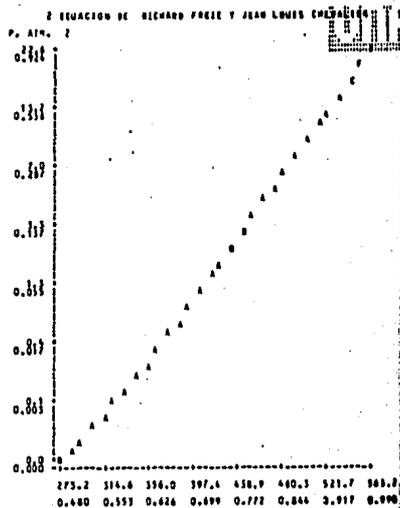
8.2.2 Gráficas y Comentarios Adicionales

Entre otras, las mejores ecuaciones para predecir cambios de entalpía de vaporización son: LK., FRE, STA y SW, como muestran las Grafts. 8.2-1 a 8.2-4, correspondientes a los datos del octano.

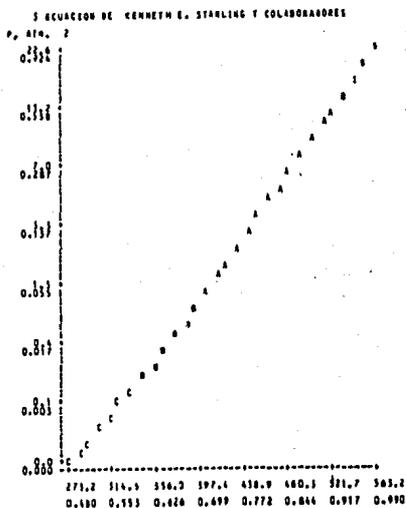
Aunque, como se ilustra en las Grafts. 8.2-1 a 8.2-4, en cierto intervalo de temperaturas reducidas, las ecuaciones cúbicas compiten favorablemente con las ecuaciones de orden superior, a temperaturas reducidas muy bajas, ninguna ecuación cúbica es buena (llegando a predecir entalpías de vaporización negativas!), mientras que LK. y STA suelen seguir siendo buenas, como ilustran las Grafts. 8.2-5 a 8.2-8, correspondientes a los resultados obtenidos con los datos del isobuteno - compuesto cuya temperatura reducida mínima (0.319) es la más baja de todas -, usando LK., SOA, STA y FUL.



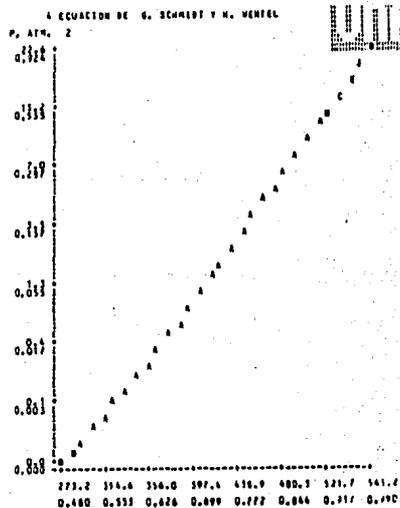
Gráfica 8.2-1



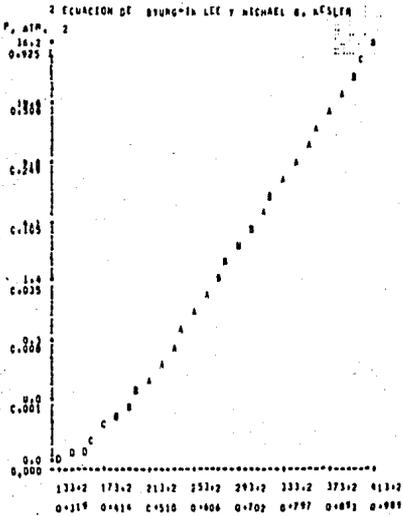
Gráfica 8.2-2



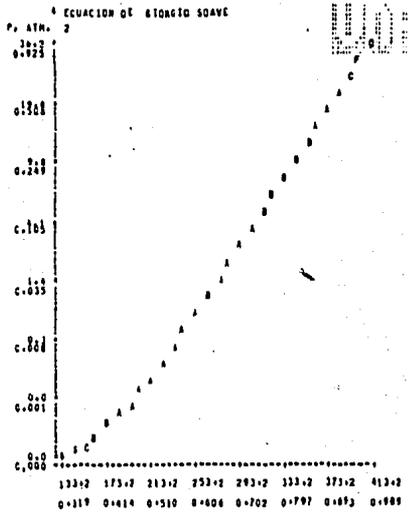
Gráfica 8.2-3



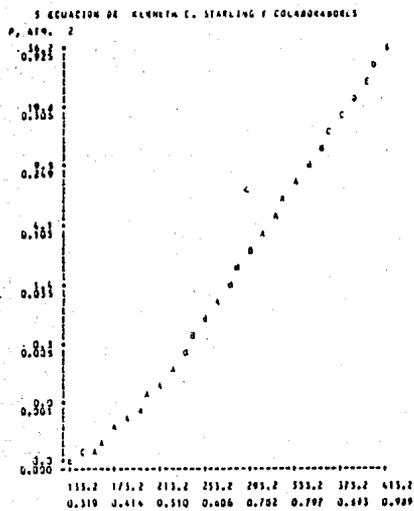
Gráfica 8.2-4



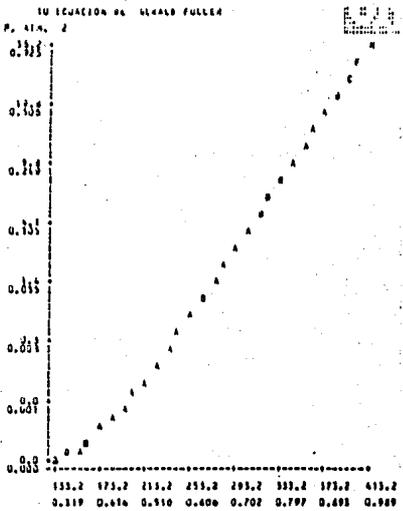
Gráfica 8.2-5



Gráfica 8.2-6



Gráfica 8.2-7



Gráfica 8.2-8

Para terminar diremos que, como se reporta en la Tab. 8.1 y se ilustra en la Graf. 8.2-8, FUL es la ecuación cúbica que opera con la menor temperatura reducida mínima (en el intervalo de aplicación recomendado). No obstante es necesario aclarar que, a temperaturas reducidas mayores que 0.95, los errores en las predicciones de esta ecuación crecen muy rápidamente, por lo que es aconsejable no usar -- FUL a $Tr > 0.95$.

8.3 Entalpías de Vaporización de Substancias Polares y Metales

En vista de que para un buen número de las ecuaciones de estado la precisión obtenida en la predicción de las entalpías de vaporización para las substancias polares no difiere notablemente de la obtenida para los metales, se presentan conjuntamente los resultados para ambos tipos de substancias puras en la tabla 8.2.

La tabla 8.2 es de un solo cuerpo y el significado de todas las columnas que contiene ha sido explicado previamente, solamente que en este caso POL/NOR es el cociente de los promedios de errores absolutos obtenidos con las substancias polares (y metales) y con las substancias normales:

$$POL/NOR = \frac{PEA_{\text{polares y metales}}}{PEA_{\text{normales}}}$$

Para las ecuaciones de estado que predicen de manera muy distinta los cambios de entalpía de vaporización de los metales con respecto a los de las substancias polares, se incluyen encima de los resultados globales, y con números pequeños, los resultados obtenidos exclusivamente con las substancias polares.

Al igual que en la Tab. 8.1, además de dar el error máximo y la substancia para la cual se obtuvo éste, se reporta, con números muy pequeños, la temperatura reducida a la cual se obtuvo EMAX.

A diferencia de lo ocurrido para la predicción de volúmenes de metales líquidos, para los cambios de entalpía de vaporización de los metales, observamos que, para casi todas las ecuaciones, la mejor opción es utilizar el factor acéntrico tal cual (aún cuando éste sea negativo).

Como un primer ejemplo de la aplicabilidad de algunas ecuaciones de estado generalizadas a la predicción de cambios de entalpía de vaporización de substancias polares, las gráficas 8.3-1 a 8.3-4 nos muestran cómo STA, PR., FUL y LK. -- pueden generar predicciones bastante buenas en amplios intervalos de temperaturas reducidas para el agua.

Tabla 8.2 Cambios de Entalpía de Vaporización de Sust. Polares y Metales

EQU	Puntos	PEA	POL/NOR	S.	MEAs ₀	S.	MEAs _∞	PEMAXA	S.	ENAX	PROM	Tr*
FUL	703	4.12	1.28	54:	1.85	35:	9.68	17.8	35:	0.998 -51.0	0.78	0.992
FRE	702	4.33	2.00	45:	2.14	35:	8.99	15.8	35:	0.998 -48.4	1.28	0.994
GAD	702	4.60	1.37	48:	1.83	35:	9.62	22.0	55:	0.198 -85.5	1.32	0.992
SOA	704	4.91	1.51	48:	1.86	35:	9.63	21.8	55:	0.189 -86.7	0.81	0.992
WIL	703	5.32	1.07	40:	1.36	35:	11.13	21.2	55:	0.188 -86.7	-3.06	0.992
PR.	706	5.73	1.93	45:	1.88	52:	9.98	24.0	55:	0.198 -85.9	-2.11	0.992
MED	701	9.43	2.58	48:	2.25	43:	33.30	24.0	43:	0.529 -57.6	-0.32	0.993
SEC	711	10.39	1.16	53:	1.54	43:	29.86	75.1	43:	c 239.4	8.47	π
SB. †	703	11.07	0.79	41:	3.07	43:	22.12	22.9	55:	0.206 50.4	-1.74	0.983
LK.	485 621	4.26 12.81	2.48 7.45	45:	1.92	55:	7.38 68.50	14.9 19.1	55:	0.179 -74.4	2.54 -7.47	0.985
BAR	702	12.87	2.13	48:	2.69	53:	28.28	26.8	55:	0.229 65.5	10.65	0.992
HK. †	513	13.58	3.90	43:	2.87	53:	29.11	30.0	52:	0.267 -88.0	6.69	0.992
SW. †	486 702	4.83 17.91	1.98 7.34	45:	1.52	55:	9.40 60.90	19.4 27.9	55:	0.234 60.9	1.86 15.91	0.992
RW	462 709	19.68 46.87	1.59 3.79	38:	12.31	55:	38.84 104.95	64.9	55:	0.229 164.3	21.22	0.955
STA	453 677	4.38 126.10	1.96 56.55	45:	2.66	55:	419.56	503.6	55:	-17.1 2593.	1.93 121.49	0.952

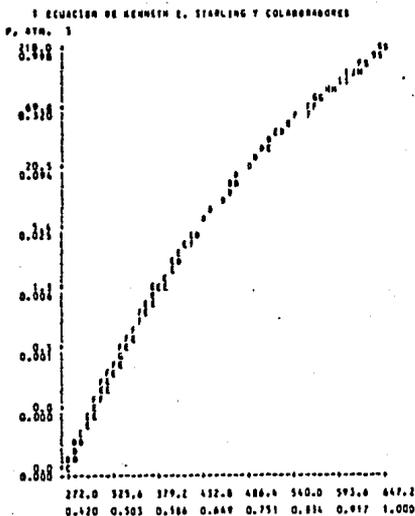
† Para las sustancias cuyo factor acéntrico es negativo, se tomó $\omega = 0$

‡ No incluye los datos del mercurio.

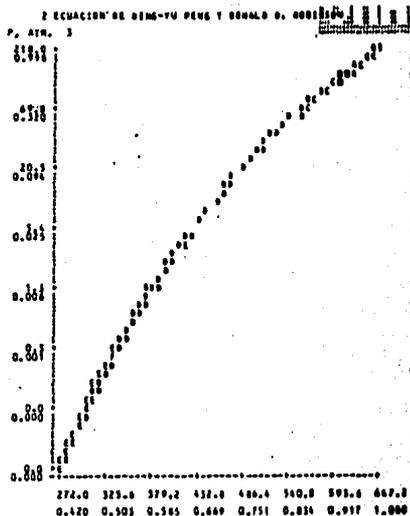
c El error máximo de SEC se obtuvo para $Tr > 1$

Tenemos un segundo ejemplo en las Grafs. 8.3-5 y 8.3-6, correspondientes a -- las predicciones obtenidas para el amoniaco con SW. y FRE respectivamente.

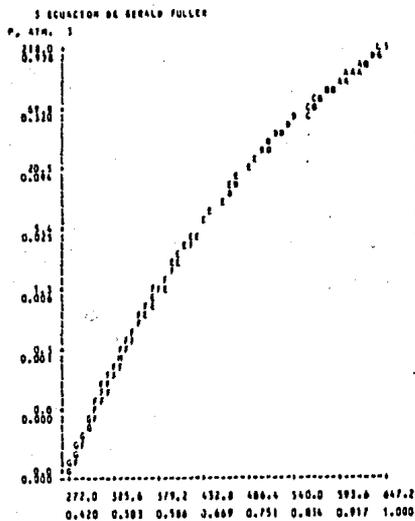
Terminando con esta sección, las Grafs. 8.3-7 y 8.3-8 nos muestran la sorprendentemente buena capacidad para predecir cambios de entalpía de vaporización del potasio que presentan FUL y WIL.



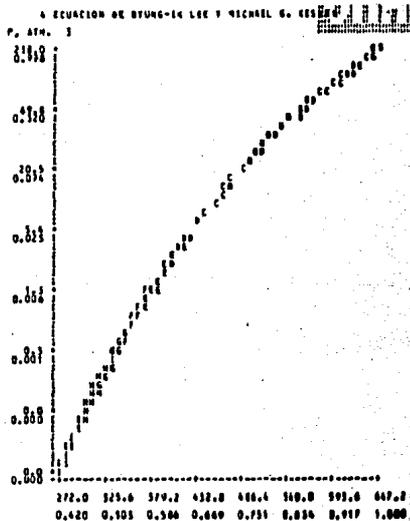
Gráfica 8.3-1



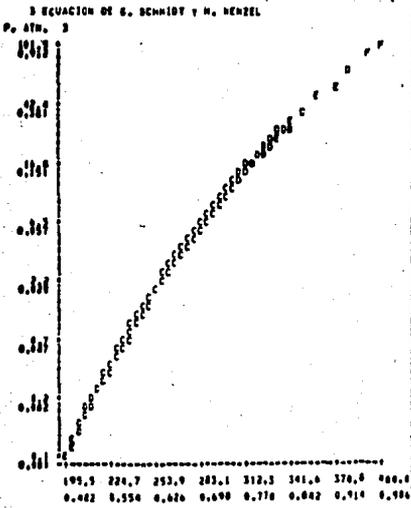
Gráfica 8.3-2



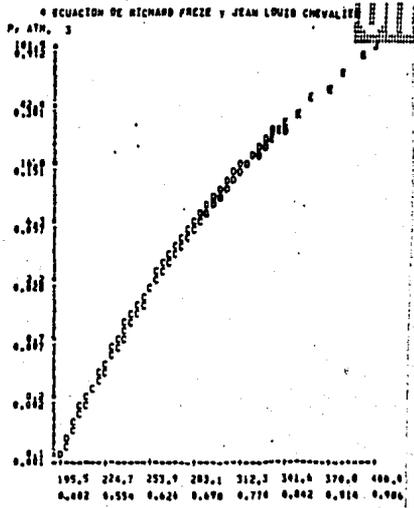
Gráfica 8.3-3



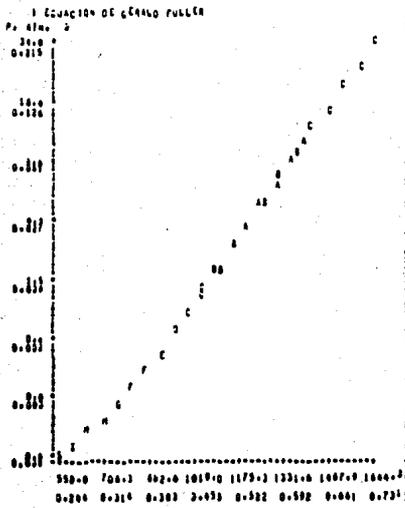
Gráfica 8.3-4



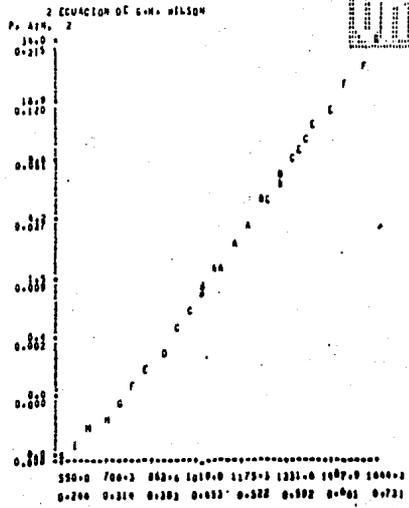
Gráfica 8.3-5



Gráfica 8.3-6



Gráfica 8.3-7



Gráfica 8.3-8

8.4 Entalpías de Sustancias Normales

Los resultados obtenidos para la predicción de entalpías de sustancias normales se encuentran condensados en las Tabs. 8.3 y 8.4 .

Siendo similares entre sí, ambas tablas son de dos cuerpos. Todas las columnas de sendos primeros cuerpos han sido utilizadas con anterioridad. El segundo cuerpo de cada una de las tablas, utiliza los parámetros derivados de DACEp, los cuales fueron definidos en la Sec. 6.2 .

Cuando para alguna sustancia, una ecuación de estado tuvo una media de errores absolutos (MEAs) grande, el programa la eliminaba del análisis de los parámetros derivados de DACEp, ya que si bien éste es distinto de $|Ep|$, un valor grande de MEAs, implica un valor grande de los parámetros derivados de DACEp. La columna de las Particularidades (a veces bajo el título 'Partic. '), detalla los números de las sustancias que fueron eliminadas del segundo cuerpo, los números de las únicas sustancias que fueron incluidas en el segundo cuerpo (mediante el nuevo modificador 's', que rememora la palabra 'solamente'), o en caso de estar en blanco indica que todas las sustancias del primer cuerpo están incluidas en los resultados del segundo cuerpo.

Para las ecuaciones aplicables en las fases líquida y vapor/gas, la tabla 8.3 incluye solamente a los datos de los seis hidrocarburos del renglón 'A' de la Tab. 5.6, mientras que para las ecuaciones inaplicables a la fase líquida (bien porque sean inadecuadas en esta fase o bien porque no predigan la existencia de la fase líquida; esto es, las ecuaciones marcadas con las letras 'c' y 'd' bajo la columna 'R' de la tabla 2.8), se incluyeron además 63.12% de los puntos del renglón 'C' de la Tabla 5.7, que también comprenden a la fase vapor/gas. Para estas ecuaciones se incluyó una columna que reporta los puntos que se tomaron en cuenta en el cálculo de PDACE y se amplió la columna de las particularidades, por lo que, por falta de espacio, se excluyeron las columnas 'PROM' y 'PDAMAX'. A causa de esto se hizo necesaria la separación de la tabla 8.3 en dos secciones.

Debido a que tuvieron medias de errores absolutos (MEAs), para cualquiera de los seis hidrocarburos, mayores que 15%, SB., FUL, VW., FRE y SEC fueron excluidas de la sección α de la Tab. 8.3 . A pesar de ser malas fuera de la campana de saturación, es conveniente observar que FUL y FRE fueron de las mejores ecuaciones para el cálculo de cambios de entalpía de vaporización, quedando así patente el hecho de que la buena precisión de una ecuación en una región no implica una buena precisión en otras regiones.

Las columnas de la Tabla 8.4 son idénticas a las columnas de la sección α de

Tabla 8.3 Entalpias en Fase Gaseosa de Substancias Normales

α Ecuaciones Aplicables en Ambas Fases

ECU	Puntos	PEA	EMAX	PRGM	Partic.	PDACE	S. MDACEs _α	S MDACEs _ω	DCEMAX	PDAMAX
LK.	782	2.82	19.9	0.96		1.895	18 0.935	6 3.653	-29.47	14.2
B24	782	2.70	22.4	-0.01		1.918	10 0.784	6 5.066	-37.85	19.3
B44	782	2.88	22.4	0.23		2.034	10 1.168	6 6.243	-37.88	17.5
BKR	694	3.30	21.3	1.68		2.339	10 1.332	4 4.323	27.13	15.2
STA	782	2.91	30.7	-1.05		2.491	10 1.722	6 6.334	-45.35	29.7
SW.	782	5.95	-41.4	-0.91	δ 18	3.391	3 2.417	6 6.301	-32.26	20.7
MED	782	9.84	74.3	-3.86	ε 3,10	3.413	10 3.359	3 3.700	21.52	19.6
GAD	782	5.69	-41.3	-3.71	δ 18	3.671	10 2.591	6 6.462	27.81	22.5
REY	782	4.09	-34.3	-0.34		3.677	18 1.931	4 8.077	64.44	28.8
SUL	782	4.11	-34.3	-0.30		3.679	18 1.869	4 8.091	64.42	28.7
SOA	782	5.71	-41.3	-3.77	δ 18	3.718	10 2.623	6 6.467	27.94	22.6
PR.	782	6.44	-41.0	-0.99	δ 18	3.949	3 3.068	6 5.956	-27.31	18.6
LEE	782	3.78	30.3	-1.34		4.080	18 1.654	4 12.113	66.06	31.4
LE.	782	5.84	-47.6	-0.50	δ 4,5	4.794	18 2.842	6 14.985	56.92	46.1
HOV	782	5.46	21.9	3.61		5.177	18 0.302	4 10.376	-50.03	31.0
WIL	782	8.16	-43.8	1.78	δ 6,18	5.705	10 3.646	4 11.606	-44.08	25.9
CHA	782	9.88	402.6	6.29	ε 3,10	5.707	10 5.256	3 8.139	-168.3	162.2
BAR	782	7.39	-40.8	-6.94	δ 5,18	6.347	10 4.627	4 11.631	34.27	28.0
HK.	782	8.87	-41.6	3.30	δ 6,18	6.997	10 4.886	4 14.369	-49.12	35.4
RKN	782	12.47	-45.9	-12.4	ε 3,10	8.031	10 7.565	3 10.544	45.03	40.7

β Ecuaciones Inaplicables en la Fase Líquida

ECU	Puntos	PEA	EMAX	Particularidades	Puntos	PDACE	S. MDACEs _α	S. MDACEs _ω	DCEMAX
TSO	710	9.53	125.9	δ 1,3,15,26	485	3.582	18 1.042	10 4.481	-67.35
GRZ	1250	6.42	-40.6	δ 15	1160	5.313	18 1.085	6 11.552	39.80
BA.	1250	6.57	90.2	δ 4,6	994	6.206	18 1.305	9 15.858	93.75
BB.	688	17.28	878.0	ε 3,9,26	245	6.390	9 5.303	26 7.897	-107.9
BER	1149	17.35	87.6	ε 18	88	11.640	- ---	- ---	200.1
VET	1149	19.76	146.0	--	--	---	- ---	- ---	--

la tabla 8.3, solamente que la Tab. 8.4 reporta todos los datos del renglón 'C' de la Tab. 5.7, para todas las ecuaciones de estado aplicables en todo el plano P-T utilizado.

