



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores "CUAUTITLAN"

ECUACION DE ESTADO PARA COMPUESTOS PUROS QUE
CUBRE LAS REGIONES GAS-LIQUIDO-SOLIDO, BASADA
EN UN MODELO DE TERMODINAMICA ESTADISTICA.

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

DAVID ERNESTO MARQUEZ FLORES

Director de Tesis:
DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA



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 está 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.

CONTENIDO

Lista de Símbolos	v
INTRODUCCION	1
Capítulo 1. ANTECEDENTES.	5
1.1.- Método de Peng-Robinson para el Cálculo del Equilibrio Sólido-Líquido-Vapor.	6
1.2.- Método de Soave para el Ajuste del Equilibrio Sólido-Líquido.	9
1.3.- Modificación de la Ecuación de Van der Waals para la Predicción del Equilibrio Sólido-Líquido-Gas.	11
1.4.- Ecuación de Longuet-Higgins y Widom para la Determinación del Punto de Fusión Basada en un Modelo de Esfera Dura.	14
Capítulo 2. FUNDAMENTO TEORICO DEL MODELO.	21
2.1.- Algunos Conceptos de Mecánica Estadística.	21
2.1.1.- Modelo Canónico.	23
2.1.2.- Función de Partición.	27
2.2.- Diferencias a Nivel de Estructura Molecular Entre Sólido, Líquido y Gas.	31
2.3.- Cálculo de Propiedades Termodinámicas.	33
2.3.1.- A Partir de una Función de Partición.	33
2.3.2.- A Partir de una Ecuación de Estado.	39

2.4.-	Teoría de Perturbación y el Modelo de Volumen Libre de Van der Waals.	49
2.4.1.-	Potencial Intermolecular.	49
2.4.2.-	Modelo Simple de Van der Waals	53
2.5.-	Modelo de Esfera Dura para el Gas-Líquido.	61
2.6.-	Modelo de Prigogine para el Sólido.	72
2.7.-	Inclusión de las Fuerzas de Atracción por Medio de un Modelo Tipo Van der Waals.	81
Capítulo 3.	CALCULO DE PARAMETROS Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES	88
3.1.-	Ajuste del Equilibrio Sólido-Líquido y Sólido-Vapor Utilizando la Ecuación de Soave en la Fase Fluida.	88
3.2.-	Obtención de Parámetros.	110
3.3.-	Comparación de Modelo con Datos Experimentales y Cálculo de Propiedades.	113
3.4.-	Predicción del Equilibrio Líquido-Vapor Utilizando el Modelo de Carnahan-Starling.	129
3.4.1.-	Obtención de Parámetros a Partir de Propiedades Críticas.	130
3.4.2.-	Ajuste del Modelo a Datos Experimentales.	136
3.4.3.-	Discusión de Resultados.	141
3.5.-	Extensión del Modelo de Prigogine-Soave a Mezclas.	144
Capítulo 4.	OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES.	148
Apéndice A.	Programas Principales y Subrutinas Empleadas Para la Predicción de las Curvas de Equilibrio y la Determinación de Propiedades.	152

Apéndice B.	Descripción del Método de Optimización Empleado en la Determinación de Parámetros Mediante el Ajuste con Datos Experimentales.	161
-------------	---	-----

BIBLIOGRAFIA.		170
---------------	--	-----

LISTA DE SIMBOLOS

A	energía de Helmholtz
A	parámetro adimensional de una ecuación de estado (ecuación 3.1-8).
α	distancia molecular promedio entre primeros vecinos.
α	término de energía intermolecular.
$\tilde{\alpha}$	parámetro adimensional de energía = α/v_m kT.
a	actividad.
B	parámetro adimensional de volumen excluido en una ecuación de estado (ecuación 3.1-9).
b	volumen excluido por molécula.
C	corrección al término de volumen dentro de la ecuación del sólido, particular a cada compuesto.
Cp	capacidad calorífica a presión constante.
Cv	capacidad calorífica a volumen constante.
D	parámetro adimensional de energía dentro de la ecuación del sólido, particular a cada compuesto.
D'	= D/C.
d	diámetro de una molécula.
E	energía total del sistema.
E	energía interna.
E_i	estado energético i
e	error de la curva de equilibrio sólido-fluido calculada con respecto a datos experimentales.
F	fuerza de interacción entre dos moléculas = dU/dr .
G	energía de Gibbs.
g_i	probabilidad intrínseca de un cierto nivel energético i.
H	entalpia

h	entalpia molar
h	constante de Planck
I	integral de la energía cinética de la expresión clásica de la función de partición para una molécula de un gas ideal monoatómico.
k	constante de Boltzman
k_{ij}	parámetro de interacción binaria (ecuación 3.5-3)
m	parámetro adimensional de una ecuación de estado que depende del factor acéntrico.
N	número total de moléculas.
n	número de moles.
n_i	número de partículas en el estado i.
P_i	probabilidad de observar un estado cuántico i dentro del colectivo canónico.
p	presión.
p°	presión de vapor.
p_i	cantidad de movimiento en la dirección i; variable conjugada de q_i en coordenadas generalizadas.
Q	función de partición del colectivo canónico.
q	función de partición de una molécula.
q_i	coordenada que localiza a las moléculas en un sistema de coordenadas generalizadas.
R	constante universal de los gases.
r	distancia entre centros de masa de dos moléculas.
s	entropía molar.
T	temperatura.
U	parámetro adimensional en la ecuación de Schmidt-Wenzel (32) que, de acuerdo al valor que tome, genera distintas funciones de densidad dentro del término de fuerzas de atracción.
U	energía potencial.
V	volumen total del sistema.
V_m	volumen de una molécula esférica, = $\pi\sigma^3/6$
\mathcal{V}	volumen molar
v	volumen por molécula. = V/N

v_0	volumen mínimo accesible a la molécula.
v_f	volumen libre accesible a la molécula.
\tilde{v}	volumen libre reducido = v_f/v
x_i	fracción mol del componente i.
Z	factor de compresibilidad.

LETRAS GRIEGAS.

α	relación adimensional entre términos de energía = a/a_c
β	= $1/kT$
γ	factor característico del arreglo de las moléculas $1 < \gamma < \sqrt{2}$.
Δ	denota una diferencia, un valor final-inicial ó diferencia en una propiedad al pasar de un estado a otro.
ϵ	parámetro adimensional de energía en la ecuación del sólido = $a/v_0 kT$
H	hamiltoniano de energía.
η	parámetro de densidad en una ecuación de esferas duras = $\tau\beta$
Λ	longitud de un orden de magnitud del de una onda de De Broglie, característica de una partícula con energía cinética del orden de kT .
λ	= $a/v_0 kT$ {16}
μ	potencial químico.
ν	número de formas diferentes en que se puede distribuir partículas en diferentes estados de energía.
Π	número total de sistemas en un colectivo (ó ensemble).
ρ	densidad.
β	densidad reducida = v_0/v
σ	distancia de máximo acercamiento entre centros de masa de dos moléculas (para esferas duras coincide con el diámetro)
τ	factor geométrico = $\pi\gamma^3/6$
ϕ	coeficiente de fugacidad
Φ	campo de potencial uniforme creado por las fuerzas de atracción.

- Ω probabilidad de obtener una distribución dada.
ω factor acéntrico.

SUPERINDICES.

- f propiedad de fusión.
L propiedad del líquido.
s propiedad del sólido.
V propiedad del vapor.
† propiedad de gas ideal.

SUBINDICES.

- c evaluación en el punto crítico.
i propiedad del componente i.
m propiedad de una mezcla multicomponente.
p.t. evaluación en el punto triple.
r propiedad reducida.
. evaluación de una propiedad utilizando término de repulsión únicamente.

INTRODUCCION

En el diseño de procesos industriales es de vital importancia el conocimiento de las propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados. Dada la gran variedad de operaciones de que dispone la Ingeniería Química y la infinidad de sustancias, ya sea puras o en mezcla, que se manejan, el conocimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos de proceso para el diseño de operaciones exige de herramientas de cálculo cada vez más completas y con un rango de aplicación cada vez más amplio.

El manejo directo de datos experimentales para tales fines es muy restringido, ya que además de que no se encuentran disponibles para muchos compuestos, tienen un rango de condiciones muy limitado y la extrapolación de datos a menudo no es muy confiable.

En este sentido, las ecuaciones de estado han tenido una gran aceptación para cubrir tales necesidades y de ahí el gran desarrollo que han tenido en años recientes.

Un problema particular para el cual no se encuentra disponible mucha información experimental e incluso no se cuenta con herramientas adecuadas para el cálculo de propiedades termodinámicas es el que se presenta en el manejo de fluidos susceptibles de solidificación bajo las condiciones de proceso. Tal problema aqueja particularmente a aquel tipo de industrias en las cuales la formación de sólidos a partir de sus fluidos de proceso presenta grandes complicaciones en la operación e incluso causa serios problemas en el equipo. El ejemplo más común en este tipo de problemas es el que se presenta en la licuefacción de gas natural en la cual la formación de hidratos y otros sólidos a partir del gas natural en ciertos puntos del proceso es de gran riesgo para la operación y el cuidado de los equipos.

Por otro lado, cuando hablamos de propiedades termodinámicas de un compuesto, nos referimos a él como un todo sin tomar en cuenta que está constituido por infinidad de partículas, cada una de las cuales presenta un comportamiento particular cuando se encuentra todo el sistema bajo determinadas condiciones, cambiando este estado molecular a cada instante. A pesar de ello, resulta evidente que las propiedades termodinámicas de un sistema dependen directamente del comportamiento de las moléculas que lo constituyen.

El tratar de predecir las propiedades termodinámicas de un sistema determinado, y de ahí entender su comportamiento, en función de aquél que presenta cada una de las moléculas que lo constituyen es una tarea prácticamente imposible debido al enorme número de moléculas presentes y al hecho de que cada una de ellas interactúa con muchas otras. De aquí la necesidad de tratar de definir tal comportamiento en función de conceptos estadísticos fundados en postulados que relacionen la media temporal de una variable mecánica con el promedio de la misma variable en un "Ensamble" de moléculas (definido posteriormente). La validez de estos postulados descansa sobre la concordancia entre la experiencia y las deducciones obtenidas de dichos postulados. Hasta el momento no hay evidencia experimental que ponga en duda la validez de los postulados de la Mecánica Estadística.

De lo anterior podemos decir que el camino más viable para generar modelos que expliquen el comportamiento de un sistema satisfactoriamente es el de la Mecánica Estadística, a través de la cual podemos interpretar el comportamiento de un sistema a escala macroscópica a través del entendimiento de su comportamiento a escala molecular.

En el presente trabajo se buscará desarrollar, mediante conceptos de Mecánica Estadística y algunos postulados que tratan de explicar el comportamiento molecular, un modelo que sea capaz de

predecir propiedades termodinámicas en un amplio rango de condiciones que cubra las regiones sólido-líquido-gas.

El desarrollo de dicho modelo se centra básicamente en el estudio y la descripción, en forma sencilla, del comportamiento de las moléculas a las densidades de la fase sólida, para lo cual se utilizará el modelo que Prigogine {21} desarrolla, a partir -- del modelo de celda para el estado líquido, aplicándolo al sólido; además, se partirá de los conceptos de esfera dura para la descripción de la fase fluida probando algunas ecuaciones que se han desarrollado en torno a este modelo, como la ecuación de Carnahan-Starling {9} que describe el comportamiento de los líquidos y gases densos.

Junto con estos modelos, que describen básicamente los --- efectos asociados al tamaño de las moléculas, se utilizará para el sólido, en la descripción de las fuerzas de atracción, un modelo de potencial de atracción del tipo del de Van Der Waals.

Sin pretender hacer un estudio exhaustivo, se busca ilustrar la forma en que, apoyados en la mecánica estadística, podemos obtener modelos que describan el comportamiento de la materia en todo el rango de densidades, a través de los cuales no solo podemos obtener relaciones presión-volumen-temperatura, sino que nos sirvan además para predecir propiedades termodinámicas.

A pesar de la sencillez con que se plantea el modelo propuesto se espera que la descripción cuantitativa del equilibrio sólido-fluido sea aceptable con respecto a resultados experimentales. Para que tal descripción sea factible se utilizarán como datos las constantes críticas y el factor acéntrico junto con la temperatura del punto triple y algunas constantes particulares de cada compuesto; además se buscará que el modelo sea lo suficientemente accesible como para poderlo aplicar a un gran número de compuestos con la restricción de que estos no sean polares o iónicos.

Por último se mostrará la forma en que dicho modelo se puede aplicar a mezclas multicomponentes en equilibrio con sus sólidos puros correspondientes.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES

La predicción del equilibrio sólido-líquido o sólido-vapor ha sido tratada por distintos autores sobre todo en los últimos -- años en que el manejo de las ecuaciones de estado para la predicción de propiedades ha tenido mayor auge dadas las facilidades de sistemas de cómputo más rápidos con que se cuenta actualmente.

La mayoría de estos trabajos se enfocan en la predicción - del equilibrio sólido-líquido únicamente, haciendo a un lado la - determinación de propiedades termodinámicas por demás importantes desde el punto de vista práctico.

Algunos de los trabajos más representativos son los que se mencionan a continuación. Los dos primeros son métodos de cálculo que se apoyan en una ecuación de estado para el gas-líquido y que usan propiedades termodinámicas en el equilibrio sólido-fluido pa ra poder describir la fase sólida. Los dos siguientes trabajos se refieren al desarrollo de ecuaciones de estado aplicables a la fa se sólida, pudiéndose observar entre ellas las dos tendencias que se han seguido en el desarrollo de ecuaciones de estado, una se - presenta como una corrección empírica a la ecuación de Van der -- Waals y la otra se fundamenta en modelos que tratan de explicar - el comportamiento molecular.

En los casos descritos a continuación se presentan algunas relaciones termodinámicas tal como se reportan en sus respectivos trabajos, pero para entender el origen de tales relaciones se pue de remitir a la sección tres del capítulo dos en donde se trata - con mayor detalle el cálculo de propiedades termodinámicas; de mo

mento nos restringiremos únicamente al estudio y discusión de los trabajos en cuestión.

1.1.- METODO DE PENG-ROBINSON PARA EL CALCULO DEL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO-VAPOR.

Este método [19] parte del hecho de que para un componente susceptible de solidificación en un sistema en fase vapor y/o líquido a temperatura y presión dadas, se requiere que:

$$f_k^S = f_k^L = f_k^V \quad (1.1-1)$$

mientras que para el resto de los componentes que no se solidificarán, se requiere que sus fugacidades cumplan con:

$$f_j^L = f_j^V \quad (1.1-2)$$

La fugacidad del componente k en la fase fluida se puede obtener a partir de una ecuación de estado utilizando la siguiente relación:

$$\frac{\ln f_k}{x_k p} = \int_v^{\infty} \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_k} \right) - \frac{1}{v} \right] dv - \ln Z \quad (1.1-3)$$

Por otro lado, para la fase sólida, constituida por el componente k puro, la fugacidad se puede evaluar de la forma:

$$\ln (f_k^S)_{p^0} = \ln (f_k^S)_{p^0} + \int_{p^0}^p \left(\frac{v_S^r}{RT} \right) dp \quad (1.1-4)$$

donde p^0 es la presión de vapor del componente k a la temperatura del sistema. A partir de la igualdad dada en (1.1-1), podemos escribir:

$$(\ln f_k^S)_{p^0} = (\ln f_k^V)_{p^0}$$

si además se sabe que:
$$\left(\frac{\ln f_k^V}{p^*} \right)_p = \int_0^{p^*} \left(\frac{V_k^V}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

entonces la fugacidad del sólido se podrá evaluar de la forma:

$$(f_k^S) = p^* \exp \left[\int_0^{p^*} \left(\frac{V_k^V}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \right] \exp \left[\int_p^p \frac{V_k^S}{RT} dp \right] \quad (1.1-5)$$

En la ecuación (1.1-5) la primera integral se puede reconocer como el coeficiente de fugacidad del componente k a su presión de vapor mientras que la segunda integral representa una corrección por presión sobre el volumen del sólido mediante la cual llevamos el sistema de la presión de vapor a la cual se evalúa la fugacidad del vapor, hasta la presión del sistema.

Sabiendo que el efecto de la presión sobre el volumen del sólido es pequeño, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$f_k^S = f_k^V (p^*) \exp \left[\frac{V_k^S (p - p_k^*)}{RT} \right] \quad (1.1-6)$$

Las expresiones (1.1-3) y (1.1-6) se evalúan mediante una ecuación de estado, buscando cumplir con la condición dada en (1.1-1). Evidentemente, la exactitud obtenida en la predicción del equilibrio S-L-V dependerá de la precisión que tenga la ecuación de estado elegida en la evaluación de las fugacidades en la fase fluida del componente k.

En este trabajo, los autores toman para la evaluación de las ecuaciones (1.1-3) y (1.1-6) la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual tiene la forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

donde a y b son parámetros particulares de la ecuación y están dados por:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega)$$

$$b = 0.07780 RT_c / p_c$$

siendo:

$$\alpha(T_c) = 0.45724 R T_c^2 / P_c^2$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Si del lado del líquido se utilizan las siguientes reglas de mezclado:

$$b_m = \sum x_i b_i$$

$$a_m = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

(donde k_{ij} es un parámetro de interacción binario tomado del equilibrio binario líquido-vapor), junto con la ecuación de Peng-Robinson, la ecuación (1.1-3) toma la forma:

$$\ln\left(\frac{f_k}{x_k P}\right) = \frac{b_k}{b_m} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B_m) - \frac{A_m}{2B_m} \left[\frac{\sum x_i a_{ik}}{a_m} - \frac{b_k}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z_m + 2.414B_m}{Z_m - 0.414B_m} \right] \quad (1.1-7)$$

donde:

$$A_m = a_m P / R^2 T^2$$

$$y \quad B_m = b_m P / RT$$

El proceso planteado es el siguiente: la fugacidad del sólido puro a las condiciones dadas se calcula a través de la ecuación (1.1-6); a estas mismas condiciones se establece un equilibrio líquido-vapor a partir de la mezcla de composición conocida utilizando la ecuación (1.1-7) para cada componente. Si la fugacidad del sólido puro es menor que la del mismo componente en la fase fluida, existirá solidificación de dicho componente. La nueva composición estará dada por una modificación de la anterior de la siguiente forma:

$$x_k^{(q+1)} = x_k^q - \frac{f_k^V - f_k^S}{(\partial f_k / \partial x_k)}$$

se recalcula un 'flash' del equilibrio vapor líquido a las nuevas -

condiciones de composición y se comparan nuevamente las fugacidades. El proceso se repite hasta que la condición dada en (1.1-1) quede satisfecha.

El método provee un buen ajuste con respecto a los datos experimentales, aunque no deja de tener ciertas limitaciones en el sentido de que requiere del conocimiento de la densidad del sólido y de su presión de vapor, siendo simplemente un ajuste del equilibrio sólido-fluido a partir de las condiciones de equilibrio sin poder determinar propiedades termodinámicas.

1.2.- METODO DE SOAVE PARA EL AJUSTE DEL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO.

Soave introduce su ecuación {28} en un método que le permite determinar el equilibrio sólido-líquido {29} de una manera semejante a la anterior de forma que relaciona la fugacidad de un componente puro en la fase líquida con la fugacidad de dicho componente en estado sólido a la misma temperatura y presión mediante la siguiente relación:

$$\ln \frac{f^S}{f^L} = \int_{T_f}^T \left(\frac{h^L - h^S}{RT^2} \right) dT + \int_{P_f}^P \left(\frac{v^S - v^L}{RT} \right) dp \quad (1.2-1)$$

al contrario del método anterior, Soave en su método desprecia el término de Pointing y además asume un valor constante en la diferencia de las capacidades caloríficas del líquido y el sólido con lo cual al integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln \frac{f^S}{f^L} = - \frac{\Delta H_f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 - \ln \frac{T_f}{T} \right) \quad (1.2-2)$$

donde ΔH_f es el calor latente de fusión en el punto triple y ΔC_p es el valor promedio de la diferencia entre las capacidades caló-

ríficas del líquido menos la del sólido.

La condición del equilibrio sólido-vapor para un componente puro

$$f^S = f^V$$

puede sustituirse en la ecuación (1.2-2) con lo cual se obtien:

$$\ln \frac{f^L}{f^V} - \frac{\Delta H_f}{RT} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) - \ln \frac{T_f}{T} = 0 \quad (1.2-3)$$

donde el término $\ln(f^L/f^V)$ se calcula mediante la ecuación de Soave considerando únicamente los estados líquido y gaseoso.

No obstante que los términos $(\Delta H_f/RT_f)$ y $(\Delta C_p/R)$ pueden obtenerse a través de valores experimentales, Soave recomienda en su método utilizar los valores que ajusten mejor a la presión de vapor experimental del sólido debido a la gran sensibilidad que tienen los valores calculados de la presión de vapor con respecto a los valores utilizados de ΔH_f y ΔC_p .

En su método, Soave determina los valores antes mencionados a partir de valores experimentales de presión de vapor mediante un análisis por regresión utilizando además los valores formales de las constantes críticas y del factor acéntrico.

En el caso de mezclas, aplica las reglas de mezclado tradicionales.

El método propuesto por Soave tiene la gran limitación de requerir los datos de ΔH_f en el punto triple y de los valores específicos tanto del líquido como del sólido del componente en cuestión, para los cuales no se tiene información disponible para muchas sustancias aunque propone obtenerlos a partir de una correlación utilizando los datos de presión de vapor en cuyo caso se requiere de dichos datos los cuales no se encuentran muchas veces.

disponibles en un rango lo suficientemente grande como para obtener una correlación satisfactoria.

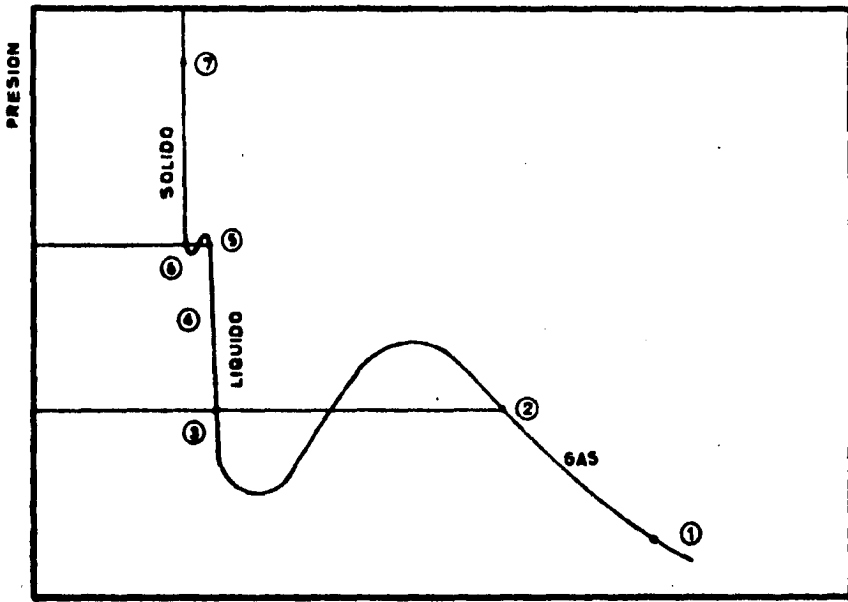
A pesar de estas limitaciones, el procedimiento planteado por Soave proporciona un ajuste aceptable con respecto a los datos experimentales del equilibrio sólido-líquido en cuanto a presión y temperatura sin poder predecir sus propiedades termodinámicas; por el contrario, necesita del equilibrio sólido-vapor para poder obtener parámetros que utilizará en el equilibrio sólido-líquido.

Los dos métodos anteriores excluyen la posibilidad de soluciones sólidas y no son equivalentes a un método de ecuación de estado puesto que requieren de parámetros tales como ΔH_f , T_f , densidades de sólido, etc., además de los parámetros particulares de la ecuación de estado.

1.3.- MODIFICACION DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS PARA LA REPRESENTACION DEL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO-GAS.

Wenzel y Schmidt {32} proponen una extensión de la ecuación de Van der Waals para la predicción del equilibrio sólido-líquido basándose en la forma de "S" que tiene una isoterma que atraviesa la transición líquido-vapor y tratando de reproducir una "S" semejante en el equilibrio sólido-líquido.

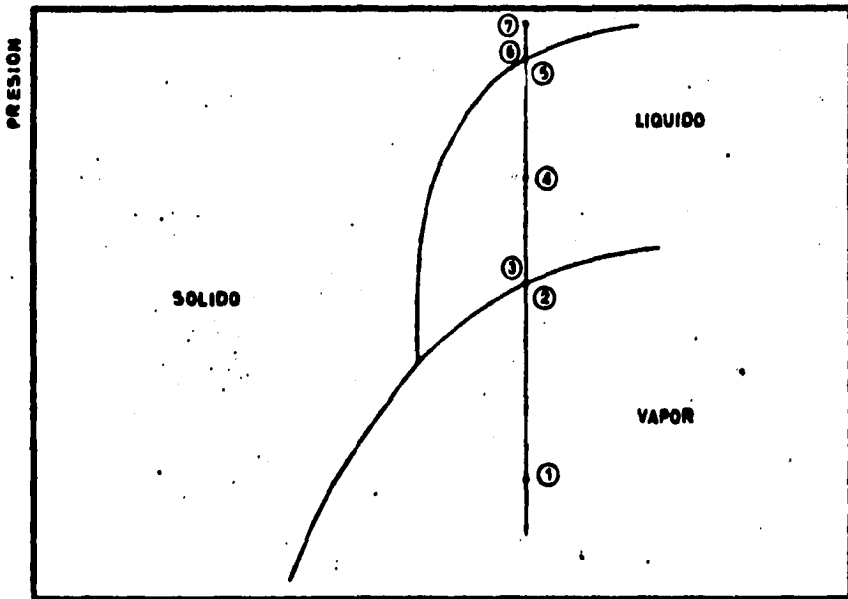
La trayectoria que sigue una isoterma al ir modificando la presión, se puede observar en las figuras 1.3-1 y 1.3-2. Partiendo de valores muy grandes de volumen molar del gas (punto 1), observamos que a medida que aumentamos la presión, llega el momento en que comienza la condensación (punto 2) la cual termina hasta que todo el vapor se convierte en líquido (punto 3) manteniéndose



VOLUMEN

FIGURA 1.3-1

TRAZO DE UNA ISOTERMA QUE CRUZA POR LAS TRES REGIONES DE DENSIDAD DE ACUERDO AL MODELO DE WENZEL Y SCHMIDT.



TEMPERATURA

FIGURA 1.3-2

AUMENTO DE LA PRESION A TEMPERATURA CONSTANTE A TRAVES DEL CUAL EL SISTEMA ATRAVIESA LAS TRES FASES.

la presión constante. Cuando se representa esta transición mediante la ecuación de Van der Waals, la isoterma pasa a través de un máximo y un mínimo tal como se observa en la figura (1.3-1) encontrándose la presión de equilibrio correspondiente a esta isoterma en el punto donde se cumple la condición de Maxwell de igualdad de áreas.

De igual forma, partiendo de un volumen de líquido (punto 4), siguiendo la misma isoterma, si aumentamos la presión llegamos al punto donde se forma el primer cristal (punto 5) a partir de donde se continúa la solidificación a presión constante hasta que desaparece todo el líquido y se tiene únicamente sólido (punto 6).

Wenzel y Schmidt basan su desarrollo en la suposición de que en esta última transición la isoterma toma la forma de una "S" similar a aquella que se tiene en el equilibrio líquido-vapor y de igual forma, la presión de equilibrio se determina mediante la condición de Maxwell.