Como era de esperarse, SEC, SB. y VW. resultaron ser de las peores ecuaciones de estado, mientras que FUL y FRE ocupan un lugar preponderante porque sus resultados del segundo cuerpo solamente incluyen los datos del hexadecano.

Tabla 8.4 Entalpías de Substancias Normales en Todo el Plano P-T Utilizado

ECU	Puntos	PEA	BMAX	PROM	Partic.	PDACE	S. MDACEs _u	S MDACEs _u	DCEMAX	PDMAX
LK.	961	3.42	50.1	0.69		3.160	26 1.056	8 4.961	-53.84	23.4
SOA	961	4.33	-62.4	-1.44		4.454	26 1.310	15 6.138	34.37	23.6
GAD	961	4.34	-62.4	-1.36		4.468	26 1.367	15 6.103	33.70	23.4
SW.	961	4.73	25.5	0.19		4.600	26 1.710	8 7.880	-31.25	20.9
FUL	961	22.93	-440.8	-10.9	s 8	5.054	- --	- --	16.32	-
PR.	961	5.83	-62.4	1.12		5.200	26 2.556	9 7.977	33.53	24.5
B44	961	11.30	208.0	6.59	δ 7,8	5.209	15 3.849	6 6.605	82.12	55.1
BWR	785	4.17	-37.5	1.80		5.943	9 4.084	7 11.948	117.26	68.0
FRE	961	97.46	4871.	69.45	s 8	6.014	- --	- --	16.34	-
HK.	961	6.72	62.8	6.97		6.306	26 2.377	9 10.073	54.75	34.7
B24	961	12.79	586.1	9.56	δ 7,8	6.623	26 2.923	1 10.160	-93.45	64.6
STA	961	5.16	-51.5	-1.17		6.717	26 1.493	8 25.815	164.76	61.4
WIL	961	7.24	-63.4	2.73		7.119	26 3.549	8 21.181	117.49	45.2
CHA	961	31.39	919.0	28.68	s 1,9	7.355	9 4.591	1 9.148	46.17	33.1
MED	961	10.09	175.9	0.12	δ 8,9,26	7.839	1 3.901	7 16.684	101.55	45.8
BAR	961	5.72	-61.6	-4.55		8.130	26 3.312	9 12.623	52.05	32.3
RKW	961	14.22	-76.5	-12.8	s 1,9,26	9.124	26 2.776	9 13.013	-51.99	39.4
REY [§]	761	10.24	+	-1.24	s 5,9,	10.384	26 3.252	5 14.929	-71.81	42.9
SUL [§]	761	11.12	+	-2.01	15 y 26	10.525	26 3.204	5 15.165	-69.68	55.3
SEC ^T	776	22.59	-693.1	-18.2	s 8,26	12.035	26 7.520	8 18.306	-305.4	212.0
HOV	961	15.09	88.7	7.84	δ 1,9,26	15.135	15 5.389	8 27.783	-159.5	47.1
LEE	961	8.35	-116.4	-3.83		15.452	15 6.471	8 27.781	135.11	79.7
LE.	961	14.09	-126.0	-8.62	s 1,15,26	17.369	26 9.094	1 21.669	131.23	104.7
SB.	961	16.54	-99.1	-6.10	s 7,8	22.991	7 16.855	8 33.730	188.80	119.6
VV.	961	37.36	-243.1	-36.9		--	- --	- --	--	--

§ Ambas versiones de la ecuación de Sugie-Lu (SUL y REY), tuvieron un comportamiento nefando para el octano, el hexadecano y dos puntos del metano, por lo que estos -- puntos se eliminaron de su análisis.

+ EMAX > 10,000 Z !

T Debido a un comportamiento funesto, se eliminaron los 185 puntos del metano.

Como puede constatarse en la Tab. 8.3, las ecuaciones de Yamada: B24 y B44, - fueron de las mejores en la fase gaseosa, decayeron apreciablemente en la tabla -- 8.4, que incluye datos en las fases líquida y vapor/gas, y tuvieron que ser eliminadas de las Tabs. 8.1 y 8.2, que reportan los resultados obtenidos en la pre----- dicción de cambios de entalpía de vaporización. Esto nos dice que B24 y B44 tienen un comportamiento casi opuesto al de FUL y FRE; esto es, no son recomendables para predecir cambios de entalpía de vaporización pero son excelentes en la fase vapor/ gas.

8.5 Entalpías de Substancias Polares en Todo el Plano P-T Utilizado

Con la misma notación y estructura de la tabla 8.3, la tabla 8.5 presenta -- los resultados obtenidos para la predicción de los datos experimentales del renglón 'D' de la tabla 5.7 .

Al igual que en la Tab. 8.3, la Tab. 8.5 está dividida en dos secciones, so- lamente que en este caso las ecuaciones que no son aplicables en la fase líquida, comprenden un máximo de 209 puntos, que son los pertenecientes a la fase vapor/ - gas del total de 332 puntos del renglón D de la Tab. 5.7 .

Basta un vistazo a las Tabs. 8.3, 8.4 y 8.5 para darse cuenta de que la pre- cisión de los resultados obtenidos para las entalpías de substancias polares es - apreciablemente más pobre que la obtenida para los resultados de las substancias_ normales.

FUL y VW. fueron excluidas de la Tab. 8.5 ya que resultaron consistentemen- te malas para la predicción global de las entalpías de substancias polares. No - obstante cabe mencionar que JUL, al igual que FRE llegan a predecir aceptablemen- te bien las entalpías de substancias polares en fase líquida, cualidad que compar- ten con varias ecuaciones, sin haber distinción clara entre el grupo de las siete y el resto de las ecuaciones (contrastando con la notabilísima superioridad del - grupo de las siete para la predicción de volúmenes en fase líquida de substancias polares y metales - Secs. 7.4 y 7.5 -), e inclusive dos miembros del grupo de las siete, B24 y B44, suelen generar predicciones de entalpías en fase líquida marca- damente desviadas del valor experimental.

8.6 Entropías en Todo el Plano P-T Utilizado

La tabla 8.6 presenta principalmente los resultados obtenidos para la pre---- dicción de entropías de substancias normales en todo el plano P-T empleado; la no- tación y la estructura de esta tabla son muy similares a las de la tabla 8.4, so- lamente que en lugar de PDAMAX, la tabla 8.6 presenta bajo el título 'MDACE_{me}', el valor medio de la diferencia absoluta entre el valor calculado y el valor experi- mental para el amoníaco. Las ecuaciones que tuvieron un MEAs mayor que 10% para el amoníaco, no tienen un valor numérico bajo esta columna, debido a que, para esta - substancia, fueron eliminadas del análisis de los parámetros derivados de DACEp.

Todas las columnas de la tabla 8.6, se refieren a los datos del renglón A de _

Tabla 8.5 Entalpías de Substancias Polares

α Ecuaciones Aplicables en Todo el Plano P - T Utilizado

ECU	Puntos	PEA	EMAX	PROM	Partic.	PDACE	S. MDACE _{s_a}	S. MDACE _{s_w}	DCBMAX	PDWAX
FRE	332	63.90	2219.1	0.20	c 39	22.25	-- ---	-- ---	66.38	---
LEE	332	52.83	302.6	11.88	δ 38	29.66	39 16.59	46 37.79	-271.1	97.0
LK.	332	14.94	209.7	-3.35		30.05	39 11.63	38 37.00	130.08	74.2
STA	332	16.18	161.1	-9.16	δ 42	30.90	39 12.32	46 58.59	308.44	146.0
MED	332	48.54	959.2	24.97	s 39,46	33.30	39 14.32	46 45.16	296.92	175.0
PR.	332	17.95	193.1	-4.99		34.37	39 11.55	46 41.49	260.31	127.2
SW.	332	18.22	195.6	-4.92		34.81	39 11.02	38 38.26	143.06	100.2
WIL	332	19.41	196.2	0.91		36.46	39 11.29	38 43.85	238.96	107.6
B44 [†]	152	40.61	362.4	13.31	s 39,46	37.61	39 13.51	46 52.67	305.21	210.4
HK.	332	17.38	258.9	6.97		43.62	39 13.89	38 61.39	271.60	119.0
LE.	332	43.61	235.3	-26.29	δ 38,43	47.46	39 31.06	42 54.81	310.29	105.0
B24	332	18.01	179.1	-4.28		49.10	39 16.35	43 64.71	-483.2	305.7
GAD	332	22.22	184.1	-8.09	δ 43	49.76	39 12.15	38 61.30	274.34	133.0
SOA	332	22.22	184.1	-8.10	δ 43	49.79	39 12.16	38 61.37	274.36	133.7
BAR	332	22.46	180.1	-9.01		52.55	39 13.89	38 70.10	279.31	149.0
SUL	332	23.72	240.9	3.98	δ 43	59.59	39 25.37	38 71.34	-907.9	265.3
REY	332	23.75	244.8	4.07	δ 43	59.98	39 25.29	38 71.22	-940.9	341.0
SEC	332	31.37	357.3	-13.59	s 38,46	75.21	46 54.27	38 80.79	1740.5	1023.0
HOV	332	22.45	206.4	-0.71	δ 42,43	96.20	39 20.27	38 125.02	557.37	253.5
SB.	332	31.65	-187.5	-16.77	δ 42,43	106.45	39 25.21	38 135.50	456.90	269.3
RKW	332	37.15	-152.7	-26.74	s 38,46	141.44	46 64.52	38 161.95	397.63	353.1
CHA	332	96.20	1380.5	95.11	s 38	196.56	-- ---	-- --	-632.3	---

β Ecuaciones Inaplicables en la Fase Líquida

ECU	Puntos	PEA	EMAX	PROM	Partic.	Puntos	PDACE	S. MDACE _{s_a}	S. MDACE _{s_w}	DCBAX
TSO	102	24.64	195.9	9.00	δ 39	101	20.15	46 7.476	38 43.07	-356.3
BB.	137	118.39	-965.9	-110.2	δ 38	54	23.04	42 20.86	39 26.48	-115.9
BER	175	39.34	177.4	-26.46	s 38	49	24.26	-- ---	-- ---	-89.26
BA.	209	26.26	336.1	12.96		209	64.26	43 13.04	38 117.72	†
GRZ	209	29.95	-293.8	-10.91		209	64.28	43 9.034	38 132.82	542.04
VET	126	79.22	405.3	54.41		-	---	-- --	-- --	--

† No incluye los datos del amoniaco
 † Menor que - 1000.0

Tabla 8.6 Entropías de Substancias Normales en Todo el Plano P-T Utilizado.

ECU	Puntos	PEA	BMAX	PROM	Partic.	PDACE	S. MDACE _s	S. MDACE _w	MDACE _w	DCEMAX
LK.	836	1.72	10.8	0.35		.00686	18 .0015	6 .0174	.0654	-0.190
B24	836	0.53	-15.0	-0.08		.00691	10 .0020	9 .0165	.1329	0.291
BNR	746	0.61	-12.0	0.14		.00692	10 .0032	9 .0120		0.233
B44	836	0.57	-15.0	0.14		.00700	10 .0020	6 .0165		0.290
T50	456	0.97	10.6	0.82		.00809	18 .0031	9 .0111	.0552	-0.164
PR.	836	1.04	-11.6	-0.54		.01169	18 .0077	9 .0186	.0355	0.110
SOA	836	1.01	-11.7	-0.32		.01186	10 .0063	9 .0223	.0624	0.110
GAD	836	1.01	-11.7	-0.29		.01188	10 .0062	9 .0226	.0629	0.111
STA	836	0.83	-25.1	-0.25		.01196	10 .0044	9 .0307	.0699	0.520
SN.	836	1.07	10.5	0.10		0.0132	10 .0060	9 .0287	.0433	-0.108
BA.	793	1.14	29.2	0.44		0.0153	18 .0016	6 .0438	.0945	-0.300
GRZ	793	1.47	-7.1	0.75		0.0161	18 .0041	6 .0261	.1512	0.122
BAR	836	1.52	-14.5	-1.40		0.0195	18 .0101	9 .0383	.0544	0.174
LEE	836	1.21	-20.4	-0.79		0.0204	18 .0028	9 .0588		0.592
HK.	836	1.71	18.2	1.06		0.0206	18 .0068	6 .0378	.1391	-0.178
WTL	836	1.92	28.0	1.31		0.0243	18 .0045	9 .0498	.1403	-0.200
CHA	836	2.33	64.7	1.67		0.0300	10 .0107	18 .0807		-1.417
RKW	836	2.64	-28.9	-2.63		0.0308	18 .0175	4 .0560		0.189
MED	836	2.34	25.9	0.49		0.0312	10 .0085	9 .0655		-0.583
LE.	836	2.07	-23.3	-1.93		0.0329	18 .0064	9 .0753		0.563
HOV	836	2.35	24.2	2.14		0.0389	18 .0036	9 .1183	.3249	-0.588
REY	836	1.94	-209.5	-1.24		0.0406	18 .0040	9 .1413	.1218	6.082
FRE	836	10.28	202.3	2.73	s 10,18	0.0409	18 .0276	10 .0440		-0.689
BB.	320	3.39	-18.7	3.12		0.0416	6 .0327	4 .0445		0.260
BER	712	5.03	-35.4	-4.64	6 4	0.0445	9 .0244	10 .0511	.0428	0.561
VET	713	5.52	-29.2	-4.60	6 4	0.0455	18 .0217	10 .0535		0.491
SUL	836	2.21	-212.9	-1.46		0.0478	18 .0044	9 .1712	.1197	6.181
SEC	836	8.53	-289.1	-5.21	6 4,6	0.0517	18 .0211	9 .0764	.1493	1.894
FUL	836	7.25	-97.0	-8.35	6 4,6	0.0608	18 .0336	9 .1579		0.535
SB.	836	4.79	-43.1	-4.50		0.0632	18 .0227	9 .1278	.2204	0.580
VN.	836	7.89	-53.2	-3.27	6 4,6	0.0793	18 .0338	9 .1833		0.530

la tabla 5.8, excepción hecha de la penúltima columna que se refiere al amoníaco, incluyendo así los resultados obtenidos para las seis sustancias puras para las que se analizaron las entropías.

Para terminar diremos que, si bien el número de puntos experimentales no es grande, parece que BER, en forma conservadora, ofrece predicciones de entropías de sustancias normales con un error máximo inferior a 3% en el intervalo de temperaturas reducidas: $0.82 < Tr < 1.411$, si:

$$Pr < (1.40Tr - 0.717)^2$$

$$EMP: C \quad \text{conf.: } \beta$$

TSO suele ser aplicable a presiones reducidas mayores con la misma precisión, particularmente a temperaturas reducidas bajas; mientras que VET es poco generalizable y de calidad ligeramente inferior a TSO y BER para sustancias normales y - presenta un comportamiento funesto para predecir entropías del amoníaco.

CAPITULO 9

RESULTADOS OBTENIDOS PARA MEZCLAS

9.1 Aclaraciones

Para las ecuaciones generalizadas (i.e., excluyendo BB., BWR e ID.¹) se manejan cinco reglas de mezclado de aplicación general y para aquellas ecuaciones que poseen una regla especial conocida y con parámetros de interacción fácilmente disponibles, se maneja una regla de mezclado particular (ver Cap. 3).

Debido a que para cada una de las ecuaciones se analizan hasta seis reglas de mezclado, el volumen de información que darían todos los parámetros definidos en la Sec. 6.2 sería realmente abrumador, por lo que en este capítulo nos limitamos a los parámetros: PEA, BMAX (valor absoluto) y, ocasionalmente, MEAs; estos parámetros son presentados para cada regla de mezclado con cada ecuación, así como para cada una de las ecuaciones, usando todas sus reglas de mezclado (esto es, en forma global).

Ya que algunas de las reglas de mezclado particulares no permiten el uso de factores acéntricos negativos (v. gr.: la regla de LE.) y debido al número relativamente pequeño de mezclas con gases cuánticos que fueron utilizadas, abandonamos la idea de analizar las mezclas con gases cuánticos sin las correcciones cuánticas; por lo que estas mezclas solamente se analizan con correcciones, tanto en los componentes como en las reglas de mezclado (Ecs. 3.3-12, 3.3-13, 3.3-22, 3.3-23 y ecuaciones de las reglas de mezclado particulares de la Sec. 3.2).

Cuando se obtuvieron las constantes para BWR de una sola referencia para todos los componentes de la mezcla, los resultados fueron similares a los reportados en los capítulos 7 y 8; pero, para poder usar BWR en el mayor número de mezclas, en ocasiones no empleamos la misma referencia para todos los componentes de una mezcla (por supuesto utilizando una sola referencia para todas las constantes de

¹Si bien, como se comentó al inicio de la Sec. 3.2, la ecuación del gas ideal (Ec. 2.2-2) es directamente aplicable a mezclas, en este capítulo trataremos a ID. como si solamente funcionara con una regla de mezclado particular.

cada componente) y los resultados obtenidos fueron a veces muy malos, y, globalmente - tal como se presentan en este capítulo - , los resultados para BWR son generalmente pobres, por lo que el comentario de que no deben usarse constantes tomadas de diversas referencias para una misma sustancia pura (ver '5' en la Sec. 2.2), nos parece del todo aplicable a todos los componentes que integran una mezcla.

Las cinco primeras tablas de este capítulo tienen prácticamente el mismo formato: la primera columna da las siglas que identifican a la ecuación (ver Tab. 2.8), la segunda, titulada 'Ptos' ó 'Pts', el número de puntos analizados y la tercera, bajo el título 'PEAg', el promedio global de los errores absolutos, esto es, la media de los promedios de errores absolutos obtenidos con cada una de las reglas de mezclado analizadas para esa ecuación.

Las columnas restantes de estas tablas consisten en una repetición de tres columnas básicas para cada una de las reglas de mezclado que se usaron para la ecuación; estas columnas son: la primera bajo un enésimo número ordinal (de 1ª a 6ª), reporta las siglas de la regla de mezclado (ver el final de la Sec. 6.3), que conforme al promedio de errores absolutos, PEA, ocupa el enésimo lugar (de menor a mayor) para la ecuación de estado de cada renglón; la segunda columna lista el promedio de errores absolutos, PEA, y la tercera, bajo el título 'EMAX', el máximo de los errores absolutos.

Para terminar diremos que la tabla 9.6, aunque es ligeramente distinta a las demás en las tres primeras columnas, al igual que otras tablas de este capítulo, también presenta la repetición (hasta el número de reglas de mezclado usadas para la ecuación de cada renglón) de las tres columnas básicas descritas en el párrafo anterior.

9.2 Volúmenes de Gases y Vapores

9.2.1 Mezclas con Componentes no Polares

Un buen comienzo a la presentación de resultados de mezclas, es la tabla 9.1, la cual resume los resultados obtenidos para los 1802 volúmenes de gases y vapores de las once mezclas no polares del renglón 'D' de la tabla 5.10 .

Exceptuando BB. y BWR (por lo dicho en la Sec. 9.1), la superioridad a nivel

global de las ecuaciones de estado de orden superior, aunque no tan claramente definida como para los volúmenes de gases y vapores de sustancias puras (ver Séc. 7.1), puede observarse en la tabla 9.1 .

Es interesante observar que para las mejores ecuaciones, la regla propuesta por Plöcker, Knapp y Prausnitz, PKP, en cuanto a PEA, es generalmente la mejor o la segunda, mientras que la regla de Chueh y Prausnitz, CHP, ocupa generalmente el último o el penúltimo lugar, mostrándose nuevamente la limitada aplicabilidad de la Ec. 2.5-81, que en su versión para mezclas (Ec. 3.3-16), solamente fue respetada para la regla de Chueh y Prausnitz.

Creemos que es importante recalcar el hecho mostrado en la Tab. 9.1, de que una misma ecuación puede dar resultados bastante distintos, de acuerdo a la regla de mezclado que se utilice.

Las notas de la tabla 9.1, debido a la falta de espacio, se encuentran al pie de esta página y no al pie de la Tab. 9.1 .

9.2.2 Mezclas con Componentes Polares

En vista de que no vimos la posibilidad de generalización alguna, porque solamente se manejaron las tres mezclas polares listadas en la tabla 5.10 y por la posibilidad de que el fenómeno de asociación ocurra en estas mezclas (presunción que parece estar confirmada para el termex, ya que para esta mezcla eutéctica, el valor mínimo de MEAs global fue de 3.05%, mientras que para ID. fue apenas de 8.6%), descartamos la idea de reportar una tabla para los resultados obtenidos con estas mezclas.