La ecuación propuesta por los autores que reproduce esta segunda "S" a altas densidades es de la forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} - \frac{c}{(v - 0.97b)^6} \quad (1.3-1)$$

donde b es una constante, mientras que a y c son parámetros que dependen de la temperatura y de la forma de la molécula, dados por las expresiones:

$$a = a_0 T^\alpha \quad \text{y} \quad c = c_0 T^\beta$$

con lo cual se obtiene una ecuación de cinco parámetros de los cuales b , a_0 y α se pueden obtener a partir de las constantes críticas y el factor acéntrico, mientras que las dos restantes (c_0 y β) son obtenidos a partir del equilibrio fluido-sólido.

Wenzel y Schmidt determinan estos últimos parámetros a -- partir de los datos obtenidos al calcular la presión de fusión me diante la condición de Maxwell aplicada a la transición sólido-lí quido:

$$\int_{V^{LS}}^{V^S} p dV = p_f (V^S - V^{LS}) \quad (1.3-2)$$

Además, de relaciones termodinámicas (ver tabla 2.3-2 del capítulo 2) los autores generan una segunda ecuación de la forma:

$$H_V = (1 - \alpha) a \int_{V^{LS}}^{V^S} \frac{dV}{v(V+b)} + (1 - \beta) c \int_{V^{LS}}^{V^S} \frac{dV}{(V-0.97b)^6} + p_f (V^S - V^{LS}) \quad (1.3-3)$$

donde se ha incluido la ecuación (1.3-1); con lo cual se tiene una segunda ecuación. A partir de (1.3-2) y (1.3-3) se tiene un siste ma de dos ecuaciones mediante las cuales se obtienen los paráme-- tros buscados.

Este modelo al presentarse como una ecuación de estado for mal es capaz de predecir propiedades termodinámicas (los autores no reportan tales propiedades) solo que tiene la gran desventaja de la dificultad que presenta el uso de las ecuaciones (1.3-2) y (1.3-3) para determinar los parámetros particulares las cuales in volucran datos de equilibrio experimentales.

Otra desventaja de este modelo es que, al plantear la forma de "S" en el equilibrio sólido-líquido, suponen que a altas densidades las fuerzas de atracción contribuyen más fuertemente a la - presión de lo que puede hacerlo el término de atracción de Van -- der Waals, lo cual está en contraposición con resultados estadísti cos (tal como lo expresan los mismos autores), en los cuales se ob serva que las partículas, con fuerzas repulsivas únicamente, son susceptibles de separarse en dos fases debido a que estas fuerzas repulsivas son las que determinan primordialmente el que exista - la transición sólido-líquido.

A pesar de lo anterior esta ecuación predice en forma satisfactoria los equilibrios sólido-líquido y sólido-vapor, observándose cierta discrepancia al calcular los volúmenes molares del líquido y del sólido al encontrarse estas fases en equilibrio.

1.4.- ECUACION DE LONGUET-HIGGINS Y WIDOM PARA LA DETERMINACION DEL PUNTO DE FUSION BASADA EN UN MODELO DE ESPERA DURA.

Este modelo {16} parte del hecho de que cerca del punto triple la estructura particular de un líquido o de un sólido está determinada por la parte repulsiva del potencial intermolecular, mientras que la parte de fuerzas de atracción sirve únicamente para mantener juntas las moléculas (los términos de atracción y repulsión de un potencial intermolecular se definen y explican ampliamente en el capítulo 2). De lo anterior los autores proponen que las fuerzas de repulsión serán las mismas que las de un sistema de esferas duras mientras que las fuerzas de atracción originan un campo de potencial uniforme de tal forma que el efecto neto sobre cualquier molécula es nulo, por lo cual a una densidad dada el sistema se comporta exactamente como un conjunto de esferas duras elástico.

A partir de las consideraciones anteriores los autores toman el término de atracción de Van der Waals que depende únicamente de la densidad junto con el término de repulsión de esferas duras con lo cual:

$$p = p_0 - a N^2 / v_0^2 \quad (1.4-1)$$

donde p_0 es la presión que se ejercerá por esferas duras con un diámetro igual al diámetro de repulsión de las moléculas.

Si se expresa la ecuación (1.4-1) en forma reducida,

$$\frac{p \mathcal{V}_c}{kT} = \frac{p_0 \mathcal{V}_c}{kT} - \left(\frac{a}{\mathcal{V}_c kT} \right) \left(\frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_c} \right)^{-2} \quad (1.4-2)$$

se genera una familia de isothermas caracterizando cada una de ellas a través del parámetro:

$$\lambda = a / \mathcal{V}_c kT \quad (1.4-3)$$

Haciendo $\lambda=0$ podemos generar una isoterma a partir de la ecuación de esfera dura (los autores parten directamente de los datos reportados por Alder y Wainwright sobre dinámica molecular (1)) y ajustarla de tal forma que coincida con los valores de v_0 volumen reducido ($\mathcal{V}/\mathcal{V}_c$) estimados por Ree y Hoover (3), para el líquido y el sólido. Para $\lambda \neq 0$, la ecuación (1.4-2) presenta una pendiente positiva para los valores de $\mathcal{V}/\mathcal{V}_c$ alrededor de la zona de transición sólido-líquido, pudiéndose determinar la presión reducida de fusión mediante el criterio de igualdad de áreas de Maxwell tal como se muestra en la figura 1.4-1.

Para determinar el punto triple, los autores parten de las suposiciones de que a la temperatura del punto triple, $T_{\lambda t}$, el comportamiento del vapor es el de un gas ideal y de que la presión reducida del punto triple es mucho menor que la unidad, por lo que la isoterma del punto triple será aquella cuya porción horizontal, en la región de transición, coincida prácticamente con el eje de volumen reducido. Esto ocurre a una $\lambda = 14.7$ tal como se aprecia en la figura 1.4-1.

Partiendo de las consideraciones anteriores los autores determinan una serie de parámetros adimensionales que caracterizan el punto triple. Proponen que la relación entre las actividades de esferas con atracción y sin atracción (a y a_0 respectivamente) está dada por la siguiente expresión:

$$a = a_0 \exp(-2a\eta/kT) \quad (1.4-4)$$

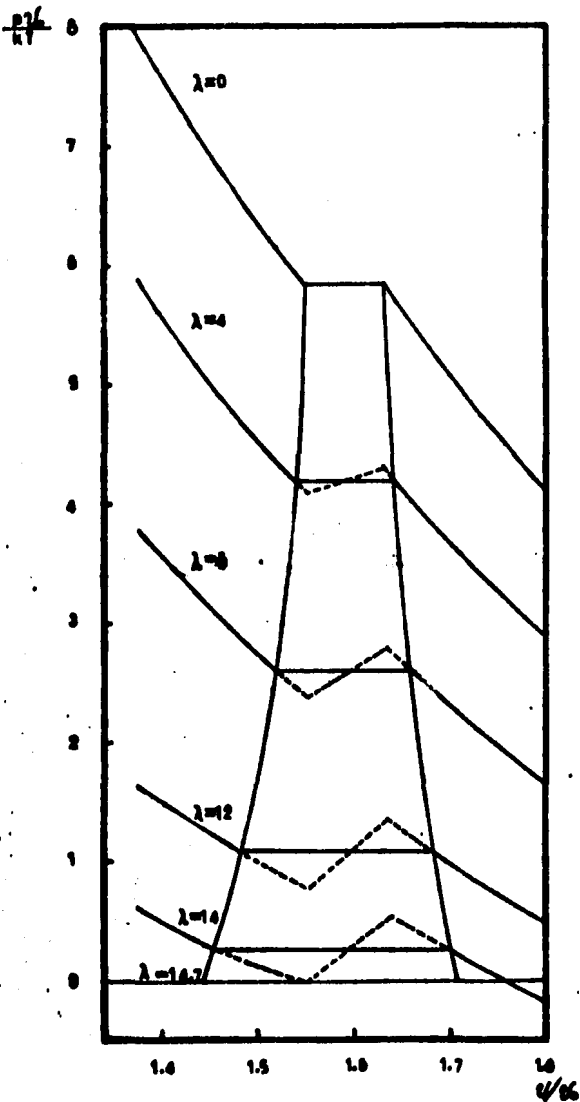


FIGURA 1A-1
 ISOTERMAS EN LA REGION DE TRANSICION
 SOLIDO-LIQUIDO DADAS POR LA ECUACION
 (1.4-2) PARA DISTINTOS VALORES DE λ

donde η es un parámetro adimensional de densidad.

Junto con la ecuación anterior los autores integran la relación termodinámica:

$$kT \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln \eta} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_T$$

utilizando una expresión exacta de esferas duras para el término de p_0 ; de lo anterior, los autores llegan a la expresión:

$$\ln \left(\frac{a}{\eta} \right) = \frac{p}{\eta kT} - \frac{a\eta}{kT} - \ln(1 - v\eta) + \frac{3}{2(1 - v\eta)^2} - \frac{5}{2}$$

Suponiendo comportamiento de gas ideal para el vapor se obtiene:

$$a = p/kT$$

por lo que el líquido a su presión de vapor deberá cumplir con la siguiente relación:

$$\ln \left(\frac{p}{\eta kT} \right) = \frac{p}{\eta kT} - \frac{a\eta}{kT} - \ln(1 - v\eta) + \frac{3}{2(1 - v\eta)^2} - \frac{5}{2} \quad (1.4-5)$$

y puesto que $p/\eta kT \ll 1$, se llega finalmente al siguiente resultado

$$\frac{a\eta}{kT} = \lambda \frac{V_0}{V^L} = \frac{14.7}{1.71} = 8.6$$

$$1 - v\eta = 1 - (\pi\sqrt{2}/6) (v_0/v^L) = 0.567$$

sustituyendo en (1.4-1)

$$\ln \left(\frac{p}{\eta kT} \right)_{pt.} = -5.86 \quad (1.4-6)$$

Por otro lado, es posible determinar toda una serie de propiedades termodinámicas en el punto triple observándose sobre la figura 1.4-1 que la presión de fusión sigue una función lineal --

con respecto a la temperatura de acuerdo a la relación:

$$\frac{p_m V_0}{NkT} = 5.8(1 - \lambda/14.7) \quad (1.4-7)$$

Como se podrá observar más adelante, los resultados cuantitativos obtenidos de la aplicación de este modelo distan mucho de ser satisfactorios, además, de acuerdo a la ecuación (1.4-7), la presión de fusión es lineal con respecto a la temperatura, lo cual no es cierto a altas temperaturas.

Por otro lado cabe señalar un hecho interesante sobre este modelo, el cual concierne a la posible existencia de un punto crítico de fusión; si seguimos al pie de la letra este modelo, un líquido real de moléculas esféricas tendrá un comportamiento cada vez más parecido al de un sistema de esferas duras a medida que se eleva la temperatura, de aquí que si el sistema de esferas duras presenta una transición de fase de primer orden*, entonces el compuesto en cuestión también presentará una de este tipo a temperaturas mucho muy altas ($\lambda \approx 0$).

La importancia de este modelo es básicamente cualitativa puesto que, como ya se mencionó, sus predicciones están alejadas de los resultados experimentales pero sus ideas fundamentales son correctas al tratar de mejorar la ecuación de Van der Waals reemplazando su término de repulsión (considerado como un término unidimensional) por una expresión "exacta" tridimensional de esferas duras. Esto se justifica al suponer que a altas densidades la estructura de un líquido o un sólido esta determinada principalmente por las fuerzas de repulsión mientras que las fuerzas de atracción sirven para mantener juntas a las moléculas.

* Una transición de fase de primer orden es aquella en la cual la función molar de Gibbs g es continua pero sus derivadas $(\partial g/\partial T)_p = -S$ y $(\partial g/\partial P)_T = V$ son discontinuas. Una transición de fase de segundo orden es una en la cual g y sus primeras derivadas son continuas pero sus segundas derivadas son discontinuas.

tíguas. De igual forma, por generalización, se puede definir una transición de tercero o enésimo orden. Una discusión bastante amplia se puede encontrar en "Thermodynamics" de H. B. Callen (8) .

CAPITULO 2.

FUNDAMENTO TEORICO DEL MODELO

2.1-1 ALGUNOS CONCEPTOS DE MECANICA ESTADISTICA.

Al definir la termodinámica las propiedades de equilibrio de un sistema en función de las variables macroscópicas de que depende, tales como volumen, temperatura, número de moles, etc., no presta ningún interés acerca de la naturaleza, estructura y estados energéticos de los constituyentes microscópicos ni de la forma en que éstos últimos factores se combinan para dar las propiedades macroscópicas del sistema. La Mecánica Estadística se encarga de éste último aspecto; se obtienen propiedades macroscópicas a través de la combinación adecuada de propiedades moleculares.

El hecho de que necesitemos un punto de vista estadístico cuando hablamos de propiedades macroscópicas de la materia es justificable desde el momento en que observamos que en un centímetro cúbico a condiciones STP existen alrededor de 3×10^{19} moléculas. No es sólo prácticamente imposible, sino además innecesario tomar en cuenta detalladamente el movimiento de cada molécula para determinar propiedades macroscópicas de la materia, tales como temperatura o presión. Por otro lado, para hacer un análisis estadístico de un sistema de muchas partículas, tenemos que hacer una estimación razonable acerca del estado dinámico de cada partícula basado en las propiedades de las mismas. Podemos hacer esta estimación introduciendo el concepto de probabilidad de distribución de las partículas a través de los diferentes estados dinámicos en los cuales se pueden encontrar las partículas.

Cuando introducimos el concepto de probabilidad, esto no implica que supongamos que las partículas se mueven en forma caótica

ca sin obedecer ninguna ley bien definida. De aquí que la validez del análisis estadístico de un sistema de muchas partículas está directamente relacionado con las suposiciones referentes a una probabilidad de distribución de las partículas.

A este respecto cabe mencionar que existen tres leyes que establecen la forma en que las partículas que constituyen un sistema se distribuyen entre los diferentes estados de energía. Dichas leyes son la Ley de Distribución de Maxwell-Boltzman, la de Bose-Einstein y la de Fermi-Dirac.

Para fines del presente trabajo, tomaremos como punto de partida la ley de distribución de Maxwell-Boltzman que a su vez parte del concepto de partículas "idénticas" y "distinguibles", entendiendo por partículas idénticas, aquellas que tienen la misma estructura y composición y por partículas distinguibles cuando podemos establecer una diferencia entre una partícula y otra totalmente idéntica a ésta. A primera vista, existe una contradicción entre "idénticas" y "distinguibles" pero más adelante se podrá reconsiderar esta falta de lógica.

De las otras dos leyes de distribución sólo basta decir que se basan en la mecánica cuántica y en el concepto de partículas "indiferenciables". La estadística de Bose-Einstein se aplica en general a los sistemas con función de onda simétrica, es decir aquellas cuyo signo no cambia al variar las coordenadas de dos partículas cualesquiera del sistema. Ejemplos de estos sistemas son los fotones y átomos o moléculas que contienen núcleos con un número par de protones más neutrones. Por el contrario, la estadística de Fermi-Dirac se utiliza en sistemas con funciones de onda antisimétrica y como ejemplo de estos sistemas podemos mencionar los electrones, protones y átomos o moléculas con números impares de partículas fundamentales en su núcleo.

2.1.1.- MODELO CANONICO.

Antes de establecer la forma en que se distribuyen las partículas en los diferentes estados de energía, es necesario introducir el concepto de Colectivo (o Ensemble) de sistemas, entendiéndose por éste como un conjunto de un gran número Π de sistemas cada uno de los cuales es una réplica a nivel macroscópico del sistema termodinámico cuyas propiedades se desean estudiar. Aunque todos los sistemas del colectivo son idénticos desde el punto de vista termodinámico, no lo son desde el punto de vista molecular, puesto que para un estado termodinámico dado existen una gran cantidad de estados cuánticos o energéticos que son consistentes con él.

De lo anterior, podemos decir que en cada instante se tendrán infinidad de estados cuánticos distintos en los diversos sistemas del colectivo y que el valor de una cierta variable mecánica será diferente en los distintos estados cuánticos. El promedio de una cierta variable del colectivo será, por tanto, la media de los distintos valores instantáneos de dicha variable que ocurren en cada sistema del colectivo al calcular dicha media.

Al hablar de colectivos, tenemos que hacer referencia al medio ambiente termodinámico en que nos encontremos; así, un sistema aislado (dados N , V y E) estará representado por un colectivo llamado Microcanónico, un sistema isotérmico cerrado (N , V y T dados), lo estará por el llamado Colectivo Canónico y un sistema abierto isotérmico (dados μ , V y T) estará representado por el Gran Canónico.

En nuestro caso particular nos restringiremos al uso del Colectivo Canónico, el cual quedará representado por un sistema experimental con un volumen fijo V , un número dado de moléculas N y una temperatura T constante.

Consideremos que el sistema al cual nos referimos está ca racterizado por una serie de posibles estados de energía denota-- dos por E_1, E_2, \dots, E_i ; observando simultáneamente el estado -- energético de cada partícula en nuestro sistema, podemos estable-- cer que en E_1 se tienen n_1 partículas, en E_2 se tendrán n_2 , en E_i se tendrán n_i , etc. El juego de números n_1, n_2, \dots, n_i se denomina distribución, de las cuales existirá una infinidad de casos posi-- bles, pero de una forma u otra, todas deben satisfacer las rela-- ciones siguientes:

$$\sum n_i = N \quad (2.1-1)$$

$$\sum n_i E_i = E_t \quad (2.1-2)$$

donde N es el número total de moléculas y E_t es la energía total del sistema.

Si suponemos inicialmente que todos los estados de enegfa tienen la misma probabilidad de ser ocupados, podemos establecer que la probabilidad de obtener una determinada partición es propor-- cional al número de formas diferentes en que las partículas pue-- den ser distribuidas entre los diferentes estados de energía dis-- ponibles para producir la partición. Dicho número de formas dife-- rentes Ω , esta dado por la fórmula combinatorial (30):

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2.1-3)$$

La probabilidad de obtener la partición n_1, n_2, \dots, n_i , será proporcional a Ω .

Al contrario de nuestra suposición inicial, puede suceder que los diferentes estados tengan una cierta probabilidad intrín-- seca con lo cual se vean favorecidos con respecto a los demás; de aquí que la probabilidad de encontrar una partícula en el estado de energía E_i será $g_i^{n_i}$, etc., por lo tanto la ecuación (2.1-3) es tará modificada de la forma:

$$\Omega = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2.1-4)$$

Por último, removiendo la condición de partículas distinguibles, diciendo ahora que no podemos diferenciar una partícula de otra y que por lo tanto podemos cambiar de lugar las partículas indistintamente, todas las $N!$ permutaciones nos conducen a la misma partición, por lo que dividiendo (2.1-4) entre $N!$ se tiene:

$$\Omega = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (2.1-5)$$

Para encontrar el estado de equilibrio, se tiene que encontrar la partición más probable la cual se logra buscando el valor máximo de Ω . Para encontrar este valor, escribiremos (2.1-5) de la forma:

$$\ln \Omega = n_1 \ln(g_1) + n_2 \ln(g_2) + \dots - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) - \dots$$

aplicando la fórmula de Stirling [17] para logaritmo de un factorial, se tiene:

$$\ln \Omega = n_1 \ln(g_1) + n_2 \ln(g_2) + \dots - (n_1 \ln(n_1) - n_1) - (n_2 \ln(n_2) - n_2) - \dots$$

$$\ln \Omega = N - \sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)$$

diferenciando la última relación con respecto a n_i se obtiene:

$$d(\ln \Omega) = - \sum (dn_i) \ln(n_i/g_i) - \sum n_i d(\ln(n_i/g_i))$$

$$d(\ln \Omega) = - \sum (dn_i) \ln(n_i/g_i) - \sum dn_i$$

puesto que $dN = 0$, entonces $\sum dn_i = 0$, y si además se iguala a cero la expresión anterior para obtener el máximo:

$$- d(\ln \Omega) = \sum (\ln(n_i/g_i)) dn_i = 0 \quad (2.1-6)$$

Para resolver esta última ecuación, tomando en cuenta que

se deben satisfacer las condiciones (2.1-1) y (2.1-2), se aplica el método de Lagrange sobre multiplicadores indeterminados (30), por lo que derivando (2.1-1) y (2.1-2), multiplicando respectivamente por α y β y sumándolas a (2.1-6):

$$\Sigma (\ln(n_i/g_i) + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0 \quad (2.1-7)$$

puesto que las variaciones de n_i son arbitrarias bajo las condiciones dadas por (2.1-1) y (2.1-2), (2.1-7) se cumplirá cuando:

$$\ln(n_i/g_i) + \alpha + \beta E_i = 0$$

o

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \quad (2.1-8)$$

sustituyendo este valor en (2.1-1), se obtiene la siguiente ecuación:

$$e^\alpha = \frac{1}{N} \Sigma g_i e^{-\beta E_i}$$

Por otro lado, se puede demostrar, con ayuda de la ecuación (2.1-2), que (17):

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

por lo tanto, la ecuación (2.1-8) se expresa de la forma:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\Sigma g_i e^{-E_i/kT}} \quad (2.1-8a)$$

que es la ley de distribución de Maxwell-Boltzman donde:

$$Q = \Sigma g_i e^{-E_i/kT} \quad (2.1-9)$$

se conoce como la Función de Partición del Colectivo Canónico.

2.1.2.- FUNCION DE PARTICION

La expresión obtenida en (2.1-9) está dada como una suma cuántica difícil de manejar si no se conocen los niveles de energía E_i . Se puede expresar en una forma más sencilla si el término de energía se maneja en forma "clásica", esto es, tomar en cuenta - como contribuciones a la energía del sistema únicamente términos que pueden ser tratados en forma clásica, por ejemplo, transla- ción y rotación. En sentido estricto, deberíamos tomar en cuenta también contribuciones cuánticas, como estados electrónicos, de vibración, etc.

Lo anterior lo podemos hacer si tomamos en cuenta que con números cuánticos grandes, los resultados de la mecánica cuántica caen en forma asintótica dentro de los resultados de la mecánica clásica (17). Esto se logra cuando $kT \gg \Delta E$, donde ΔE es la magni- tud de la diferencia de energía entre los sucesivos niveles energé- ticos. Este mismo criterio nos permite reemplazar la suma cuántica en (2.1-9) por una integral bajo un estado clásico de posición y velocidad, donde estas dos últimas magnitudes deberán estar ex- presadas, por simplicidad, en un sistema de coordenadas generali- zadas.

Bajo estas condiciones la energía clásica queda expresada por una función Hamiltoniana de la forma:

$$H(p, q) = \kappa_{\text{energía cinética}} + U_{\text{energía potencial}} \quad (2.1-10)$$

donde:

$$U = f(q_i)$$
$$\kappa = f(p_i) = \sum (P_i)^2 / 2m$$

siendo:

q_i coordenada que localiza a las moléculas (no necesariamente cartesiana)

p_i cantidad de movimiento en la dirección q_i ; - variable conjugada de q_i en coordenadas gene- ralizadas.

y por lo tanto la expresión (2.1-9) la podemos escribir de la forma:

$$Q = c \int \dots \int e^{-H/kT} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (2.1-11)$$

donde c es una constante que se determina en el límite de altas temperaturas para la ecuación cuántica; dicha constante es igual a (30):

$$c = 1/h^{3N} \quad (h = \text{cte. de Planck})$$

La ecuación (2.1-11) debe corregirse por el hecho de que al desarrollar la integral, se tendrá una contribución diferente por cada permutación de las moléculas, así si se tiene N moléculas, existirán N! permutaciones y por lo tanto N! contribuciones diferentes. Puesto que trataremos con moléculas indistinguibles, cualquier permutación entre las moléculas no originará un nuevo estado, por lo tanto, será necesario dividir el miembro de la derecha de la ecuación (2.1-11) entre N! para tomar el caso de moléculas indistinguibles. Por todo esto, la ecuación (2.1-11) se reescribirá de la forma:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H/kT} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (2.1-12)$$

Tomando en cuenta la expresión (2.1-10) se puede observar en la ecuación (2.1-12) que ésta se puede separar en dos términos de la forma:

$$Q = Q_{\text{cinética}} Q_{\text{potencial}} \quad (2.1-13)$$

donde $Q_{\text{cinética}}$ es la función de partición correspondiente a la energía del sistema asociada al movimiento de las partículas y de la teoría cinética de los gases se sabe que éste término depende únicamente de la temperatura quedando expresado de la forma:

$$Q_{\text{cinética}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-K/kT} dp_{11} dp_{21} dp_{31} dp_{12} \dots dp_{2N} dp_{3N} \quad (2.1-14)$$

En el caso de un gas monoatómico ideal, el término de la integral en la ecuación (2.1-14), para la primera molécula está dado por (30):

$$I = (2\pi mkT)^{3/2}$$

Como en (2.1-14) éste término se repite tantas veces como moléculas se tengan, (2.1-14) se expresará para un gas monoatómico ideal formado por N moléculas como:

$$Q_{\text{cinética}} = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (2.1-15)$$

$$Q_{\text{cinética}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda^3} \right)^N \quad (2.1-16)$$

donde:
$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

siendo Λ una longitud de orden del de una longitud de onda de De Broglie de una partícula con energía cinética del orden de kT .

Por otro lado, en la ecuación (2.1-13) el término $Q_{\text{potencial}}$ es la función de partición correspondiente a la energía del sistema considerando la posición de cada molécula con respecto a las demás; de aquí que $Q_{\text{potencial}}$ dependerá de la densidad y de la temperatura. Esta energía está dada directamente por las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas, por lo que Q_{pot} la podemos expresar de la siguiente forma:

$$Q_{\text{pot}} = Q_{\text{rep}} Q_{\text{atr}} \quad (2.1-17)$$

Como veremos más adelante, la estructura de un fluido está determinada principalmente por las fuerzas de repulsión de corto alcance mientras que las fuerzas de atracción de largo alcance -- juegan un papel secundario y pueden considerarse como una perturbación.

La ecuación anterior la podemos expresar en términos más generales si tomamos únicamente el término de energía potencial del hamiltoniano de energía dentro de la ecuación (2.1-11), con lo cual podemos escribir:

$$Q_{\text{pot}} = \int \dots \int e^{-U/kT} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \quad (2.1-18)$$

Puesto que U depende únicamente de la posición, la integral anterior será solamente una integral de volumen sobre las coordenadas de posición de las moléculas. Esta integral es conocida como la Integral de Configuración Clásica.

Si consideramos que no se tiene energía potencial debido a las fuerzas intermoleculares, como es el caso de un gas ideal, la ecuación anterior se reduce a:

$$Q_{\text{pot}} = \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} = v^N \quad (2.1-19)$$

Si sustituimos estas últimas expresiones junto con la ecuación (2.1-16) en la expresión (2.1-13), se tiene:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\Lambda^3} \right)^N \quad (2.1-20)$$

que es la función de partición de un gas ideal monoatómico.

A partir de la relación anterior se pueden obtener, mediante relaciones adecuadas (las cuales se desarrollan en la sección 3 de este capítulo), las propiedades de un gas ideal, como energía o la conocida expresión para la presión:

$$pV = NkT$$

A medida que la densidad del gas se incrementa, las moléculas se encuentran en promedio más cerca unas de otras y el potencial intermolecular empieza a ser diferente de cero por lo que la integral de configuración ya no es simplemente igual a V^N y el comportamiento del gas comienza a alejarse del de un gas ideal.

En tales casos, la función de partición de un gas no ideal y en general de cualquier estado de la materia) estará dada por la combinación de las expresiones (2.1-13) y (2.1-18) a partir de lo cual resulta la siguiente relación:

$$Q = Q_{\text{cinética}} \int \dots \int e^{-U/kT} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \quad (2.1-21)$$

Esta función de partición para el colectivo canónico servirá como base para desarrollar la ecuación de estado que se planteó en la introducción.