² LEE no predice volúmenes positivos para 10 puntos de la mezcla eteno-hidrógeno.

³ Las mezclas hexano-hidrógeno y helio-kriptón están excluidas, por lo que solamente abarca 1625 puntos.

⁴ BWR no convergió para cuatro puntos de la mezcla metano-decano y solamente se encontraron constantes para las siete mezclas del renglón 'B' de la tabla 5.10 .

⁵ CHA predijo volúmenes negativos para 16 puntos de la mezcla helio-kriptón.

⁶ Para BB. solamente se analizaron siete mezclas.

⁷ Sin ser muy buena para mezclas normales (ya que PEA = 9.63%), MED es pésima para las mezclas con componentes cuánticos

9.3 Volúmenes en Fase Líquida

9.3.1 Mezclas con Componentes no Polares

La tabla 9.2 reporta los resultados obtenidos para los 381 volúmenes comprendidos en el renglón 'D' de la tabla 5.11 . A pesar de que solamente corresponden a cuatro mezclas, la disparidad de los componentes de algunas de las mezclas y los intervalos relativamente amplios de presión y temperatura, nos permiten asegurar que estas cuatro mezclas constituyen una prueba algo severa de la aplicabilidad de las ecuaciones de estado a mezclas no polares en fase líquida.

A diferencia de lo ocurrido para sustancias puras (tabla 7.3), la tabla 9.2 incluye algunas de las ecuaciones clasificadas como 'sólo cualitativamente aplicables al líquido' (i.e., aquellas clasificadas con la letra 'b', bajo la columna 'R' de la tabla 2.8), ya que no existe una clara diferencia entre las predicciones de éstas y las de algunas de las ecuaciones clasificadas como 'sin restricciones' (i.e., con la letra 'a' en la tabla 2.8), por lo que solamente se eliminaron VW., LE. y LEE, por ser marcadamente malas.

Entre las mejores ecuaciones, solamente STA, B24 y B44 tuvieron MEAs globales similares para cada una de las cuatro mezclas consideradas; la gran mayoría de las ecuaciones tuvieron un MEAs global de casi el doble de los demás para la mezcla -- decano - H₂S, también muchas tuvieron un MEAs similar para la mezcla hexano - hidrógeno; en cualquier caso, tal irregularidad está reflejada en el valor numérico de PEAg en la tercera columna de la tabla 9.2 .

En lo que respecta a BWR, nos pareció extraño haber obtenido una desviación similarmente mala para las dos mezclas analizadas, ya que si bien las constantes de la mezcla decano - H₂S se obtuvieron de dos referencias (44,36), para la mezcla --- metano - decano se obtuvieron de una sola referencia (44)!

Cooper y Goldfrank (44) recomendaron los siguientes intervalos de presión y temperatura para las constantes del metano y del decano en la fase líquida:

	Presión, atm.		Temperatura, °C	
	de	a	de	a
metano	4.5	41.8	-140	-85
decano	0	5.3	38	238

mientras que, según la tabla 5.11, el intervalo utilizado para la mezcla metano -

Tabla 9.2 Volúmenes de Mezclas no Polares en Fase Líquida

ECU	Pts	PEAg	1 ^a	PEA	EMAX	2 ^a	PEA	EMAX	3 ^a	PEA	EMAX	4 ^a	PEA	EMAX	5 ^a	PEA	EMAX	6 ^a	PEA	EMAX
STA	381	3.51	PAR	0.95	20.5	RKW	2.71	20.3	CHP	3.23	36.7	PKP	3.31	9.7	KGP	5.24	14.3	LK.	5.64	20.2
B24	381	4.33	LK.	2.03	12.5	PAR	2.52	6.4	PKP	3.79	10.2	KGP	4.19	14.2	RKW	4.58	17.9	CHP	8.91	31.6
B44	381	4.75	LK.	3.18	12.8	PKP	3.83	10.4	KGP	4.06	12.3	RKW	4.38	17.5	PAR	5.56	12.9	CHP	7.49	30.9
LK.	319 ^b	7.47	PKP	2.19	6.3	LK.	4.73	19.4	KGP	6.28	17.1	RKW	10.26	22.8	CHP	13.88	227.			
CHA	381	7.65	PKP	4.30	8.5	KGP	4.96	11.6	LK.	5.88	12.2	RKW	9.15	23.4	CHP	16.77	33.6			
PR.	381	7.77	KGP	3.51	9.8	PAR	5.62	12.3	PKP	5.78	14.2	RKW	7.31	26.7	LK.	7.95	19.3	CHP	16.47	50.4
SEC	381	7.90	KGP	2.84	14.6	PKP	5.40	11.5	RKW	6.75	17.9	LK.	7.51	21.0	CHP	17.04	33.5			
SW.	381	7.91	KGP	4.09	14.0	PKP	4.51	16.6	LK.	6.56	15.2	RKW	8.39	33.0	CHP	15.99	56.9			
HOV	381	9.19	KGP	3.39	18.9	PKP	6.29	22.9	LK.	8.38	13.1	RKW	11.64	24.0	CHP	16.25	65.8			
SB.	381	9.33	PKP	3.69	12.1	LK.	4.60	18.3	KGP	9.81	16.4	RKW	14.18	24.7	CHP	14.36	29.8			
HK.	381	10.87	KGP	2.64	11.6	PKP	9.26	16.4	LK.	11.44	18.9	RKW	12.38	19.2	CHP	18.64	60.4			
MED	381	11.13	PKP	5.51	24.2	KGP	5.78	43.1	LK.	7.31	12.6	RKW	9.70	43.3	CHP	18.09	89.5	PAR	20.35	295.
FUL	381	12.42	KGP	7.32	55.7	PKP	9.47	60.8	LK.	9.85	59.4	RKW	13.11	80.3	CHP	22.34	64.1			
PRE	381	13.01	KGP	4.97	41.8	PKP	9.86	55.7	LK.	11.41	66.6	RKW	19.17	75.7	CHP	19.62	54.2			
BAR	381	13.11	LK.	6.31	17.1	PKP	6.77	19.2	CHP	13.49	54.9	KGP	15.03	22.5	PAR	17.34	24.8	RKW	19.74	35.9
BOA	381	13.22	LK.	6.36	17.4	PKP	6.80	20.9	CHP	13.66	59.6	KGP	15.08	22.2	PAR	17.65	25.1	RKW	19.78	38.0
GAD	381	13.27	LK.	6.36	17.4	PKP	6.80	21.0	CHP	13.66	59.6	KGP	15.08	22.2	PAR	17.94	25.4	RKW	19.78	38.0
WIL	381	13.58	LK.	6.60	18.8	PKP	7.12	23.7	CHP	14.00	66.7	KGP	15.50	22.1	PAR	18.07	25.6	RKW	20.19	41.4
RKW	381	13.77	LK.	7.69	21.7	PKP	8.81	22.8	CHP	13.31	46.5	KGP	17.16	27.8	RKW	21.89	35.8			
REY	381	14.01	KGP	10.56	37.4	PKP	11.44	41.5	RKW	12.44	37.8	PAR	14.18	62.0	LK.	14.32	40.8	CHP	21.16	49.3
BUL	381	14.15	KGP	10.53	37.5	PKP	11.44	41.5	RKW	13.31	37.7	PAR	14.19	62.1	LK.	14.33	40.9	CHP	21.14	49.5
BWR	309 ^b	28.59	PAR	28.59	49.6															

^a No convergió en 62 puntos de la mezcla decano-H₂S^b Solamente comprenden los puntos de la mezcla metano-decano y 222 puntos de la mezcla decano-H₂S

decano fue (411): presión de 34 a 306 atm. y temperatura de 21 a 121 °C .

Estos intervalos de presión y temperatura no coinciden en punto alguno; esta discordancia se debe en gran parte a la realidad física de que los intervalos de presión y temperatura donde existen en fase líquida cada una de las tres sustancias (metano, decano y mezclas de metano - decano con composiciones bajas y medias de metano), son marcadamente distintos entre sí.

Por todo esto, creemos que es necesario tener sumo cuidado al tratar de extender EWR a mezclas partiendo de las constantes de los componentes, si éstos tienen alguna diferencia importante (como es el caso de la mezcla metano - decano).

Para terminar, recalamos que, aunque la superioridad de la regla PKP quizá no es tan clara como para gases y vapores, es curioso observar que la regla de CHP -- para ninguna ecuación ocupa un lugar mejor que el tercero.

9.3.2 Mezclas con Componentes Polares y Metales

Para este tipo de mezclas en fase líquida, el grupo de las siete pierde la hegemonía que tiene para sustancias polares y metales puros en fase líquida ---- (Secs. 7.4 y 7.5).

La tabla 9.3 resume los resultados obtenidos para los 510 volúmenes de las diez mezclas polares y metálicas contenidas en el renglón 'E' de la tabla 5.11 y se distingue por ser la tabla con mayor cantidad de información de toda la tesis.

Siendo el MEAs global más pequeño de 32.64%, todas las ecuaciones funcionaron mal para la aleación sodio - potasio, empero diez de las ecuaciones predijeron los volúmenes de al menos una mezcla con un MEAs global menor que 2%. Debido a esta situación, los resultados para las diez mezclas producen información insuficiente -- por lo que para especificar grupos de mezclas para las cuales una ecuación diera una predicción mejor, se utilizó el siguiente mecanismo:

- 1) Ordenar los MEAs globales de menor a mayor
- 2) Localizar los 'saltos' en MEAs y dividir el MEAs del escalón superior ($MEAs_{\alpha}$) entre el MEAs anterior ($MEAs_{\omega}$); si el cociente es mayor o igual que 1.8, se considera como un grupo de mezclas a las que tuvieran MEAs globales desde $MEAs_{\omega}$ hasta $MEAs_{\alpha}$.

Queremos hacer la aclaración de que, siguiendo este mecanismo, para todas las ecuaciones resulta un grupo formado por todas las sustancias del renglón 'E' de la Tab. 5.11, excluyendo la aleación sodio - potasio. En caso de que existiera este grupo obvio y algún otro, el grupo obvio no fue considerado.

Tabla 9.3 Volúmenes de Mezclas Polares y Metálicas en Fase Líquida

ECU	Pts	PEAg	1 ^a	PEA	EMAX	2 ^a	PEA	EMAX	3 ^a	PEA	EMAX	4 ^a	PEA	EMAX	5 ^a	PEA	EMAX	6 ^a	PEA	EMAX
FUL	510	6.31	RKW	5.57	49.2	PKP	5.86	56.1	LK.	5.89	56.1	KGP	5.95	58.5	CHP	8.31	290.			
*a	435	4.17	PKP	3.65	12.7	LK.	3.70	14.9	RKW	3.72	17.3	KGP	3.72	16.3	CHP	6.06	25.3			
*b	117	1.59	KGP	0.87	2.4	PKP	1.04	2.4	LK.	1.04	2.4	RKW	1.12	2.1	CHP	3.91	8.1			
B24	510	7.12	RKW	5.98	50.8	PKP	6.88	111.	LK.	7.05	111.	CHP	7.46	122.	KGP	7.48	115.	PAR	7.88	114.
*	377	3.29	RKW	3.13	23.6	LK.	3.20	29.0	PKP	3.21	30.2	CHP	3.38	32.5	PAR	3.39	29.9	KGP	3.45	32.9
BTA	510	7.55	KGP	6.72	49.5	PKP	7.05	58.6	CHP	7.19	273.	LK.	7.32	62.3	RKW	8.73	85.1	PAR	8.91	81.5
*	281	1.93	KGP	1.73	4.6	PAR	1.76	4.7	RKW	1.79	4.8	LK.	1.98	5.1	PKP	2.00	5.0	CHP	2.28	5.5
HK.	510	7.63	KGP	7.03	51.1	PKP	7.44	49.1	LK.	7.60	49.2	RKW	7.82	45.0	CHP	8.26	303.			
*	495	6.73	KGP	5.97	46.3	PKP	6.46	45.9	LK.	6.62	46.0	RKW	7.10	45.0	CHP	7.50	303.			
LK.	510	8.01	CHP	7.25	92.1	LK.	7.70	47.5	PKP	7.82	47.4	KGP	8.15	47.5	RKW	9.09	84.2			
*	495	6.77	CHP	6.59	92.1	LK.	6.62	47.5	PKP	6.74	47.4	RKW	6.84	46.8	KGP	7.03	47.4			
SEC	510	8.20	CHP	6.99	50.0	LK.	8.03	47.9	PKP	8.12	47.8	KGP	8.61	47.8	RKW	9.40	83.1			
*	349	4.74	CHP	3.64	32.9	RKW	4.47	40.9	LK.	5.10	39.2	KGP	5.24	35.8	PKP	5.26	37.8			
SW.	510	8.35	CHP	6.66	309.	LK.	8.21	64.5	PKP	8.23	64.5	KGP	8.49	67.0	RKW	10.14	110.			
*	495	6.75	CHP	5.65	309.	LK.	6.79	42.0	PKP	6.81	42.0	KGP	7.01	42.3	RKW	7.48	41.1			
FRE	510	8.82	RKW	8.65	50.2	CHP	8.65	297.	PKP	8.87	50.7	LK.	8.96	50.8	KGP	8.97	50.7			
*	495	8.10	CHP	7.92	297.	PKP	7.95	50.7	KGP	7.99	50.7	LK.	8.04	50.8	RKW	8.59	50.2			
HOV	510	9.51	CHP	8.41	318.	KGP	9.46	55.6	PKP	9.75	53.5	RKW	9.94	53.9	LK.	9.97	53.5			
*	495	8.70	CHP	7.53	318.	KGP	8.38	42.6	PKP	8.74	42.3	LK.	8.96	42.4	RKW	9.84	53.9			
FR.	510	9.84	CHP	8.37	307.	PKP	9.08	55.7	LK.	9.17	55.7	KGP	9.53	57.7	PAR	11.42	98.1	RKW	11.45	98.4
*	162	1.83	LK.	1.25	6.0	PKP	1.27	5.9	KGP	1.33	5.9	RKW	1.49	6.7	PAR	1.51	6.7	CHP	4.09	10.8
B44	510	12.03	PKP	10.49	60.6	CHP	10.56	60.7	LK.	10.58	60.7	KGP	10.94	60.8	PAR	11.06	61.4	RKW	18.56	2047
*	56	1.10	RKW	0.75	3.8	LK.	0.76	1.9	PKP	0.92	2.0	PAR	1.11	3.5	KGP	1.29	2.4	CHP	1.79	3.7
SB.	510	12.08	CHP	8.56	60.5	LK.	12.24	77.7	PKP	12.39	77.7	KGP	12.82	80.3	RKW	14.40	127.			
*	495	10.17	CHP	7.24	46.9	LK.	10.53	44.8	PKP	10.68	44.7	KGP	11.06	44.8	RKW	11.34	44.1			
MED	510	13.29	CHP	8.47	79.5	PKP	12.86	98.4	LK.	12.87	98.4	KGP	13.42	102.	RKW	15.06	152.	PAR	17.03	160.
*	495	10.97	CHP	6.97	46.8	PKP	10.97	67.4	LK.	10.98	67.5	KGP	11.47	69.8	RKW	11.79	68.3	PAR	13.61	74.2
CHA ^a	510	25.93	CHP	23.95	1860	LK.	25.67	1852	PKP	25.76	1853	KGP	26.15	1851	RKW	27.50	1833			
*	162	1.74	RKW	1.19	5.6	KGP	1.23	5.0	PKP	1.30	5.2	LK.	1.30	5.2	CHP	3.63	10.1			

Complemento de la Tabla 9.3

ECU	Puntos	Particularidades	α MEAs _{α}	ω MEAs _{ω}	A MEAs _A
FULa	435	d 25,26,34	27 0.81	33 6.22	25 12.00
FULb	117	s 27,29,31	27 0.81	31 2.07	28 4.03
B24	377	d 26,33,34	27 1.10	31 5.72	33 11.10
STA	281	s 27,28,29,31,32	27 1.36	29 2.36	33 7.72
HK.	495	d 34	28 1.52	25 16.06	34 37.33
LK.	495	d 34	28 2.33	32 15.05	34 48.88
SEC	349	d 26,31,32,34	28 3.04	33 6.62	31 11.90
SW.	495	d 34	28 2.67	32 15.76	34 61.05
FRE	495	d 34	28 1.78	31 15.81	34 32.64
HOV	495	d 34	28 3.51	32 14.33	34 36.40
PR.	162	s 28,29	28 1.82	29 1.86	33 5.92
B44	56	s 27,32	32 0.99	27 1.34	28 4.85
SB.	495	d 34	29 3.97	32 22.24	34 75.20
MED	495	d 34	29 1.67	31 32.37	34 89.81
CHA	162	s 28,29	29 1.06	28 1.93	33 5.87

Se excluyeron de la tabla 9.3 todas las ecuaciones que no predijeran al menos una mezcla con un MEAs global menor que 5%, así quedaron solamente las ecuaciones clasificadas con 'a' en la columna 'R' de la tabla 2.8, exceptuando ambas versiones, SUL y REY, de la ecuación de Sugie y Lu.

La parte básica de la tabla 9.3 es estructuralmente igual a las tablas anteriores, solamente que en la columna titulada 'ECU', abajo del renglón que tiene -- las siglas de la ecuación, se encuentra un asterisco (dos en el caso de FUL); el significado de esto es el siguiente: los renglones que empiezan con las siglas de la ecuación comprenden los resultados obtenidos en la predicción de todos los datos del renglón 'E' de la tabla 5.11, mientras que los renglones que comienzan con asterisco, reportan los resultados obtenidos en la predicción de los datos de los grupos de mezclas obtenidos con el mecanismo anterior. Yendo de izquierda a dere--

^a CHA es nefasta para la mezcla hexano-C₇F₈ (MEAs = 179.11%); los valores enormes de EMAX corresponden a esta mezcla.

cha en cada columna del complemento de la tabla 9.3 se dan: las siglas de la ecuación a la que pertenece el grupo, el número de puntos; bajo el título 'Particularidades', las mezclas que conforman el grupo con las letras 'd' simbolizando 'deshecho' o 'exclusión de' y 's', simbolizando 'solamente', seguidas de los números que identifican a las mezclas en las tablas 5.9 y 5.11; posteriormente se da el número que identifica a la mezcla mejor predicha por la ecuación, ' α ', seguido del $MEAs_{\alpha}$ global, después la última mezcla del grupo, ' ω ', seguida del $MEAs_{\omega}$ global y finalmente la primera mezcla que ya no fue incluida en el grupo, 'A', seguida del $MEAs_A$.

Si bien para predecir volúmenes de mezclas con componentes polares y metales en fase líquida parece que CHP es una buena regla de mezclado, creemos que esto se debe a una cancelación de errores y como muestra de ello, llamamos la atención al hecho de que CHP se desliza del primer al último lugar conforme se pasa de los resultados predichos para las diez mezclas a los resultados predichos para el mejor grupo de mezclas de las ecuaciones PR., B44 y CHA en la tabla 9.3.

9.4 Volúmenes de Mezclas no Polares en Todo el Plano P-T

La tabla 9.4 presenta los resultados obtenidos en la predicción de los 3015 volúmenes de las once mezclas del renglón 'D' de la tabla 5.12. Es notable observar que, exceptuando la mezcla metano-helio, los intervalos de temperatura son similares para todas las mezclas, y, excluyendo además el mínimo de la mezcla metano-decano y el máximo de la mezcla metano-pentano, los intervalos de presión son muy similares entre sí. Por si esto fuera poco, entre las tablas de este capítulo, la tabla 9.4 es la que comprende el mayor número de puntos, dando todo esto una alta confiabilidad a los resultados.

Como puede observarse en la tabla 9.4, globalmente la mejor ecuación para volúmenes de mezclas no polares es B44, destronando a la que ocupaba tal título para sustancias puras: LK. (ver Sec. 7.6.1). Además de B44; B24, LK., STA, REY y SUL son, a nivel global, apreciablemente mejores que el resto de las ecuaciones; entre las cúbicas, SW. es acreedora a una mención especial.

Al comparar la tabla 9.4 con la tabla 7.6 (siendo ambas para volúmenes de sustancias no polares en todo el plano P-T, la primera es para mezclas y la segunda para sustancias puras), notamos además que la ecuación de Redlich-Kwong, RKW --- (representante de: RKW, BAR, SOA, GAD y WIL en la tabla 7.6), ocupa un mejor lugar

Tabla 9.4 Volúmenes de Mezclas no Polares en todo el Plano P - T

ECU	Ptos	PEAg	1 ^a	PEA	EMAX	2 ^a	PEA	EMAX	3 ^a	PEA	EMAX	4 ^a	PEA	EMAX	5 ^a	PEA	EMAX	6 ^a	PEA	EMAX
B44	3015	2.33	PAR	1.14	14.2	PKP	1.17	13.7	LK.	1.81	39.8	RKW	1.94	18.4	KGP	2.72	20.3	CHP	5.18	37.8
B24	3012	2.79	PKP	1.67	12.8	PAR	1.78	12.6	LK.	2.15	38.9	RKW	2.17	11.1	KGP	3.09	19.7	CHP	5.51	37.7
LK.	3015	2.84	PKP	1.52	9.7	LK.	2.29	36.2	KGP	3.02	19.8	RKW	3.04	18.0	CHP	4.32	66.5			
STA	3011	2.84	PAR	2.03	22.4	RKW	2.15	13.9	PKP	2.27	13.9	LK.	2.97	33.3	KGP	3.11	19.3	CHP	4.53	49.3
KEY	3015	3.02	PKP	2.03	10.1	RKW	2.45	19.1	KGP	2.52	30.0	LK.	2.78	37.7	PAR	3.76	58.2	CHP	4.58	98.6
SUL	3015	3.03	PKP	2.07	10.2	RKW	2.46	19.6	KGP	2.53	19.7	LK.	3.02	37.6	PAR	3.76	58.4	CHP	4.54	99.7
SW.	3015	4.01	PKP	3.15	19.1	RKW	3.32	19.1	LK.	3.51	30.2	KGP	3.63	24.4	CHP	6.44	75.8			
BA.	1897	4.53	PKP	3.04	20.4	LK.	3.67	37.0	PAR	3.95	20.7	CHP	5.76	40.9	RKW	5.80	32.3	KGP	5.99	27.2
BWR	2907	4.75	PAR	4.75	90.8															
RKW	3015	4.88	PKP	3.68	20.6	LK.	3.70	33.5	KGP	5.39	35.8	CHP	5.41	64.9	RKW	5.94	25.4			
CHA	3015	4.99	KGP	4.46	74.0	RKW	4.60	73.6	PKP	4.84	63.1	LK.	5.45	77.9	CHP	5.58	39.7			
PR.	3015	5.03	PAR	3.53	13.7	RKW	3.98	15.2	KGP	4.15	18.7	PKP	5.54	14.8	LK.	6.36	32.8	CHP	6.63	69.4
BAR	3015	5.14	LK.	3.52	29.3	PKP	3.80	20.4	KGP	5.70	27.2	PAR	5.71	28.0	RKW	6.01	24.5	CHP	6.05	75.8
SEC	3015	5.14	KGP	3.86	35.2	RKW	4.11	33.6	CHP	5.52	48.0	PKP	5.58	21.9	LK.	6.42	47.2			
NOV	3013	5.39	LK.	4.62	26.2	PKP	4.63	28.9	RKW	4.85	21.8	KGP	5.10	31.7	CHP	7.74	85.7			
SOA	3015	5.48	LK.	3.28	27.8	PKP	3.77	22.3	PAR	6.11	24.8	KGP	6.31	29.1	RKW	6.34	24.7	CHP	7.09	79.7
GAD	3015	5.50	LK.	3.30	27.9	PKP	3.79	22.3	PAR	6.12	25.7	KGP	6.33	29.1	RKW	6.36	24.7	CHP	7.12	79.9
HK.	3015	5.98	KGP	4.63	25.9	PKP	5.67	21.3	RKW	6.01	17.5	LK.	6.11	28.1	CHP	7.47	80.8			
BB.	3015	6.17	CHP	5.48	21.5	KGP	5.79	38.0	PKP	6.28	29.4	RKW	6.41	42.5	LK.	6.92	50.5			
BB.	1142	6.64	PAR	6.64	72.9															
TSD	713	6.86	CHP	4.42	36.1	KGP	6.49	41.4	PKP	7.29	50.5	PAR	7.31	45.4	LK.	7.72	51.4	RKW	7.91	46.1
WIL	3015	7.69	LK.	5.09	25.3	PKP	5.83	24.6	PAR	8.18	23.3	RKW	8.54	26.7	KGP	8.67	34.2	CHP	9.86	86.2
PRE	3015	8.90	KGP	7.36	62.7	PKP	8.84	71.4	LK.	9.39	58.1	RKW	9.46	66.4	CHP	9.95	71.7			
LKE	3015	9.84	PKP	9.05	56.4	LK.	9.17	56.4	CHP	9.41	74.1	KGP	10.23	56.6	RKW	10.58	56.8	PAR	10.77	57.9
MED	3015	10.14	LK.	6.93	68.0	PKP	7.45	68.6	RKW	9.32	66.3	KGP	10.09	70.0	CHP	13.18	86.9	PAR	13.87	327.
LK.	3015	13.19	CHP	12.10	73.9	PKP	12.29	56.1	LK.	12.36	56.1	PAR	13.25	53.7	KGP	14.35	60.0	RKW	14.79	66.7
FUL	2976	20.66	KGP	19.42	68.2	CHP	19.91	69.2	PKP	20.08	65.3	LK.	20.56	65.2	RKW	23.34	88.9			
BKR	1324	25.10	CHP	18.71	154.	KGP	24.75	150.	PKP	26.84	156.	RKW	27.55	153.	LK.	27.73	154.			
VET	1323	26.43	CHP	19.35	159.	KGP	25.74	159.	PAR	27.54	160.	PKP	27.98	163.	LK.	28.94	161.	RKW	29.01	159.
WV.	3015	27.03	CHP	23.56	66.8	LK.	25.26	64.2	PKP	25.47	64.4	KGP	28.45	71.8	RKW	29.39	77.6	PAR	30.03	80.3
GRZ	2512	27.80	PKP	27.30	272.	LK.	27.53	271.	CHP	27.70	271.	KGP	28.12	271.	RKW	28.34	310.			
ID.	1753	30.85	PAR	30.85	340.															

debido en gran parte a lo dicho en la Sec. 9.3.1, referente a las ecuaciones que fueron clasificadas en la tabla 2.8 como 'sólo cualitativamente aplicables al líquido', ya que en la tabla 9.4, el porcentaje de volúmenes en la fase líquida (41.86%), es incluso mucho mayor que el de la tabla 7.6 (24.22%).

Para terminar queremos llamar la atención al hecho de que, a nivel global, así como casi para todas las mejores ecuaciones nuevamente la mejor regla de mezclado es PKP y la peor CHP; esto es solamente un comentario global y de ningún modo debe ser usado en lugar de una consulta cuidadosa de la tabla 9.4, la cual nos recuerda, que para una misma ecuación, la precisión de los resultados, depende en gran medida de la regla de mezclado que se utilice.

Por falta de espacio, las notas de la tabla 9.4 se encuentran al pie de esta página.

9.5 Propiedades Termodinámicas

A pesar de la limitada confiabilidad que nos da el haberlos obtenido de un pequeño número de mezclas, no quisimos dejar fuera de la tesis, los resultados obtenidos para las propiedades termodinámicas de mezclas.

9.5.1 Entalpías de Mezclas de Hidrocarburos en Todo el Plano P - T

Los resultados obtenidos en la predicción de las 422 entalpías residuales de las tres mezclas de la tabla 5.13, se presentan en la tabla 9.5. Para las ecuaciones inaplicables a la fase líquida, solamente se presentan los resultados obtenidos en la predicción de 300 entalpías residuales en fase gaseosa.

Si bien B44 aparece en el último lugar y B24 en un lugar bastante malo, esto se debe, en gran parte, a su mala predicción de las entalpías de la mezcla pentano-hexadecano, para la cual tuvieron medias de errores absolutos globales de 122.5% y 63.1% respectivamente. Para esta misma mezcla ambas versiones de la ecuación de --

^β Para BB. solamente se manejaron 5 de las 11 mezclas (ver Tab. 5.9).

Y TSO nunca predijo una raíz real para el volumen de las mezclas metano-decano y metano-helio.

^δ LEE con su regla de mezclado particular no predijo un solo volumen positivo para la mezcla metano-helio.

^ε FUL predijo volúmenes negativos para 39 puntos de la mezcla metano-decano.

Tabla 9.5 Entalpías de Mezclas de Hidrocarburos

ECU	Pts	PEA _g	1 ^a	PEA	EMAX	2 ^a	PEA	EMAX	3 ^a	PEA	EMAX	4 ^a	PEA	EMAX	5 ^a	PEA	EMAX	6 ^a	PEA	EMAX
REY ^c	271	7.38	PKP	6.07	31.2	CHP	6.09	34.7	RKW	6.56	32.5	PAR	7.58	36.0	LK.	8.56	164.	KGP	9.42	164.
SUL ^c	271	7.41	PKP	6.10	31.2	CHP	6.14	34.9	RKW	6.54	32.4	PAR	7.61	36.1	LK.	8.61	165.	KGP	9.45	164.
CAD	422	7.55	PAR	4.80	43.5	LK.	5.18	70.2	RKW	8.16	49.3	KGP	8.30	107.	PKP	8.59	53.9	CHP	10.25	59.7
SOA	422	7.56	PAR	4.92	43.4	LK.	5.17	70.3	RKW	8.15	49.3	KGP	8.28	107.	PKP	8.58	53.8	CHP	10.25	59.7
PR.	422	7.88	PAR	5.44	48.5	LK.	5.78	72.0	RKW	8.42	47.5	PKP	8.79	52.1	KGP	8.92	109.	CHP	9.95	58.2
BWR ⁿ	271	7.92	PAR	7.92	39.6															
MAR	422	8.06	LK.	5.23	67.2	KGP	7.65	102.	RKW	8.09	48.8	PAR	8.26	62.3	PKP	8.52	102.	CHP	10.56	59.3
LK.	422	8.36	RKW	7.38	45.2	LK.	7.68	105.	PKP	8.04	50.2	CHP	8.11	56.5	KGP	10.61	107.			
SW.	422	8.39	LK.	6.09	74.3	RKW	8.28	46.7	PKP	8.67	51.5	KGP	9.22	112.	CHP	9.72	57.6			
STA	422	8.65	LK.	6.69	45.6	PAR	8.24	49.9	RKW	8.92	51.8	PKP	9.00	52.7	CHP	9.21	52.4	KGP	9.82	96.8
LEE	422	8.72	LK.	7.54	110.	PAR	7.75	48.5	RKW	8.48	49.0	PKP	8.96	53.8	CHP	9.53	59.7	KGP	10.08	111.
WIL	422	10.13	LK.	9.15	79.5	RKW	9.37	45.6	PKP	9.88	50.3	PAR	10.37	120.	CHP	10.72	56.3	KGP	11.30	118.
MK.	422	10.59	RKW	9.40	59.1	LK.	10.06	73.4	CHP	10.35	52.7	PKP	10.53	50.5	KGP	12.62	111.			
MOV	422	11.24	LK.	10.31	76.8	RKW	10.69	50.2	PKP	11.19	55.8	CHP	11.44	61.1	KGP	12.53	122.			
GRZ	300	12.77	CHP	9.64	54.0	RKW	11.13	48.2	PKP	12.62	47.6	KGP	15.21	62.3	LK.	15.23	50.5			
TSO	142	13.26	CHP	11.75	59.5	PKP	12.26	53.6	RKW	13.40	54.6	LK.	13.49	47.1	PAR	13.53	62.1	KGP	15.11	51.5
MED	422	13.53	LK.	12.08	79.0	KGP	12.27	110.	RKW	12.67	79.7	PKP	13.21	79.7	PAR	15.20	85.2	CHP	15.77	79.6
BA.	299	14.18	RKW	8.77	44.4	CHP	10.12	55.8	PKP	11.30	49.5	LK.	15.61	139.	KGP	15.84	203.	PAR	23.48	67.3
SB.	422	16.98	LK.	15.13	115.	KGP	16.34	115.	RKW	16.89	60.4	PKP	17.48	66.8	CHP	19.07	67.7			
RKW	422	24.39	LK.	21.33	59.1	KGP	22.83	60.0	RKW	24.71	60.0	PKP	25.31	63.6	CHP	27.66	68.1			
VET	292	24.46	PAR	22.41	73.8	LK.	23.35	71.5	KGP	24.40	73.2	PKP	24.45	71.0	RKW	24.75	73.4	CHP	27.40	412.
BEC	422	24.60	KGP	23.10	253.	PKP	23.61	108.	CHP	24.39	127.	LK.	25.55	543.	RKW	26.36	201.			
B24	422	27.62	RKW	22.65	396.	CHP	24.66	386.	KGP	26.07	223.	PKP	28.90	283.	LK.	31.68	283.	PAR	31.98	283.
FUL	422	28.81	LK.	23.37	85.7	KGP	26.47	91.9	PKP	30.11	89.6	CHP	31.18	93.0	RKW	32.92	120.			
BER	293	32.22	LK.	30.31	66.4	KGP	31.02	68.7	PKP	31.94	67.0	RKW	32.13	68.7	CHP	35.69	75.0			
FRE	422	32.32	RKW	30.05	170.	CHP	32.18	123.	PKP	32.25	126.	LK.	32.44	143.	KGP	34.68	149.			
LE.	422	36.24	RKW	23.88	231.	KGP	25.00	246.	PAR	36.49	991.	PKP	42.39	990.	CHP	43.47	1007.			
CHA	422	37.96	CHP	35.07	299.	PKP	35.81	334.	RKW	36.01	329.	KGP	39.49	343.	LK.	43.43	344.			
VV.	422	47.23	LK.	45.42	78.5	KGP	45.65	79.6	RKW	46.95	79.3	PKP	47.50	79.4	PAR	48.35	79.6	CHP	49.48	79.4
B44	422	48.88	PKP	41.04	506.	RKW	41.57	511.	CHP	42.26	505.	KGP	44.51	512.	LK.	50.61	536.	PAR	73.30	524.

Sugie y Lu, SUL y REY, tuvieron un MEAs global mayor que 1000% !! , por lo que esta mezcla tuvo que ser eliminada de sus resultados.

Al igual que para sustancias puras, FUL y FRE generan predicciones buenas en las inmediaciones de la campana de saturación, pero son muy malas lejos de la campana, particularmente en la fase gaseosa.

Nuevamente por falta de espacio, las dos notas de la tabla 9.5, se hallan al pie de esta página.

9.5.2 Entalpías de Vaporización de dos Mezclas de Composición Fija

La tabla 9.6 muestra los resultados obtenidos al predecir los 150 cambios de entalpía de vaporización de las dos mezclas de composición fija - el eutéctico termex y el azeótropo etanol - agua -, listadas en la tabla 5.14 .

A diferencia del resto de las tablas de este capítulo, en la segunda columna de la tabla 9.6, se reemplazaron los puntos con el promedio de errores absolutos obtenido al aplicar las ecuaciones con las propiedades críticas del eutéctico termex y del azeótropo etanol-agua (tomadas del libro de Vargaftik, ref. 291), como si fueran sustancias puras; este parámetro lo denominamos 'PEA*'.⁵

Para estas mezclas preferimos mostrar los resultados obtenidos para todas las ecuaciones de estado que predicen la existencia de ambas fases, excluyendo solamente a la ecuación de Sugie-Lu (en sus dos versiones, SUL y REY), ya que, exceptuando al termex con sus propiedades críticas de eutéctico, siempre predijo las entalpías con un MEAs global mayor que 1000% !!

Al igual que para sustancias puras (tabs. 8.1 y 8.2), la tabla 9.6 muestra que las ecuaciones cúbicas compiten favorablemente con las mejores ecuaciones de orden superior para predecir cambios de entalpía de vaporización, aunque en este caso la temperatura reducida mínima, correspondiente al termex tomado como eutéctico, es de 0.403, temperatura a la cual la mayoría de las ecuaciones cúbicas ya no presentan problemas (Sec. 8.2 y Tab. 8.1).

Si bien para más de una ecuación hay una marcada diferencia entre el promedio de errores absolutos globales PEA_g y el promedio de errores absolutos obtenido al

⁵ Debido a un comportamiento funesto para la mezcla pentano - hexadecano, ambas versiones de la ecuación de Sugie - Lu, SUL y REY, solamente comprenden los resultados obtenidos con las mezclas propano - benceno y octano - benceno.

⁶ Para BWR solamente se encontraron las constantes para las mezclas propano-benceno y octano-benceno.

Tabla 9.6 Cambios de Entalpfa de Vaporización de dos Mezclas de Composición Fija

ECU	PEA*	PEA _g	1 ^a	PEA	EMAX	2 ^a	PEA	EMAX	3 ^a	PEA	EMAX	4 ^a	PEA	EMAX	5 ^a	PEA	EMAX	6 ^a	PEA	EMAX
HK.	14.49	3.08	KGP	2.93	15.2	PKP	3.04	15.9	LK.	3.09	16.5	CHP	3.16	12.3	RKW	3.17	19.8			
PR.	3.96	3.28	CHP	3.13	14.2	KGP	3.17	15.5	PKP	3.27	16.4	LK.	3.31	17.2	PAR	3.40	20.2	RKW	3.40	20.6
LK.	26.79	3.48	CHP	3.41	13.5	KGP	3.43	13.6	PKP	3.50	14.1	LK.	3.53	14.4	RKW	3.54	15.2			
PUL	3.20	3.67	CHP	3.44	14.6	KGP	3.57	16.0	PKP	3.67	16.7	LK.	3.70	17.4	RKW	3.95	40.9			
GAD	3.05	3.75	CHP	3.61	14.0	KGP	3.66	15.2	PKP	3.76	16.3	LK.	3.80	17.1	PAR	3.82	20.1	RKW	3.83	20.6
SOA	3.04	3.77	CHP	3.63	14.0	KGP	3.70	15.2	PKP	3.79	16.2	LK.	3.82	17.0	RKW	3.84	20.6	PAR	3.84	20.1
FRE	4.46	3.77	CHP	3.64	11.4	KGP	3.68	13.0	PKP	3.76	13.3	LK.	3.79	13.8	RKW	3.97	32.7			
SW.	3.46	3.85	CHP	3.74	15.1	KGP	3.77	16.4	PKP	3.87	17.2	LK.	3.91	17.9	RKW	3.97	21.1			
STA	4.53	4.07	KGP	3.92	34.2	CHP	3.93	34.1	PKP	4.02	35.7	LK.	4.06	36.3	PAR	4.14	39.5	RKW	4.39	51.9
SEC	4.02	4.32	CHP	4.23	37.9	KGP	4.29	36.0	RKW	4.35	42.4	PKP	4.35	38.0	LK.	4.37	38.5			
BAR	4.44	5.77	CHP	5.67	16.9	KGP	5.72	16.8	RKW	5.79	17.7	PKP	5.80	16.7	PAR	5.80	16.7	LK.	5.82	16.8
LEE	13.34	7.40	KGP	7.20	12.0	PKP	7.28	12.0	CHP	7.32	12.0	LK.	7.33	12.0	PAR	7.58	13.8	RKW	7.71	18.8
SB.	5.75	8.73	RKW	8.64	39.4	PKP	8.74	39.3	KGP	8.74	39.9	LK.	8.74	39.5	CHP	8.79	40.0			
WIL	11.32	9.99	CHP	9.86	21.8	KGP	9.87	21.7	PAR	9.92	21.9	PKP	9.95	22.0	LK.	9.98	22.1	RKW	10.34	38.2
MED	13.25	16.10	PAR	15.76	59.2	LK.	16.13	59.2	PKP	16.16	59.3	CHP	16.17	59.3	RKW	16.18	59.5	KGP	16.21	59.3
HOW	30.35	23.04	RKW	22.84	71.7	KGP	22.92	72.0	PKP	22.97	71.9	LK.	22.98	71.9	CHP	23.49	73.6			
RKW	24.61	28.88	KGP	28.74	47.5	PKP	28.83	48.8	CHP	28.83	47.5	LK.	28.86	49.5	RKW	29.14	52.5			
VV.	59.36	61.23	KGP	61.15	70.0	PKP	61.18	70.1	CHP	61.19	70.0	LK.	61.19	70.2	RKW	61.30	70.4	PAR	61.35	70.6
CNA	42.52	61.46	RKW	60.80	172.	LK.	61.46	173.	PKP	61.56	174.	CHP	61.64	176.	KGP	61.81	177.			
B24	51.72	66.05	RKW	64.88	257.	LK.	65.87	258.	PKP	66.02	259.	CHP	66.31	259.	KGP	66.39	259.	PAR	66.83	260.
B44	44.57	68.92	RKW	66.24	458.	LK.	67.93	463.	PKP	68.16	466.	CHP	68.70	469.	KGP	68.79	470.	PAR	73.66	526.
LE.	83.86	84.78	RKW	83.30	949.	PAR	84.64	980.	LK.	84.86	985.	PKP	85.04	988.	KGP	85.42	991.	CHP	85.42	990.

⁰ El valor de PEA* para HK, solamente contiene los resultados obtenidos para el azeótropo etanol-agua

¹ Los resultados de LE. son para 146 puntos, ya que no predijo 4 cambios de entalpfa del termex.

usar directamente las constantes críticas, PEA^{*}; a diferencia de lo ocurrido para las demás propiedades de mezclas, para los cambios de entalpía de vaporización, -- dada una ecuación de estado, influye relativamente poco la regla de mezclado que se elija, tal vez debido a que esta propiedad es en realidad la diferencia entre la entalpía residual del vapor y la del líquido; es decir:

$$\Delta H_V = (H_V - H^0) - (H_L - H^0)$$

CONCLUSIONES

El análisis de algunos parámetros estadísticos (v. gr.: error porcentual, promedio de errores absolutos, error máximo, desviación valor calculado - valor experimental,...) de las predicciones obtenidas con 30 ecuaciones para varias propiedades termofísicas en 20610 puntos experimentales de distintas clases de sustancias puras y en 6582 puntos experimentales de diversos tipos de mezclas en una sola fase (i.e., propiedades de 'bulto'), nos permite afirmar que:

A pesar de su gran importancia histórica y de ser la fuente de la mayoría de las ecuaciones modernas, las ecuaciones de: Beattie-Bridgeman, ----- van der Waals y Benedict-Webb-Rubin, son actualmente obsoletas, ya que: - existen ecuaciones generalizadas más sencillas y más precisas que la primera, hay ecuaciones similares a la segunda pero mucho más precisas y se cuenta con ecuaciones generalizadas, cuyas predicciones tienen al menos - la misma precisión que la última.

En términos generales, a mayor complejidad de una ecuación (lineal, cúbica o de orden superior), más amplio es el intervalo de presión y temperatura donde predice certeramente las propiedades termofísicas.

En la fase vapor/gas de sustancias¹ no polares, a nivel global, la precisión obtenida con ecuaciones de orden superior es mayor que la obtenida - con ecuaciones cúbicas y ésta es mayor que la obtenida con ecuaciones lineales. Excluyendo la región crítica, usando ecuaciones de estado generalizadas se pueden predecir con gran precisión las propiedades termofísicas en toda la región del plano P - T en fase vapor/gas. Para sustancias¹ polares y metales el panorama es poco halagador, debido, al menos en parte, a la insensibilidad de las ecuaciones de estado para predecir por sí - solas las desviaciones causadas por el fenómeno de asociación en fase va-

¹ En este caso el término "sustancias" denota sustancias puras y/o mezclas

por/gas.