2.2.- DIFERENCIAS A NIVEL DE ESTRUCTURA MOLECULAR ENTRE SOLIDO, LIQUIDO Y GAS.

Las diferencias esenciales entre los tres estados de la materia pueden ser descritas en términos de la distribución de las moléculas en el espacio y de las fuerzas presentes entre dichas moléculas.

En primer término, en el estado sólido se presenta un alto grado de ordenamiento de las moléculas. En él, la cercanía de las moléculas permite que las fuerzas intermoleculares controlen el movimiento de las moléculas obligándolas a vibrar alrededor de un punto de equilibrio que se puede considerar fijo. En otras palabras, la energía potencial promedio, comparada con la energía cinética molecular promedio, controla más eficazmente la trayecto--

ria general de las moléculas. Esto causa que la estructura geométrica del enrejado básico o cristal se encuentre repetida a lo largo del volumen macroscópico; de aquí que podamos decir que el orden molecular en el espacio para un sólido es de largo alcance.

En el caso de un fluido, las moléculas se encuentran, en promedio, a distancias mayores que en el caso de un sólido puesto que se encuentran unidas por fuerzas de atracción de menor intensidad. El efecto que produce la energía cinética molecular, o bien sobrepasa el control ejercido por la energía potencial, como en el caso de un gas diluido, o bien es del mismo orden, como en un gas denso.

En un gas diluido las moléculas se encuentran en un alto grado de desorden y se puede considerar que se mueven en trayectorias aleatorias entre colisiones binarias (se dice que se tiene únicamente colisiones binarias ya que colisiones entre tres o más moléculas representan sólo una mínima parte de tales encuentros).

La teoría del estado sólido y la teoría cinética de los gases se han desarrollado con relativa facilidad debido a que estudian los casos extremos arriba mencionados. En el cristal existe un ordenamiento espacial máximo y cada molécula interacciona con todos sus vecinos pero manteniendo sus posiciones relativamente fijas. En el gas diluido, se tiene una situación opuesta, esto es, se presenta una alta dispersión de las moléculas. Ambos casos permiten simplificaciones considerables en su tratamiento.

Estos dos extremos representan los límites de la densidad en que puede existir la materia bajo condiciones normales y es justo entre estos dos límites donde se encuentran los gases densos y los líquidos.

Se puede considerar entonces que en estos casos las moléculas están sólo un poco más apartadas unas de otras que en el caso del sólido, y que se encuentran permanentemente bajo el efecto del

campo de fuerzas causado por sus vecinos, pero no obedece un cierto orden espacial, y cuanto más, éste orden es local y controlado sólo por las características de empaquetamiento de las moléculas, es decir, es un orden de corto alcance.

2.3.- CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

2.3.1.- A PARTIR DE LA FUNCION DE PARTICION.

Antes de seguir adelante, es necesario establecer la forma en que se pueden obtener las propiedades termodinámicas de un sistema particular a partir de la función de partición.

Al obtener la función de partición canónica en mecánica -- clásica, esto nos permite, a través de los postulados en que se -- apoya, determinar fácilmente propiedades termodinámicas "mecánicas" ; las propiedades termodinámicas "no mecánicas" se pueden obtener indirectamente con la ayuda de la termodinámica.

Por propiedades "mecánicas" podemos entender como aquellas propiedades que se pueden definir en términos puramente mecánicos (clásicos o cuánticos), como por ejemplo la presión, volumen, energía, número de moléculas, etc., en las cuales no se introduce para nada el concepto de temperatura. Como ejemplo de variables termodinámicas "no mecánicas" podemos citar a la temperatura, entropía, - energía de Gibbs o de Helmholtz, potencial químico, entre otras.

Para conocer las variables mecánicas mediante la función - de partición podemos partir de la ley de distribución de Maxwell-- Boltzman (ec2.1-8a) la cual establece la probabilidad de observar un estado cuántico dado dentro de un colectivo canónico y se puede expresar como:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum g_i e^{-E_i/kT}} \quad (2.3-1)$$

esta probabilidad esta normalizada, esto es: $\sum P_i = 1$.

De la sección 2.1.1 sabemos que el promedio del colectivo de una cierta variable mecánica será la media de los distintos valores instantáneos de dicha variable que ocurren en cada sistema, dando el mismo peso estadístico a cada uno de ellos al calcular es te valor medio, por lo tanto el promedio en todo el colectivo de la energía o de la presión estarán dados por:

$$\bar{E} = \sum P_i E_i \quad (2.3-2)$$

$$\bar{P} = \sum P_i P_i \quad (2.3-3)$$

donde p_i es la presión en el estado E_i , definido de la forma:

$$P_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N \quad (2.3-4)$$

dado que $-p_i dV = dE_i$ es el trabajo que tiene que ejercerse sobre el sistema cuando se encuentra en el estado E_i para poder incrementar el volumen en un factor de dV .

Tomando la diferencial de (2.3-2) se tiene:

$$d\bar{E} = \sum P_i dE_i + \sum E_i dP_i \quad (2.3-5)$$

Por otro lado, dando el mismo peso estadístico a todos los estados con energía E_i y considerando la definición de función de partición, la ecuación (2.3-1) se reduce a:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (2.3-1a)$$

de donde:

$$E_i = kT(\ln(P_i) + \ln(Q)) \quad (2.3-6)$$

sustituyendo (2.3-6) en la segunda sumatoria de (2.3-5) y aplicando "regla de la cadena" en la primera sumatoria, se tiene:

$$dE = \sum P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right) dV + \sum kT(\ln P_i + \ln Q) dP_i \quad (2.3-7)$$

separando términos en la segunda sumatoria:

$$\sum kT(\ln P_i + \ln Q) dP_i = kT \sum \ln P_i dP_i + kT \sum \ln Q dP_i \quad (2.3-8)$$

sabiendo que:

$$\sum \ln P_i dP_i = d(\sum P_i \ln P_i)$$

y que:

$$\sum dP_i = 0$$

(2.3-8) se reduce a:

$$\sum kT(\ln P_i + \ln Q) dP_i = kT d(\sum P_i \ln P_i)$$

sustituyendo en (2.3-7) la relación anterior junto con la ecuación (2.3-4) se tiene:

$$d\bar{E} = \sum -P_i \bar{p}_i dV + kT d(\sum P_i \ln P_i)$$

sustituyendo (2.3-3) en la última expresión:

$$d\bar{E} = -\bar{p} dV + kT d(\sum P_i \ln P_i) \quad (2.3-9)$$

Por lo dicho en la sección 2.1.1, podemos asociar los valores termodinámicos de la presión y de la energía del sistema con los promedios mecánico-estadísticos \bar{p} y \bar{E} del colectivo, por lo tanto, la expresión dada en (2.3-9) se puede escribir como:

$$dE = -pdV + kTd(\sum P_i \ln P_i) \quad (2.3-10)$$

De las ecuaciones fundamentales de la termodinámica con número de moléculas constante (y de ahí moles constantes), se sabe que {27}:

$$dE = Tds - pdV \quad (2.3-11)$$

igualando (2.3-10) y (2.3-11) se observa que:

$$kTds = kTd(\sum P_i \ln P_i)$$

de donde se tiene directamente que:

$$S = k \sum P_i \ln P_i \quad (2.3-12)$$

que no es otra cosa que la dependencia de la entropía con la fracción del sistema del colectivo que se encuentra en un estado de energía E_i . Sustituyendo (2.3-1a) en (2.3-12):

$$\begin{aligned} S &= k \sum P_i \left(\frac{E_i}{kT} - \ln Q \right) \\ S &= \frac{1}{T} \sum P_i E_i - k \sum P_i \ln Q \\ S &= \frac{E}{T} - k \ln Q \end{aligned} \quad (2.3-13)$$

de las relaciones termodinámicas se sabe que:

$$A = E - ST \quad (2.3-14)$$

igualando término a término (2.3-13) y (2.3-14) se tiene finalmente:

$$A = -kT \ln Q \quad (2.3-15)$$

que relaciona la energía de Helmholtz con la función de partición del colectivo canónico. Esta relación es de gran importancia dado

TABLA 2.3-1
VARIABLES TERMODINAMICAS A PARTIR
DE LA FUNCION DE PARTICION DEL -
COLECTIVO CANONICO.

$$A = -kT \ln Q$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} + k \ln Q$$

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial A/T}{\partial T}\right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}}$$

$$H = E + pV = kT \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \right]$$

$$G = A + pV = -kT \left[\ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = kT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_{V,N} \right]$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} = kT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_{V,N} + \frac{V}{T} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \right]$$

que las variables independientes dentro del colectivo canónico - son N, V y T para las cuales es justamente A su función característica.

De las ecuaciones fundamentales de la termodinámica podemos escribir: (27):

$$dA = -pdV - SdT - \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.3-16)$$

a partir de la ecuación (2.3-16) y la igualdad en (2.3-15) junto con algunas relaciones termodinámicas podemos conocer cualquier función termodinámica a partir de la función de partición, tal como se muestra en la tabla 2.3-1.

En todas las expresiones de dicha tabla, se observa que -- las propiedades termodinámicas se obtienen a través de la función de partición o alguna de sus derivadas, con lo cual se logra conocer estas propiedades en cualquier condición del sistema termodinámico para el cual es válida la función de partición.

El método de las ecuaciones de estado, que se desarrollará en el siguiente inciso, requiere que se integre la ecuación de estado o alguna de sus derivadas desde el gas ideal hasta el estado del sistema en el cual se desea conocer sus propiedades termodinámicas. En este sentido, el método de la función de partición es superior al de la ecuación de estado para la evaluación de propiedades.

2.3-2.- A PARTIR DE UNA ECUACION DE ESTADO.

Cuando partimos de una ecuación de estado, no necesariamente obtenida a partir de una función de partición, es posible obtener los valores de las variables termodinámicas sin recurrir a la función de partición.

Esto lo podemos lograr partiendo de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, dadas de la siguiente forma (8):

$$dE = Tds - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (2.3-17)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k \quad (2.3-18)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dN_k \quad (2.3-19)$$

$$dH = Tds + Vdp + \sum \mu_k dN_k \quad (2.3-20)$$

A partir de estas expresiones podemos generar las relaciones de - Maxwell que substituidas en forma adecuada dentro de estas mismas ecuaciones nos conducen a expresiones de las variables fundamentales como función de parámetros medibles y para nuestro caso particular, en función de datos p-V-T.

Así por ejemplo, derivando la ecuación (2.3-17) con respecto a p, con T y N constantes:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \quad (2.3-21)$$

por otro lado, observando en (2.3-19) que $G = G(T,p,N)$, podemos - obtener la derivada total de G manteniendo N constante, de la forma siguiente:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp \quad (2.3-22)$$

comparando (2.3-22) con (2.3-19) se observa que:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}$$

obteniendo segundas derivadas de las expresiones anteriores:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

puesto que p y T son variables independientes entre sí, podemos alterar el orden de derivación sin alterar la igualdad, por lo que:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (2.3-23)$$

sustituyendo (2.3-23) en (2.3-21):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,N} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (2.3-24)$$

que relaciona la energía interna con propiedades p-V-T.

Sólo por citar otro ejemplo, podemos obtener la dependencia de la entalpia con respecto a la temperatura a volumen constante, partiendo de la expresión (2.3-20) derivándola con respecto a la temperatura manteniendo V y N constantes, de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.3-25)$$

por otro lado, de la ecuación (2.3-17) podemos observar directamente que:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2.3-26)$$

lo cual se puede escribir como:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{(\partial E / \partial T)_{V,N}}{(\partial S / \partial T)_{V,N}}$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \frac{1}{T}$$

si además:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$$

se tiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{C_V}{T} \quad (2.3-27)$$

sustituyendo (2.3-27) en (2.3-25) se tiene finalmente la siguiente relación:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,N} = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (2.3-28)$$

la cual da el cambio de la entalpia con respecto a la temperatura en función de parámetros medibles, como son V, T, p y C_V .

De igual forma se puede conocer la relación de cualquiera de las variables fundamentales con respecto a T, p o V como función únicamente de parámetros medibles como T, p, V y C_V o C_p . Todas estas relaciones se muestran en la tabla 2.3-2.

Todas las relaciones de esta tabla se pueden aplicar directamente con una ecuación de estado, de la forma:

$$V = V(p, T, N_1, N_2, \dots)$$

en cuyo caso utilizaremos las relaciones de la segunda columna; por otro lado, si la ecuación de estado es de la forma:

$$p = p(V, T, N_1, N_2, \dots)$$

podemos aplicar las relaciones de las dos últimas columnas.

TABLA 2.3-2
 RELACIONES DE LAS VARIABLES FUNDAMENTALES
 COMO FUNCIONES UNICAMENTE DE PARAMETROS
 MEDIBLES.

F	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
E	$c_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}$	$-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N} - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,N}$	c_v	$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N} - p$
H	c_p	$v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}$	$c_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N}$	$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N} + v\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$
S	$\frac{c_p}{T}$	$-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}$	$\frac{c_v}{T}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N}$
A	$-s - p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}$	$-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,N}$	$-s$	$-p$
G	$-s$	v	$-s + v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,N}$

$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}$ $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v,N}$

De aquí el gran poder de las ecuaciones de estado, puesto que basta con tomar los estados de referencia en forma adecuada e integrar convenientemente la relación apropiada de la tabla 2.3-2 para conocer los valores de cualquier variable termodinámica. Inclusive si en nuestro sistema se tiene una mezcla de componentes, en cuyo caso sólo se requiere corregir los parámetros particulares de la ecuación de estado para después aplicar directamente -- las relaciones mencionadas. Este último punto se discutirá más -- ampliamente en el último capítulo.

Así por ejemplo, si en nuestra ecuación de estado la presión se tiene en forma explícita y se desea conocer la entropía -- de nuestro sistema a las condiciones dadas de temperatura, presión y composición, debemos tomar la tercera expresión de la cuarta columna, la cual dice:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.3-29)$$

tomando como referencia el estado de gas ideal, necesitamos evaluar la ecuación (2.3-29) como tal, por lo que:

$$\left(\frac{\partial S^\dagger}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} \quad (2.3-30)$$

donde el superíndice \dagger denota gas ideal.

Combinando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\left[\frac{\partial (S - S^\dagger)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}$$

e integrando desde el gas ideal hasta las condiciones de nuestro sistema tenemos como resultado:

$$S(T, V, x) - S^\dagger(T, V, x) = \int_{x^\dagger}^x \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad (2.3-31)$$

Podemos decir que $S(T, V, x) = S(T, p, x)$, no así para el gas ideal, puesto que el volumen evaluado a la presión del sistema en forma ideal no corresponde al volumen evaluado en forma real; lo que sí podemos decir, es que:

$$S^\dagger(T, p, x) = S(T, V^\dagger, x) \quad (2.3-32)$$

donde $V^\dagger = RT/p$

por lo que:

$$S^\dagger(T, V, x) - S^\dagger(T, V^\dagger, x) = R \ln \frac{V}{V^\dagger} = R \ln \frac{pV}{RT}$$

$$S^\dagger(T, V, x) = S^\dagger(T, V^\dagger, x) + R \ln Z.$$

Sustituyendo en (2.3-31) la relación anterior y ordenando términos:

$$S(T, p, x) = S^\dagger(T, V^\dagger, x) + \int_0^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln Z$$

y sustituyendo la igualdad dada por la relación (2.3-32) en la relación anterior, se tiene finalmente:

$$S(T, p, x) = S^\dagger(T, p, x) + \int_0^V \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dV + R \ln Z \quad (2.3-33)$$

y si sustituimos las expresiones particulares de la ecuación de estado para la presión y para Z , podemos calcular fácilmente la entropía de nuestro sistema.

De igual forma cuando queremos conocer propiedades parciales de los componentes presentes en una mezcla, podemos emplear las relaciones de la Tabla 2.3-2 directamente a las cuales se requerirá añadir la variación de propiedades con respecto al cambio de moles.

Así por ejemplo, cuando requerimos de una expresión de la fugacidad parcial de fácil uso con una ecuación de estado en la forma explícita en la presión, podemos utilizar la cuarta expresi-

sión de la cuarta columna de la tabla 2.3-2, la cual dice:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} = -P$$

de donde: $\partial A = -(P\partial V)_{T,n}$ (2.3-34)

Por otro lado si derivamos la ecuación (2.3-18) con respecto a n_i a T , V y $n_{j \neq i}$ constantes, se tiene:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}$$

de donde: $\partial A = (\mu_i \partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}}$ (2.3-35)

igualando (2.3-34) con (2.3-35) se tiene:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n}$$
 (2.3-36)

de igual forma, si tomamos el quinto término de la segunda columna de la tabla 2.3-2 junto con la derivada de la ecuación(2.3-19) con respecto a n_i , a T , P y $n_{j \neq i}$ constantes, y tomando, como en el caso anterior, sus derivadas cruzadas, se tiene:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{V}_i$$
 (2.3-37)

Si además recordamos que la fugacidad parcial de un componente en una mezcla la podemos definir como:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

entonces aplicando la relación (2.3-36) y 2.3-37) podemos escribir:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n}$$

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial u_i}{\partial v} \right)_{T,n} \left(\frac{v}{p} \right)_{T,n}$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,n}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación anterior por $(\partial p / \partial v)_{T,n}$ se tiene finalmente:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} \quad (2.3-38)$$

Por otro lado, puesto que:

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \right)_T \ln \frac{p\bar{v}}{RT} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial v} \right)_T + \frac{1}{v}$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial v} \right)_T \ln \frac{p\bar{v}}{RT} - \frac{1}{v} \quad (2.3-39)$$

Restando (2.3-39) de (2.3-38) e integrando desde el estado de gas ideal ($V = \infty$) hasta las condiciones del sistema:

$$RT \ln \frac{f_i}{p} - RT \ln y_i = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - RT \left(\frac{\partial \ln p v}{\partial v} \right)_{T,n} \right] dv$$

$$= \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln p v + RT \ln (nRT)$$

de donde se tiene finalmente:

$$RT \ln \frac{f_i}{p y_i} = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{p v}{nRT} \quad (2.3-40)$$

Esta ecuación permite evaluar fugacidades parciales de los componentes de una mezcla si se dispone de una ecuación de estado adecuada explícita en la presión.

De igual forma se pueden obtener expresiones análogas a -- las relaciones (2.3-33) y (2.3-40) para describir cualquier propiedad termodinámica, ya sea total o parcial, mediante el uso de ecuaciones de estado. Algunas expresiones adicionales se muestran en la tabla 2.3-3.

Todas las expresiones de dicha tabla se aplican en la región gas-líquido con una exactitud de los resultados obtenidos -- con respecto a resultados experimentales que depende de la precisión de la ecuación de estado manejada.

No obstante que las ecuaciones de estado más comúnmente manejadas tienen una buena predicción de la fase gas, esto no siempre ocurre con la fase líquida por lo que se han desarrollado algunas relaciones empíricas para la predicción de la fase líquida basadas en el hecho de que la presión y la temperatura, sobre todo la primera, tienen relativamente poca influencia en el volumen del líquido, excepto en la región crítica.

Puesto que de momento no se cuenta con una ecuación de estado que prediga satisfactoriamente la fase sólida, el cálculo de esta fase se hace mediante relaciones termodinámicas aplicadas al equilibrio sólido-fluido apoyándose siempre en una ecuación de estado de buena predicción de las fases vapor y líquido, así por -- ejemplo, para calcular la fugacidad del sólido se han generado expresiones como la siguiente:

$$\ln\left(\frac{f^S}{f^L}_{\text{puro}}\right) = \frac{\Delta h^f}{RT} \left[\frac{T}{T_{p.t.}} - 1 \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T_{p.t.} - T}{T} - \ln\left(\frac{T_{p.t.}}{T}\right) \right]$$

donde Δh^f , $T_{p.t.}$ y ΔC_p son datos experimentales y f^L es la fugacidad del líquido la cual se calcula mediante una ecuación de estado (ver secciones 1 y 2 del capítulo 1).

TABLA 2.3-3

CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS
 A PARTIR DE UNA ECUACION DE ESTADO
 DE LA FORMA : $p = p(T, V, n_1, n_2, \dots, n_n)$

$$E(T, p, x) = E^\dagger(T) + \int_V^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n} \right] dV + \sum_i n_i E_i^\circ$$

$$A(T, p, x) = A^\dagger(T) + \int_V^\infty \left[p - \frac{N_T RT}{V} \right] dV + \sum_i n_i A_i^\circ$$

$$S(T, p, x) = S^\dagger(T, p, x) + \int_V^\infty \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n} \right] dV + R \ln Z + \sum_i n_i S_i^\circ$$

$$H(T, p, x) = H^\dagger(T, p, x) + \int_V^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n} \right] dV + pV - RT + \sum_i n_i E_i^\circ$$

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\dagger - TS_i + \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT$$

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[p - \frac{RT}{V} \right] dV + \frac{pV}{RT} - 1 - \ln \frac{pV}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{f}{pY_i} \right) = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - RT \ln \frac{pV}{nRT}$$

2.4.- TEORIA DE PERTURBACION Y EL MODELO DE VOLUMEN LIBRE DE VAN DER WAALS.

2.4.1.- POTENCIAL INTERMOLECULAR.

Las fuerzas de interacción entre las moléculas, a las cuales se hizo referencia anteriormente, son de origen electromagnético debido a que todas las moléculas tienen cargas en movimiento y no obstante que las moléculas consideradas son eléctricamente neutras, éstas pueden interactuar eléctricamente (a lo largo de este trabajo, como ya se mencionó, no se consideran compuestos polares o iónicos).

Lo anterior se debe a que cuando una molécula se acerca a otra, las cargas de ambas se alteran y se separan ligeramente de sus posiciones usuales en una forma tal que la distancia media entre cargas opuestas en las dos moléculas es ligeramente menor que la distancia entre cargas iguales. De esto resulta, por consiguiente, una fuerza de atracción molecular. Por otro lado, si las moléculas se acercan mucho más una a otra, de modo que sus cargas externas lleguen a traslaparse, la fuerza intermolecular se transforma en una de repulsión; las moléculas se repelen unas a otras porque no hay forma de que una molécula se reordene internamente para impedir la repulsión de los electrones externos.

Si suponemos que las moléculas son de simetría esférica, podemos explicar este comportamiento de las fuerzas intermoleculares sobre un diagrama de energía potencial mutua entre dos moléculas en función de la distancia $-r-$ entre sus centros de masa. La fuerza F que obra sobre cada molécula está relacionada con la energía potencial U mediante la ecuación $F = -dU/dr$. Sobre la figura 2.4-1 podemos ubicar una molécula en el origen O y observar que cuando se acerca la segunda molécula, ésta es atraída por la primera cuando la pendiente de U es positiva y si se acerca más, será repelida cuando la pendiente de U sea negativa.

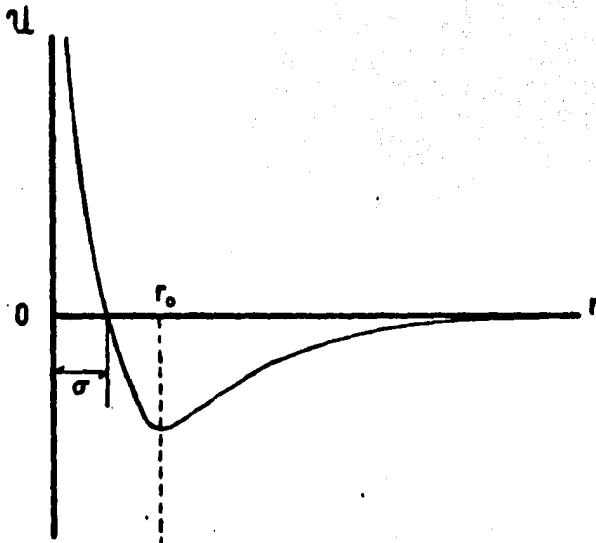


FIGURA 2.4-1
ENERGIA POTENCIAL MUTUA
ENTRE DOS MOLECULAS EN
FUNCION DE LA DISTANCIA
ENTRE SUS CENTROS DE
MASA.

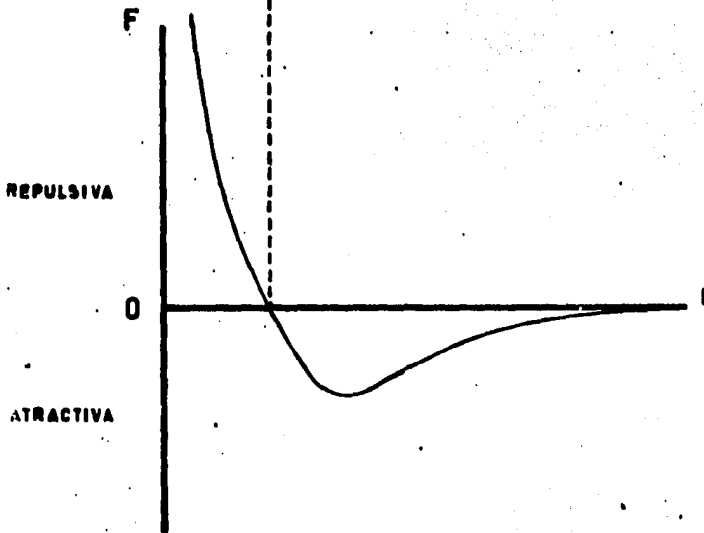


FIGURA 2.4-2
FUERZA DE INTERACCION
MUTUA QUE CORRESPONDE
A LA ENERGIA POTENCIAL

Sobre la figura (2.4-2) podemos observar el cambio de la fuerza de interacción molecular a medida que la segunda molécula se acerca a la primera ubicada en 0; se observa que en $r = r_0$ no obra fuerza alguna entre las moléculas y se tiene por lo tanto un punto de equilibrio; en $r > r_0$ se tiene una fuerza de atracción de suave variación con respecto a la distancia mientras que en $r < r_0$ se tiene una fuerza repulsiva de brusca variación. La distancia de separación para la cual la energía potencial m \acute{u} tua es cero se puede considerar como la distancia aproximada de m \acute{u} nima separación en un choque (σ) y en ciertos casos se puede considerar como el di \acute{a} metro de la molécula.

Sobre la figura (2.4-2) se puede observar adem \acute{a} s que es posible separar las fuerzas intermoleculares en dos partes: la primera constituida por una brusca repulsión de corto alcance y la segunda parte dada por una atracción de suave variación de largo alcance. Es de este hecho de donde parte lo que se conoce como Teoría de Perturbación.

A altas densidades y bajas temperaturas la estructura de la materia esta primordialmente determinada por efectos de empaquetamiento geométrico asociados con la parte repulsiva del potencial intermolecular, mientras que las fuerzas de atracción proveen la energía suficiente para mantener juntas las moléculas teniendo poca influencia en la estructura de la materia. En otras palabras, a estas condiciones de temperatura y densidad, las consideraciones de energía del sistema hacen que un par de moléculas pr \acute{o} ximas una de otra tiendan a separarse una cierta distancia que corresponde a un m \acute{u} nimo en el potencial intermolecular, vibrando alrededor del punto r_0 (figura 2.4-1) dentro de un rango de distancia que esta en proporci \acute{o} n directa con el contenido de energía de las moléculas, logrando en cierta forma un determinado "orden" entre las moléculas bajo un equilibrio dinámico de fuerzas.

De lo anterior podemos observar que para la estructura de la materia podemos tener desde un ordenamiento de largo alcance,

cuando las moléculas se sitúan a una distancia promedio r_0 , característico del estado sólido, hasta un movimiento aleatorio de las moléculas característico del estado gaseoso, por lo que en principio mediante el conocimiento del comportamiento del potencial intermolecular a través de los conceptos de teoría de perturbación, podríamos explicar el comportamiento del sistema dado, en toda la gama de densidades observando simplemente la forma que toma tanto el potencial de atracción como el de repulsión.

El hecho de que sean las fuerzas de repulsión las que determinan la estructura de la materia sin tener en esta mayor importancia las fuerzas de atracción, nos permite relacionar las propiedades de un estado dado con un sistema de referencia que caracteriza a las fuerzas de repulsión con propiedades al equilibrio perfectamente conocidas mientras que las fuerzas de atracción pueden ser entonces tratadas como una perturbación.

En general se puede decir que las interacciones moleculares son aditivas por pares y como se verá más adelante, es posible introducir dentro de estas interacciones el efecto de otras de mayor orden. Por todo lo dicho anteriormente, el potencial de un par de moléculas (i y j) lo podemos escribir de la siguiente forma:

$$U(i, j) = U_0(i, j) + w(i, j) \quad (2.4-1)$$

donde U_0 es el potencial molecular por pares del sistema de referencia y w es la perturbación. De aquí que podamos escribir la función de partición de la energía potencial en la forma en que se hizo en la expresión (2.1-17):

$$Q_{\text{pot}} = Q_{\text{rep}} Q_{\text{atr}} \quad (2.4-2)$$

donde Q_{rep} se determina a partir del tamaño de las moléculas y Q_{atr} estará definido mediante el campo de potencial uniforme ori-

ginado por las fuerzas de atracción.

En este tipo de ideas el sistema de esferas duras ha sido el más empleado como sistema de referencia por razones que se darán en la siguiente sección, basta decir por el momento que el potencial de este sistema se define de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} U(r) &= \infty & , r < \sigma \\ U(r) &= 0 & , r > \sigma \end{aligned}$$

donde σ , para este caso, es el diametro de la molécula.

2.4.2.- MODELO SIMPLE DE VAN DER WAALS

No obstante que la teoría de perturbación es de desarrollo relativamente reciente, sus ideas ya las había aplicado en cierta forma Van der Waals en el desarrollo de su ecuación. Sin hacer un desarrollo demasiado exhaustivo de esta ecuación, podemos ver como se obtiene a partir de los conceptos de teoría de perturbación:

La energía de Hemholtz A de un líquido con un volumen V que contiene N moléculas a una temperatura T , será aquella dada para un gas formado por esferas duras de diámetro d a las mismas condiciones de V y T , sólo que alterada por un campo de potencial uniforme, de tal forma que podamos escribir:

$$A = A_0 + \frac{1}{2} N \phi \quad (2.4-3)$$

donde A_0 es la energía de Hemholtz de un gas de esferas duras y ϕ es el campo de potencial uniforme dado por las fuerzas de atracción. Para obtener este campo es necesario considerar inicialmente la densidad molecular que existe en una capa esférica de espesura

por dr (figura 2.4-3) lo cual lo podemos lograr mediante la función de distribución radial $g(r)$, que no es más que una relación de la densidad molecular promedio que se tiene a una distancia r de una molécula central con respecto al promedio del sistema $\rho = N/V$

De aquí que el número de moléculas a una distancia r de la molécula de referencia estará dada por la densidad molecular promedio del sistema multiplicada por un término de geometría esférica con un espesor dr y corregido por el término de distribución radial, con lo que:

$$\begin{aligned} \text{Número de Moléculas} &= \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr & (2.4-4) \\ &\text{(que rodean a la} \\ &\text{molécula de referen} \\ &\text{cia)} \end{aligned}$$

Si multiplicamos la expresión anterior por el potencial intermolecular e integramos desde $r = \sigma$ (diámetro de la molécula) hasta $r = \infty$, tenemos finalmente:

$$\phi = \int_{\sigma}^{\infty} U(r) \frac{N}{V} g_0(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.4-5)$$

donde el subíndice cero denota que la función de distribución radial se evalúa en el gas de esferas duras. Van der Waals supuso una distribución radial al azar $g_0(r) = 1$ con lo cual la expresión anterior se puede escribir como:

$$\phi = - \frac{2N\alpha}{V} \quad (2.4-6)$$

donde:

$$\alpha = -2 \pi \int_{\sigma}^{\infty} U(r) r^2 dr \quad (2.4-7)$$

El campo de potencial uniforme dado en (2.4-6) está compartido por dos moléculas por lo que se debe dividir entre 2 (tal como se expresa en (2.4-3)) para no tomarlo en cuenta dos veces.

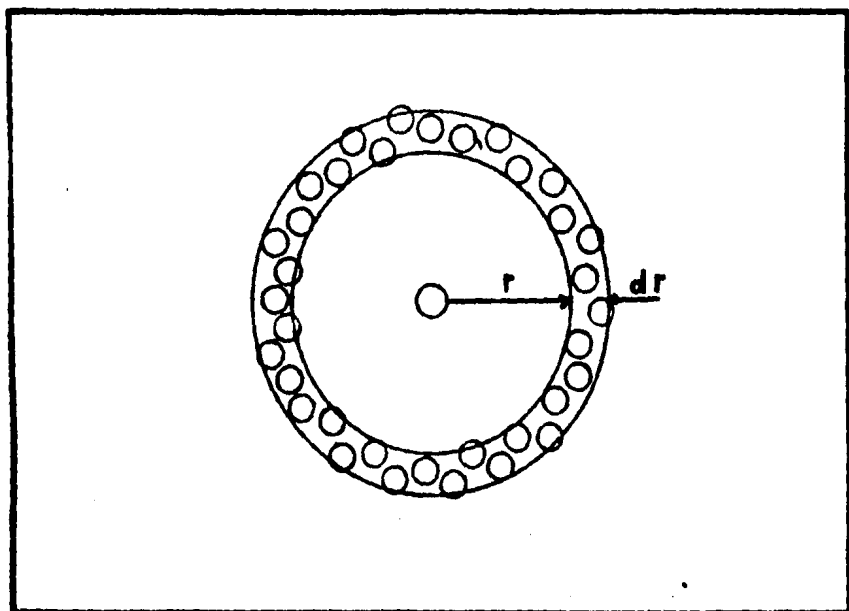


FIGURA 2.4-3

DENSIDAD MOLECULAR EN UNA CAPA ESFERICA DE ESPESOR dr

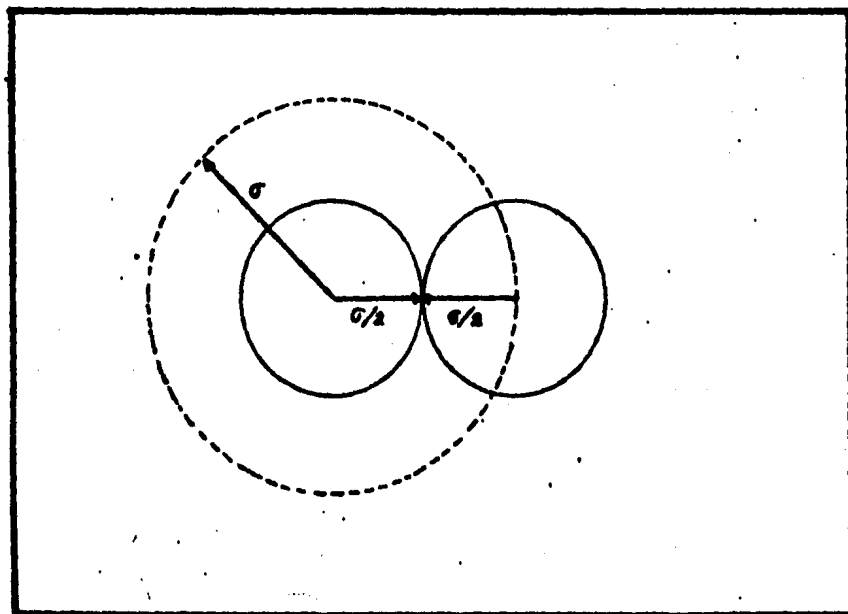


FIGURA 2.4-4

VOLUMEN EXCLUIDO

De lo anterior, el término de atracción de la función de partición de una molécula será de la siguiente forma:

$$q_{\text{atr}} = e^{-\phi/2kT} = e^{a/vkT}$$

y para el sistema será:

$$Q_{\text{atr}} = q_{\text{atr}}^N = e^{Na/vkT} \quad (2.4-8)$$

Para generar el término de repulsión, la teoría de Van der Waals establece que para evaluar la energía de Helmholtz del gas de esferas duras se requiere considerar un volumen más pequeño que el volumen V original, al cual se refiere como "volumen libre" V_f (al cual tienen acceso las moléculas), debido a que las moléculas por sí mismas ocupan un volumen finito:

$$V_f = V - Nb \quad (2.4-9)$$

donde b es el volumen de exclusión por molécula y se define como:

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3$$

debido a que cuando dos moléculas chocan el centro de masa de una de las moléculas es excluido por un volumen igual a $4\pi\sigma^3/3$, sólo que este volumen se divide entre dos debido a que está compartido por las dos moléculas.

Si decimos que el volumen libre definido en (2.4-9) es el volumen a través del cual pueden desplazarse las moléculas, la parte repulsiva de la función de partición de una molécula se puede escribir de la siguiente forma:

$$q_{\text{rep}} = V_f \quad (2.4-10)$$

sustituyendo (2.4-9) en (2.4-10) se tiene que:

$$q_{\text{rep}} = (V-Nb)$$

por lo que:

$$Q_{\text{rep}} = (V-Nb)^N \quad (2.4-11)$$

Si se sustituye (2.4-8) y (2.4-11) en (2.4-2) se tiene la expresión de la función de partición debido a la energía potencial:

$$Q_{\text{pot}} = (V-Nb)^N e^{Na/kT} \quad (2.4-12)$$

Por otro, si se multiplica esta ecuación por la ecuación (2.1-16) que es el término de energía cinética, se tiene la función de partición del sistema; si además, ésta nueva expresión se sustituye en la ecuación (2.3-15) de la sección 2.3 de éste capítulo, se obtiene la expresión de la energía de Helmholtz de este sistema:

$$A = 3NkT \ln A + NkT - NkT \ln(V-Nb) - NkT \ln N - \left(\frac{N^2 \alpha}{V} \right) \quad (2.4-13)$$

por otro lado de la tabla 2.3-2 sabemos que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad (2.4-14)$$

de aquí que si aplicamos (2.4-14) en (2.4-13), se tiene que:

$$-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -NkT \left(\frac{1}{V-Nb} \right) + \frac{N^2 \alpha}{V^2}$$

de donde se obtiene finalmente:

$$P = P_0 - \frac{N^2 \alpha}{V^2} \quad (2.4-15)$$

donde:

$$P_0 = \frac{NkT}{V - Nb}$$

que es la expresión original de Van der Waals en la cual podemos reconocer dos términos:

- p_0 Contribución a la presión debido a las fuerzas de repulsión tomando en cuenta un volumen excluido igual a $v_{ex} = b = 2/3\pi\sigma^3$
- $-N^2\alpha/V^2$ Contribución a la presión debido a las fuerzas de atracción.

Sobre la ecuación (2.4-15) podemos observar dos hechos importantes: en primer lugar, dado el tamaño de las moléculas la expresión de la presión dada para p_0 predice una presión mayor que la establecida por un gas ideal (el denominador en p_0 es menor); según esta expresión es el volumen libre accesible a las moléculas el que obedece la ley de los gases ideales.

En segundo lugar, el incluir el efecto de las fuerzas de atracción en la expresión (2.4-15), la presión se ve reducida con respecto a la predicha para un gas ideal debido a que el campo de potencial uniforme de tales fuerzas no permite que las moléculas "golpeen" las paredes del recipiente que las contienen con toda su energía; de aquí que la energía contenida en un sistema sea menor que la predicha mediante la ecuación de un gas ideal.

La ecuación de Van der Waals resulta cualitativamente correcta puesto que describe la energía del sistema a través de dos términos, uno que toma en cuenta el tamaño de las moléculas y -- otro que toma en cuenta un campo uniforme de fuerzas de atracción. Esto es, toma en cuenta la energía de interacción de las moléculas. A pesar de lo anterior, los resultados cuantitativos dados por la ecuación (2.4-15) difieren mucho de las observaciones prácticas, aún y cuando los términos de α y b se ajusten a datos experimentales. La aproximación drástica que hace Van der Waals para obtener el término de esfera dura considerando una aditividad ---

exacta sin sobreposiciones del volumen excluido válida para todo el rango de densidades es lo que hace que su ecuación falle además de la suposición de una distribución radial al azar. No obstante lo anterior, sus ideas físicas describen con gran apego el comportamiento de los fluidos y debido a esto se toma este modelo como punto de partida para la generación de modelos más precisos.

Cabe mencionar por último, que a partir de la expresión - de p_0 se obtiene una expresión correcta del segundo coeficiente - virial, sólo que a altas densidades desaparece tal concordancia.

De lo anterior se puede inferir que la corrección inmediata a la ecuación de Van der Waals es considerar una expresión -- "exacta" para el término de esfera dura en la ecuación de p_0 , tal como lo hicieron Longuet-Higgins y Widom (16) (ver capítulo 1, -- sección 1.4), sólo que en dicho trabajo se aprecian dos defectos: en primer lugar, las fuerzas de repulsión de corto alcance tienen una tendencia mucho más suave que la que presenta un sistema de - esfera dura; en segundo lugar el campo de potencial intermolecular depende únicamente de la densidad y no de la temperatura, -- además de que supone una distribución radial al azar, la atracción intermolecular no conduce a un campo de potencial uniforme, en -- vez de esto, se tiene una energía potencial que depende de la configuración.

Muchos autores han tomado las ideas anteriores para generar distintas técnicas que explican la teoría de perturbación. - Zwazing (4) y algunos otros autores, han demostrado que el efecto de la parte atractiva del potencial intermolecular se puede obtener mediante una expansión de la perturbación sobre la intensidad del potencial atractivo utilizando un sistema de esferas duras como referencia. Por otra parte, Rowlinson (4) demuestra que el efecto de la parte repulsiva del potencial intermolecular puede obtenerse mediante una expansión de la perturbación en el inverso - de la pendiente del potencial de repulsión, utilizando igualmente

un sistema de esferas duras como referencia. Ninguna de las expansiones anteriores explica adecuadamente el estado líquido. No obstante que otros autores combinan los esquemas anteriores, los modelos obtenidos provocan que la perturbación sea demasiado grande y que por lo tanto, las series no convergan a la densidad y temperatura del líquido. En este sentido Barker y Henderson {6} generaron un esquema ampliamente aceptado a partir de una función modificada para el potencial mediante la cual expanden la energía de Hemholtz al rededor de dos parámetros que definen "la inversa de la pendiente" y "la profundidad" del potencial de repulsión, utilizando como en los casos anteriores un sistema de esferas duras como sistema de referencia.

2.5.- MODELO DE ESFERA DURA PARA EL GAS-LIQUIDO.

A lo largo de este trabajo nos restringiremos al uso de -- fluidos simples, esto es, trataremos únicamente con fluidos formados por moléculas esféricas que sean químicamente inertes. Sistemas como éste pueden ser fácilmente descritos a través de potenciales intermoleculares que sean esféricamente simétricos además de -- ser aditivos por pares. En otras palabras, el uso del término "simple" se refiere a la relativa facilidad con que pueden ser tratados en forma teórica con respecto a cualquier otra consideración.

Al proponer una interacción por pares, estamos ignorando -- las interacciones entre muchos cuerpos. Esta simplificación la podemos hacer si los potenciales por pares considerados son potenciales "efectivos" por pares, ésto es, si toman en cuenta en una especie de promedio la contribución de las fuerzas ocasionadas por una interacción de muchos cuerpos.

La forma más simple de un potencial par es la repulsión --- brusca que aparece a cortas distancias la cual tiene su origen en la sobreposición de las capas externas de electrones. El efecto de estas fuertes fuerzas de repulsión es el de crear un orden de corto alcance que es característico del estado líquido; el orden de la repulsión resulta ser igual al de la distancia promedio intermolecular. No obstante ser estas las fuerzas que determinan la estructura de un líquido, serán las fuerzas de atracción las que determinen la estabilidad del líquido ya que forman un campo uniforme que proporciona la energía cohesiva requerida para ello.

El modelo más simple de un potencial por pares para un fluido es el llamado de "Esferas Duras" al cual se hizo referencia en la sección 2.4.1 y que se define de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}U(r) &= \infty, & r < \sigma \\U(r) &= 0, & r > \sigma\end{aligned}$$

donde r es la distancia entre centros de masa y σ es el diámetro de la esfera dura. Este modelo simple es ideal para el estudio de fenómenos en los cuales un centro duro en el potencial es el factor más importante. Se puede tener información "experimental" sobre el modelo de esfera dura a través de un simulador programado en computadora. Tales cálculos hechos por Alder y Wainwright (1), han demostrado claramente que la estructura de un fluido de esfera dura no difiere en forma significativa de aquella obtenida a través de potenciales más complicados.

Para el estudio de fluidos simples, este potencial es de gran significado puesto que permite que el efecto de las interacciones de muchos cuerpos en un sistema pueda ser descrito mediante series de colisiones de dos cuerpos. Ésto resulta del hecho de que una partícula no experimenta ningún cambio en su velocidad hasta el momento en que se encuentra con otra partícula (su distancia entre centros de masa es igual al diámetro de partícula) de aquí que no existirá, en un sistema finito, más de dos partículas cuyas velocidades cambien al mismo tiempo. Este potencial tiene las características cualitativas de un potencial molecular real y contiene algunos elementos de simplicidad que hacen que las teorías analíticas generadas a partir de él sean realmente fáciles de aplicar. Además de ésto, es posible hacer extensiones teóricas de los resultados hacia potenciales más apegados a la realidad mediante técnicas de perturbación.

Un fluido de esferas duras conduce a una transición sólido-líquido a una densidad reducida de $\rho = 0.625$ pero en ausencia de fuerzas de atracción implica que se tiene solamente una fase fluida simple.

Por otro lado, puesto que el segundo coeficiente virial da la primera desviación de la idealidad e involucra únicamente una interacción de dos cuerpos, es interesante observar que si lo calculamos a partir de un potencial de esfera dura, toma la forma si-

guiente {17} :

$$\begin{aligned} B_2 &= -2\pi \int_0^{\infty} [e^{-\beta U(r)} - 1] r^2 dr \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} -4 r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \end{aligned} \quad (2.5-1)$$

Donde podemos observar que es simplemente cuatro veces el volumen de una esfera y es independiente de la temperatura.

Se ha calculado incluso hasta el séptimo coeficiente virial utilizando el potencial de esfera dura con lo cual se ha observado que las ecuaciones de estado que utilizan el potencial de esfera dura predicen correctamente sus propiedades. Esto se ha corroborado utilizando técnicas de análisis numérico que dan un mejor ajuste a las series de potencias truncadas, tal como el método de Padé {17} . Todo lo anterior queda ilustrado en la figura 2.5-1 en donde podemos observar el buen ajuste que se puede lograr mediante las ecuaciones de estado que utilizan el modelo de esfera dura, con respecto a los datos de dinámica molecular dados por Alder y Wainwright; en tal gráfica podemos apreciar el ajuste dado por la ecuación virial cuando se toma hasta el quinto y sexto coeficiente y la aproximación dada por Padé - utilizando los primeros seis coeficientes viriales calculados a partir de un sistema de esferas duras.

Para efectos de comparación con las ecuaciones descritas, se presenta en la misma figura 2.5-1 los puntos calculados mediante la ecuación de Carnahan-Starling {9} (ecuación (2.5-6)) - la cual se describirá más adelante donde se hablará de los modelos que se utilizarán en este trabajo para la descripción de la fase fluida.

Todo lo anterior da como resultado el que el potencial de esfera dura sea el más usado como potencial de referencia en la teoría de perturbación para el desarrollo de las distintas teo--

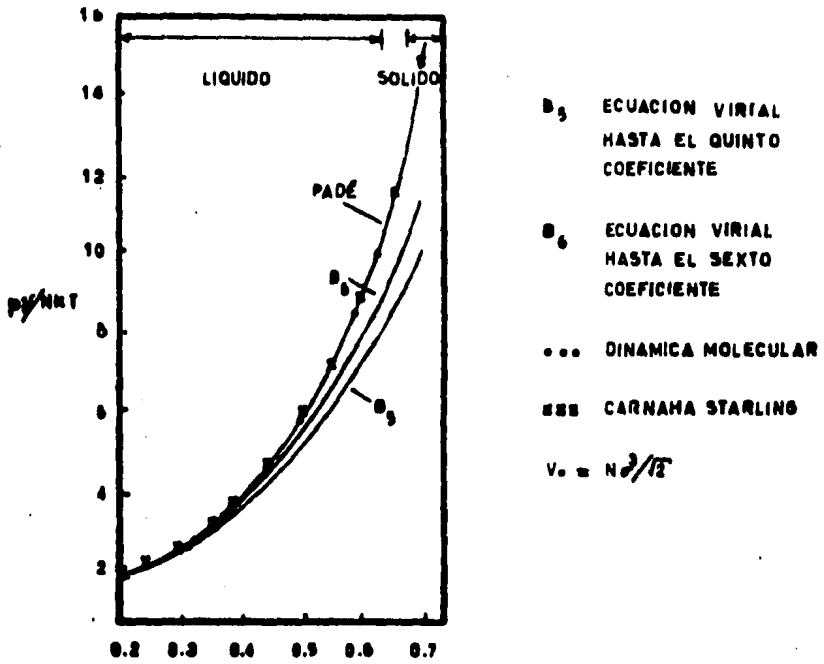


FIGURA 2.5-1
 COMPARACION DE LA ECUACION VIRIAL Y OTROS MODELOS
 CON LOS RESULTADOS DE DINAMICA MOLECULAR

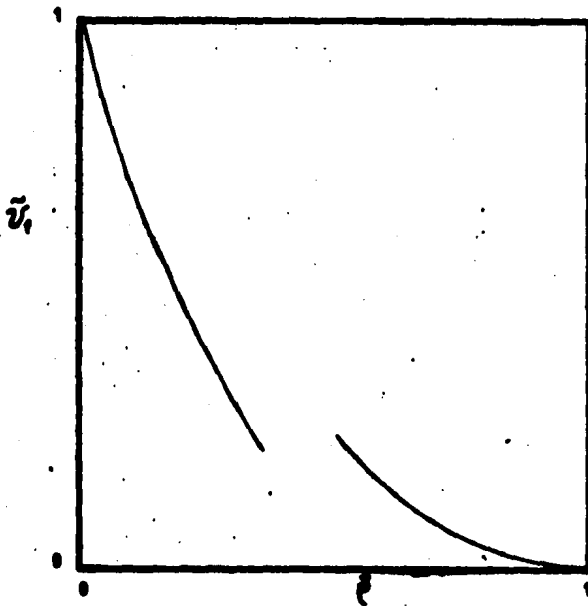


FIGURA 2.5-2
 RESULTADOS DE DINAMICA MOLECULAR EN FUNCION
 DE PARAMETROS REDUCIDOS

rías que tratan de explicar el comportamiento de los fluidos.

Por otro lado, si se grafican los datos de Alder y Wainwright de dinámica molecular para esferas duras en función de parámetros reducidos, de tal forma que:

$$\frac{kT}{p\mathcal{V}} = \frac{\mathcal{V}_F}{\mathcal{V}} = \tilde{\mathcal{V}}_f \quad (2.5-2)$$

$$Y = \frac{\mathcal{U}_c}{\mathcal{V}} = \frac{\rho}{\rho_0} = \tilde{\rho} \quad (2.5-3)$$

para poder cubrir todo el rango de presiones y densidades, se obtiene la figura 2.5-2 la cual resulta en cierta forma más ilustrativa que la anterior puesto que se puede observar la formación de dos curvas distintas; la primera se origina en el límite de alta densidad y la segunda en el de baja densidad.

La curva superior se origina en la región de gas ideal, puesto que a medida que $\rho \rightarrow 0$, $\mathcal{V}_f \rightarrow \mathcal{V}$; por otro lado, la curva inferior se origina en la región del sólido puesto que cuando las moléculas se encuentran en condición de máximo empaquetamiento, $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}_0$ [$\tilde{\rho} = (\mathcal{V}_0/\mathcal{V}) + 1$] y $\mathcal{V}_f \rightarrow 0$.

Para representar la curva superior partiremos en este trabajo, en primer lugar, de las ideas de volumen libre de Van der Waals con lo que de la ecuación (2.4-9):

$$\mathcal{V}_f = (\mathcal{V} - b)$$

para el cual se tienen dos alternativas:

- a) Tomar el volumen de máximo empaquetamiento a partir de su definición original:

$$b = \mathcal{V}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} d^3$$

b) A partir del segundo coeficiente virial:

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{4 \pi d^3}{3} \right) = \frac{2 \pi \sqrt{2}}{3} \mathcal{V}_0$$

$$b = 2.96192 \mathcal{V}_0$$

ambas son líneas rectas pero con una pendiente diferente, que al graficarlas en un diagrama \mathcal{V}_f Vs. β se observa que la segunda opción sigue un comportamiento más apegado a los datos experimentales (ver figura 2.5-3).

Para tener un modelo más específico con una b acorde al compuesto que se maneje, se puede determinar b a partir de constantes críticas como generalmente se hace.

Para cualquiera de estas alternativas, la expresión general de un modelo de volumen libre de Van der Waals para la contribución a la función de partición debido a las fuerzas de repulsión será (partiendo de la ecuación 2.4-11):

$$Q_{\text{rep}} = V_f^N = (V - Nb)^N \quad (2.5-4)$$

siendo su contribución a la presión de la forma siguiente (de la tabla 2.3-1):

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln(V - Nb) \right] \quad (2.5-5a)$$

$$p = kT \left(\frac{N}{V - Nb} \right) = \frac{kT}{(v - b)}$$

para el potencial químico (de la misma tabla 2.3-1):

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\mu = -kT \frac{\lambda}{\partial N} \left[N \ln(v - Nb) \right]$$

$$\mu = -kT \ln(V - Nb) - kT \frac{Nb}{V - Nb} \quad (2.5-5b)$$

Otra forma de representar el comportamiento p-V de la fase fluida es considerar una expresión "exacta" para la esfera dura en la contribución a la función de partición debido a las --- fuerzas de repulsión.

Una expresión simple para representar adecuadamente el -- sistema de esferas duras está dada por la ecuación de Carnahan-- Starling tal como se mostró en la figura 2.5-1; ésta expresión -- se genera a partir de una fórmula recursiva aplicada a la serie de coeficientes viriales puesta en forma reducida y redondeando cada coeficiente a su entero más próximo, con lo cual se tiene -- finalmente una expresión reducida de la forma:

$$Z = \frac{pV}{NkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.5-6)$$

donde:

$$\eta = \frac{b}{4V} = \frac{1}{6} \pi \gamma' \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad ; \quad b = \frac{2}{3} (N\pi\sigma^3)$$

$$\eta = \frac{N}{V} V_m$$

siendo V_m el volumen de la molécula. Para determinar la contribu-- ción a la función de partición de este modelo, partimos del he-- cho de que:

$$p = kT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = NkT \frac{\partial \ln \mathcal{U}_f}{\partial V} \quad (2.5-7)$$

puesto que $\mathcal{U}_f = (V/N) \cdot \tilde{\mathcal{U}}_f$ y \mathcal{U}_f es una función de η y si además

obtemos la derivada del logaritmo de \mathcal{V}_f con respecto a V , se tiene:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{V}_f &= \ln V - \ln N + \ln \tilde{\mathcal{V}}_f \\ \frac{\partial \ln \mathcal{V}_f}{\partial V} &= \frac{1}{V} + \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial V} = \frac{1}{V} + \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial V} \right) \\ &= \frac{1}{V} + \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \left(-\frac{NV_m}{V^2} \right) \\ &= \frac{1}{V} + \frac{\eta}{V} \left(\frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \right) \\ \frac{\partial \ln \mathcal{V}_f}{\partial V} &= \frac{1}{V} \left[1 - \eta \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \right] \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación (2.5-7):

$$p = \frac{NkT}{V} \left[1 - \eta \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \right]$$

la cual se puede escribir como:

$$Z = 1 - \eta \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} \quad (2.5-8)$$

comparando la ecuación (2.5-8) con la ecuación (2.5-6) se tiene que:

$$\begin{aligned} 1 - \eta \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} &= \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \\ - \eta \frac{\partial \ln \tilde{\mathcal{V}}_f}{\partial \eta} &= \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln \tilde{\psi}_f}{\partial \eta} = \frac{-4\eta + 2\eta}{(1-\eta)^3}$$

integrando:

$$\tilde{\psi}_f = \exp \left[\frac{-4\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] \quad (2.5-9)$$

donde:

$$\eta = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \left(\frac{z_0}{z} \right)$$

Si se grafica la ecuación (2.5-9) contra β , se observa -- que esta ecuación sigue los resultados de dinámica molecular en la región de baja densidad en forma más precisa que los casos anteriores (ver figura 2.5-3).