A nivel global, en la fase líquida de mezclas no polares, prevalece la superioridad de las ecuaciones de orden superior, pero para sustancias puras tal superioridad les es arrebatada por una ecuación cúbica.

Se puede obtener una buena precisión en la predicción de propiedades termodinámicas en toda la región de la fase líquida de sustancias¹ no polares usando ecuaciones generalizadas de orden superior o cúbicas.

Para sustancias polares y metales puros en fase líquida existe un grupo de ecuaciones generalizadas, denominado el grupo de las siete, que por sí solas generan predicciones sorprendentemente precisas, contrastando con el resto de las ecuaciones aplicables a la fase líquida que son marcadamente malas para este tipo de sustancias puras.

Para mezclas con componentes polares y/o metales en fase líquida, la hegemonía del grupo de las siete desaparece, llegando a catorce el número de ecuaciones generalizadas que predicen certeramente los volúmenes de dos o más mezclas de este tipo.

En las fases líquida y vapor/gas de todo tipo de mezclas, usando una misma ecuación de estado, la precisión de las predicciones depende más o menos marcadamente de la regla de mezclado que se utilice.

En la predicción de cambios de entalpía de vaporización de todo tipo de sustancias¹, a nivel global, las ecuaciones cúbicas compiten con las ecuaciones de orden superior, y, en el caso de mezclas, la precisión de las predicciones depende poco de la regla de mezclado que se utilice.

Amado a los nueve capítulos, el Apéndice es fundamental ya que provee una solución exacta para las ecuaciones cúbicas y una solución numérica altamente confiable para las ecuaciones de orden superior, facilitando así la aplicación directa de las ecuaciones de estado.

Usando exclusivamente ecuaciones de estado generalizadas, se pueden predecir acertadamente diversas propiedades termodinámicas de una gran variedad de sustancias¹ en las fases vapor/gas y líquida, sin embargo, la fase sólida ha sido poco explorada con ecuaciones de estado y constituye, quizá, un campo muy prometedor para el futuro de las ecuaciones generalizadas. Schmidt y Wenzel (296) ya dieron el que pudiera ser el primer paso en esta dirección.

Si el periodo comprendido entre la aparición de una ecuación de estado que --

predijera cualitativamente las propiedades en fase líquida a la publicación y difusión de ecuaciones generalizadas que lo hicieran cuantitativamente, tomó un siglo, cabe preguntarse: ¿En cuánto tiempo se dominará la fase sólida con ecuaciones generalizadas?

A P E N D I C E

SOLUCION DE LAS RELACIONES P-V-T

A.1 Introducci3n

Antes de usar una ecuaci3n de estado para cualquiera de las aplicaciones mencionadas en la Sec. 1.3, primero debe calcularse el volumen predicho con tal ecuaci3n; para ello se requiere contar con un m3todo confiable, seguro, y, en la medida de lo posible, sencillo y r3pido para resolver las relaciones P-V-T.

Tal como se dice en la Sec. 2.2, las ecuaciones de estado cuyo grado sea mayor o igual que el c3bico (i.e., las relaciones P-V-T cuyo exponente m3ximo al cual est3 elevado el volumen sea mayor o igual que 3), son capaces de predecir la existencia de las fases l3quida y vapor. Sin embargo la regi3n f3sica en donde se predicen ambas fases no coincide exactamente con la campana de saturaci3n, siendo a temperaturas bajas m3s extensa que 3sta y a temperaturas muy pr3ximas a la temperatura cr3tica, inexistente para varias ecuaciones de estado; es decir, a temperaturas de saturaci3n reducidas o seudoreducidas cercanas a la unidad puede existir una sola raz (que puede ser del vapor o del l3quido) cuando debieran existir al menos tres raices (de las cuales una es del vapor y otra del l3quido), y a temperaturas bajas, fuera de la campana de saturaci3n, suele ocurrir lo contrario (esto es, podr3amos encontrar vol3menes para las fases l3quida y vapor donde solamente existe una sola fase).

De lo anterior se desprende que, antes de estar en posibilidad de comenzar la b3squeda del volumen, es necesario saber (o al menos suponer) a qu3 fase corresponden las condiciones de presi3n y temperatura. Si se tiene duda, trat3ndose de una substancia pura (esto implica que la temperatura es inferior a la temperatura cr3tica de la substancia pura), creemos que lo m3s f3cil es calcular la presi3n de vapor con la temperatura (usando un m3todo apropiado como el de G3mez Nieto y Thodos (92)) y compararla con la presi3n; si 3sta es mayor que la presi3n de vapor calculada, se trata de un l3quido, si es menor, de un vapor, y si son iguales, de la campana de saturaci3n. Si se tiene duda de la fase a la que pertenece una mezcla, a las condiciones P, T y \bar{x} , es necesario efectuar el c3lculo del equilibrio

líquido-vapor (que, repetimos, no se maneja en esta tesis), en donde se supone -- que existen ambas fases (ordinariamente con una composición distinta para cada fase); empero, la predicción de una sola raíz puede ocurrir con cierta frecuencia -- en algunas etapas del método de solución del equilibrio, por lo que, en estos casos se ha sugerido asignar un volumen de 'pseudo fase' a la fase ausente (160, -- 226,4,197), para poder continuar con la iteraciones y llegar a la solución del -- equilibrio.

En las Tabs. 7.1 a 3, 8.1 y 2 se especifica, para la campana de saturación de las sustancias puras, a partir de que temperatura de saturación reducida puede -- suceder que las ecuaciones cúbicas o de orden superior predigan solamente un volumen. En dicha instancia, la manera más sencilla de saber a qué fase corresponde el único volumen predicho es comparándolo con el volumen crítico (o pseudo crítico en el caso de mezclas) (226):

$$\begin{array}{ll} \text{si } Tr < 1 \text{ y } & V < V_c \quad 'V' \text{ corresponde a la fase líquida} \\ & V > V_c \quad 'V' \text{ corresponde a la fase vapor} \end{array} \quad (\text{A.1-1})$$

A.2 Solución analítica para las ecuaciones de estado cúbicas (161,215)

A lo largo del capítulo 2, todas las ecuaciones de estado 'tipo c' en la Tab. 2.8 (i.e., cúbicas) se expresan de la siguiente manera:

$$v^3 + av^2 + bv + c = 0 \quad (\text{A.2-1})$$

donde a, b y c son expresiones algebraicas (dependientes de cada ecuación de estado) en el campo de los números reales.

Para resolver la Ec. A.2-1 es necesario calcular las siguientes expresiones:

$$d = \frac{a}{3} \quad (\text{A.2-2})$$

$$p = d^2 - \frac{b}{3} \quad (\text{A.2-3})$$

$$q = \frac{db - c}{2} - d^3 \quad (\text{A.2-4})$$

$$Q = q^2 - p^3 \quad (\text{A.2-5})$$

Si Q es mayor o igual que cero, la ecuación cúbica predice la existencia de -- una sola fase (gaseosa si $Tr > 1$, en caso contrario, puede ser líquida o vapor lo --

cual se decide siguiendo el criterio expresado mediante las desigualdades A.1-1) cuyo volumen es:

$$V = (q + \sqrt{Q})^{\frac{1}{3}} + (q - \sqrt{Q})^{\frac{1}{3}} - d \quad (\text{A.2-6})$$

Mientras que si Q es menor que cero la Ec. A.2-1 predice tres raíces reales diferentes, de las cuales, las correspondientes al vapor/gas y al líquido son¹:

$$V_g = 2\sqrt{p} \cos(\alpha/3) - d \quad (\text{A.2-7})$$

$$V_l = -2\sqrt{p} \cos(\alpha/3 - 60^\circ) - d \quad (\text{A.2-8})$$

$$\cos(\alpha) = \frac{q}{\sqrt[3]{p^2}} \quad (\text{A.2-9})$$

Es importante aclarar que así como, a temperaturas reducidas o pseudoreducidas próximas a uno, en la campana de saturación, Q puede ser mayor o igual que cero, existiendo un solo volumen (dado por la Ec. A.2-6), cuya fase se determina mediante las desigualdades A.1-1; así también en las fases vapor/gas o líquida, fuera de la campana de saturación, Q puede ser negativa, en cuyo caso el volumen estará dado por la Ec. A.2-7 ó la Ec. A.2-8 respectivamente.

A.3 Solución Numérica para las Ecuaciones de Estado de Orden Superior

A.3.1 Introducción

En 1971, Lee y Edmister (170) tal vez fueron los primeros en reconocer abiertamente las ventajas que existen al emplear la solución analítica para las ecuaciones de estado cúbicas, pero todavía en 1977, Harmens (113) prefirió un método numérico para resolver su ecuación. Nosotros recomendamos ampliamente la solución analítica para las ecuaciones cúbicas (tratada en A.2), no solamente porque tiene una confiabilidad y seguridad absolutas, sino también porque es más fácil y quizá más rápida.

Empero, para las ecuaciones de estado de orden superior, excepción hecha de

¹ En la literatura se dice que la mayor de las tres corresponde al volumen del vapor y la menor al volumen del líquido. No obstante la experiencia nos mostró que dichas raíces están dadas por las Ecs. A.2-7 y A.2-8, librándonos así de la necesidad de hacer la comparación entre las tres raíces.

BB.², no existe una solución analítica, por lo que es imperativo resolverlas mediante un método numérico, basado en procedimientos repetitivos o iteraciones, -- hasta alcanzar, con una precisión preestablecida, la solución. Se han propuesto varios métodos numéricos aplicados a las ecuaciones de estado de orden superior - (262,148,275,224,4,197), uno de los cuales (275) es exclusivo de BWR y el sugerido por Johnson y Colver (148), a base de incrementos fijos, es sumamente lento. - Todos ellos han sido propuestos para regiones bastante limitadas del plano P-T -- (la mayoría de las veces, para la campana de saturación) y aplicados solamente a una o dos ecuaciones, en vista de lo cual fue necesario desarrollar un método numérico válido en todo el plano P-T de importancia industrial (exceptuando la fase sólida, y en el caso de mezclas, las regiones de dos fases) y para todas las ecuaciones de estado de orden superior utilizadas.

La mayoría de los métodos numéricos para funciones de una sola variable (en nuestro caso V, ya que P y T son conocidas), consisten en expresar la función como:

$$f(V) = 0 \quad (\text{A.3.1-1})$$

y para hallar el volumen (o los volúmenes) que haga(n) válida la Ec. A.3.1-1, es necesario seguir una secuencia como la siguiente:

- 1) Asignar $j = 0$ y suponer un volumen inicial, V_0 , que nos permita ingresar al método.
- 2) Si $|f(V_j)|$ es menor que una cantidad preestablecida, ϵ , entonces el problema está resuelto; en caso contrario, pasar al siguiente punto.
- 3) Mejorar el valor de V_j ; v. gr.: el método de Newton-Raphson de primer orden lo hace así:

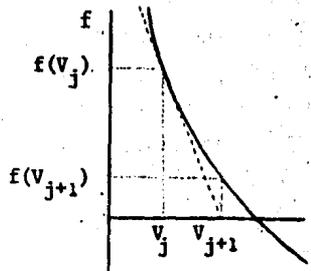
$$V_{j+1} = V_j - \frac{f(V_j)}{f'(V_j)} \quad (\text{A.3.1-2})$$

donde el subíndice 'j' sirve para distinguir los valores de una iteración posterior de los de otra anterior y $f'(V_j)$ es la derivada de f (Ec.A.3.1-1) con respecto al volumen, evaluada en V_j .

- 4) Incrementar en 1 el valor de 'j' (obsérvese que esto implica hacer el nuevo V_j igual al V_{j+1} calculado con la Ec. A.3.1-2 ó con otra similar) e ir al paso 2.

² La cual, por ser de cuarto grado en el volumen, posee una solución analítica -- (161,215); no obstante, en este trabajo, se emplea la solución numérica para esta ecuación.

Figura A-1 Ilustración gráfica de una iteración Newton-Raphson - de primer orden.



A partir de una muy amplia gama de volúmenes iniciales supuestos, puede encontrarse la solución de una función cuya gráfica sea tan sencilla como la ilustrada en la Fig. A-1. Sin embargo a lo largo del plano P-T se encuentran funciones cuyas gráficas son similares a las de las Figs. A-2, A-3, A-4, A-5 y A-6.

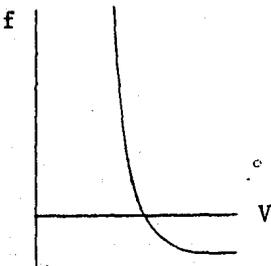


Figura A-2

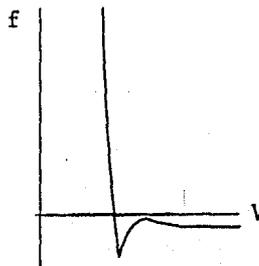


Figura A-3

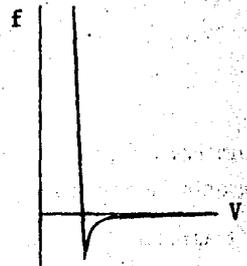


Figura A-4

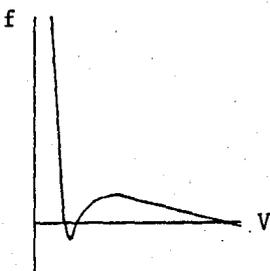


Figura A-5

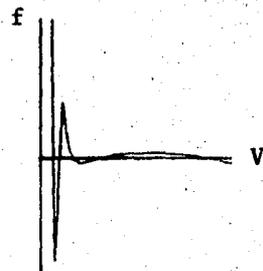


Figura A-6

La gráfica de la Fig. A-1 pertenece a la región gaseosa alejada del punto crítico y las gráficas de las Figs. A-2, A-3 y A-4 suelen presentarse en la fase líquida; en todas ellas solamente se busca un volumen, mientras que las gráficas de

las Figs. A-5 y A-6 pertenecen a la campana de saturación, en donde se buscan dos volúmenes, el del líquido y el del vapor. Ordinariamente se dice que la raíz más pequeña corresponde al volumen del líquido y la más grande al volumen del vapor, tal y como sucede en el caso representado en la Fig. A-5, que es el más común; pero en la situación representada en la Fig. A-6 (típica de las ecuaciones de Sugie y Lu, SUL y REY), la tercera raíz de derecha a izquierda corresponde al volumen del líquido y la mayor, esto es la quinta, representa el volumen del vapor.

Observando las cinco últimas gráficas nos damos cuenta de que no con cualquier volumen inicial supuesto (como sucede en el caso representado en la Fig. A-1) se puede encontrar el volumen que se esté buscando, e intuitivamente se entiende que un volumen inicial pequeño (mas no muy pequeño, para poder salvar el 'obstáculo' de la Fig. A-6) sería adecuado para encontrar el volumen del líquido, mientras que un volumen relativamente grande sería apropiado para hallar el volumen del vapor. Para este último se ha propuesto comenzar con el volumen predicho por la ecuación del gas ideal (262, 224) o con $p = 0$, esto es, un volumen infinito (148,4,197). Para encontrar el volumen del líquido Johnson y Colver (148) recomendaron $V_{in} = 0.025$ l/gmol, Mills, Wills y Bhirud (197) sugirieron $V_{in} = 0.03125$ l/gmol y Plöker y Knapp (224) propusieron utilizar una relación similar a la ecuación de Rackett (231,232):

$$V_{in} = V_{Ra} = VcZc \{ (1 - Tr)^{2.7} \} \quad (A.3.1-3)$$

A.3.2 Selección del Método Numérico

Después de haber probado varios métodos iterativos, Juárez (152) nos recomendó emplear el método propuesto por Popovski (227) y comentado por Squire (265):

$$V_{j+1} = V_j - \Delta V$$

$$\Delta V = \frac{u(1 - \frac{1}{2}uA_2)}{1 - \frac{1}{2}uA_2(1 - \frac{1}{2}uA_2)}$$

donde: $u = f/f'$, $A_2 = 0.5f''/f'$, en nuestro caso f es una ecuación de estado de orden superior tal como están expresadas en la tabla A-1, f' es la primera derivada de f respecto al volumen³ y f'' es la segunda derivada de f respecto al volumen³; todas ellas evaluadas en V_j .

³ Para LK. sería respecto a V_q (definido en la Ec. 2.4-44) y para las ecuaciones de Yamada, B24 y B44, sería respecto a V_s (definido en la Ec. 2.4-7)

Tabla A.1 Ecuaciones de Estado de Orden Superior Expresadas Según la Ec. A.3.1-1

$$\text{BB. } f = \frac{RT}{V} + \frac{BoRT - \frac{RC}{T^2} - Ao}{V^2} + \frac{aAo - bRTBo - \frac{RBoC}{T^2}}{V^3} + \frac{bRBoC}{T^2V^4} - P$$

$$\text{BWR } f = \frac{RT}{V} + \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2}}{V^2} + \frac{bRT - a + \frac{c}{T^2} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{\sqrt{z}} \right\}}}{V^3} + \frac{a_0}{V^6} - P$$

$$\text{SUL } T f = \frac{RT}{V - b + c} - \frac{aT^{-1}}{(V + c)(V + b + c)} + \frac{dT^2}{V^2} + \sum_{i=1}^5 \frac{E_i + F_iT + G_iT^{-2}}{V^{i+1}} - P$$

$$\text{REY } f = \frac{RT}{V - b + c} - \frac{aT^{-1}}{(V + c)(V + b + c)} + \sum_{i=1}^{10} \frac{H_iT + K_iT^{-1}}{V^{i+1}} - P$$

$$\text{BA. } f = \frac{RT}{V - B} - \frac{AFa}{V(V - B)} + \frac{CFc}{V(V - B)^2} - \frac{DFd}{V(V - B)^3} + \frac{EFE}{V(V - B)^4} - P$$

$$\text{STA } f = \frac{RT}{V} + \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^4}}{V^2} + \frac{bRT - a - \frac{d}{T} + \frac{c}{T^2} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{\sqrt{z}} \right\}}}{V^3} + \frac{a + \frac{d}{T}}{a^2 V^6} - P$$

$$\text{B24 } f = \frac{RT}{VsVsc} \left(1 + \frac{Bo - \frac{Ao}{Tr} - \frac{Co}{Tr^3}}{Vs} + \frac{b - \frac{a}{Tr} + \frac{c}{Tr^3} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{\sqrt{z}} \right\}}}{Vs^2} + \frac{a}{TrVs^3} \right) - P$$

$$\text{B44 } f = \frac{RT}{VsVsc} \left(1 + \frac{Bo + \frac{B_1}{Tr} + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{B_3}{Tr^3}}{Vs} + \frac{Co + \frac{C_1}{Tr} + \frac{C_2}{Tr^2} + \frac{C_3}{Tr^3} \left(1 + \frac{C_0}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-C_0}{\sqrt{z}} \right\}}}{Vs^2} + \frac{Do + \frac{D_1}{Tr} + \frac{E_0 + \frac{E_1}{Tr} \left(1 + \frac{E_2}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-E_2}{\sqrt{z}} \right\}}}{Vs^4} + \frac{Fo + \frac{F_1}{Tr}}{Vs^5} \right) - P$$

$$\text{LK. } f = Tr \left[\frac{1}{Vq} + \frac{B}{Vq^2} + \frac{C + \frac{C_0}{Tr^3} \left(B + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{\sqrt{z}} \right\}}}{Vq^3} + \frac{D}{Vq^6} \right] - Pr$$

*Para una referencia rápida a las Ecs. que definen a las constantes de cada ecuación de estado, consúltese la Tab. 2.8, ya que, aun cuando se usa la misma notación para varias ecuaciones, las constantes de una ecuación de estado son diferentes a las de otra.

*Como se describe al principio de la Sec. 2.3, ambas versiones de la ecuación de Sugie-Lu, SUL y REY, están divididas en dos partes, es así como sus funciones — arriba escritas son aplicables en los siguientes intervalos:

$$T \quad Tr > 1.02 \quad y \quad \text{si } Pr > 1, \quad Tr > 1$$

$$S \quad 0.56 < Tr < 1.0 \quad y \quad \text{si } Pr < 1, \quad 1.0 < Tr < 1.02$$

como base del método numérico, imponiéndole una cota superior al valor absoluto - del cociente $\Delta V/V_j$ permitido, para llevar un control más riguroso y evitar que el método se 'dispare' a regiones indeseables. Esta limitación a ΔV quizá fue primeramente sugerida por Sommerfeld y Perry (262) en 1968. Debido a ésta y a otras -- restricciones que se van a imponer (tratadas en A.3.6), así como al hecho de que la evaluación de f' y f'' consume un tiempo apreciable en la computadora, estas -- derivadas se aproximan mediante la pendiente entre dos volúmenes sucesivos y la rapidez de cambio en la pendiente entre dos pendientes sucesivas, respectivamente; quedando el método tal y como se muestra en A.3.5 .

A.3.3 Volúmenes de Ingreso

Al aproximar numéricamente las derivadas, se requieren tres volúmenes que -- nos permitan comenzar con las iteraciones; sin embargo, como se muestra a continuación, obteniendo un volumen inicial adecuado para cada fase, a partir de éste se calculan los otros dos volúmenes de ingreso.

Después de varias pruebas se eligieron los siguientes volúmenes iniciales:

$$\text{Para vapores y gases: } V_{in} = V_i = \frac{RT}{P} \quad (\text{A.3.3-1})$$

$$\text{Para líquidos: } V_{in} = \frac{1}{3} V_{Ra} = \frac{1}{3} V_{Cz} \{ (1 - Tr)^{2/7} \} \quad (\text{A.3.3-2})$$

los cuales además de ser generalmente válidos (i.e., son válidos para todas las substancias en todo el plano P-T manejado - excepción hecha de los valores especiales para la fase gaseosa tratados en A.3.4- y con todas las ecuaciones de orden superior consideradas⁶), son adecuados para poder generar a partir de cada uno de ellos; otros dos volúmenes de ingreso que orienten las iteraciones en el sentido correcto, esto es, hacia el volumen que se esté buscando en cada instancia.

Partiendo del volumen inicial para cada fase⁷ calculado con la Ec. A.3.3-2

⁶ Los volúmenes iniciales propuestos pueden llegar a fallar para BB.; no se tuvo un cuidado especial en remediar esta situación porque BB. ha sido superada por muchas ecuaciones de estado cúbicas propuestas a partir de 1949.

⁷ Para LK. será $V_{q,in}$ (obtenido al substituir V_{in} en la Ec. 2.4-44) y para las ecuaciones de Yamada, B24 y B44, será $V_{s,in}$ (obtenido al substituir V_{in} en la Ec. 2.4-7) .

Tabla A.2 Ecuaciones de Estado Adecuadamente Despejadas para Vapores y Gases

$$\text{BB. } V = \frac{RT}{P - \frac{RTBo - \frac{RC}{T^2} - Ao}{V^2} - \frac{aAo - bRTBo - \frac{RBoC}{T^2}}{V^3} - \frac{bRBoC}{V^4 T^2}}$$

$$\text{BWR } V = \frac{RT}{P - \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2}}{V^2} - \frac{bRT - a + \frac{c}{T^2} \left(1 + \frac{y}{Vz} \right) e^{(-y/V^2)}}{V^3} - \frac{aa}{V^6}}$$

$$\text{SUL y REY } T V = \frac{RT}{P + \frac{aT^{-0.5}}{(V+c)(V+b+c)} - \frac{dT^2}{V^2} - \sum_{i=1}^5 \frac{Ei + FiT + GiT^2}{Vi^{i+1}}} + b - c$$

$$V = \frac{RT}{P + \frac{aT^{-0.5}}{(V+c)(V+b+c)} - \sum_{i=1}^{10} \frac{HiT + KiT^{-0.5}}{Vi^{i+1}}} + b - c$$

$$\text{BA. } V = \frac{RT}{P + \frac{AFa}{V(V-B)} - \frac{CFc}{V(V-B)^2} + \frac{DFd}{V(V-B)^3} - \frac{EFE}{V(V-B)^4} + B}$$

$$\text{STA } V = \frac{RT}{P - \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^4}}{V^2} - \frac{bRT - a - \frac{d}{T} + \frac{c}{T^2} \left(1 + \frac{y}{Vz} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{V^2} \right\}}}{V^3} - \frac{\alpha \left(a + \frac{d}{T} \right)}{V^6}}$$

$$\text{B24 } V_s = \frac{RT}{PV_{sc}} \left(1 + \frac{Bo - \frac{Ao}{Tr} - \frac{Co}{Tr^2}}{Vs} + \frac{b - \frac{a}{Tr} + \frac{c}{Tr^2} \left(1 + \frac{y}{Vs z} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{Vs^2} \right\}}}{Vs^2} + \frac{\alpha}{Tr Vs^5} \right)$$

$$\text{B44 } V_s = \frac{RT}{PV_{sc}} \left(1 + \frac{Bo + \frac{B_1}{Tr} + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{B_3}{Tr^3}}{Vs} + \frac{Co + \frac{C_1}{Tr} + \frac{C_2}{Tr^2} + \frac{C_3}{Tr^3} \left(1 + \frac{C_4}{Vs z} \right) e^{\left\{ \frac{-C_4}{Vs^2} \right\}}}{Vs^2} + \frac{Do + \frac{D_1}{Tr}}{Vs^3} + \frac{Eo + \frac{E_1}{Tr} \left(1 + \frac{E_2}{Vs^2} \right) e^{\left\{ \frac{-E_2}{Vs^2} \right\}}}{Vs^4} + \frac{Fo + \frac{F_1}{Tr}}{Vs^5} \right)$$

$$\text{LK. } V_q = \frac{Tr}{Pr} \left(1 + \frac{B}{Vq} + \frac{C + \frac{C_1}{Tr^2} \left(B + \frac{y}{Vq z} \right) e^{\left\{ \frac{-y}{Vq^2} \right\}}}{Vq^2} + \frac{D}{Vq^5} \right)$$

Revisar las notas de la Tabla A.1

Tabla A.3 Ecuaciones de Estado Adecuadamente Despejadas para Líquidos

$$\text{BWR} \quad V = \left[\frac{\alpha a}{P - \frac{RT}{V} - \frac{RTBo - Ao - \frac{Co}{T^2}}{V^2} - \frac{bRT - a + \frac{c}{T^2}}{V^3} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{-y/\sqrt{z}}} \right]^{1/6}$$

$$\text{SUL y REY} \quad V = \left[\frac{H_0T + K_0T^{-0.5}}{P - \frac{RT}{V - b + c} + \frac{aT^{-0.5}}{(V+c)(V+b+c)} - \sum_{i=1}^3 \frac{H_iT + K_iT^{-0.5}}{V^{i+1}}} \right]^{1/11}$$

$$\text{SA} \quad V = \left[\frac{\alpha \left(a + \frac{d}{T} \right)}{P - \frac{RT}{V} - \frac{BoRT - Ao - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^6}} - \frac{bRT - a - \frac{d}{T} + \frac{c}{T^2}}{V^3} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{-\frac{y}{\sqrt{z}}} \right]^{1/6}$$

$$\text{B24} \quad V_s = \left[\frac{\alpha}{Tr \left(\frac{PV_{sc}}{RT} - \frac{1}{V_s} - \frac{Bo - \frac{Ao}{Tr} - \frac{Co}{Tr^2}}{V_s^2} - \frac{b - \frac{a}{Tr} + \frac{c}{Tr^3}}{V_s^3} \left(1 + \frac{y}{\sqrt{z}} \right) e^{-\frac{y}{\sqrt{z}}} \right)} \right]^{1/6}$$

$$\text{B44} \quad V_s = \left[\frac{\frac{PV_{sc}}{RT} - \frac{1}{V_s} - \frac{B_0 + \frac{B_1}{Tr} + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{B_3}{Tr^3}}{V_s^2} - \frac{C_0 + \frac{C_1}{Tr} + \frac{C_2}{Tr^2} + \frac{C_3}{Tr^3}}{V_s^3} \left(1 + \frac{C_4}{\sqrt{z}} \right) e^{-\frac{C_5}{\sqrt{z}}}}{\frac{D_0 + \frac{D_1}{Tr}}{V_s^6} - \frac{E_0 + \frac{E_1}{Tr} \left(1 + \frac{E_2}{\sqrt{z}} \right) e^{-\frac{E_3}{\sqrt{z}}}}{V_s^3}} \right]^{-1} \left(F_0 + \frac{F_1}{Tr} \right)^{1/6}$$

$$\text{LK} \quad V_q = \left[\frac{D}{\frac{Pr}{Tr} - \frac{1}{V_q} - \frac{B}{V_q^2} - \frac{C + \frac{C_0}{Tr^3} \left(\beta + \frac{y}{\sqrt{qz}} \right) e^{-\frac{y}{\sqrt{qz}}}}{V_q^3}} \right]^{1/6}$$

Vease la nota 4 de la tabla A.1

* Se reporta solamente un volumen para SUL y REY, en vista de que la región líquida queda íntegramente contenida en el intervalo de aplicación correspondiente a la segunda parte de la ecuación de Sugie y Lu.

o con la Ec. A.3.3-1 (en caso de que no se haya caído en alguno de los casos especiales tratados en A.3.4), el segundo volumen se genera mediante el método propuesto por Plöcker y Knapp (224), consistente en: substituir del lado derecho de la ecuación adecuadamente despejada (listada en la Tab. A.2 para gases y vapores y en la Tab. A.3 para líquidos), el volumen inicial para obtener del lado izquierdo de dicha ecuación, el segundo volumen de ingreso.

Al volumen cuyo $|f|$ (recuérdese que las funciones f para cada ecuación de estado de orden superior están listadas en la Tab. A.1), sea menor le llamaremos V_α y al otro V_β ; con éstos se calcula el tercero usando el método de la secante:

$$V_Y = \frac{V_\alpha f(V_\beta) - V_\beta f(V_\alpha)}{f(V_\beta) - f(V_\alpha)} \quad (\text{A.3.3-3})$$

o bien la media de los dos primeros:

$$V_Y = \frac{1}{2}(V_\alpha + V_\beta) \quad (\text{A.3.3-4})$$

Teniendo los tres volúmenes de ingreso, a aquél cuyo $|f|$ sea el menor (solamente puede ser V_α ó V_Y) lo llamaremos V_2 , a aquél cuyo $|f|$ sea el mayor (solamente puede ser V_β ó V_Y en caso de que V_2 sea V_α -) lo denominaremos como V_0 y al restante lo llamaremos V_1 ; de este modo no solamente se orienta desde un principio el movimiento de las iteraciones hacia el volumen que estamos buscando, sino que además se ahorra tiempo en la máquina de cálculo utilizada. Al cambio inicial lo llamaremos ΔV_0 , es decir:

$$\Delta V_0 = V_1 - V_2 \quad (\text{A.3.3-5})$$

A.3.4 Casos Especiales en el Volumen Inicial de la Fase Gaseosa

Todas las ecuaciones de orden superior que se manejan en la tesis (excepción hecha de la ecuación de Lee-Kesler, LK.), presentan una o más regiones en la fase gaseosa en las cuales el volumen inicial predicho con la ecuación del gas ideal (V_i , en la Ec. A.3.3-1 ó en la Ec. 2.2-2) no constituye un volumen inicial aceptable según se verá en cada uno de los casos siguientes:

SUB44 Puede presentarse con BB., BWR, SUL, REY, B24 y B44 en el intervalo⁹:

$$0.999 < Tr < 1.30$$

$$\text{y } 1.9 < \frac{Pr}{Tr} < 10$$

y consiste en que V_i se encuentra en una región casi horizontal y en ocasiones con pendiente incorrecta, como se ilustra en las Figs. A-7 y A-8,

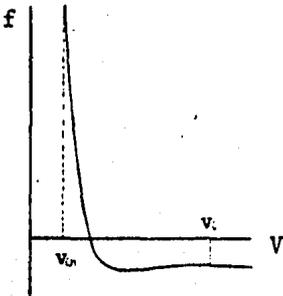


Figura A-7

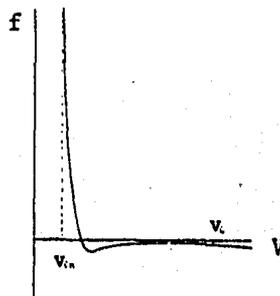


Figura A-8

en donde también se muestra el volumen inicial recomendado para evitar este problema:

$$V_{in} = 0.3V_c$$

APRIET Suele presentarse con BA. y B44 en el intervalo⁹:

$$0.999 < Tr < 1.30$$

$$\text{y } \frac{Pr}{Tr} > 36$$

y consiste en que V_i conduce a una raíz equivocada, como se puede apreciar en la Fig. A-9, correspondiente a B44; o en que V_i se lo-

⁹ Debido a que estos casos se presentan en la fase gaseosa, el '0.999' debería ser '1', pero no lo es en vista de la imprecisión de las ecuaciones de estado en la campana de saturación a $Tr = 1$ (mencionada en la Sec. 2.6 y en A.1).

caliza en una región con pendiente errónea, como se muestra en la Fig. A-10 correspondiente a BA.

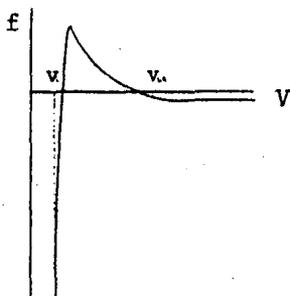


Figura A-9

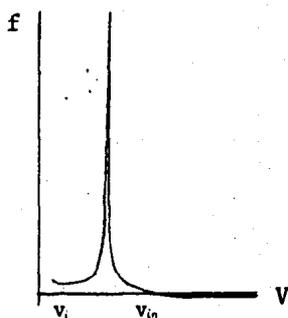


Figura A-10

También en estas figuras se muestra el volumen inicial recomendado:

$$V_{in} = 4.5V_i$$

ESTACA Es característico de STA en el intervalo ⁹:

$$0.999 < Tr < 1.01$$

$$y \quad 2.8 < \frac{Pr}{Tr} < 4.2$$

y consiste en que V_i se encuentra en una región casi horizontal y a veces con pendiente incorrecta como se puede apreciar en la --- Fig. A-11 . Para remediareste problema se sugiere utilizar:

$$V_{in} = 0.5V_i$$

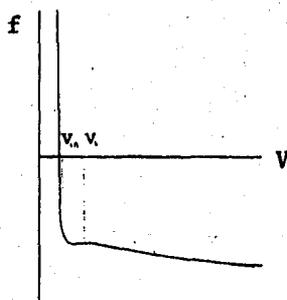


Figura A-11

GCOMP Puede presentarse con BA.²⁰, SUL y REY en el intervalo³:

$$Tr > 0.999$$

$$y \quad \frac{Pr}{Tr} > 12$$

y consiste en que Vi conduce a -- una(s) raíz(es) errónea(s) como se muestra en la Fig. A-12, correspondiente a SUL. Para salvar este 'obstaculo' se recomienda -- usar:

$$V_{in} = 2.8Vi$$

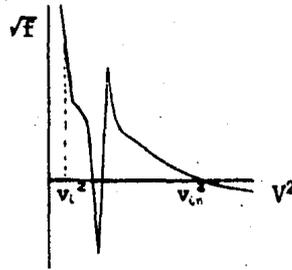


Figura A-12

A.3.5 Método Numérico Usado como Base para los Incrementos.

Aproximando las derivadas en el método numérico de Popovski (227,265), el incremento que se va a emplear como base, nos queda de la siguiente manera:

$$\Delta V_{j+1} = \frac{A_1 A_3}{1 - \frac{1}{3} A_1 A_2 A_3} \quad (\text{A.3.5-1})$$

donde:

$$A_1 = \frac{f(V_{j+2})}{Ma_j} \quad (\text{A.3.5-2})$$

$$A_2 = \frac{Ma_j - Mb_j}{2Ma_j(V_{j+2} - V_j)} \quad (\text{A.3.5-3})$$

²⁰ Para BA, es necesario cerciorarse de que no se cumplan las condiciones de APRIET, en caso contrario éste tiene la preferencia.

$$A_3 = 1 - \frac{1}{2}A_1A_2 \quad (\text{A.3.5-4})$$

$$Ma_j = \frac{f(V_{j+2}) - f(V_{j+1})}{V_{j+2} - V_{j+1}} \quad (\text{A.3.5-5})$$

$$Mb_j = Ma_{j-1} \quad (\text{A.3.5-6})$$

En caso de que el ΔV_{j+1} calculado con la Ec. A.3.5-1 no transgreda las restricciones 'a', 'b' y/o 'd.1.1' de A.3.6 (en caso de violarlas aplicar el ΔV_{j+1} correspondiente y) calcular V_{j+3} con la expresión:

$$V_{j+3} = V_{j+2} - \Delta V_{j+1} \quad (\text{A.3.5-7})$$

A.3.6 Restricciones y Castigos

Definimos el 'parámetro de castigo', ψ_k , como:

$$\psi_0 = 1 \quad (\text{A.3.6-1})$$

$$\psi_{k+1} = \frac{\psi_k}{1 + 0.3\psi_k} \quad (\text{A.3.6-2})$$

y el valor absoluto del incremento en tanto por uno, Λ_j , como:

$$\Lambda_j = \left| \frac{\Delta V_{j+1}}{V_{j+2}} \right| \quad (\text{A.3.6-3})$$

Las RESTRICCIONES son las siguientes:

- a) En vista de que los volúmenes de ingreso V_2 , V_1 y V_0 (calculados siguiendo la descripción de A.3.3) están orientados en la dirección correcta, desde el principio, solamente se permite un avance unidireccional en el volumen (a menos de que f cambie de signo - en cuyo caso deben seguirse los lineamientos de A.3.7 -); es decir, el ΔV_{j+1} calculado con la Ec. A.3.5-1 debe tener el mismo signo que ΔV_j , en caso contrario ΔV_{j+1} estará dado por:

$$\Delta V_{j+1} = 2\Delta V_j$$

- b) Como se menciona en A.3.2, el valor absoluto del incremento en tanto por uno, Λ_j , debe estar limitado. Aquí impusimos que fuese menor o igual que el 30% del 'parámetro de castigo'; si Λ_j infringe esta condición (i.e., si $\Lambda_j > 0.3\psi_k$), el valor de ΔV_{j+1} es reemplazado con:

$$\Delta V_{j+1} = \frac{0.3\psi_k \Delta V_j V_{j+2}}{|\Delta V_j|}$$

- c) En caso de que haya un cambio de signo en la pendiente, se 'enciende' el --- 'indicador de peligro', Γ , el cual se inicia 'apagado' en cada iteración; - esto es:

para toda j , $\Gamma = 0$

a menos que $Ma_j * Mb_j < 0$

en cuyo caso $\Gamma = 1$

donde Ma_j y Mb_j son las pendientes, calculadas con la Ec. A.3.5-5 y con la Ec. A.3.5-6 respectivamente.

- d) Si el valor de la función había empeorado - i.e., si $|f(V_{j+2})| > |f(V_{j+1})|$ -, se corrige el 'parámetro de castigo', ψ_k , (esto es, se aplica la Ec. A.3.6-2) y se incrementa en 1 el valor de 'k'.

d.1) Si además Γ es igual a 1, el valor de Ma_j estará dado por Mb_j :

$$Ma_j = Mb_j$$

para conservar el signo correcto en la pendiente.

d.1.1) Si además se cumple que: $\Lambda_j < 0.15\psi_k$ y $|f(V_{j+2})| > 10^{-7}$

entonces:

$$\Delta V_{j+1} = \frac{0.15\psi_k \Delta V_j V_{j+2}}{|\Delta V_j|}$$

A.3.7 Cambio de Signo en la Función: Detector de Raíces

La única situación en la cual no solamente está permitido un cambio en el -- sentido del avance, sino que es obligatorio, es cuando se atraviesa el eje de los volúmenes en una gráfica de f vs. V (i.e., cuando $f(V_{j+2})$ tiene el signo opuesto_

al de $f(V_{j+1})$, constituye la única instancia en la cual ΔV_{j+1} debe cambiar de signo) y en vista de que, a veces, bajo estas condiciones la pendiente llega a cambiar notablemente, el cambio de signo de la función se trata aquí, como un caso aparte.

$$\text{Si } f(V_{j+2}) \times f(V_{j+1}) < 0 \quad \therefore$$

$$1) \quad V_{j+3} = \frac{V_{j+1} \times f(V_{j+2}) - V_{j+2} \times f(V_{j+1})}{f(V_{j+2}) - f(V_{j+1})}$$

$$2) \quad \text{Si } \frac{|f(V_{j+2}) \times f(V_{j+1}) \times (V_{j+2} - V_{j+1})|}{V_{j+2}} > 10^{-3} \quad :$$

$$2.1) \quad \Delta^\circ = \left| \frac{V_{j+2} - V_{j+3}}{V_{j+2} - V_{j+1}} \right|$$

$$2.2) \quad \nabla^\circ = 1 - \Delta^\circ$$

2.3) Si $\Delta^\circ \times \nabla^\circ \leq 0.0475$ (esto implica que $\Delta^\circ \leq 0.05$ ó que $\nabla^\circ \leq 0.05$):

$$2.3.1) \quad \Delta = \frac{0.7(V_{j+2} - V_{j+3})}{\Delta^\circ}$$

$$2.3.2) \quad \text{Si } \Delta^\circ \leq 0.05: \quad V_{j+3} = V_{j+1} + \Delta$$

$$2.3.3) \quad \text{Si } \nabla^\circ \leq 0.05: \quad V_{j+3} = V_{j+2} - \Delta$$

2.3.4) Pasar directamente al punto 4

$$3) \quad \text{Si } \frac{|V_{j+2} - V_{j+3}|}{V_{j+3}} \leq 10^{-7} \quad \text{pasar al punto 7 de A.3.8}$$

$$4) \quad \Delta V_{j+1} = V_{j+2} - V_{j+3}$$

5) Pasar al punto 6 de A.3.8

A.3.8 Secuencia a Seguir para Resolver las Ecuaciones de Estado de Orden Superior

Una vez que se sabe en qué fase está la sustancia (a las condiciones P y T para sustancias puras y P, T y X para mezclas, como se menciona en A.1) cuyo volumen se desea calcular (en caso de ser ambas fases - líquida y vapor - primero - debe calcularse el volumen de una fase y después el volumen de la otra) se efectúa el siguiente procedimiento:

- | | | |
|-------------------|---|---|
| Entrada al Método | { | 1) Asignar $j = 0$ y $k = 0$; si se trata de un volumen en fase gaseosa es necesario verificar que las condiciones de P_r y T_r no encajen en alguno de los cuatro casos especiales tratados en A.3.4; en caso de hacerlo, acordarse de substituir la Ec. A.3.3-1 con la relación adecuada. Habiendo hecho esto se calculan los volúmenes de ingreso al método, V_2 , V_1 y V_0 , siguiendo los lineamientos descritos en A.3.3. |
| | { | 2) Asignar $\Gamma = 0$; si $f(V_{j+2}) \times f(V_{j+1}) < 0$ efectuar los pasos descritos en A.3.7. |
| Método Numérico | { | 3) Calcular ΔV_{j+1} usando las Ecs. A.3.5-1 a A.3.5-6 y comprobar que el valor calculado satisfaga las restricciones de A.3.6; si infringe alguna (s), hacer las correcciones y substituciones pertinentes. |
| | { | 4) Calcular V_{j+3} con la Ec. A.3.5-7. |
| | { | 5) Si $\Lambda_j \times f(V_{j+2}) < 10^{-14}$ pasar directamente al punto 7. |
| | { | 6) Incrementar en 1 el valor de 'j' y regresar al punto 2. |
| Solución | { | 7) El volumen buscado es V_{j+3} (i.e., con la precisión dada por el criterio del punto 5 ó la dada por el punto 3 de A.3.7, V_{j+3} satisface la Ec. A.3.1-1) y el problema está resuelto !!! |