A partir de la ecuación (2.5-9):

$$Q_{\text{rep}} = v_f^N = (v \tilde{\psi}_f)^N = v^N \exp \left[\frac{-4\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] N \quad (2.5-10)$$

su contribución a la presión está dada directamente por la ecuación (2.5-6):

$$p = \left[\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} \right] \frac{kT}{z} \quad (2.5-11)$$

para el potencial químico:

$$\mu = -kT \frac{\partial}{\partial N} \left[N \ln v + \left(\frac{-4\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right) N \right]$$

a partir de donde se llega a:

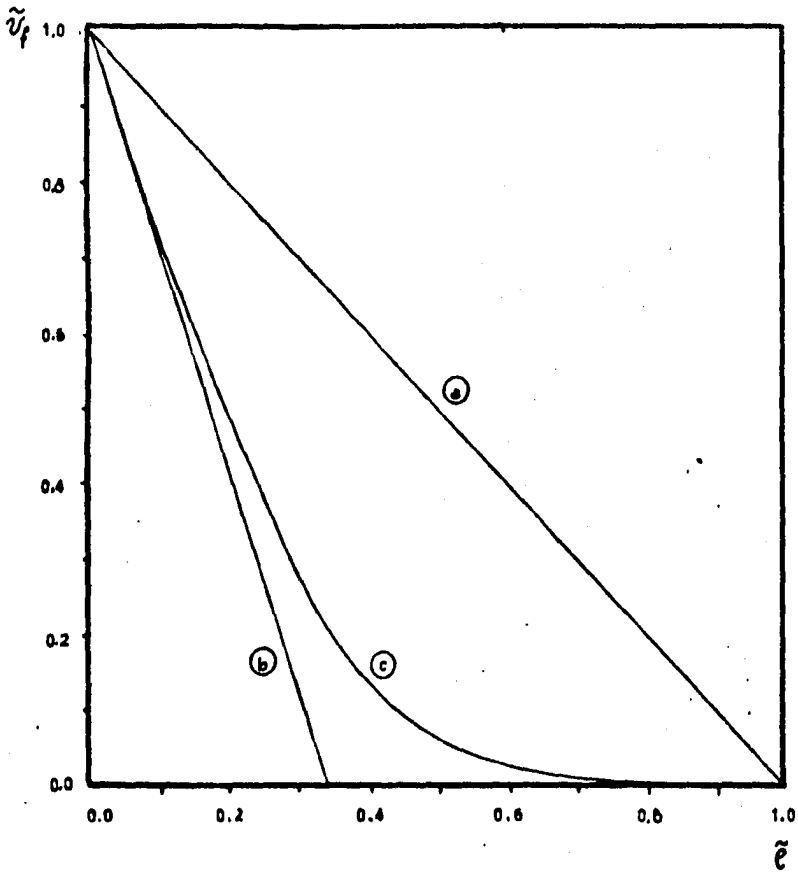


FIGURA 2.5-3

REPRESENTACION DE \tilde{v}_f vs. $\tilde{\rho}$ UTILIZANDO LOS SIGUIENTES MODELOS

- a VOLUMEN LIBRE DE VAN DER WAALS A PARTIR DEL VOLUMEN DE MAXIMO EMPAQUETAMIENTO
- b DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL
- c ECUACION DE CARNAHAN STARLING

$$\mu = -kT \left[\ln \left(\frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} \right) \right] \quad (2.5-12)$$

El uso de cualquiera de los modelos anteriores quedará de terminado en secciones posteriores en base al ajuste logrado con los datos experimentales, una vez incluida la contribución debido a las fuerzas de atracción dentro de la función de partición además del término debido a la energía cinética.

2.6.- MODELO DE PRIGOGINE PARA EL SÓLIDO.

Tal como se hizo referencia en la sección 2.2 de este capítulo, en el sólido, dada la alta densidad molecular presente, las fuerzas intermoleculares controlan el movimiento de las moléculas obligándolas a vibrar alrededor de un punto de equilibrio que se puede considerar fijo; de aquí que las distancias moleculares más allá de una distancia intermolecular promedio sean estadísticamente muy poco probables.

Por otro lado, si consideramos que las moléculas tienen un comportamiento de esfera dura (sección 2.5), las distancias intermoleculares entre primeros vecinos más pequeñas que el diámetro molecular d serán imposibles.

Por lo anterior, podemos observar que el movimiento de una molécula está restringido a una celda formada por sus propios vecinos, lo cual conduce a que las fluctuaciones de la densidad decrezcan rápidamente a medida que el volumen disponible para cada molécula tiende a un mínimo.

El campo debido a las fuerzas de atracción que actúa sobre cada molécula dentro de su celda tiene rápidas fluctuaciones (hay que tomar en cuenta que la molécula se encuentra vibrando dentro de su propia celda) por lo que como primera simplificación, podemos considerar que dicho campo toma un valor promedio esféricamente simétrico.

Podemos observar además, que las moléculas intercambian sus lugares con una frecuencia que va en proporción con el volumen disponible para cada molécula. En el caso del sólido podemos considerar que el tiempo que permanece una molécula en su celda es lo suficientemente largo como para que este efecto pueda ser despreciado en la determinación de las propiedades termodinámicas.

De todo lo anterior, podemos decir que la molécula sólo tiene acceso a un "volumen libre" (\mathcal{V}_f) acotado por su celda, con lo que el término de repulsión de la función de partición estará dado de la forma:

$$Q_{\text{rep}} = (\mathcal{V}_f)^N \quad (2.6-1)$$

Este volumen libre estará dado por el volumen accesible - al centro de masa de la molécula, el cual se puede aproximar por el volumen de una esfera cuyo radio es la distancia máxima de -- desplazamiento del centro de masa de ésta molécula, denotado por r en la figura 2.6-1, que en este caso viene siendo la distancia intermolecular promedio (a), menos el diámetro molecular (d). De aquí que el volumen libre lo podamos expresar mediante la siguiente expresión:

$$\mathcal{V}_f = \frac{4\pi}{3} (a - d)^3 \quad (2.6-2)$$

donde a denota la distancia molecular promedio entre primeros vecinos la cual podemos relacionar con el volumen molecular promedio de la forma:

$$a^3 = \gamma' v \quad (2.6-3)$$

siendo γ' un factor numérico que depende del arreglo geométrico - de las moléculas. Cuando el arreglo es cúbico de cara centrada, este factor tiene un valor de $\sqrt{2}$ y si el arreglo es cúbico simple, γ' será la unidad. Un arreglo cúbico de cara centrada corresponde al máximo empaquetamiento entre esferas con lo cual el número de primeros vecinos de una molécula es de doce. Por otro lado, un arreglo cúbico simple corresponde al mínimo empaquetamiento en el cual el número de primeros vecinos es de seis.

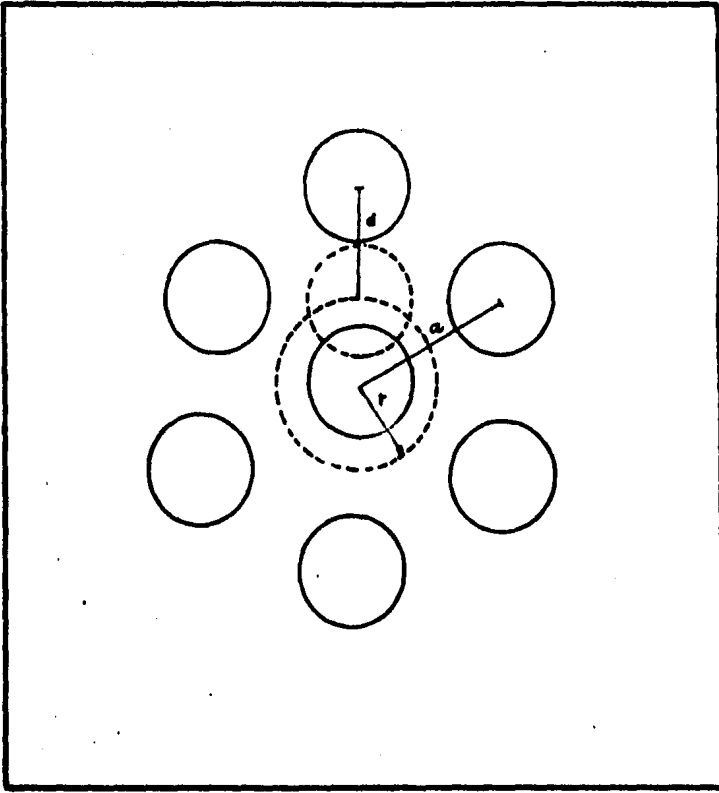


FIGURA 2.6-1

VOLUMEN LIBRE PARA ESFERAS DURAS

Por otra parte, si relacionamos el diámetro de una molécula con el volumen mínimo accesible a la molécula por una relación semejante a la ecuación (2.6-3) podemos escribir:

$$d^3 = \gamma' \mathcal{V}_0 \quad (2.6-4)$$

sustituyendo (2.6-4) y (2.6-3) en (2.6-2), tenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_f &= \frac{4\pi}{3} \left[(\mathcal{V}\gamma')^{1/3} - (\mathcal{V}_0\gamma')^{1/3} \right]^3 \\ \mathcal{V}_f &= \frac{4\pi}{3} \gamma' \left(\mathcal{V}^{1/3} - \mathcal{V}_0^{1/3} \right)^3 \end{aligned} \quad (2.6-5)$$

que sustituido en (2.6-1) da finalmente:

$$\rho_{\text{pot}} = \frac{4\pi\gamma'}{3} \left[\left(\mathcal{V}^{1/3} - \mathcal{V}_0^{1/3} \right)^3 \right]^N \quad (2.6-6)$$

que es una expresión semejante a la obtenida por Prigogine [21].

Si se divide la relación (2.6-5) entre \mathcal{V} , se puede obtener una forma reducida de tal ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{V}_f}{\mathcal{V}} &= \frac{4\pi\gamma'}{3} \left[\frac{\mathcal{V}^{1/3} - \mathcal{V}_0^{1/3}}{\mathcal{V}^{1/3}} \right]^3 \\ \tilde{\mathcal{V}}_f &= \frac{4\pi\gamma'}{3} \left[1 - \beta^{1/3} \right]^3 \end{aligned} \quad (2.6-7)$$

donde β es una densidad reducida dada por la relación $\beta = \mathcal{V}_0/\mathcal{V}$. Mediante esta última relación se puede observar, al graficarla en un diagrama $\tilde{\mathcal{V}}_f$ Vs. β , que el modelo de Prigogine sigue la tendencia de los datos experimentales de dinámica molecular en la zona de alta densidad, tal como se observa en la figura (2.6-2).

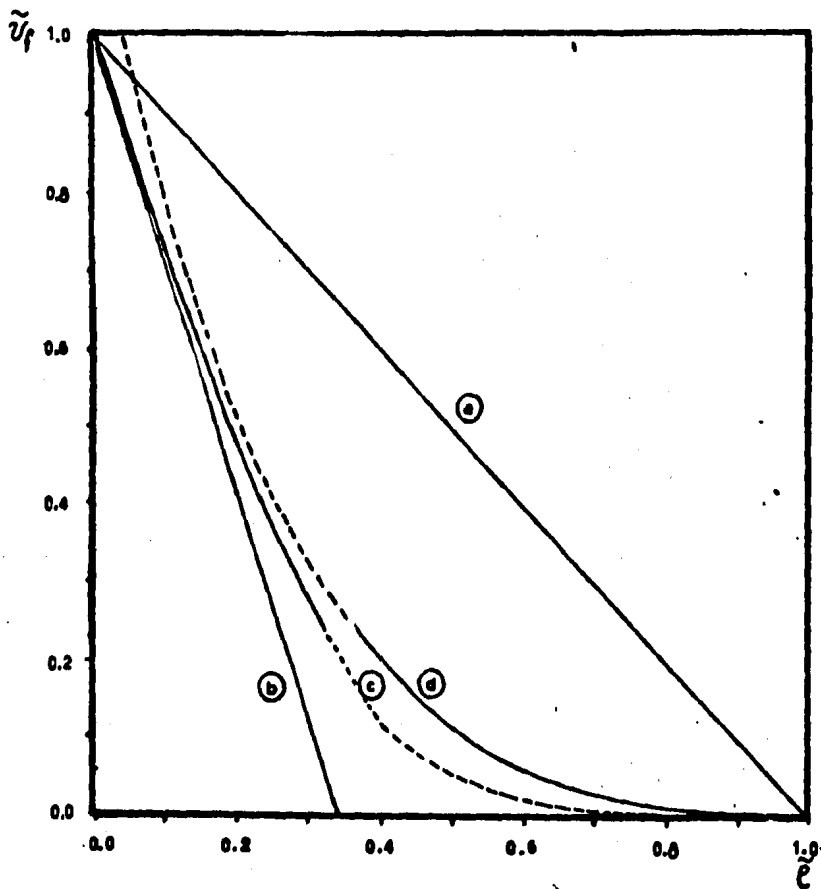


FIGURA 2.6-2

REPRESENTACION DE $\tilde{\nu}_f c^2$ UTILIZANDO LOS SIGUIENTES MODELOS

- a VOLUMEN LIBRE DE VAN DER WAALS A PARTIR DEL VOLUMEN DE MAXIMO ENPAQUETAMIENTO
- b DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL
- c ECUACION DE CARNAHAN STARLING.
- d MODELO DE PRIGOGINE

La función de partición para el sólido tomando en cuenta únicamente los términos de energía cinética y de repulsión será:

$$Q_{\text{cinética}} Q_{\text{rep}} = \left(\frac{1}{\Lambda^3}\right)^N \left[\frac{4\pi\gamma'}{3} (v^{1/3} - v_0^{1/3})^3 \right]^N \quad (2.6-8)$$

Es conveniente hacer notar que al escribir el término de energía cinética para la función de partición del sólido se ha eliminado el término $N!$ que aparece en la expresión (2.1-16) debido a que las moléculas se encuentran confinadas cada una dentro de su propia celda sin poder moverse fuera de ésta, con lo cual podemos distinguir cada una de ellas.

La contribución a la presión debido a (2.6-8) se puede obtener de la siguiente forma:

$$\ln Q = -3N \ln \Lambda + N \ln \left(\frac{4\pi\gamma'}{3} \right) + 3N \ln \left[\left(\frac{v}{N} \right)^{1/3} - v_0^{1/3} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{N,T} = \cancel{N} \left[\frac{1}{(v/N)^{1/3} - v_0^{1/3}} \right] \frac{1}{\cancel{N}} \left(\frac{v}{N} \right)^{-2/3} \frac{1}{\cancel{N}}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{N,T} = \frac{(1/v)^{2/3}}{v^{1/3} - v_0^{1/3}}$$

multiplicando en el numerador y el denominador del segundo miembro por $(1/v)^{1/3}$ y además multiplicando toda la expresión por kT se tiene finalmente:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{N,T} = \frac{kT p}{1 - \beta^{1/3}} \quad (2.6-9)$$

de aquí que la contribución al factor de compresibilidad del sólido sea directamente:

$$Z = \frac{1}{1 - \bar{\rho}^{1/3}} \quad (2.6-10)$$

De (2.6-8) se puede obtener su contribución al potencial químico de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial N} \right)_{V,T} &= -3 \ln \Lambda + \ln \left(\frac{4 \pi \gamma'}{3} \right) - \frac{(V/N)^{1/3}}{(V/N)^{1/3} - v_o^{1/3}} + \\ &\quad 3 \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} - v_o^{1/3} \right] \\ &= -3 \ln \Lambda + \ln \left(\frac{4 \pi \gamma'}{3} \right) - \frac{1}{1 - \bar{\rho}^{1/3}} + 3 \ln(1 - \bar{\rho}^{1/3}) + \ln \mathcal{V} \\ &= -3 \ln \Lambda - \ln \frac{P}{RT} + \ln \left(\frac{4 \pi \gamma'}{3} \right) - \frac{1}{1 - \bar{\rho}^{1/3}} + \\ &\quad 3 \ln(1 - \bar{\rho}^{1/3}) + \ln Z \end{aligned}$$

a partir de donde se tiene finalmente:

$$\begin{aligned} \frac{\mu^s}{kT} &= - \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial N} \right)_{V,T} = 3 \ln \Lambda + \ln \frac{P}{kT} - \ln \left(\frac{4 \pi \gamma'}{3} \right) + \frac{1}{1 - \bar{\rho}^{1/3}} + \\ &\quad 3 \ln(1 - \bar{\rho}^{1/3}) - \ln Z \quad (2.6-11) \end{aligned}$$

siendo $\bar{\rho} = \mathcal{V}_o/\mathcal{V}$ tanto en (2.6-9) como en (2.6-10) y (2.6-11).

Tal como se mencionó anteriormente, \mathcal{V} representa el volumen de máximo empaquetamiento correspondiente a una molécula, el cual se puede relacionar con el volumen b de exclusión de Van --

der Waals. A bajas densidades este volumen de exclusión está dado por el segundo coeficiente virial, el cual se expresa, para una molécula esférica, de la siguiente forma (ecuación 2.5-1):

$$b = B = \frac{2\pi d^3}{3} \quad (2.6-12)$$

si además sabemos, de la relación (2.6-4), que el volumen de máximo empaquetamiento está dado por:

$$v_0 = \frac{1}{\gamma'} d^3$$

entonces el volumen de exclusión lo podemos escribir como:

$$b = \frac{2}{3} \pi \gamma' v_0 \quad (2.6-13)$$

A altas densidades el volumen de exclusión de Van der -- Waals se aproxima al volumen de máximo empaquetamiento, ésto es, $b \rightarrow v_0$. Lo anterior permite relacionar a ambas cantidades, b y v_0 , mediante una constante de la siguiente forma:

$$b = C v_0 \quad (2.6-14)$$

de modo que C tendrá valores entre 1 y $(2/3)\pi\gamma' = 2.9619$ ($1 \leq \gamma' \leq \sqrt{2}$). La constante C es característica de cada compuesto y se determinará mediante ajuste con datos experimentales.

De todo lo anterior podemos escribir el término de densidad reducida para el sólido, utilizando la relación (2.6-14), de la siguiente forma:

$$\bar{\rho} = \frac{\mathcal{V}_L}{\mathcal{V}} = \frac{b}{c \mathcal{V}} \quad (2.6-15)$$

lo cual nos permite conocer un término de densidad reducida para cada compuesto determinado a partir de los valores de b y C propios de cada compuesto los cuales se pueden conocer mediante -- ajuste con datos experimentales.

Como se sabe, mediante el principio de estados correspondientes es posible determinar el valor de b a partir únicamente de las constantes críticas sin necesidad de más datos experimentales. De igual forma, como más adelante se demostrará, se intenta que la determinación de la constante C definida en la relación (2.6-14) se pueda ajustar mediante parámetros en el punto triple.

2.7.- INCLUSION DE LAS FUERZAS DE ATRACCION MEDIANTE
UN MODELO TIPO VAN DER WAALS.

Tal como se anotó en la sección 2.1.2. de este capítulo, - la función de partición debido a la energía potencial está determinada por los términos de fuerzas de atracción y de repulsión; para poder especificar el término de fuerzas de atracción partiremos de las ideas generales de Van der Waals sobre el campo de potencial uniforme dado por las fuerzas de atracción definido mediante las ecuaciones (2.4-6) y (2.4-7) (ver sección 2.4):

$$\phi = - \frac{2Na}{V} \quad (2.4-6)$$

$$a = -2\pi \int_0^{\infty} U(r)r^2 dr \quad (2.4-7)$$

De las ecuaciones (2.1-18) y (2.4-8) podemos observar que la función de partición correspondiente a las fuerzas de atracción está dado mediante el factor de Boltzman de la energía potencial:

$$q_{atr} = e^{-U/kT} \quad (2.7-1)$$

Para poder introducir el término de energía dado por la relación (2.4-6) en la expresión (2.7-1), es necesario tomar en cuenta que el campo de potencial uniforme dado en (2.4-6) está compartido por dos moléculas, por lo que (2.7-1) se podrá escribir simplemente como:

$$q_{atr} = e^{-\phi/2kT}$$

$$Q_{atr} = q_{atr}^N = e^{N^2 a/VkT} = e^{Na/vkT}$$

$$Q_{atr} = \exp \frac{Na}{v_0 kT} \beta \quad (2.7-2)$$

Por otro lado, no obstante que la ecuación de Redlich---Kwong es de origen esencialmente empírico (22), se puede demostrar que el término de la función de partición correspondiente a las fuerzas de atracción de dicha ecuación está dado por la siguiente expresión:

$$Q_{\text{atr}} = \exp \left[\frac{N}{bkT} \ln \left(1 + \frac{Nb}{v} \right) \right] \quad (2.7-3)$$

Haciendo uso de las expresiones (2.6-14) y (2.6-15), podemos escribir la expresión anterior en función de la densidad reducida de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{N_a}{bkT} \ln \left(1 + \frac{Nb}{v} \right) &= \frac{N_a}{bkT} \ln \left(1 + \frac{C\%}{v} \right) \\ &= \frac{N}{C\%kT} \ln(1 + C\beta) \end{aligned}$$

por lo que (2.7-3) lo podemos escribir como:

$$Q_{\text{atr}} = \exp \left[\frac{N_a}{v_c kT} \frac{1}{C} \ln(1 + C\beta) \right] \quad (2.7-4)$$

Observando (2.7-2) y (2.7-4) se intuye que podemos escribir el término de atracción como una función general de la densidad reducida de la forma:

$$Q_{\text{atr}} = \exp \left[\frac{N_a}{v_c kT} f(\beta) \right] \quad (2.7-5)$$

donde: $f(\beta) = \beta$ para Van der Waals (2.7-6a)
 $f(\beta) = \frac{1}{C} \ln(1 + C\beta)$ para Redlich-Kwong (2.7-6b)

La contribución a la presión debido a las fuerzas de atracción se obtiene de (2.7-5) de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial v} = \frac{N}{\mathcal{U}_0 kT} \frac{\partial f(\beta)}{\partial v} = \frac{N a}{\mathcal{U}_0 kT} \frac{\partial f(\beta)}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial v} \right)$$

puesto que:

$$\beta = \frac{N \mathcal{U}_0}{v} \quad ; \quad \frac{\partial \beta}{\partial v} = - \frac{N \mathcal{U}_0}{v^2}$$

entonces:

$$\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial v} = - \frac{N a}{\mathcal{U}_0 kT} \left(\frac{N \mathcal{U}_0}{v^2} \right) f'(\beta)$$

$$\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial v} = - \frac{a}{\mathcal{U}_0 kT} \left(\frac{1}{\mathcal{U}} \right) \beta f'(\beta)$$

por lo tanto:

$$p_{atr} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right) = - \frac{a}{\mathcal{U}_0 \mathcal{U}} \beta f'(\beta) \quad (2.7-7)$$

Para el factor de compresibilidad se tendrá simplemente:

$$Z_{atr} = \frac{p_{atr} \mathcal{U}}{kT} = - \frac{a}{\mathcal{U}_0 kT} \beta f'(\beta) \quad (2.7-8)$$

y para el potencial químico:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{a}{\mathcal{U}_0 kT} f(\beta) + \frac{N a}{\mathcal{U}_0 kT} \left(\frac{\partial f(\beta)}{\partial N} \right)$$

si:

$$\frac{\partial f(\beta)}{\partial N} = \frac{\partial f(\beta)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial N} = \frac{\mathcal{U}_0}{\mathcal{U}} f'(\beta)$$

se tiene:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{a}{\mathcal{V} kT} f(\beta) + \frac{a}{\mathcal{V} kT} \beta f'(\beta)$$

por lo que:

$$\frac{\mu^s}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln Q_{atr}}{\partial N} \right)_{V,T} = - \frac{a}{\mathcal{V} kT} [f(\beta) + \beta f'(\beta)] \quad (2.7-9)$$

tanto en (2.7-7) como en (2.7-8) y (2.7-9), $f(\beta)$ y $f'(\beta)$ están --
dados a partir de cualquiera de las expresiones dadas por --
(2.7-6).

Se puede obtener una expresión general para la densidad --
reducida que abarque las expresiones dadas en (2.7-6), si partimos --
de la ecuación general de Schmidt y Wenzel (26) que es una --
expresión generalizada que parte de la ecuación de Van der Waals --
y se expresa como:

$$p = \frac{RT}{\mathcal{V} - b} - \frac{a}{\mathcal{V}^2 + U b \mathcal{V} + W b^2} \quad (2.7-10)$$

donde \mathcal{V} es el volumen molar mientras que $a = a(T)$ y b es independiente --
de la temperatura siendo U y W parámetros propios de la --
ecuación. Claramente se observa que si U y W toman valores de --
cero, esta ecuación se reduce a la expresión de Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{\mathcal{V} - b} - \frac{a}{\mathcal{V}^2}$$

Por otro lado, si en la ecuación (2.7-10) se toma a a como dependiente --
de la temperatura y U se iguala a la unidad mientras que --
 W se hace igual a cero, se obtiene la expresión de Soave:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + bv}$$

De la ecuación (2.7-10) se puede obtener su factor de compresibilidad correspondiente expresado en función de la densidad reducida de la siguiente forma:

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RT(v^2 + Ubv + Wb^2)}$$

puesto que $R = N_{av}k$ y ya que al dividir el volumen molar entre el mismo número de Avogadro se tiene el volumen por molécula, se puede multiplicar y dividir toda la ecuación anterior por el número de Avogadro para tenerla expresada en magnitudes moleculares:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{kT(v^2 + Ubv + Wb^2)} \quad (2.7-11)$$

siendo ahora v el volumen por molécula. Dividiendo el numerador y el denominador del término de energía entre v^2 :

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{kTv(1 + Ub/v + Wb^2/v^2)}$$

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v_0 kT} \frac{v_0}{v} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{Uc v_0}{v}\right) + W \left(\frac{C v_0}{v}\right)^2} \right]$$

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v_0 kT} \frac{\beta}{1 + UC\beta + WC^2\beta^2} \quad (2.7-12)$$

comparando la ecuación anterior con la expresión (2.7-8), se observa que para la ecuación de Schmidt y Wenzel:

$$f'(\beta) = \frac{1}{1 + UC\beta + WC^2\beta^2}$$

para simplificar el modelo en cuanto a parámetros por determinar podemos hacer W igual a cero, con lo que:

$$f'(\beta) = \frac{1}{1 + UC\beta} \quad (2.7-13)$$

con lo que al integrar la ecuación anterior:

$$f(\beta) = \frac{1}{UC} \ln(1 + UC\beta) + I \quad (2.7-14)$$

Si observamos que $f(\beta)$ tiene que reducirse a la expresión dada - por (2.7-6) para Van der Waals cuando $U = 0$, se tiene (aplicando el teorema de L'Hopital al primer término del segundo miembro de (2.7-14)):

$$\begin{aligned} \lim_{U \rightarrow 0} f(\beta) &= \lim_{U \rightarrow 0} \left[\frac{\cancel{U}\beta}{1 + UC\beta} \left(\frac{1}{\cancel{U}} \right) \right] + \lim_{U \rightarrow 0} I \\ &= \lim_{U \rightarrow 0} \left[\frac{\beta}{1 + UC\beta} \right] + I \\ &= \beta + I \end{aligned}$$

dada la condición anterior se intuye que $I = 0$ por lo que la ecuación (2.7-14) se escribe simplemente como:

$$f(\beta) = \frac{1}{UC} \ln(1 + UC\beta) \quad (2.7-15)$$

se observa en la expresión anterior que cuando $U = 1$ se tiene la expresión para Redlich-Kwong dada en (2.7-6) y si $U = 1/C$ se tiene la función de la densidad reducida de Redlich-Kwong conocida en la fase fluida.