REFERENCIAS

1. Abbott M. M.: *AICHE J.* 19: 596 (1973)
2. Abbott M. M.: Cap. 3, *Advances in Chemistry Series No. 182. "Equations of State in Engineering and Research"*. Editores: K.C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
3. Adler S.B., et al.: Cap. 7, *ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"*. Editores: T.S. Storvick y S.I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
4. Anderson T.F. y Prausnitz J.M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.* 19: 1 (1980).
5. Anderson T.F. y Prausnitz J.M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.* 19: 9 (1980).
6. Asselineau L.: comunicación personal, noviembre 21 de 1978.
7. Asselineau L.: comunicación personal, julio 24 de 1981.
8. Asselineau L., Bogdanić G. y Vidal J.: *Chem. Eng. Sci.* 33: 1269 (1978).
9. Auslander G.J.: *Ind. Eng. Chem.* 60 (6): 81 (1968).
10. Balzhiser R.E., Samuels M. R. y Eliassen J. D.: *"Chemical Engineering Thermodynamics"*. Prentice-Hall, 1972.
11. Bañares Alcántara R. y Juárez Romero D.: *Tesis Profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química. U.N.A.M., 1980.*
12. Barner H.E. y Adler S. B.: *Ind. Eng. Chem.* 59 (7): 60 (1967).
13. Barner H.E. y Adler S. B.: *Hydrocarbon Process.* 47 (10): 150 (1968).
14. Barner H.E. y Adler S. B.: *Ind. Eng. Chem.* 60 (6): 82 (1968).
15. Barner H.E. y Adler S. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9: 521 (1970).
16. Barner H.E. y Quinlan C.W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.* 8: 407 (1969).
17. Baumgärtner M., Rupp W. y Wenzel H.: *Intern. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 56: 1.2/31* (1979).
18. Bazúa Rueda E.: *"Algunos Estudios Recientes en la Termodinámica de Substancias Polares"*. Trabajo presentado en el Segundo Coloquio de la Fisicoquímica de Fluidos, IMP. México D.F., abril de 1978.
19. Beattie J. A.: *Phys. Rev.* 31: 680 (1928).
20. Beattie J. A.: *Phys. Rev.* 32: 691, 699 (1928).
21. Beattie J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 51: 19 (1929).
22. Beattie J. A.: *Chem. Rev.* 44: 141 (1949).
23. Beattie J. A. y Bridgeman O. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 49: 1665 (1927).
24. Beattie J. A. y Bridgeman O. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 50: 3133 (1928).
25. Beattie J. A. y Bridgeman O. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 50: 3151 (1928).
26. Beattie J. A. e Ikehara S.: *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 64: 127 (1930).
27. Benedict M., Webb G. B. y Rubin L. C.: *J. Chem. Phys.* 8: 334 (1940).
28. Benedict M., Webb G.B. y Rubin L. C.: *J. Chem. Phys.* 10: 747 (1942).
29. Benedict M., Webb G.B. y Rubin L. C.: *Chem. Eng. Prog.* 47: 419 (1951).
30. Benedict M., Webb G.B. y Rubin L. C.: *Chem. Eng. Prog.* 47: 449 (1951).
31. Benedict M., et al.: *Chem. Eng. Prog.* 47: 571, 609 (1951).
32. Beret S. y Prausnitz J. M.: *AICHE J.* 21: 1123 (1975).
33. Berthelot D.: *Compt. Rend.* 126: 1703 (1898).
34. Berthelot D.: *Compt. Rend.* 126: 1857 (1898).
35. Berthelot D. y Sacerdote P.: *Compt. Rend.* 128: 820 (1899).

36. Bishnoi P.R., Miranda R. D. y Robinson D. B.: *Hydrocarbon Process.* 53 (11): 197 (1974).
37. Bjerre A. y Bak T. A.: *Acta Chem. Scand.* 23: 1733 (1969).
38. Bono J. L. y Starling K.E.: *Can. J. Chem. Eng.* 48: 468 (1970).
39. Brelvi S. W. y O'Connell J. P.: *AIChE J.* 18: 1239 (1972).
40. Brough H. W., Schlinger W. G. y Sage B. H.: *Ind. Eng. Chem.* 43: 2442 (1951).
41. Brown G. G., Souders M. y Smith R. L.: *Ind. Eng. Chem.* 24: 513 (1932).
42. Carnahan N. F. y Starling K. E.: *J. Chem. Phys.* 51: 635 (1969).
43. Carnahan N. F. y Starling K. E.: *AIChE J.* 18: 1184 (1972).
44. Cooper H. W. y Goldfrank J. C.: *Hydrocarbon Process.* 46 (12): 141 (1967).
45. Cope J. Q., Lewis W. K. y Weber H. C.: *Ind. Eng. Chem.* 23: 887 (1931).
46. Cox K. W., et al.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10: 245 (1971).
47. Crain R. W. y Sonntag R. E.: *J. Chem. Eng. Data* 12: 73 (1967).
48. Cullen E. J. y Kobe K. A., : *AIChE J.* 1: 452 (1955).
49. Curl R. F. y Pitzer K. S.: *Ind. Eng. Chem.* 50: 265 (1958).
50. Chaudron J., Asselineau L. y Renon H.: *Chem. Eng. Sci.* 28: 839 (1973).
51. Chaudron J., Asselineau L. y Renon H.: *Chem. Eng. Sci.* 28: 1991 (1973).
52. Chueh P. L. y Prausnitz J. M.: *AIChE J.* 13: 1099 (1967).
53. Chueh P. L. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6: 492 (1967).
54. Chueh P. L. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem.* 60 (3): 34 (1968).
55. Chung W. K., Hamam S. E. M. y Lu B. C. Y.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 16: 494 (1977).
56. Daubert T. E.: Cap. 10, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T.S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
57. Daubert T. E.: *Hydrocarbon Process.* 59 (3): 107 (1980).
58. Deiters U.: *Chem. Eng. Sci.* 36: 1139, 1147 (1981).
59. de Nevers N. y Martin J. J.: *AIChE J.* 6: 43 (1960).
60. de Santis R., Breedveld G.J.F. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 13: 374 (1974).
61. de Santis R. y Grande B.: *AIChE J.* 25: 931 (1979).
62. de Santis R., Marrelli L. y Sandulli M.: *Chem. Eng. Sci.* 30: 659 (1975).
63. Djordjević B. D., Duduković A. N. M. y Tasić A.Ž.: *AIChE J.* 26: 858 (1980).
64. Djordjević B. D., Duduković A. N. M. y Tasić A.Ž.: *Chem. Eng. Sci.* 35: 752 (1980).
65. Djordjević B. D., et al.: *Chem. Eng. Sci.* 32: 1103 (1977).
66. Dodge B. F.: "Chemical Engineering Thermodynamics". Cap. V. Mc.Graw Hill, 1944.
67. Donohue M. D. y Prausnitz J. M.: *AIChE J.* 24: 849 (1978); Reporte de Investigación RR-26, Proyecto 721. Gas Processors Association. Tulsa, Okla. U.S.A., julio de 1977.
68. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 46 (4): 165, (5): 187, (7): 139 (1967).
69. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 47 (9): 239 (1968).
70. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 47 (10): 145 (1968).
71. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 47 (11): 205 (1968).
72. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 47 (12): 123 (1968).
73. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 50 (9): 183 (1971).
74. Edmister W. C.: *Hydrocarbon Process.* 51 (1): 109 (1972).
75. Edmister W. C., Thompson R. E. y Yarborough L.: *AIChE J.* 9 : 116 (1963).
76. Edmister W. C., Vairogs J. y Klekers A. J.: *AIChE J.* 14: 479 (1968).
77. Elshayal I. M. y Lu B. C. Y.: *Can. J. Chem. Eng.* 51: 76 (1973).
78. Epstein L. F.: *Chem. Eng. Sci.* 31: 87 (1976).
79. Eubank P. T.: Cap. 11, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T.S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
80. Eubank P. T. y Smith J. M.: *AIChE J.* 8: 117 (1962).

81. Evelein K. A. y Moore R. G.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **18**: 618 (1979).
82. Fedors R. F.: *AIChE J.* **25**: 202 (1979).
83. Firoozabadi A., Hekim Y. y Katz D. L.: *Can. J. Chem. Eng.* **56**: 610 (1978).
84. Freze R.: comunicación personal, junio 23 de 1981.
85. Freze R. y Chevalier J. L.: *Can. J. Chem. Eng.* **56**: 375 (1978).
86. Fuller G. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**: 254 (1976).
87. Gambill W. R.: *Chem. Eng.* **66** (21): 195 (1959).
88. Gates D. S. y Thodos G.: *AIChE J.* **6**: 50 (1960).
89. Gmehling J., Liu D.D. y Prausnitz J. M.: *Chem. Eng. Sci.* **34**: 951 (1979).
90. Gómez Nieto M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **18**: 197 (1979).
91. Gómez Nieto M. y Thodos G.: *Can. J. Chem. Eng.* **54**: 438 (1976).
92. Gómez Nieto M. y Thodos G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**: 45 (1978).
93. Góral M., et al.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**: 267 (1981).
94. Graboski M. S. y Daubert T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**: 443 (1978).
95. Graboski M. S. y Daubert T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**: 448 (1978).
96. Graboski M. S. y Daubert T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **18**: 300 (1979).
97. Gray R. D.: Cap 14, *Advances in Chemistry Series*, No. 182. "Equations of State in Engineering and Research". Editores: K. C. Chao y R.L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
98. Gray R. D., Rent N. H. y Zudkevitch D.: *AIChE J.* **16**: 991 (1970).
99. Griskey R. G. y Canjar L. N.: *AIChE J.* **9**: 182 (1963).
100. Gubbins K. E.: *AIChE J.* **19**: 684 (1973).
101. Gubbins K. E. y Twu C. H.: Cap 18, *ACS Symposium Series* No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T.S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
102. Guggenheim E. A., Mc Glashan F.R.S. y Mc Glashan M. L.: *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **206**: 448 (1951).
103. Gunn R. D., Chueh P. L. y Prausnitz J. M.: *AIChE J.* **12**: 937 (1966).
104. Gunn R. D. y Yamada T.: *AIChE J.* **17**: 1341 (1971).
105. Halm R. L. y Stiel L. I.: *AIChE J.* **13**: 351 (1967).
106. Halm R. L. y Stiel L. I.: *AIChE J.* **16**: 3 (1970).
107. Hamam S. E. M., et al.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **16**: 51 (1977).
108. Hamam S. E. M. y Lu B. C. Y.: *Chem. Eng. J.* **15**: 121 (1978).
109. Hankinson R. W. y Thomson G. H.: *AIChE J.* **25**: 653 (1979).
110. Hankinson R. W. y Thomson G. H.: *Hydrocarbon Process.* **58** (9): 277 (1979).
111. Harlacher E. A. y Braun W. C.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **9**: 479 (1970).
112. Harmens A.: *Cryogenics* **15**: 217 (1975).
113. Harmens A.: *Cryogenics* **17**: 519 (1977).
114. Harmens A. y Knapp H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19**: 291 (1980).
115. Harmens A. y Oellrich L. R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**: 232 (1978).
116. Hayden G. J. y O'Connell J. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **14**: 209 (1975).
117. Hederer H., Peter S. y Wenzel H.: *Chem. Eng. J.* **11**: 183 (1976).
118. Henderson D.: Cap 1, *Advances in Chemistry Series* No. 182. "Equations of State in Engineering and Research". Editores: K. C. Chao y R.L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
119. Henry W. P. y Danner R. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**: 373 (1978).
120. Hicks C.P. y Young C. L.: *Chem. Rev.* **75**: 119 (1975).
121. Hirschfelder J. O., et al.: *Ind. Eng. Chem.* **50**: 375 (1958).
122. Hissong D. W. y Kay W. B.: *AIChE J.* **16**: 580 (1970).
123. Hiza M.J. y Duncan A. G.: *AIChE J.* **16**: 733 (1970).

124. Hlavatý K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 38: 1868 (1973).
125. Hlavatý K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 38: 2181 (1973).
126. Hlavatý K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 39: 2927 (1974).
127. Hooper E. D. y Joffe J.: J. Chem. Eng. Data 5: 155 (1960).
128. Hopke S. W.: Cap 9, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T.S. Storvick y S.I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
129. Horvath A. L.: Chem. Eng. Sci. 27: 1185 (1972).
130. Horvath A. L.: Chem. Eng. Sci. 29: 1334 (1974).
131. Horvath C. y Lin H. J.: Can J. Chem. Eng. 55: 450 (1977).
132. Hsi C. y Lu B. C. Y.: AIChE J. 20: 616 (1974).
133. Huron M. J.: Chem. Eng. Sci. 31: 837 (1976).
134. Huron M. J., Dufour G. N. y Vidal J.: Fluid Phase Equil. 1: 247 (1977/1978).
135. Huron M. J. y Vidal J.: Fluid Phase Equil. 3: 255 (1979).
136. Ishii Y. y Otto F. D.: Can. J. Chem. Eng. 51: 601 (1973).
137. Ishikawa T., Chung W. K. y Lu B. C. Y.: AIChE J. 26: 372 (1980).
138. Joffe J.: Ind. Eng. Chem. 39: 837 (1947).
139. Joffe J.: J. Am. Chem. Soc. 69: 540 (1947).
140. Joffe J.: Chem. Eng. Prog. 45 (2): 160 (1949).
141. Joffe J.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 15: 298 (1976).
142. Joffe J.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20: 168 (1981).
143. Joffe J.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20: 578 (1981).
144. Joffe J., Schroeder G.M. y Zudkevitch D.: AIChE J. 16: 496 (1970).
145. Joffe J. y Zudkevitch D.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 5: 455 (1966).
146. Joffe J. y Zudkevitch D.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 63 (81): 43 (1967).
147. Joffe J. y Zudkevitch D.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 9: 545 (1970).
148. Johnson D. W. y Colver C. P.: Hydrocarbon Process. 47 (12): 79 (1968).
149. Johnson J. D.: AIChE J. 27: 166 (1981).
150. Johnson K. P. y Eckert C. A.: AIChE J. 27: 773 (1981).
151. Jones H. D.: J. Chem. Phys. 55: 2640 (1971).
152. Juárez Romero D.: comunicación personal, abril de 1981.
153. Kato M., Chung W. K. y Lu B. C. Y.: Can. J. Chem. Eng. 54: 441 (1976).
154. Kato M., Chung W. K. y Lu B. C. Y.: Chem. Eng. Sci. 31: 733 (1976).
155. Kaufmann T. G.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 7: 115 (1968).
156. Kay W. B.: Ind. Eng. Chem. 28: 1014 (1936).
157. Kesler M. G. y Lee B. I.: Hydrocarbon Process. 55 (3): 153 (1976).
158. Kesler M. G. y Lee B. I.: Cap 12, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in The Chemical Industry". Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
159. Kesler M. G., Lee B. I. y Sandler S. I.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 18: 49 (1979).
160. Khoury F. M.: Hydrocarbon Process. 57 (12): 155 (1978).
161. Korn G. A. y Korn T. M.: "Mathematical Handbook for Scientists And Engineers". pag: 23. Mc Graw Hill, 1961.
162. Kreglewski A.: J. Phys. Chem. 71: 2860 (1967).
163. Kreglewski A.: J. Phys. Chem. 72: 2280 (1968).
164. Kreglewski A. y Chen S. S.: Cap. 11, Advances in Chemistry Series No. 182. "Equations of State in Engineering and Research". Editores: K. C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
165. Krolkowski T. S.: Cap 3, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
166. Kumar K. H. y Starling K. E.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 19: 128 (1980).
167. Lambert J. D., et al.: Proc. Roy. Soc., Ser. A 196: 113 (1949).
168. Leduc A.: Compt. Rend. 126: 1859 (1898).
169. Lee B. I. y Edmister W. C.: AIChE J. 17: 1412 (1971).

170. Lee B. I. y Edmister W. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10**: 32 (1971).
171. Lee B. I., Erbar J. H. y Edmister W. C.: *Chem. Eng. Prog.* **68** (9): 83 (1972).
172. Lee B. I., Erbar J. H. y Edmister W. C.: *AIChE J.* **19**: 349 (1973).
173. Lee B. I. y Kesler M. G.: *AIChE J.* **21**: 510 (1975).
174. Lee T. J., Lee L. L. y Starling K. E.: Cap 7, *Advances in Chemistry Series* No. 182. "Equations of State in Engineering and Research". Editores K. C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
175. Leland T. W.: *AIChE J.* **12**: 1227 (1966).
176. Leland T. W.: "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry", pp.: 283 - 333. Segunda Conferencia Internacional Berlin (Oeste), marzo 17-21 de 1980. Deutsche Gasellschaft Für Chemisches Apparatewesen e. V. Frankfurt/Main, 1980.
177. Leland T. W. y Chappellear P. S.: *Ind. Eng. Chem.* **60** (7): 15 (1968).
178. Leung P. K. y Quon D.: *AIChE J.* **12**: 596 (1966).
179. Lewis G. N. y Randall M.: "Thermodynamics". Revisado por K. S. Pitzer y L. Brewer. Segunda Edición. Mc Graw Hill, 1961.
180. Lin C. T., et al.: *Hydrocarbon Process.* **59** (5): 229; (8): 117; (11): 225 (1980).
181. Lin C. T. y Daubert T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**: 544 (1978).
182. Lin C. T. y Daubert T. E.: *AIChE J.* **25**: 365 (1979).
183. Lin C. T. y Daubert T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19**: 51 (1980).
184. Lin H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19**: 501 (1980).
185. Lu B. C. Y., et al.: *J. Chem. Eng. Data* **18**: 241 (1973).
186. Martin J. J.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. No. 44*, Vol. 59: 120 (1963).
187. Martin J. J.: *Ind. Eng. Chem.* **59** (12): 34 (1967).
188. Martin J. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **18**: 81 (1979).
189. Martin J. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19**: 130 (1980).
190. Martin J. J. y Hou Y. C.: *AIChE J.* **1**: 142 (1955).
191. Mathias P. M. y O'Connell J. P.: *Chem. Eng. Sci.* **36**: 1123 (1981).
192. Mc Elroy F. J. y Williamson A. G.: *Chem. Eng. Sci.* **30**: 819 (1975).
193. Medani M. S. y Hasan M. A.: *Can. J. Chem. Eng.* **56**: 251 (1978).
194. Meissner H. P. y Seferian R.: *Chem. Eng. Prog.* **47**: 579 (1951).
195. Mentzer R. A., Greenkorn R. A. y Chao K. C.: *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.* **20**: 240 (1981).
196. Michelsen M. L.: *Fluid Phase Equil.* **4**: 1 (1980).
197. Mills M. B., Wills M. J. y Bhirud V. L.: *AIChE J.* **26**: 902 (1980)
198. Mohanty K. K. y Davis H. T.: *AIChE J.* **25**: 701 (1979).
199. Motard R. L. y Organick E. I.: *AIChE J.* **6**: 39 (1960).
200. Nakamura R., Breedveld G. J. F. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **15**: 557 (1976).
201. Newton R. H.: *Ind. Eng. Chem.* **27**: 302 (1935).
202. Nishida N., Ohba M. y Arai Y.: *Fluid Phase Equil.* **4**: 303 (1980)
203. O'Connell J. P.: Discusión, ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry". Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
204. Oellrich L. R., Knapp H. y Prausnitz J. M.: *Fluid Phase Equil.* **2**: 163 (1978).
205. Oellrich L. R., et al.: *Intern. Chem. Eng.* **21**: 1 (1981).
206. Olazola Arizmendi I. Y. I. y Castro Virgos V. A.: Tesis Profesional de Ingeniero Químico. Facultad de Química. U.N.A.M., 1978.
207. Opfell J. B., Sage B. H. y Pitzer K. S.: *Ind. Eng. Chem.* **48**: 2069 (1956).
208. Partington J. R.: "An Advanced Treatise on Physical Chemistry". Vol. 1: "The Properties of Gases". Longmans, Green and Company. Londres, 1949.
209. Passut C. A. y Danner R. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **12**: 365 (1973).
210. Patrick-Yeboah J. R. y Reid R. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**: 315 (1981).

211. Peng D. Y. y Robinson D. B.: *Can. J. Chem. Eng.* 54: 595 (1976).
212. Peng D. Y. y Robinson D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15: 59 (1976).
213. Peng D. Y. y Robinson D. B.: *AIChE J.* 23: 137 (1977).
214. Peng D. Y. y Robinson D. B.: Cap. 10, *Advances in Chemistry Series No. 182. "Equations of State in Engineering and Research"*. Editores: K. C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
215. Perry R. H. y Chilton C. H.: "Chemical Engineers' Handbook". Quinta Edición. pp.: 2-9 y 2-10. Mc Graw Hill Book Company, 1973.
216. Peslut D. R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17: 235 (1978).
217. Pitzer K. S.: *J. Chem. Phys.* 7: 583 (1939).
218. Pitzer K. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 77: 3427 (1955).
219. Pitzer K. S.: Cap 1, *ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"*. Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
220. Pitzer K. S. y Brewer L.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8: 917 (1979).
221. Pitzer K. S. y Curl R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 79: 2369 (1957).
222. Pitzer K. S. y Hultgren G. O.: *J. Am. Chem. Soc.* 80: 4793 (1958).
223. Pitzer K. S., et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 77: 3433 (1955).
224. Plöcker U.J. y Knapp H.: *Hydrocarbon Process.* 55 (5): 199 (1976).
225. Plöcker U.J., Knapp H. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17: 324 (1978).
226. Polling B. E., Grens II E. A. y Prausnitz J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20: 127 (1981).
227. Popovski D. B.: *Int. J. Num. Meth. Eng.* 14: 1574 (1979).
228. Prausnitz J. M.: Cap 2, *ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"*. Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
229. Prausnitz J. M. y Gunn R. D.: *AIChE J.* 4: 430 (1958).
230. Quayle O. R.: *Chem. Rev.* 53: 439 (1953).
231. Rackett H. G.: *J. Chem. Eng. Data* 15: 514 (1970).
232. Rackett H. G.: *J. Chem. Eng. Data* 16: 308 (1971).
233. Raimondi L.: *Chem. Eng. Sci.* 35: 1269 (1980).
234. Ramaiah V. y Stiel L. I.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11: 501 (1972).
235. Ramaiah V. y Stiel L. I.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 12: 305 (1973).
236. Redlich O. y Kwong J. N. S.: *Chem. Rev.* 44: 233 (1949).
237. Ree F. H.: *J. Chem. Phys.* 36: 3373 (1962).
238. Reid R. C.: *Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser.* 64 (5): 1 (1968).
239. Reid R. C. y Leland T. W.: *AIChE J.* 11: 228 (1965).
240. Reid R. C., Prausnitz J. M. y Sherwood T. K.: "The Properties of Gases and Liquids". Tercera Edición. Mc Graw Hill. 1977.
241. Riazi M. R. y Daubert T. E.: *Hydrocarbon Process.* 59(3) : 115 (1980).
242. Robinson D. B., Peng D. Y. y Ng H. J.: Cap 8, *ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"*. Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society. 1977.
243. Robinson D. B., Peng D. Y. y Ng H. J.: *Hydrocarbon Process.* 57 (4): 95 (1978).
244. Robinson D. B., Peng D. Y. y Ng H. J.: *Hydrocarbon Process.* 58 (9): 269 (1979).
245. Robinson R. L. y Jacoby R. H.: *Hydrocarbon Process.* 14 (4): 141 (1965).
246. Rowlinson J. S.: Cap. 16, *ACS Symposium Series No. 60. "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry"*. Editores: T. S. Storvick y S. I. Sandler. American Chemical Society, 1977.
247. Rummens F. H. A. y Rajan S.: *Can. J. Chem. Eng.* 57: 349 (1979).
248. Schmidt G. y Wenzel H.: *Chem. Eng. Sci.* 35: 1503 (1980).
249. Schotte W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19: 432 (1980).
250. Schotte W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20: 578 (1981).

251. Sehgal I. J.S., et al.: *Hydrocarbon Process.* 47 (8): 137 (1968).
252. Selleck F. T., Opfeil J. B. y Sage B. H.: *Ind. Eng. Chem.* 45: 1350 (1953).
253. Seshadri D. N., Viswanath D. S. y Kuloor N. R.: *J. Chem. Eng. Data* 12: 70 (1967).
254. Shah M. K. y Bishnoi P. R.: *Can. J. Chem. Eng.* 56: 478 (1978).
255. Shah K. K. y Thodos G.: *Ind. Eng. Chem.* 57 (3): 31 (1965).
256. Sherwood T. K.: *J. Chem. Eng. Data* 7: 47 (1962).
257. Simon R. y Briggs J. E.: *AIChE J.* 10: 548 (1964).
258. Simonet R. y Behar E.: *Chem. Eng. Sci.* 31: 37 (1976).
259. Soave G.: *Chem. Eng. Sci.* 27: 1197 (1972).
260. Scave G.: *Int. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 56*: 1.2/1 (1979).
261. Soave G.: *Chem. Eng. Sci.* 35: 1725 (1980).
262. Sommerfeld J. T. y Perry G. L.: *Hydrocarbon Process.* 47 (10): 109 (1968).
263. Spear R. R., Robinson R. L. y Chao K. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 8: 3 (1969).
264. Spear R. R., Robinson R. L. y Chao K. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10: 588 (1971).
265. Squire W.: *Intern. J. Num. Meth. Eng.* (15): 1106 (1980).
266. Starling K. E.: *Hydrocarbon Process.* 50 (3): 101 (1971).
267. Starling K. E.: "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems". Gulf Publishing Company, Houston, 1973.
268. Starling K. E. y Han M. S.: *Hydrocarbon Process.* 51 (5): 129 (1972).
269. Starling K. E. y Han M. S.: *Hydrocarbon Process.* 51 (6): 107 (1972).
270. Starling K. E. y Powers J. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9: 531 (1970).
271. Su G. J. y Chang C. H.: *Ind. Eng. Chem.* 38: 800, 802, 803 (1946).
272. Su G. J. y Chang C. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 68: 1080 (1946).
273. Sugie H. y Lu B. C. Y.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9: 428 (1970).
274. Sugie H. y Lu B. C. Y.: *AIChE J.* 17: 1068 (1971).
275. Tang Y.P.: *Can. J. Chem. Eng.* 48: 726 (1970).
276. Tarakad R. R. y Danner R. P.: *AIChE J.* 22: 409 (1976).
277. Tarakad R. R., Spencer C. F. y Adler S. B.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18: 726 (1979).
278. Teja A. S.: *Chem. Eng. Sci.* 33: 609 (1978).
279. Teja A. S.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18: 435 (1979).
280. Teja A. S., Patel N. C. y Ng N. H.: *Chem. Eng. Sci.* 33: 624 (1978).
281. Thompson P. A. y Becker F.: *Chem. Eng. Sci.* 34: 93 (1979).
282. Tsouopoulos C.: *AIChE J.* 20: 263 (1974).
283. Tsouopoulos C.: *AIChE J.* 21: 827 (1975).
284. Tsouopoulos C.: *AIChE J.* 24: 1112 (1978).
285. Tsouopoulos C.: Cap 8, *Advances in Chemistry Series No. 182. "Equations of State in Engineering and Research"*. Editores: K. C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
286. Tsouopoulos C. y Prausnitz J. M.: *Cryogenics* 9: 315 (1969).
287. Usdin E. y Mc Auliffe J. C.: *Chem. Eng. Sci.* 31: 1077 (1976).
288. van der Waals: *Compt. Rend.* 126: 1856 (1898).
289. van Kasteren P. H. G. y Zeldenrust H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18: 339 (1979).
290. van Ness H. C.: *AIChE J.* 1: 100 (1955).
291. Vargaftik N. B.: "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases". Segunda Edición. John Wiley & Sons, Nueva York, 1975.
292. Veeranna D. y Rihani D. N.: *J. Chem. Eng. Data* 25: 267 (1980).
293. Vetere A.: *AIChE J.* 22: 950 (1976); 23: 406 (1977).
294. Vidal J.: *Chem. Eng. Sci.* 33: 787 (1978).
295. Wenzel H. y Rupp W.: *Chem. Eng. Sci.* 33: 683 (1978).
296. Wenzel H. y Schmidt G.: *Fluid Phase Equil.* 5: 3 (1981).
297. Wichterle I.: *Fluid Phase Equil.* 2: 59 (1978/1979).

298. Wilson G. M.: Adv. Cryog. Eng. 9: 168 (1964).
 299. Wilson G. M.: Adv. Cryog. Eng. 11: 392 (1966).
 300. Won K. W. y Walker C. K.: Cap. 13, Advances in Chemistry Series No. 182, "Equations of State in Engineering and Research". Editores: K. C. Chao y R. L. Robinson. American Chemical Society, 1979.
 301. Yamada T.: AIChE J. 19: 286 (1973).
 302. Yorizane M., Masuoka H.: Int. Chem. Eng. 9: 532 (1969).
 303. Zemansky M. W.: "Heat and Thermodynamics". Quinta Edición, pp.: 29 -35. Mc Graw Hill, 1968.
 304. Zudkevitch D. y Joffe J.: AIChE J. 16: 112 (1970).
 305. Zudkevitch D. y Kaufmann T. G.: AIChE J. 12: 577 (1966).

REFERENCIAS DE LOS DATOS

306. Anderson L. N., Kudchadker A. P. y Eubank P. T.: J. Chem. Eng. Data 13: 321 (1968).
 307. Beattie J. A., Kay W. B. y Kaminsky J.: J. Am. Chem. Soc. 59: 1589 (1937).
 308. Beattie J. A., Levine S.W. y Douslin D. R.: J. Am. Chem. Soc. 74: 4778 (1952).
 309. Beattie J. A. y Marple S.: J. Am. Chem. Soc. 72: 1449 (1950).
 310. Beattie J. A. y Marple S.: J. Am. Chem. Soc. 72: 4143 (1950).
 311. Beattie J. A., Marple S. y Edwards D.G.: J. Chem. Phys. 18: 127 (1950).
 312. Benson M. S. y Winnick J.: J. Chem. Eng. Data 16: 154 (1971).
 313. Berman H. A. y West E. D.: J. Chem. Eng. Data 12: 197 (1967).
 314. Bhattacharyya D. y Thodos G.: J. Chem. Eng. Data 9: 530 (1964).
 315. Bier K., et al.: J. Chem. Thermodyn. 6: 1039 (1974).
 316. Boelhouwer J. W. M.: Physica 26: 1021 (1960).
 317. Burnham W. C., Holloway J. R. y Davis N. F.: Am. J. Sci. 267-A: 70 (1969).
 318. Campbell A. N. y Chatterjee R. M.: Can. J. Chem. 46: 575 (1968).
 319. Canfield F. B., Leland T. W. y Kobayashi R.: J. Chem. Eng. Data 10: 92 (1965).
 320. Canjar L. N., Goldman M. y Marchman H.: Ind. Eng. Chem. 43: 1186 (1951).
 321. Canjar L. N. y Manning F. S.: "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases". Gulf Publishing Co., Houston 1967.
 322. Corcoran W. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 37: 825 (1945).
 323. Couch E. J. y Kobe K. A.: J. Chem. Eng. Data 6: 229 (1961).
 324. Das T. R., Reed C. O. y Eubank P. T.: J. Chem. Eng. Data 18: 244 (1973).
 325. Das T. R., Reed C. O. y Eubank P. T.: J. Chem. Eng. Data 18: 253 (1973).
 326. Das T. R., Reed C. O. y Eubank P. T.: J. Chem. Eng. Data 22: 3 (1977).
 327. Day H. O. y Felsing W. A.: J. Am. Chem. Soc. 73: 4839 (1951).
 328. Deming W. E. y Shupe L. E.: Phys. Rev. 37: 638 (1931).
 329. Dillard D. D., Waxman M. y Robinson R. L.: J. Chem. Eng. Data 23: 269 (1978).
 330. Din F.: "Thermodynamic Functions of Gases" Vols. 1, 2 y 3. Butterworths, Londres 1961.
 331. Douslin D. R. y Harrison R. H.: J. Chem. Thermodyn. 8: 301 (1976).
 332. Eduljee H. E., Newitt D. M. y Weale K. E.: J. Chem. Soc. 1951: 3086.
 333. Eubank P. T. y Smith J. M.: J. Chem. Eng. Data 7: 75 (1962). ADI 6836: Biblioteca del Congreso, Washington 25, D.C.
 334. Ewing C. T., Stone J. P. y Miller R. R.: J. Chem. Eng. Data 11: 460 (1966).
 335. Ewing C. T. et al.: J. Chem. Eng. Data 11: 468 (1966).

336. Ewing C. T. et al.: J. Chem. Eng. Data 11: 473 (1966).
337. Ewing C. T. et al.: J. Chem. Eng. Data 16: 27 (1971).
338. Farrington P. S. y Sage B. H.: Ind. Eng. Chem. 41: 1734 (1949).
339. Felsing W. A. y Watson G. M.: J. Am. Chem. Soc. 64: 1822 (1942).
340. Gehrig M. y Lentz H.: J. Chem. Thermodyn. 9: 445 (1977).
341. Genco J. M., Teja A. S. y Kay W. B.: J. Chem. Eng. Data 25: 350 (1980).
342. Genco J. M., Teja A. S. y Kay W. B.: J. Chem. Eng. Data 25: 355 (1980).
343. Gindley T. y Lind J. E.: J. Chem. Phys. 54: 3983 (1971).
344. Glanville J. W., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 42: 508 (1950).
345. Goodwin R. D.: "The Thermophysical Properties of Methane From 90 to 500°K at Pressures to 700 bar" Cryogenics Division, Institute for Basic Standards, NBS, Boulder, Colorado 80302, octubre 1973.
346. Gornowski E. J., Amick E. H. y Hixson A. N.: Ind. Eng. Chem. 39: 1348 (1947).
347. Haar L. y Gallagher J. S.: J. Phys. Chem. Ref. Data 7: 635 (1978).
348. Hafez M. y Hartland S.: J. Chem. Eng. Data 21: 179 (1976).
349. Haney R. D. E. y Bliss H.: Ind. Eng. Chem. 36: 985 (1944).
350. Harrison R. H. y Douslin D. R.: J. Chem. Eng. Data 22: 24 (1977).
351. Helgeson N. L. y Sage B. H.: J. Chem. Eng. Data 12: 47 (1967).
352. Hirth L. J. y Kobe K. A.: J. Chem. Eng. Data 6: 233 (1961).
353. Hsu C. C. y Mc Ketta J. J.: J. Chem. Eng. Data 9: 45 (1964).
354. Johnson E. W. y Nash L. K.: J. Am. Chem. Soc. 72: 547 (1950).
355. Jones M. L., et al.: Chem. Eng. Prog. Ser. 59 (44): 52 (1963)
356. Kang T. L., et al.: J. Chem. Eng. Data 6: 220 (1961).
357. Kay W. B.: Ind. Eng. Chem. 32: 358 (1940).
358. Keller R. M. y Stiel L. I.: J. Chem. Eng. Data 22: 241 (1977).
359. Kennedy G. C.: Am. J. Sci. 252: 225 (1954).
360. Kennedy G. C.: Am. J. Sci. 255: 724 (1957).
361. Kozicki W., Cuffel R. F. y Sage B. H.: J. Chem. Eng. Data 7: 173 (1962).
362. Ku P. S. y Dodge B. F.: J. Chem. Eng. Data 12: 158 (1967).
363. Kumagai A. e Iwasaki H.: J. Chem. Eng. Data 23: 193 (1978).
364. Kumagai A. e Iwasaki H.: J. Chem. Eng. Data 24: 261 (1979).
365. Lenoir J. M., Hayworth K. E. y Hipkin H. G.: J. Chem. Eng. Data 16: 280 (1971).
366. Lenoir J. M. y Hipkin H. G.: J. Chem. Eng. Data 15: 368 (1970).
367. Lenoir J. M., Rebert C. J. y Hipkin H. G.: J. Chem. Eng. Data 16: 401 (1971).
368. Lenoir J. M., Robinson D. R. y Hipkin H. G.: J. Chem. Eng. Data 15: 23 (1970).
369. Lenoir J. M., Robinson D. R. y Hipkin H. G.: J. Chem. Eng. Data 15: 26 (1970).
370. Li K. y Canjar L. N.: AIChE J. 2: 448 (1956).
371. Lin D. C. K., Silberberg I. H. y Mc Ketta J. J.: J. Chem. Eng. Data 15: 483 (1970).
372. Lo H. Y. Stiel L. I.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 8: 713 (1969).
373. Macriss R. A.: J. Chem. Eng. Data 12: 28 (1967).
374. Mage D. T., et al.: Chem. Eng. Prog. Ser. 59 (44): 61 (1963).
375. Marchman H., Prengle W. H. y Motard R. L.: Ind. Eng. Chem. 41: 2658 (1949).
376. Mc Cart R. D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 2: 923 (1973).
377. Mc Cracken P. G. y Smith J. M.: AIChE J. 2: 498 (1956); ADI 5051: Biblioteca del Congreso, Washington 25, D.C.
378. Mears W. H., Rosenthal E. y Sinka J. V.: J. Chem. Eng. Data 11: 338 (1966).
379. Mears W. H., Rosenthal E. y Sinka J. V.: J. Phys. Chem. 73: 2254 (1969).
380. Mousa A. N.: J. Chem. Eng. Data 26: 248 (1981).
381. Naiditch S., Paez O. A. y Thompson J. C.: J. Chem. Eng. Data 12: 165 (1967).
382. Nichols W. B., Reamer H. H. y Sage B. H.: AIChE J. 3: 262 (1957).
383. Olds R. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 38 (3): 301 (1946).

384. Olds R. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 35: 922 (1943).
385. Olds R. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 36: 282 (1944).
386. Olds R. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 41: 475 (1949).
387. Organick E. I. y Studhalter W. R.: Chem. Eng. Prog. 44: 847 (1948).
388. Perry R. H. y Chilton C. H.: "Chemical Engineer's Handbook". Quinta Edición. Mac Graw Hill, 1973.
389. Petty L. B. y Smith J. M.: Ind. Eng. Chem. 47: 1258 (1955).
390. Prasad D. H. L. y Viswanath D. S.: J. Chem. Eng. Data 25: 374 (1980).
391. Ražnjević K.: "Handbook of Thermodynamic Tables and Charts". Hemisphere Publishing Corporation. Mc Graw Hill, 1976.
392. Reamer H. H. y Sage B. H.: Ind. Eng. Chem. 43: 1628 (1951).
393. Reamer H. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 39: 77 (1947).
394. Reamer H. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 41: 482 (1949).
395. Reamer H. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 42: 140 (1950).
396. Reamer H. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 45: 1805 (1953).
397. Reamer H. H., Sage B. H. y Lacey W. N.: J. Chem. Eng. Data 5: 44 (1960) (Copia Corregida).
398. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 34: 1526 (1942).
399. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 36: 88 (1944).
400. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 36: 956 (1944).
401. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 39: 206 (1947).
402. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 44: 198 (1952).
403. Reamer H. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 45: 1810 (1953).
404. Reid R. C. y Smith J. M.: Chem. Eng. Prog. 47: 415 (1951).
405. Riggio R., et al.: J. Chem. Eng. Data 25: 318 (1980).
406. Robinson D. B., et al.: J. Chem. Eng. Data 20: 153 (1975).
407. Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 30: 673 (1938).
408. Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 31: 1497 (1939).
409. Sage B. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 34: 730 (1942).
410. Sage B. H., Lacey W. N. y Shaafsma J. G.: Ind. Eng. Chem. 27: 48 (1935).
411. Sage B. H., Lavender H. M. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 32: 743 (1940).
412. Sage B. H., Olds R. H. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 40: 1453 (1948).
413. Sage B. H., Schaafsma J. G. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 26: 1218 (1934).
414. Sage B. H., Webster D. C. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 29: 658 (1937).
415. Sage B. H., Webster D. C. y Lacey W. N.: Ind. Eng. Chem. 29: 1188 (1937).
416. Sage B. H., et al.: Ind. Eng. Chem. 34: 1108 (1942).
417. Sanni S. A. y Hutchinson P.: J. Chem. Eng. Data 18: 317 (1973).
418. Sass A., Dodge B. F. y Bretton R. H.: J. Chem. Eng. Data 12: 168 (1967).
419. Sinor J. E. y Kurata F.: J. Chem. Eng. Data 11: 1 (1966).
420. Smith J. M.: Chem. Eng. Prog. 44: 521 (1948).
421. Stearns W. V. y Emmanuel G. J.: Ind. Eng. Chem. 35: 602 (1943).
422. Stone J. P., et al.: J. Chem. Eng. Data 11: 309 (1966).
423. Storvick T. S. y Smith J. M.: J. Chem. Eng. Data 5: 133 (1960).
424. Stroud L., Miller J. E. y Brandt W. L.: J. Chem. Eng. Data 5: 51 (1960).
425. Suh K. W. y Storvick T. S.: AIChE J. 13: 231 (1967).
426. Tanishita I., et al.: J. Chem. Thermodyn. 8: 1 (1976).
427. Tanner H. G., Benning A. F. y Matheson W. F.: Ind. Eng. Chem. 31: 878 (1939).
428. Theeuwes F. y Bearman R. J.: J. Chem. Thermodyn 2: 171 (1970).
429. "Thermex" Manual de Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), 1972.
430. Vargaftik N. B. "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases". Segunda Edición. John Wiley & Sons Inc., 1975.
431. Vaughn W. E. y Graves N. R.: Ind. Eng. Chem. 32: 1252 (1940).
432. Vennix A. J., Leland T. W. y Kobayashi R.: J. Chem. Eng. Data 15: 238 (1970).
433. Vohra S. P., et al.: J. Chem. Eng. Data 7: 150 (1962).

434. Weast R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press, Inc. 58ava. Edición, 1977-1978.
435. Weber J. H.: AICHE J. 1: 211 (1955).
436. Weber J. H.: AICHE J. 5: 8 (1959).
437. Weltner W. y Pitzer K. S.: J. Am. Chem. Soc. 73: 2606 (1951).
438. West J. R.: Chem. Eng. Prog. 44 (4): 287 (1948).
439. Wilhoit R. C. y Zwolinski B. J.: J. Phys. Chem. Ref. Data 2: Suplemento No.1 (1973).
440. Yarborough L. y Edmister W. C.: AICHE J. 11: 492 (1965).
441. Yarrington R. M. y Kay W. B.: J. Chem. Eng. Data 5: 24 (1960).
442. Yergovich T. W., Scift G. W. y Kurata F.: J. Chem. Eng. Data 16: 222 (1971).
443. Yesavage V. F., Katz D. L. y Powers J. E.: J. Chem. eng. Data 14: 197 (1969).
444. Young S.: J. Chem. Soc. 77: 1145 (1900).
445. Zander M. y Thomas W.: J. Chem. Eng. Data 24: 1 (1979).
446. Zordan T. A. y Henry R. M.: J. Chem. Eng. Data 20: 343 (1975).

REFERENCIAS ADICIONALES

447. Hála E., Pick J., Fried V. y Vilim O. : "Vapor - Liquid Equilibrium". Pergamon Press, 2a. Edición, 1967.
448. Mathias P. M.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22: 385 (1983).
449. Sommerfeld A.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics". Lectures on Theoretical Physics. Academic Press, 1964.
450. Varios autores: Ann. Rev. Phys. Chem. 1 (1950) en adelante, "Solution of Nonelectrolytes".