Si agrupamos constantes en la ecuación (2.7-15):

$$f(\beta) = \frac{1}{U'} \ln(1 + U'\beta) \quad (2.7-16)$$

donde $U' = UC$.

Para determinar la forma exacta de la función de densidad reducida que habrá de incluirse en el modelo propuesto se utilizará la función dada en (2.7-16) probando diferentes valores de U' y cuando ésta sea igual a cero se utilizará la expresión dada en (2.7-6) para Van del Waals.

De todo lo anterior, se observa que el modelo se presenta con dos constantes a determinar: C y U' , y con una función dada por:

$$c = \frac{a}{2kT} = f(T) \quad (2.7-17)$$

(ver ecuaciones 2.7-8,9,10) también por encontrar.

Las pruebas y observaciones hechas para determinar la forma de la función (2.7-17) y los valores que toman C y U' utilizando las expresiones (2.7-7,8 y 9) se presentan en el siguiente capítulo.

CAPITULO 3.

CALCULO DE PARAMETROS Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES

3.1.- AJUSTE DEL MODELO AL EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO Y SOLIDO-VAPOR UTILIZANDO LA ECUACION DE SOAVE EN LA FASE FLUIDA.

Partiendo de las ecuaciones desarrolladas en las secciones 2.6 y 7 del capítulo anterior para la predicción de la fase sólida podemos probar su veracidad si tratamos de representar a partir de ellas el equilibrio entre el sólido y la fase fluida. Puesto que estas ecuaciones sólo se plantea para el sólido, se representará la fase fluida, como primera prueba, mediante una ecuación de estado ya conocida que se ajuste a las criterios de esfera dura planteados en la sección 2.5 del capítulo anterior. Por su facilidad de manejo y su buena predicción, se utilizará para dicho propósito la ecuación de Soave (28).

No obstante que la ecuación de Soave es una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong, la cual, como ya se explicó, es de origen esencialmente empírico y por ende no tiene ningún fundamento mecánico-estadístico, es fácil demostrar que para la ecuación de Soave se tiene una función de partición de la forma:

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} (V - Nb)^N \exp \left[\frac{Na}{bkT} \ln \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) \right] \quad (3.1-1)$$

en la cual se observa que el término de repulsión es el mismo -- que el expresado en la ecuación (2.5-4) del capítulo 2 y a es -- una función de la temperatura.

En este caso, partiremos directamente de su forma explícita en la presión, dada por:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (3.1-2)$$

donde b se toma como constante y a se expresa como función de la temperatura de la siguiente forma:

$$a(T) = a_c a(T) \quad (3.1-3)$$

$$a(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3.1-4)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2 \quad (3.1-5)$$

siendo:

$$a_c = 0.42747R^2 T_c^2 / P_c \quad (3.1-6)$$

$$b = b_c = 0.08664RT_c / P_c \quad (3.1-7)$$

donde $T_r = T/T_c$ y $p = p/P_c$ son la temperatura y la presión reducida mientras que T_c , P_c y ω son la temperatura y presión críticas y el factor acéntrico respectivamente.

Mediante las relaciones (3.1-3, 6 y 7) se pueden definir las siguientes relaciones adimensionales:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} = 0.42747 a(T) \frac{P/P_c}{(T/T_c)^2} \quad (3.1-8)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \frac{P/P_c}{T/T_c} \quad (3.1-9)$$

que aplicadas a la expresión del factor de compresibilidad obtenida de la ecuación (3.1-2), se obtiene finalmente:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (3.1-10)$$

de donde se obtiene a lo más tres raíces, la primera, del orden de la unidad, corresponderá a la Z de la fase vapor; la segunda sin ningún significado físico y la tercera, del orden de B, que corresponderá a la Z de la fase líquida.

De relaciones generales de la termodinámica se puede obtener la expresión del coeficiente de fugacidad para esta ecuación, la cual tiene la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (3.1-11)$$

donde A y B están dadas por las relaciones (3.1-8) y (3.1-9) -- mientras que Z se obtiene a través de la solución de la ecuación (3.1-10); cuando se sustituye la Z correspondiente a la fase -- líquida se obtiene directamente el coeficiente de fugacidad del líquido y de igual forma, sustituyendo la Z obtenida para el vapor, se obtiene la fugacidad para la fase vapor.

Por otro lado, sustituyendo las ecuaciones (2.6-8) y --- (2.7-5) en las relaciones (2.1-13 y 17) del capítulo anterior se tiene la función de partición para el sólido:

$$Q^S = \left(\frac{1}{\Lambda^3}\right)^N \left[\frac{4\pi\gamma'}{3} (v^{1/3} - v_c^{1/3})^3 \right]^N \exp\left[\frac{N\omega}{v_c kT} f(\beta) \right] \quad (3.1-12)$$

de igual forma, sumando las respectivas contribuciones para la presión y el potencial químico dadas para el sólido en las secciones 2.6 y 2.7 de dicho capítulo, se obtienen las expresiones:

$$p^s = \frac{kT\beta}{1 - \beta^{1/3}} - \frac{a}{2c\beta} \beta f'(\beta) \quad (3.1-13)$$

$$z^s = \frac{1}{1 - \beta^{1/3}} - c\beta f'(\beta) \quad (3.1-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu^s}{kT} = & 3 \ln \Lambda + \ln \frac{p}{kT} - \ln \frac{4\pi\gamma}{3} + \frac{1}{1 - \beta^{1/3}} + 3 \ln(1 - \beta^{1/3}) \\ & - c[\xi(\beta) + \xi'(\beta)] \end{aligned} \quad (3.1-15)$$

A partir de la ecuación (3.1-15) podemos encontrar una expresión para la fugacidad si recordamos que:

$$\mu = \mu_{ref} + RT \ln \left(\frac{f}{f_{ref}} \right)$$

si tomamos como estado de referencia el gas ideal podemos escribir la ecuación anterior de la forma:

$$\frac{f^s}{f(\text{gas ideal})} = \exp \left[\frac{\mu^s - \mu(\text{gas ideal})}{RT} \right] \quad (3.1-16)$$

Por otro lado, si sustituimos la expresión (2.1-20) del capítulo 2 en la quinta expresión de la tabla 2.3-1, obtenemos que para el gas ideal:

$$\frac{\mu_{\text{gas ideal}}}{kT} = 3 \ln \Lambda + \frac{p}{kT} \quad (3.1-17)$$

sustituyendo (3.1-15 y 17) en (3.1-16) se tiene finalmente:

$$f^S = (p) \exp \left[-\ln \left(\frac{4\pi Y}{3} \right) + \frac{1}{1 - \beta^{1/3}} + 3 \ln(1 - \beta^{1/3}) - \ln Z - c[f(\beta) + \beta f'(\beta)] \right] \quad (3.1-18)$$

donde $f(\beta)$ y $f'(\beta)$ están dadas por cualquiera de las relaciones dadas en (2.7-6a), (2.7-6b) o (2.7-16) y c está dado por la ecuación (2.7-17) del capítulo anterior.

Para establecer el equilibrio, se requiere que:

$$f^G = f^S$$

donde f^G es la fugacidad de la fase líquida o gaseosa. Para esto se propone un método iterativo en el cual se da como dato la temperatura y se itera sobre la presión hasta que se encuentra un valor al cual se cumpla que:

$$E = \ln \frac{f^G}{f^S} < \text{error} = 0$$

para lo cual se utilizará un método de Newton-Raphson de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial p} = \frac{\partial \ln f^G}{\partial p} = \frac{\partial \ln f^S}{\partial p}$$

si se sabe que:

$$\frac{\partial \ln f}{\partial p} = \frac{v}{RT}$$

entonces:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{v^a - v^s}{RT}$$

por lo que:

$$P_{i+1} = P_i - \frac{ERT}{v^a - v^s} = P_i \left[1 - \frac{E}{Z^a - Z^s} \right] \quad (3.1-19)$$

donde Z^a está dado por (3.1-10) y Z^s lo está por (3.1-14).

Antes de proceder a determinar las presiones de equilibrio se requiere indagar sobre la forma de c definida en (2.7-17) del capítulo anterior, para lo cual se toman los datos de equilibrio sólido-vapor y sólido-líquido para el argón, dados por las siguientes relaciones:

$$\log p_{mm} = \frac{0.05223}{T} (-7814.5) + 7.5741 \quad (3.1-20a)$$

para sólido-vapor; y para sólido-líquido:

$$P_{atm} = \left[\left(\frac{T}{T_{p.t.}} \right)^{1.288} - 1. \right] 2900. \quad (3.1-20b)$$

Ambas ecuaciones se tomaron de las Tablas Criticas Internacionales (15). Estas dos ecuaciones se ajustan con una precisión aceptable con respecto a los datos experimentales reportados por -- Crawford(10) tal como se muestra en la tabla 3.1-1. Se utilizaron las ecuaciones (3.1-20) en vez de manejar directamente los datos experimentales reportados, puesto que tales ecuaciones se

TABLA 3.1-1
 COMPARACION DE LAS ECUACIONES (3.1-20a) Y
 (3.1-20b) CON DATOS EXPERIMENTALES [10]

EQUILIBRIO SOLIDO VAPOR			EQUILIBRIO SOLIDO LIQUIDO		
TEMPERATURA °K	PRESION ATM.		TEMPERATURA °K	PRESION ATM.	
	EXP	ec(1.20-a)		EXP	ec(1.20-b)
70	0.6913	0.7287	100	690.9	732.39
75	0.1580	0.1783	120	1727.1	1693.86
80	0.5707	0.3903	130	2072.49	2192.74
83.96 (p.t.)	0.6792		150	3158.08	3223.48

prestan al uso de cálculos por computadora además de que los datos experimentales reportados no son suficientes como para representar el comportamiento de toda una curva de equilibrio en un amplio rango de presiones; evidentemente, el rango de presiones manejado estará restringido al alcance de dichas ecuaciones.

A partir de los puntos de equilibrio generados mediante las ecuaciones (3.1-20), se calculan las fugacidades de líquido y vapor, utilizando la relación (3.1-11); si se iguala dicho valor con (3.1-18) se puede obtener el valor de c de la siguiente forma:

$$c = \frac{\left\{ -\ln\left(\frac{4\pi\gamma'}{3}\right) + \frac{1}{1 - \beta^{1/3}} + 3\ln(1 - \beta^{1/3}) + \ln Z - \ln\left(\frac{f^a}{p}\right) \right\}}{f(\beta) + \beta f'(\beta)} \quad (3.1-21)$$

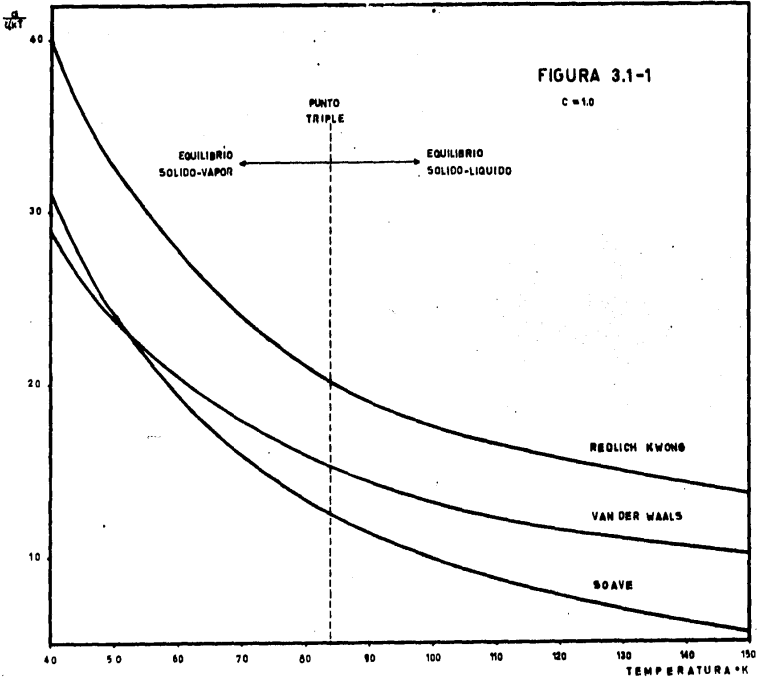
Puesto que c aparece también en la expresión de Z^B (ver ecuación (3.1-14)), se requiere de un método iterativo, el cual se resolvió mediante un programa de computadora. En la expresión (3.1-19) se utilizó un valor de $\gamma = \sqrt{2}$ (considerando máximo empacamiento), así como relaciones de:

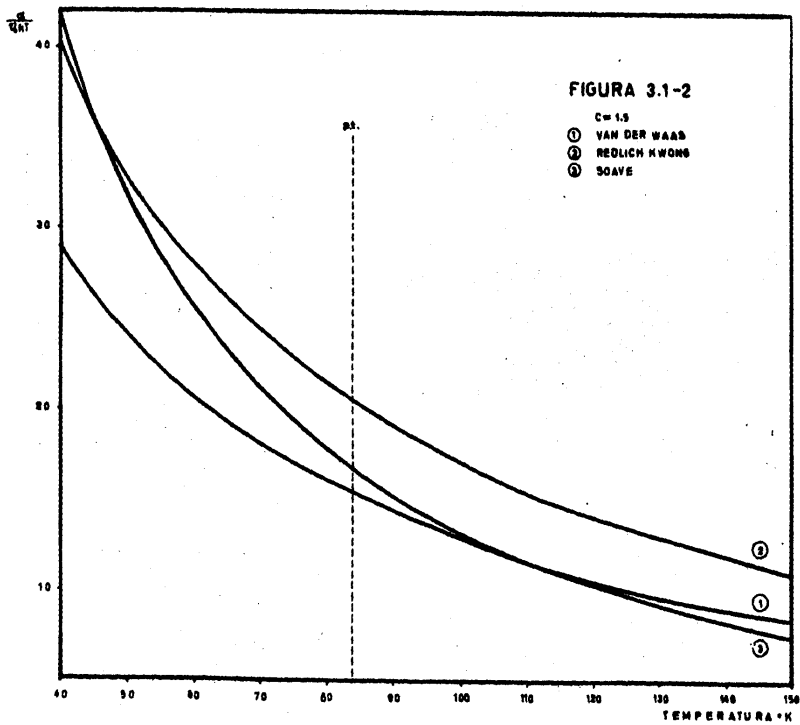
$$f(\beta) = \beta \quad ; \quad \beta f'(\beta) = \beta \quad \text{Van der Waals} \quad (3.1-22)$$

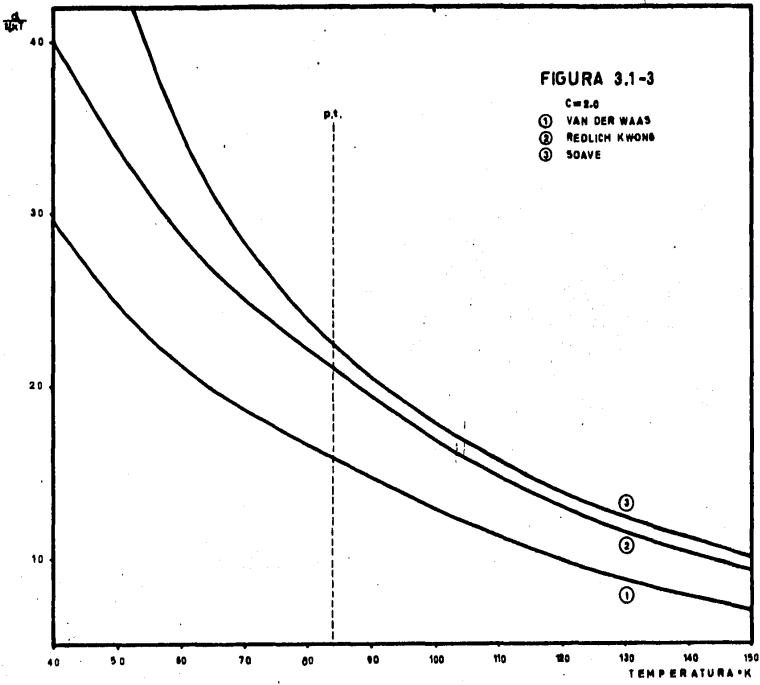
y

$$f(\beta) = \ln(1 + \beta) \quad ; \quad \beta f'(\beta) = \frac{\beta}{1 + \beta} \quad \text{Redlich-Wong} \quad (3.1-23)$$

Mediante el programa de computadora mencionado, se obtuvieron los datos mostrados en las figuras 3.1-1, 2 y 3 para distintos valores de C en las cuales se muestra además el valor de c que corresponde a la ecuación de Soave, el cual se toma como comparación. Las curvas denotadas por "Redlich-Kwong" y "van der Waals" corresponden a las expresiones de $f(\beta)$ dadas por las ecua







ciones (3.1-23) y (3.1-22) respectivamente. El valor de ϵ de Soave se calcula mediante la relación:

$$\epsilon_{\text{Soave}} = 4.93386 \left(\frac{\alpha}{T_r} \right) C \quad (3.1-24)$$

donde α se obtiene de la ecuación (3.1-4) y T_r es la temperatura reducida.

Sobre las gráficas mencionadas se observa que al utilizar cualquiera de las relaciones (3.1-22 ó 23), se obtiene un comportamiento semejante, del valor de ϵ calculado, a aquel dado mediante la relación (3.1-24) por lo que se podría esperar un comportamiento semejante para ϵ .

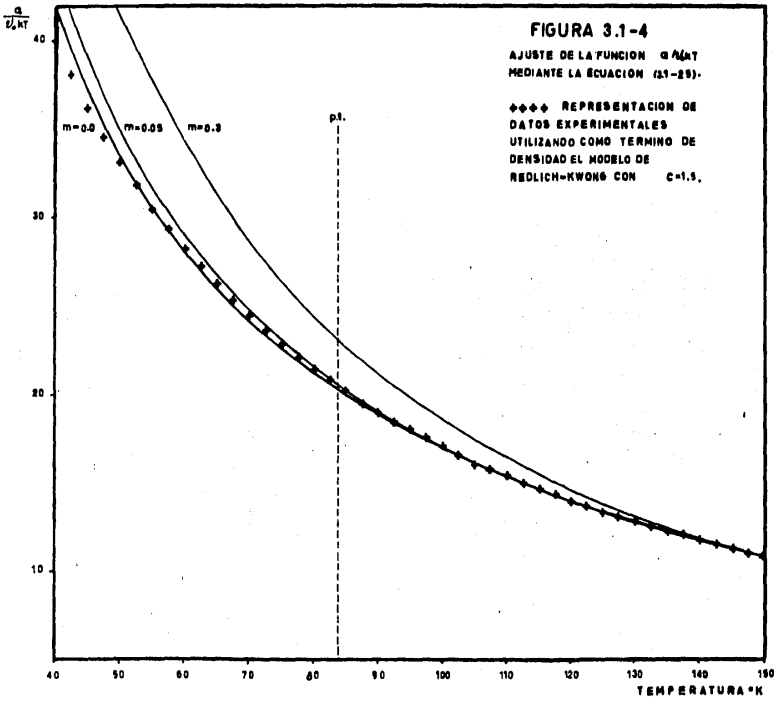
De aquí que si sustituimos la relación (3.1-4) en (3.1-24) pero ahora para la ϵ buscada, se tiene:

$$\epsilon = 4.93386 \frac{[1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2}{T_r} C \quad (3.1-25)$$

Al graficar la relación anterior contra la temperatura para distintos valores de m , tomando un valor fijo de C de 1.5, se observa que a medida que m disminuye nos acercamos a la curva de ϵ del modelo de Redlich-Kwong dada en la gráfica 3.1-2 hasta que a un valor de $m = 0$, se tiene prácticamente la misma curva. El mismo comportamiento se observa al comparar el modelo de Van der Waals, sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación (3.1-25). En la figura 3.1-4 se presentan las observaciones anteriores.

Al hacer $m = 0$ en la ecuación (3.1-25) estamos proponiendo un comportamiento para la función de ϵ de la forma:

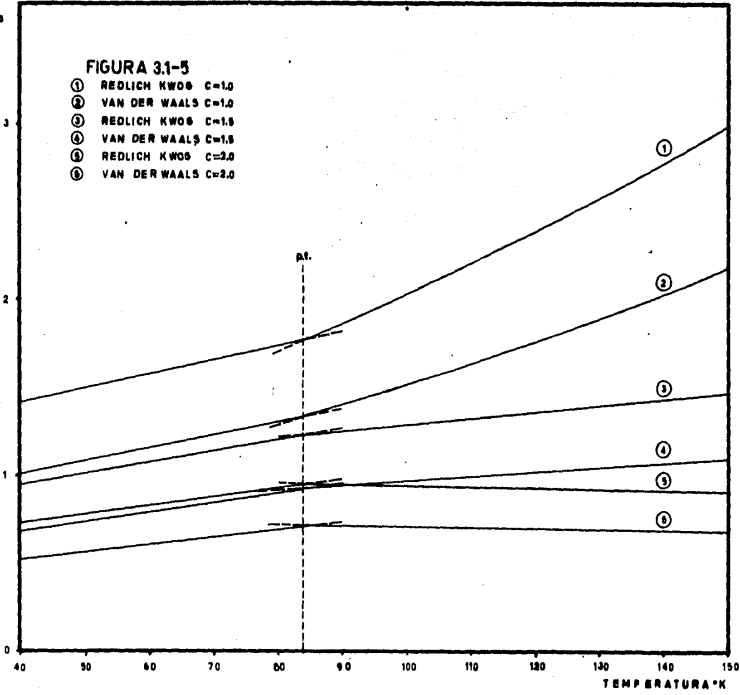
$$\epsilon = D/T_r \quad (3.1-26)$$



ε/ε_s

FIGURA 3.1-5

- ① REDLICH KWOS C=1.0
- ② VAN DER WAALS C=1.0
- ③ REDLICH KWOS C=1.5
- ④ VAN DER WAALS C=1.5
- ⑤ REDLICH KWOS C=2.0
- ⑥ VAN DER WAALS C=2.0



TEMPERATURA *K

siendo D una constante. Si sustituimos esta expresión en la ecuación (2.1-17), se tiene:

$$\frac{D}{T_r} = \frac{a}{V_c k T} = \frac{a C}{b k T}$$

de donde:

$$\frac{a}{b k T} = \frac{D T C}{C T}$$

y:

$$a = D k T_c b / C$$

$$a = D V T_c k$$

Esto quiere decir, que se está proponiendo un campo de fuerzas de atracción que es independiente de la temperatura y depende únicamente de la densidad propia del sólido.

La constante D definida en (3.1-26), se tomará como un parámetro de ajuste a datos experimentales. No obstante que de esta manera se espera reproducir las curvas de equilibrio, hay que tomar en cuenta que la a calculada mediante las relaciones anteriores, será diferente de la calculada mediante la ecuación (2.4-6) del capítulo anterior, tal como sucede con la ecuación de Van der Waals o el modelo de Longuet-Higgins y Widom (ver sección 1.4).

De todo lo anterior, se puede concluir que el parámetro ϵ dependerá básicamente del tipo de función de densidad empleado en el modelo tal como se puede apreciar en la gráfica 3.1-5 donde se presenta $\epsilon / \epsilon_{\text{Soave}}$ Vs. T para los modelos de densidad estudiados a diferentes valores de C, en donde se observa que $\epsilon / \epsilon_{\text{Soave}}$ se podría considerar como una función lineal de T, lo cual corro-

bora la forma de la función (3.1-26).

Por otro lado, mediante el mismo programa de computadora se hicieron cálculos para la determinación de los volúmenes molares tanto del líquido como del sólido al equilibrio para distintos valores de C, los cuales se presentan en la gráfica 3.1-6, - donde se presentan además, los valores experimentales así como - los determinados por Schmidt y Wenzel mediante su modelo (ver sección 1.3).

En dicha gráfica se puede apreciar que, aunque todavía - no se ajustan los valores numéricos, los valores calculados siguen la misma tendencia que los datos experimentales, pudiéndose observar que para ambos modelos de densidad manejados, se puede encontrar un valor de C mayor de 1, que pueda ajustar con los - datos experimentales.

Al mismo tiempo se indagó sobre la influencia del factor γ' (ver ecuación (3.1-12)) para el cual no se encontró ningún efecto significativo en el volumen que no pudiese ser ajustado al mover la C, por lo que se optó por fijar dicho parámetro a un valor de $\gamma' = \sqrt{2}$ con lo que se supone un número máximo de vecinos alrededor de cada molécula.

Una vez determinada la forma de la función ϵ y observar cuál es el efecto del parámetro C y de las distintas funciones - de densidad sobre el volumen, se procede a determinar los equilibrios sólido-vapor y sólido-líquido utilizando el procedimiento descrito en la obtención de la ecuación (3.1-19), para el cual - se generó un segundo programa que utiliza la relación (3.1-19) - para el cálculo de la presión dados los parámetros C y D para -- las distintas funciones de densidad ya descritas.

Mediante el programa de computadora mencionado, se generaron datos de equilibrio para Argón, Benceno y CO_2 obteniéndose -

distintas curvas en función de los parámetros C y D y la función empleada de densidad. En todas estas curvas se puede observar que siguen la tendencia de los datos experimentales. Algunas de estas curvas se presentan en las gráficas 3.1-7, donde se graficademás, una curva de equilibrio "ficticia" que es una prolongación de la curva de equilibrio líquido-vapor, calculada por la ecuación de Soave, que se introduce dentro de la zona del sólido, la cual se utilizará como referencia.

A través de las curvas presentadas en las gráficas 3.1-7 se puede observar cuál es el efecto de los parámetros manejados. Al mover D, a un mismo modelo de densidad y un valor fijo de C, la intersección de las curvas de los equilibrios sólido-vapor y sólido-líquido con la curva de líquido-vapor, se acerca ó se aleja del valor experimental del punto triple, mientras que al mover el valor de C ó cambiar de modelo de densidad, la curva del equilibrio sólido-líquido se acerca ó se aleja de los datos experimentales.

Al observar el efecto del parámetro D sobre el desplazamiento del "punto triple" calculado, se puede inferir que, si se calcula D mediante los datos del punto triple experimental, se podrá lograr el ajuste con los datos experimentales encontrando el valor de C y el modelo de densidad adecuados.

Al quedar fijo el valor de D en el punto triple, se puede observar con más claridad el efecto de C y la función de densidad sobre las curvas de equilibrio sólido-fluido; éstas se abren o cierran al mover dichos parámetros, tal como se puede observar en la figura 3.1-8.

Al mismo tiempo, con D fija a través del punto triple, se probó la forma de las curvas de volumen tanto para el líquido como para el sólido, observándose el mismo efecto que el descrito anteriormente cuando aún no se hacían los cálculos de las presiones de equilibrio tal como se observa al comparar las gráficas

cas 3.1-9 y 3.1-6, lo cual indica que no se ha perdido fiabilidad en el modelo al dar la forma de c en la forma en que se hizo en la ecuación(3.1-26) a través del parámetro D y a su vez, fijando éste en el punto triple.

Hasta aquí sólo se han probado dos modelos de densidad, esto es, sólo se ha utilizado dos valores de U sobre la función general de la densidad dada por la ecuación (2.7-16) del capítulo 2; se ha tomado $U = 0$ al utilizar el modelo de Van der Waals y $U = 1/C$ al utilizar Redlich-Kwong. Del estudio de las curvas de equilibrio calculadas se puede decir que para cada compuesto existirá un juego óptimo de parámetros D , C y U que sea capaz de predecir el equilibrio sólido-fluido.

Cualquiera que sea el modelo de densidad empleado, se siguen utilizando las relaciones fundamentales dadas por la expresión para el volumen del sólido tipo Prigogine (ecuación 2.6-16) y la función de partición para el líquido-vapor que origina la ecuación de Soave (ecuación 3.1-1) la cual se generó a partir de un volumen libre tipo Van der Waals. La combinación de estas expresiones para generar las líneas de equilibrio sólido-fluido se denominará Modelo de Prigogine-Soave.

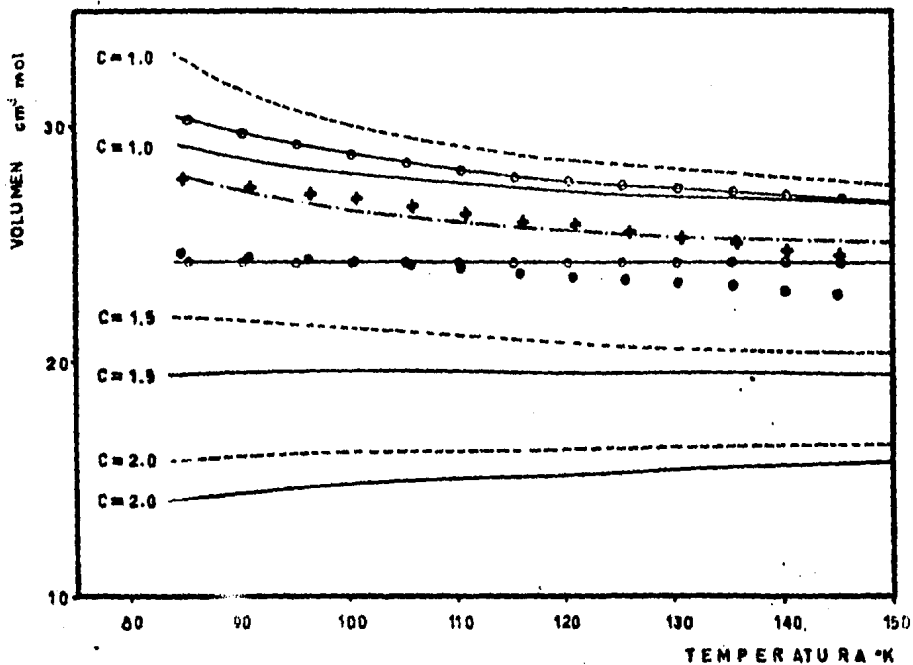


FIGURA 3.1-6

VOLUMEN MOLAR DE SOLIDO EN
EN EQUILIBRIO CON EL LIQUIDO
PARA DISTINTOS VALORES DE C
Y LOS SIGUIENTES MODELOS DE
DENSIDAD:

- VAN DER WAALS
- - - REDLICH KWONG
- · - · - VOLUMEN DE LIQUIDO
CALCULADO CON SOAVE
- MODELO DE WENZEL
SCHMIDT [32]
- + + + VOLUMEN EXPERIMENTAL DE LIQUIDO
- ● ● VOLUMEN EXPERIMENTAL DE SOLIDO

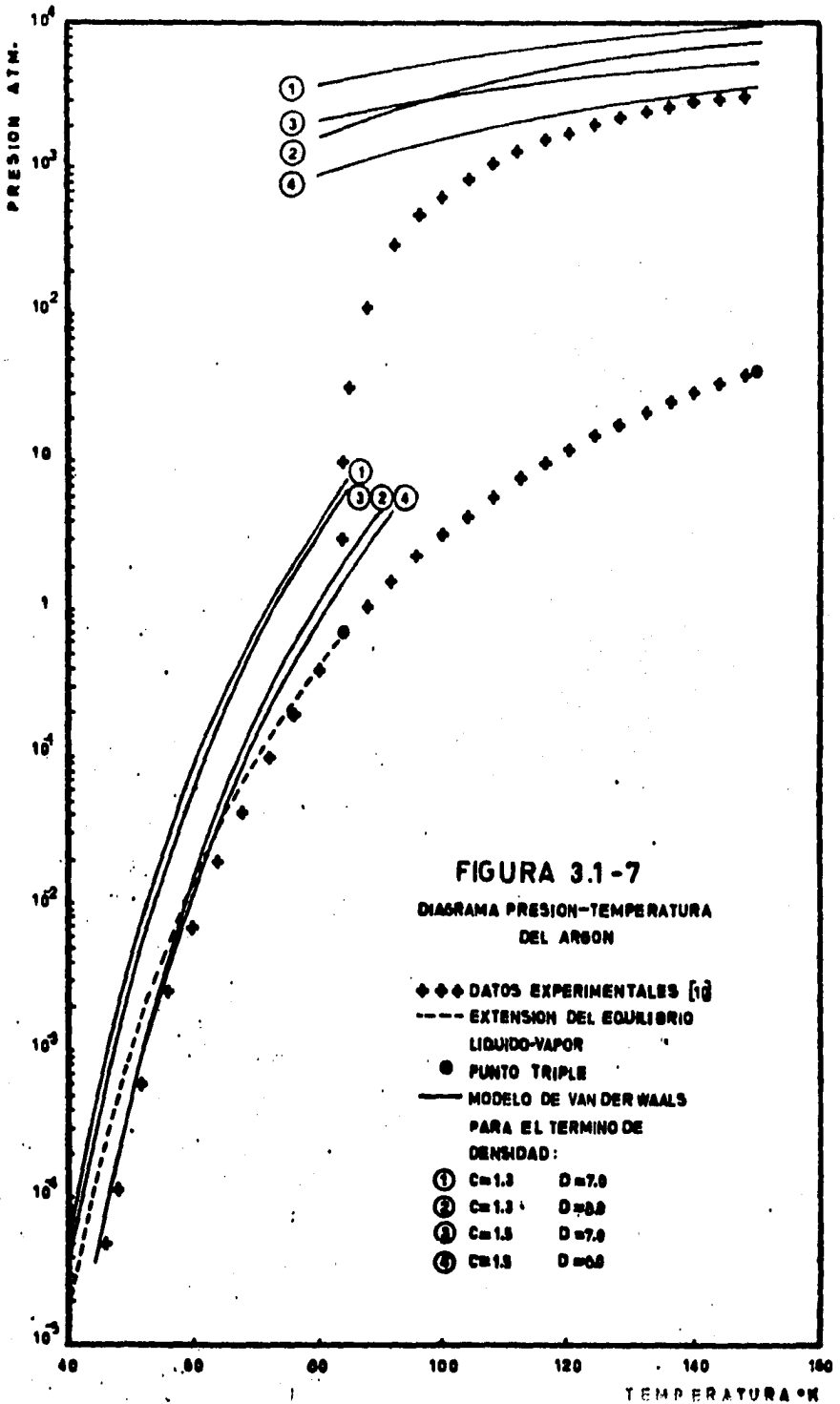
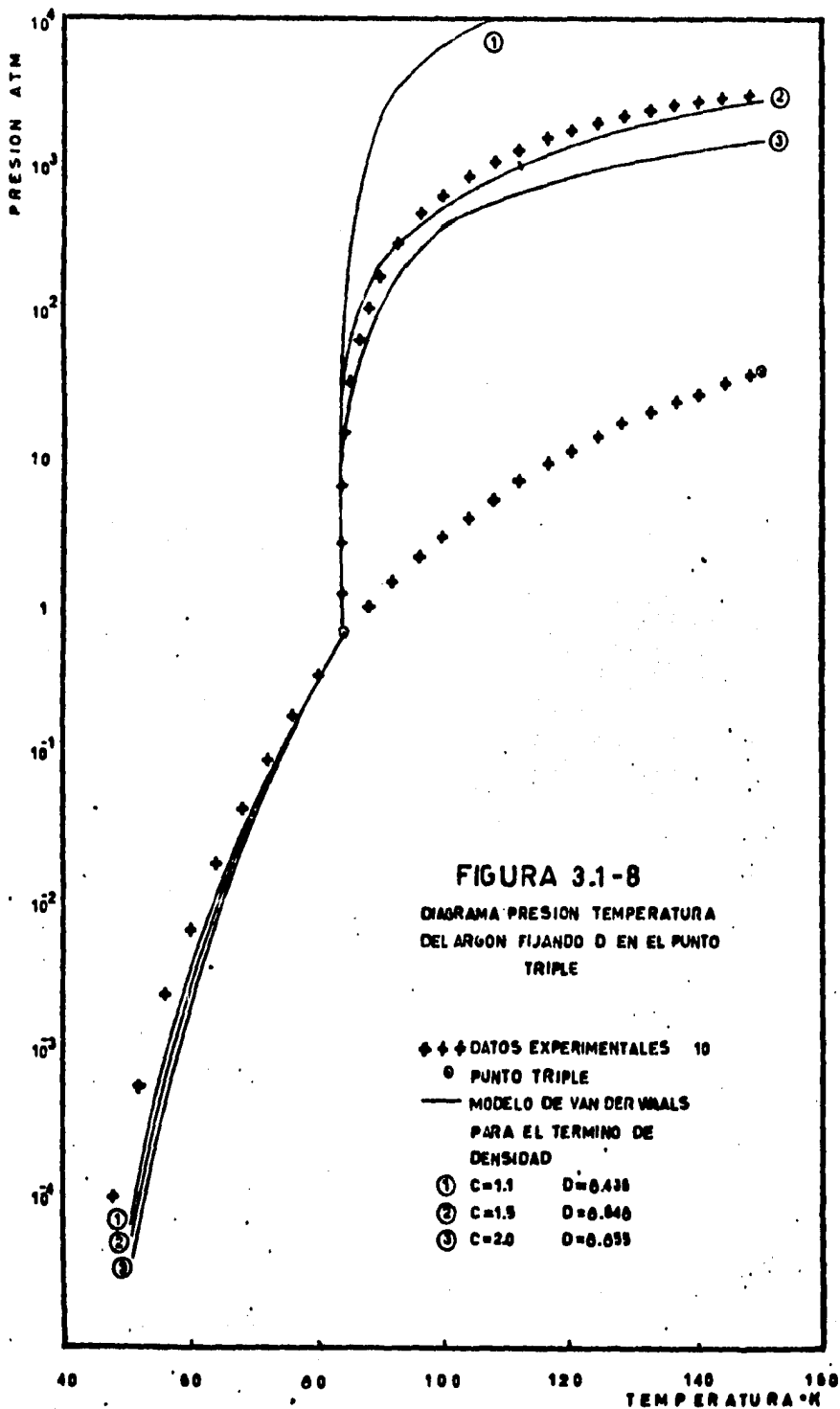


FIGURA 3.1-7

DIAGRAMA PRESION-TEMPERATURA DEL ARGON

- ◆◆ DATOS EXPERIMENTALES [10]
 - EXTENSION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR
 - PUNTO TRIPLE
 - MODELO DE VAN DER WAALS PARA EL TERMINO DE DENSIDAD:
- | | | |
|---|-------|-------|
| ① | C=1.3 | D=7.0 |
| ② | C=1.3 | D=9.0 |
| ③ | C=1.5 | D=7.0 |
| ④ | C=1.5 | D=9.0 |

TEMPERATURA °K



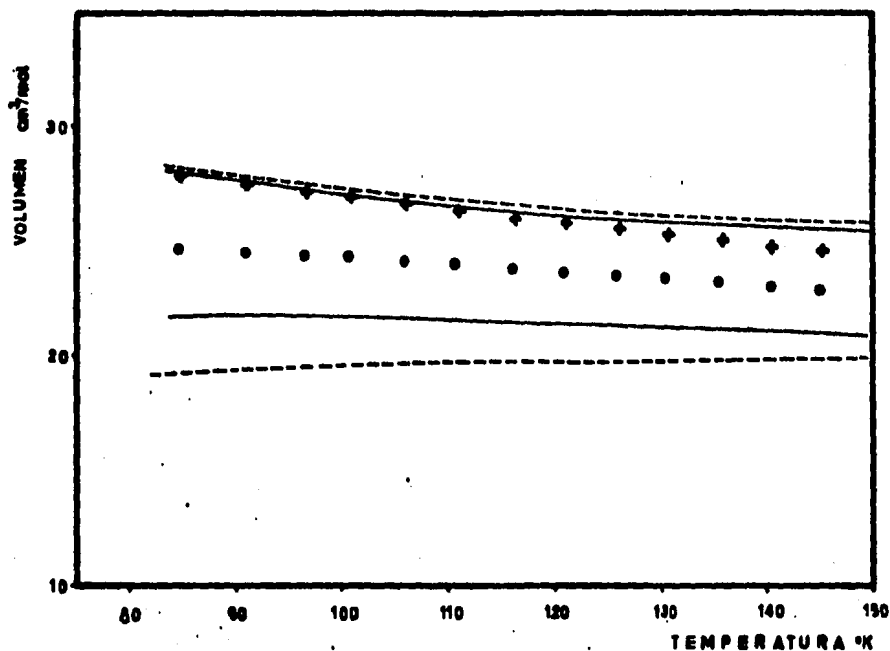


FIGURA 3.1-9

COMPARACION DE VOLUMENES EN EL
EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

- ◆ ◆ ◆ VOLUMEN EXPERIMENTAL DE LIQUIDO
- ● ● VOLUMEN EXPERIMENTAL DE SOLIDO
- VAN DER WAALS C=1.9 D=8.646
- REDLICH KWONG C=1.9 D=11.516

3.2.- OBTENCION DE PARAMETROS.

Para poder determinar el juego de parámetros D, C y U -- óptimo, particular a cada compuesto, que sea capaz de predecir - el equilibrio sólido-fluido, se generó un programa de computadora que compara los datos de equilibrio calculados, con los datos de equilibrio experimentales, dados ciertos valores de C y U calculando D en el punto triple.

A partir de dicha comparación se calcula un error a lo largo de toda la curva de equilibrio sólido-fluido y mediante - una subrutina que busca minimizar dicho error se propone automáticamente un nuevo juego de valores de C y U mediante los cuales se recalcula la curva de equilibrio repitiéndose el proceso hasta que el error es menor a cierta tolerancia especificada de antemano.

El error calculado se determinó por mínimos cuadrados de la forma:

$$e = \sum (y_i - Y_i)^2 \quad (3.2-1)$$

donde y_1, y_2, \dots, y_n son los datos de equilibrio calculados, mientras que Y_1, Y_2, \dots, Y_n son los puntos experimentales a las mismas condiciones que los puntos calculados y n es el número de -- puntos calculados. Para minimizar dicho error se utilizó el método de búsqueda de una sola de variable desarrollado por Coggins (25). Todo el método de obtención de parámetros se describe ampliamente en el apéndice B al final de esta obra.

Mediante dicho programa se determinó el juego de parámetros óptimo a una serie de compuestos, utilizando para la determinación de los valores experimentales los parámetros de la ecuación de Simon recopilados por Stanley Babb (3). De los datos de

C D y $U' = UC$ obtenidos, se pudo observar que C y U' eran prácticamente iguales, esto es, U era prácticamente igual a la unidad, por lo que se optó por fijar el valor de U' igual a C y buscar únicamente el valor de C y D óptimos. Los resultados obtenidos para algunos compuestos se presentan en la tabla 3.2-1.

La generación de los parámetros C y D no es sencilla -- puesto que involucra el uso de un programa de computadora que minimiza un error; para poder presentar un modelo sencillo se -- buscó a partir de los valores de C, D y $D' = D/C$ generados, una forma empírica que los reprodujera satisfactoriamente.

No obstante que se hicieron varias pruebas al respecto, no se pudo encontrar tal expresión.

TABLA 3.2-1

PARAMETROS OBTENIDOS AL DETERMINAR EL AJUSTE
OPTIMO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES

COMPUESTO	T(p.t.) _r	P(p.t.) _r x 10 ⁻³	ω	C	D	D/C
ARGON	0.5568	14.1215	-0.004	1.40556	12.4385	8.8495
OXIGENO	0.3518	0.0256	0.021	1.20696	11.3351	9.3914
NITROGENO	0.5005	3.5125	0.04	1.30411	12.1850	9.3435
NEON	0.5544	13.2316	0.0	1.46723	12.6480	8.6206
XENON	0.5570	13.7153	0.002	1.40745	12.4789	8.8663
p-XILENO	0.4650	0.1499	0.324	1.04072	13.1036	12.5906
BENCENO	0.4981	1.0216	0.212	1.15287	12.7470	11.0568
CO ₂	0.7118	69.1372	0.225	1.24485	13.1413	10.5565
CICLOHEXANO	0.5054	0.1602	0.213	1.09936	12.5974	11.4588
n-PENTADECANO	0.4712	0.0086	0.706	1.10252	15.9033	14.4248
CLOROFORMO	0.3909	0.0155	0.216	1.12974	14.7778	13.0807
METILCICLOHEXANO	0.2566	1.5097x10 ⁻⁷	0.233	1.09731	13.0875	11.9269

3.3.- COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES
Y CALCULO DE PROPIEDADES.

A partir de los parámetros C y D obtenidos en la sección anterior, podemos generar las curvas de equilibrio sólido-líquido-vapor de los compuestos mencionados en la tabla 3.2-1 y conocer sus propiedades no sólo sobre las líneas de equilibrio sino también en cualquier región de densidad.

Para esto, partiremos de las expresiones (3.1-2 a11) para la descripción de la fase fluida mientras que para la descripción de la fase sólida, se utilizarán las ecuaciones (3.1-12 a 18). En particular, las ecuaciones (3.1-12), (3.1-14) y (3.1-18) expresadas en función de los parámetros C y D y tomando $U = 1$ (ésto es, utilizando las expresiones (2.7-13) y (2.7-16) para las funciones de densidad), tienen la forma siguiente:

$$\rho^s = \left(\frac{1}{\Lambda^3}\right)^N \left[\frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \left[\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3} - \left(\frac{b}{C}\right)^{1/3} \right]^N \exp \left[N \left(\frac{D'}{T_r}\right) \ln \left(1 + \frac{Nb}{v}\right) \right] \right] \quad (3.3-1)$$

$$z^s = \frac{1}{1 - \left(\frac{b}{Cv}\right)^{1/3}} - \left(\frac{D'}{T_r}\right) \left(\frac{b}{v}\right) \left[\frac{1}{(1 + b/v)} \right] \quad (3.3-2)$$

$$f = p \left[\exp \left[- \ln \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} + \frac{1}{1 - \left(\frac{b}{Cv}\right)^{1/3}} + 3 \ln \left[1 - \left(\frac{b}{Cv}\right)^{1/3} \right] - \ln z \right] - \frac{D'}{T_r} \left[\ln \left(1 + \frac{b}{v}\right) + \frac{b}{v} \left(\frac{1}{1 + b/v}\right) \right] \right] \quad (3.3-3)$$

donde $D' = D/C$, T_r es la temperatura reducida y además se ha hecho $v_c = b/C$ y $\beta = b/Cv$ tal como se expresa en las relaciones (2.6-14) y (2.6-15).

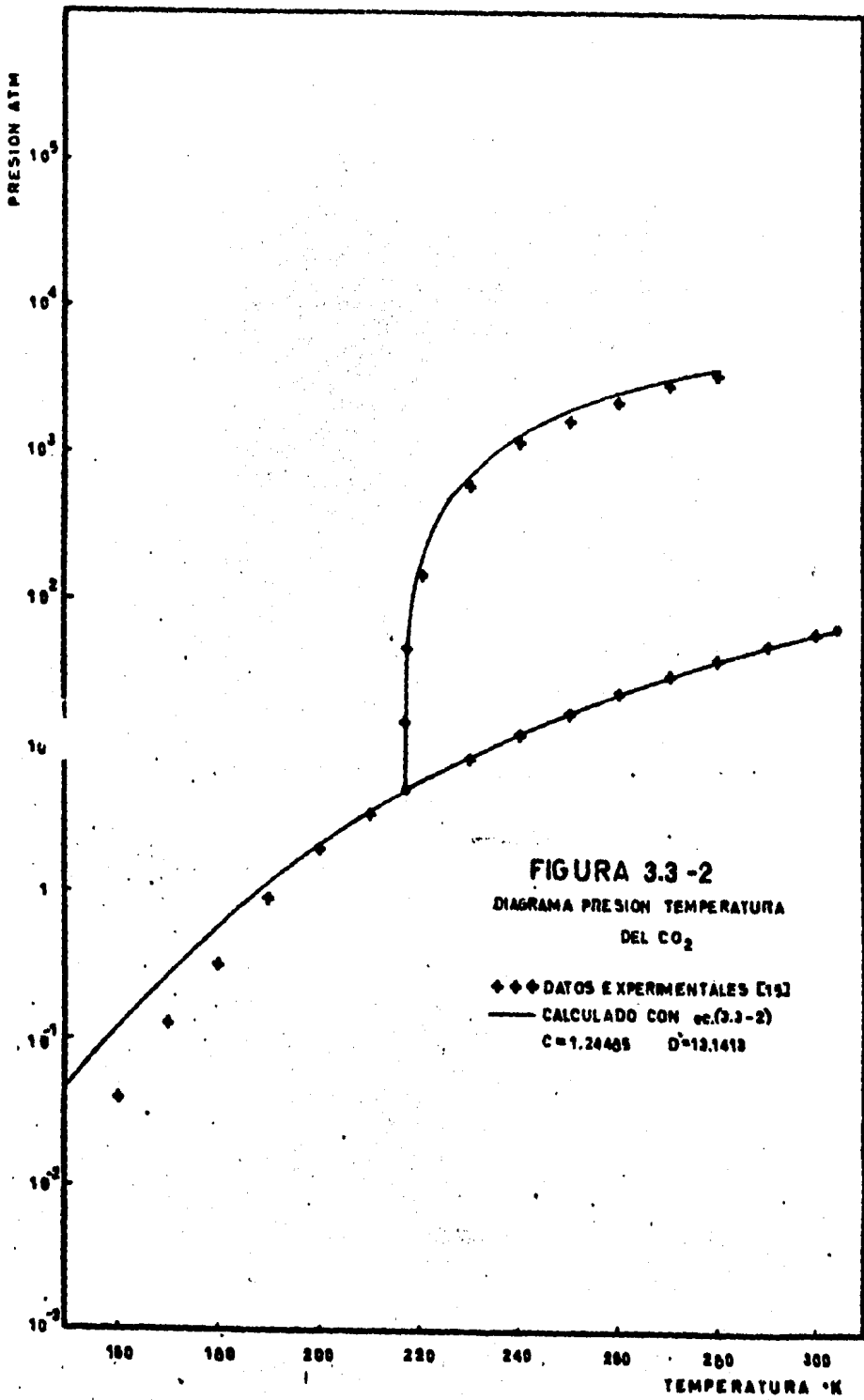
Para la generación de las curvas de equilibrio sólido---fluido, se utilizó el método descrito en la obtención de la ecuación (3.1-19) apoyándose en las expresiones de fugacidad (3.1-11) y (3.3-3) para lo cual se desarrolló el programa de computadora presentado en el apéndice A, a partir del cual se trazaron dichas curvas para el Argón, Dióxido de Carbono y Benceno, las cuales se presentan en las gráficas 3.3-1, 2 y 3.

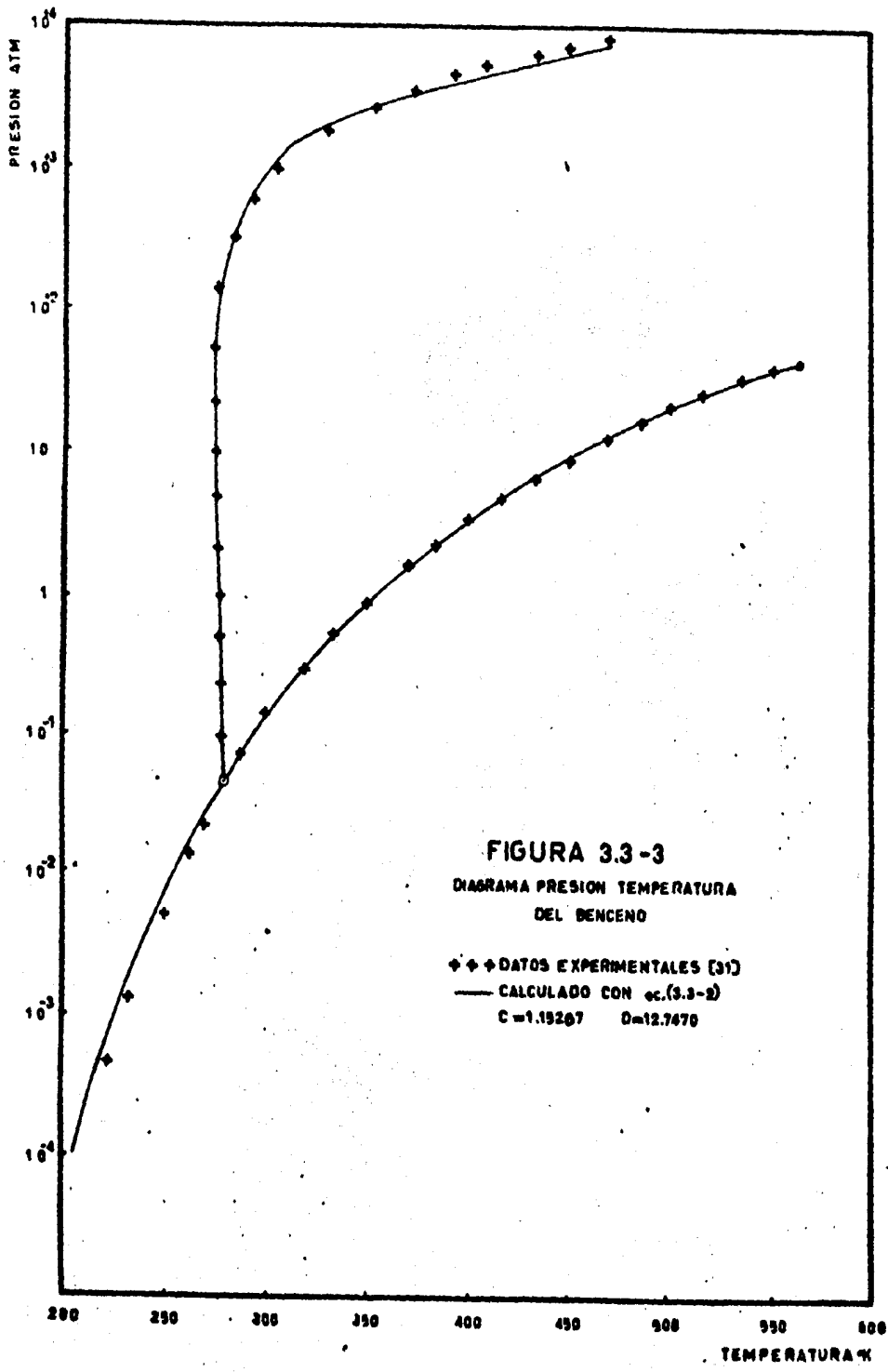
Sobre tales gráficas se presenta además la curva del --equilibrio líquido-vapor, generado a partir del segundo programa presentado en el apéndice A (el cual utiliza Soave), junto con los datos experimentales de los tres equilibrios tomados de las "Tablas Críticas Internacionales" [15] y del Timmermans [31].

En tales gráficas se puede observar que el ajuste logrado para los compuestos en cuestión es aceptable observándose una cierta discrepancia en el equilibrio sólido-vapor en el caso del CO_2 .

De igual forma, podemos obtener las zonas de transición de fase sobre un diagrama p - V tal como se observa en las gráficas 3.3-4, 5 y 6 en las cuales se presenta además, el comportamiento de distintas isothermas que cruzan todo el rango de densidades, las cuales se calcularon a partir de las ecuaciones (3.1-2) y (3.3-2). Sobre estas últimas gráficas, podemos observar que el comportamiento que describen las líneas isotérmicas es el que se podría esperar para un diagrama de este tipo, esto es, tienen una pendiente bastante pronunciada dentro de la región del sólido y una ligeramente menor dentro de la zona del líquido, mientras que dentro de la región del vapor, su pendiente es bastante suave.

Con respecto a la predicción de volúmenes tanto del sólido como del líquido al equilibrio en función de la temperatura, podemos decir que también es aceptable puesto que, para el caso





del argón, se tiene un error con respecto a los datos experimentales que va de 3 a 6% para el volumen del sólido mientras que para el caso del líquido se tiene un error promedio de 1.3%, ambos dentro de la región de temperatura estudiada, los cuales se pueden considerar que caen dentro del error experimental. Lo anterior lo podemos observar sobre la gráfica 3.3-7 en la cual se presenta además los valores calculados mediante el modelo de -- Wenzel & Schmidt (sección 1.3 capítulo 1).

Podemos observar sobre las gráficas mencionadas que la tendencia de los volúmenes calculados es muy semejante a la presentada por los datos experimentales en contraste con la que presentan aquellos obtenidos mediante el modelo de Wenzel & Schmidt que es más rígida y por consecuencia con valores de volúmenes -- alejados de los datos experimentales.

Por otro lado, con ayuda de las tablas 2.3-1 y 2.3-3 podemos conocer las propiedades termodinámicas de un cierto compuesto bajo cualquier condición de temperatura y presión en cualquier región de densidad de la siguiente forma:

Para la región del sólido basta con aplicar las relaciones de la tabla 2.3-1 sobre la función de partición del sólido -- dada por la ecuación(3.3-1)con lo cual se genera las relaciones dadas en la tabla 3.3-1 mediante las cuales podemos caracterizar a la materia en cualquier punto de la fase sólida.

De igual forma, si aplicamos las relaciones de la tabla 2.3-3 sobre la ecuación para el fluido dada por la expresión -- (3.1-2), se generan las expresiones dadas en la tabla 3.3-2 mediante las cuales podemos conocer las propiedades de las fases -- líquida y vapor a cualquier condición de temperatura y presión.

Las relaciones dadas en las tablas 3.3-1 y 3.3-2 se pueden aplicar dentro de las zonas de transición manejándolas adecuadamente a través de la conocida "regla de la palanca".

Es de mencionarse que la obtención de las relaciones de la tabla 3.3-1 a partir de la ecuación 3.3-1 es mucho más sencilla que las de las relaciones de la tabla 3.3-2. Esto se puede observar directamente si se compara las tablas 2.3-1 y 2.3-3. Es to nos da una cierta ventaja en el manejo de las funciones termo dinámica, obtenidas a partir de una función de partición, con res pecto al método de la ecuación de estado.

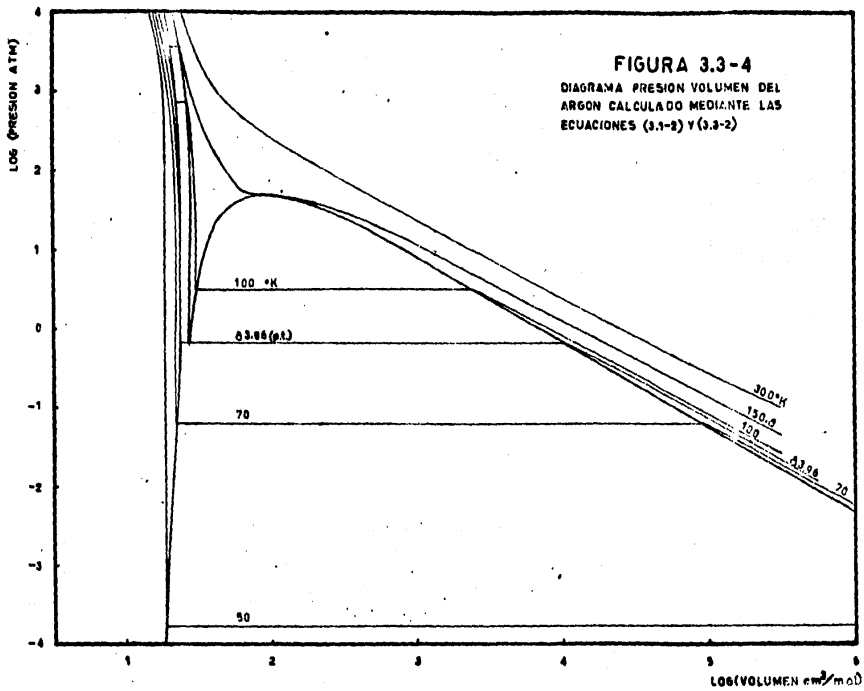
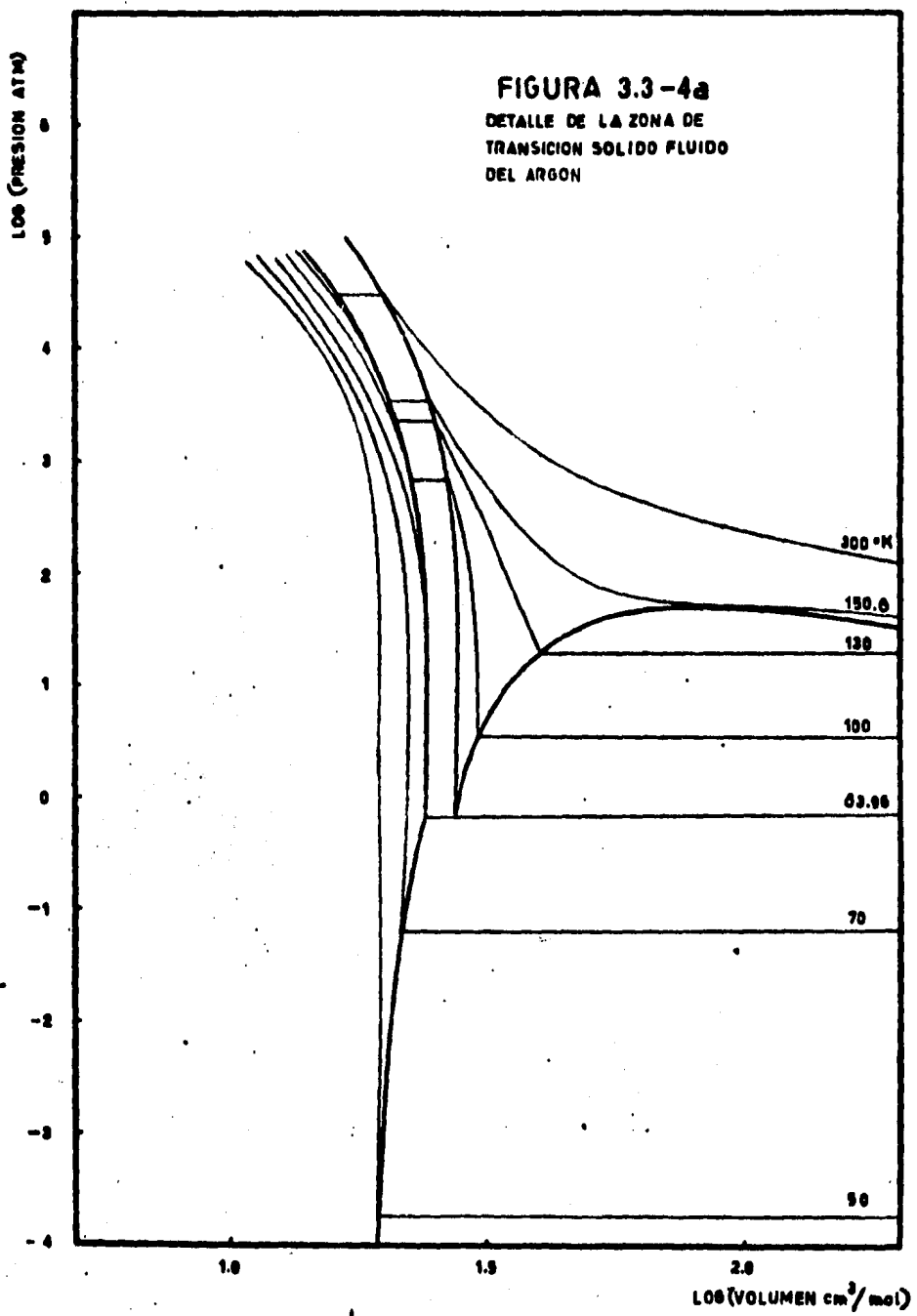
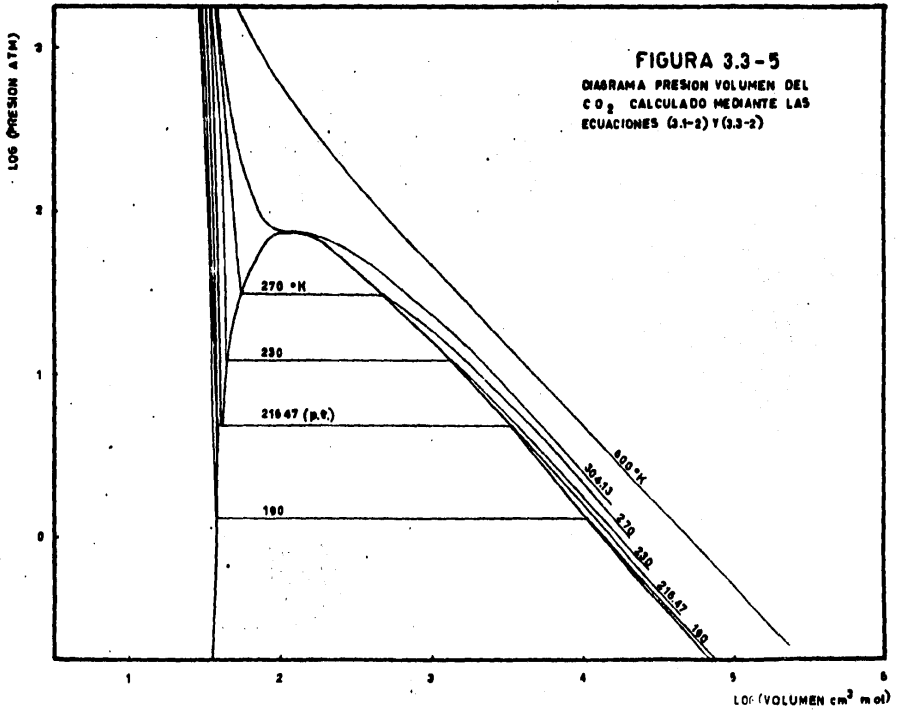


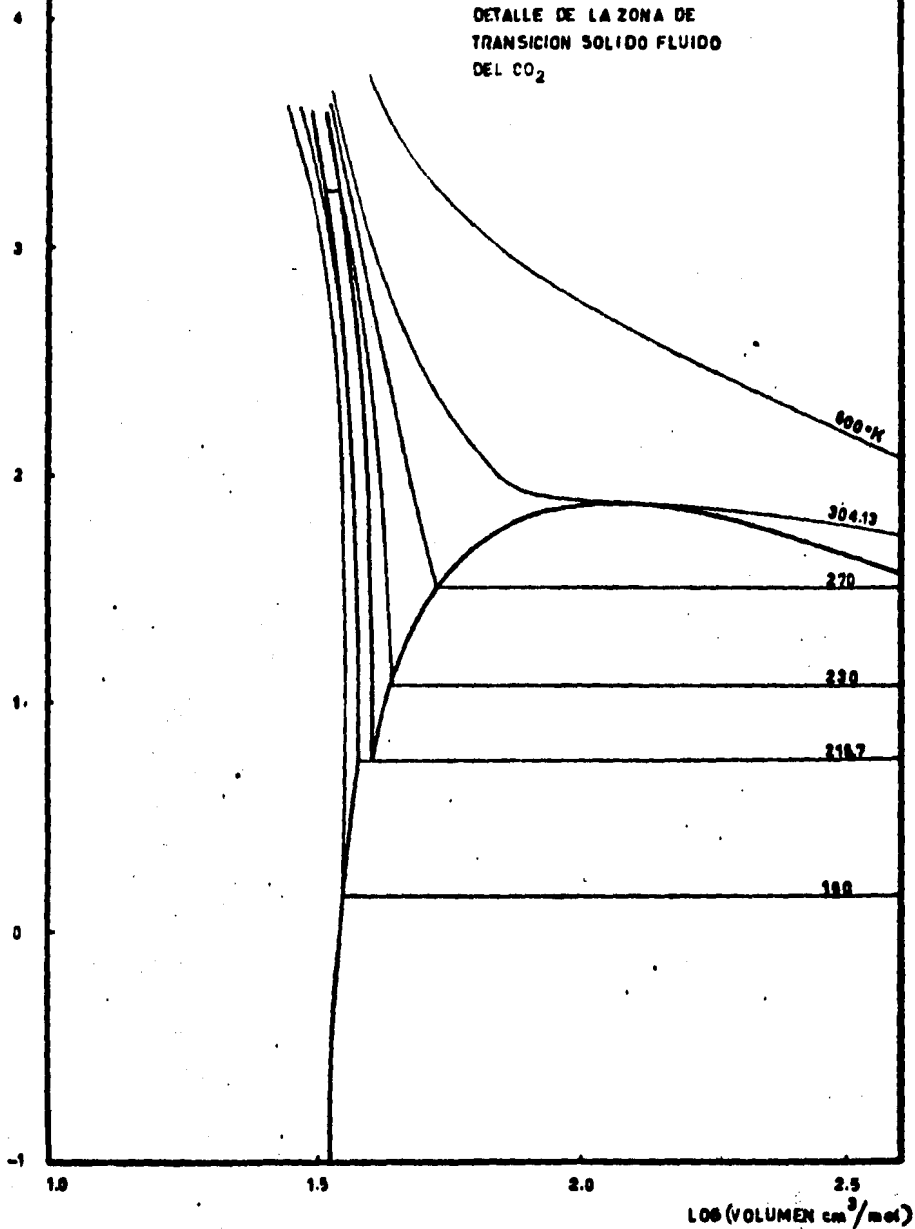
FIGURA 3.3-4a
DETALLE DE LA ZONA DE
TRANSICION SOLIDO FLUIDO
DEL ARGON



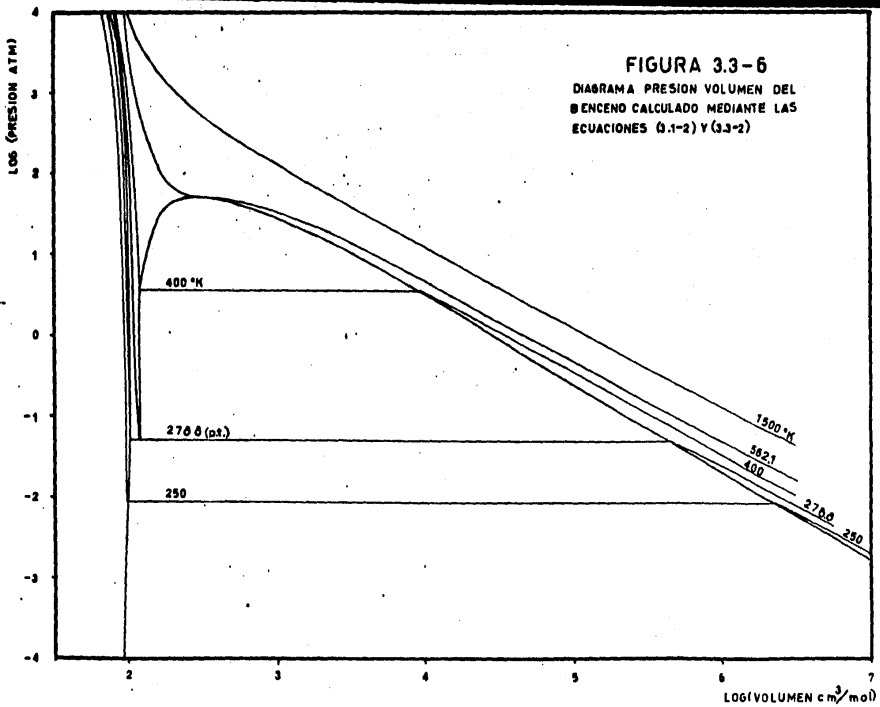


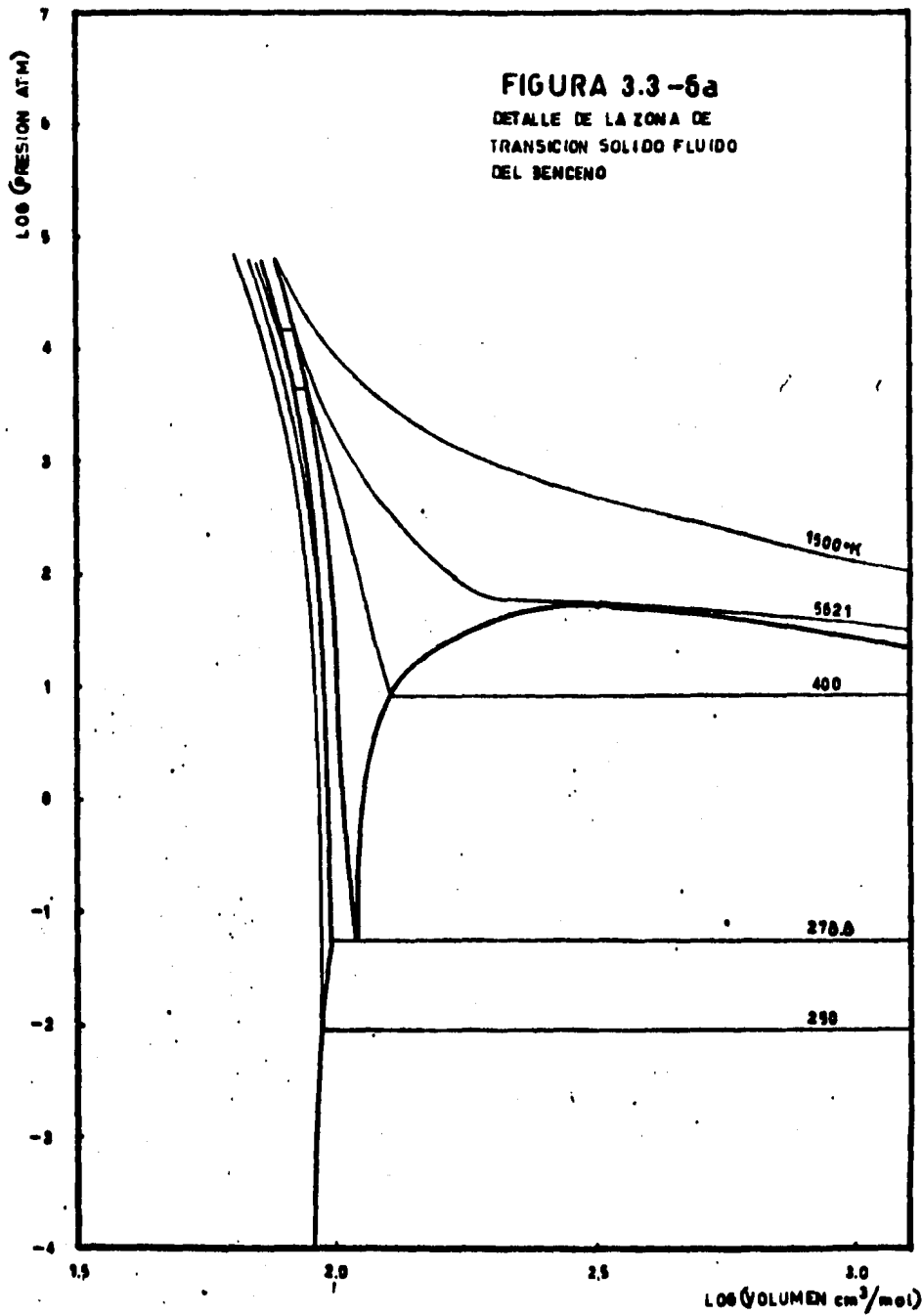
LOG (PRESION ATM)

FIGURA 3.3-5a
DETALLE DE LA ZONA DE
TRANSICION SOLIDO FLUIDO
DEL CO₂



LOG (VOLUMEN cm³/mol)





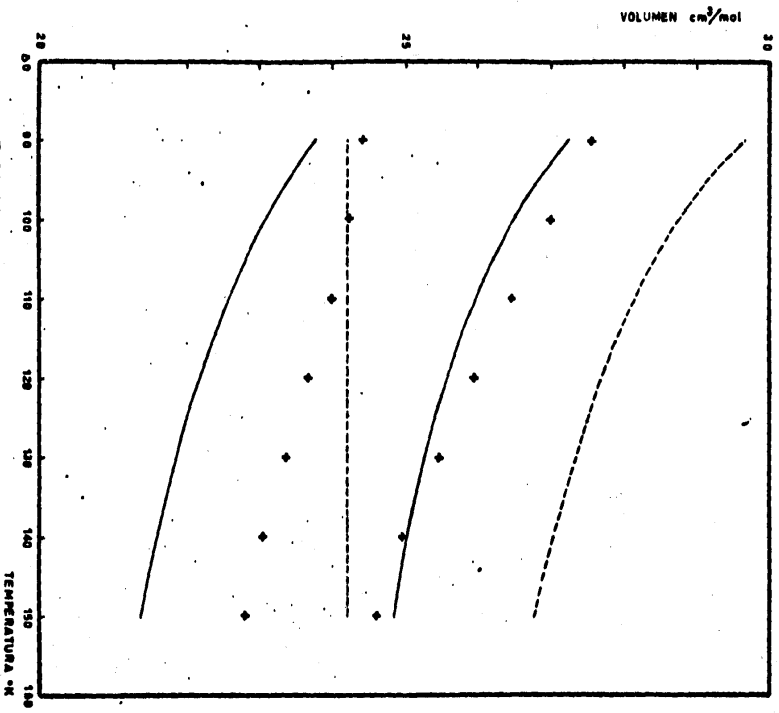


FIGURA 3.3-7

VOLUMEN MOLAR DE LAS FASES SOLIDA Y LIQUIDA AL EQUILIBRIO PARA EL ANTON EN FUNCION DE LA TEMPERATURA. ◊ ◊ ◊ DATOS EXPERIMENTALES (20); ----- MODELO DE WENZEL & SCHMIDT (22); ----- ECUACIONES (3.1-3) Y (3.2-3)

TABLA 3.3-1

PROPIEDADES TERMODINAMICAS OBTENIDAS
A PARTIR DE LA ECUACION (3.3-1)

$$\bar{A} = RT \left[3 \ln \Lambda + \ln \frac{p}{kT} - \ln \left(\frac{4\pi Y'}{3} \right) - \ln Z - 3 \ln \left[1 - \left(\frac{b}{c\sigma} \right)^{1/3} \right] - \frac{D'}{T_r} \ln \left(1 + \frac{b}{\sigma} \right) \right]$$

$$\bar{S} = R \left[\frac{3}{2} - 3 \ln \Lambda - \ln \frac{p}{kT} + \ln \left(\frac{4\pi Y'}{3} \right) + \ln Z + 3 \ln \left[1 - \left(\frac{b}{c\sigma} \right)^{1/3} \right] \right]$$

$$\bar{E} = RT \left[\frac{3}{2} - \frac{D'}{T_r} \ln \left(1 + \frac{b}{\sigma} \right) \right]$$

$$\bar{H} = RT \left[\frac{3}{2} + \frac{1}{1 - (b/c\sigma)^{1/3}} - \frac{D'}{T_r} \left[\ln \left(1 + \frac{b}{\sigma} \right) + \frac{b}{\sigma} \left(\frac{1}{1 + b/\sigma} \right) \right] \right]$$

$$\bar{G} = RT \left[3 \ln \Lambda + \ln \frac{p}{kT} - \ln \left(\frac{4\pi Y'}{3} \right) - \ln Z + \frac{1}{1 - (b/c\sigma)^{1/3}} - 3 \ln \left[1 - \left(\frac{b}{c\sigma} \right)^{1/3} \right] - \frac{D'}{T_r} \left[\ln \left(1 + \frac{b}{\sigma} \right) + \frac{b}{\sigma} \left(\frac{1}{1 + b/\sigma} \right) \right] \right]$$

$$\bar{C}_v = \frac{3}{2} R$$

$$\bar{C}_p = R \left[\frac{3}{2} + \frac{1}{1 + (b/c\sigma)^{1/3}} - \frac{D'}{T_r} \left[\ln \left(1 + \frac{b}{\sigma} \right) + \frac{b}{\sigma} \left(\frac{1}{1 + b/\sigma} \right) \right] \right]$$

TABLA 3.3-2

PROPIEDADES TERMODINAMICAS OBTENIDAS
A PARTIR DE LA ECUACION (3.1-2)

$$H(T,p) = H^\dagger(T) + RT \left[\frac{A}{B} \left[\frac{Tr(1 - 1/\alpha)}{Tr - Tr^{1/2}} - 1 \right] \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) + Z + 1 \right]$$

$$S(T,p) = S^\dagger(T,p) + R \left[\ln\left(\frac{Z-B}{Z}\right) + \frac{A}{B} \left[\frac{Tr(1 - 1/\alpha)}{Tr - Tr^{1/2}} \right] \ln\left(\frac{Z+B}{Z}\right) + \ln Z \right]$$

$$G(T,p) = G^\dagger(T,p) + RT \left[Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \right]$$

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

$$\ln \frac{f_i}{pX_i} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left[Z \left(\frac{a_i}{a}\right)^{1/2} - \frac{b_i}{b} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \right]$$

donde A, B y Z están dadas en las ecuaciones (3.1-8,9 y 10) respectivamente.

3.4.- PREDICCIÓN DE LA FASE FLUIDA UTILIZANDO EL MODELO DE CARNAHAN-STARLING.

En la sección 3.1, 2 y 3 se utilizó para el fluido el término de fuerzas de repulsión dado por la ecuación (2.5-4) con lo cual la función de partición para el fluido originaba la ecuación de Soave; por otro lado, tal como se mencionó en la sección 2.5, existen modelos más exactos que predicen el comportamiento de esferas rígidas sin términos de atracción, tal como la ecuación de Carnahan-Starling.

Utilizando la ecuación de Carnahan-Starling junto con un término de fuerzas de atracción similar al contenido en la ecuación de Soave, podemos generar un segundo modelo para la fase fluida. De las ecuaciones desarrolladas en la sección 2.5 (ver ecuación 2.5-9) para la ecuación de Carnahan-Starling, se tiene que el volumen libre reducido se expresa como:

$$\tilde{V}_f = \exp \left[\frac{2\eta - 3}{(1 - \eta)^2} + 3 \right] \quad (3.4-1)$$

donde $\eta = NV_m/V = (\pi\gamma'/6)$ y $\beta = \mathcal{U}/v$. Substituyendo las ecuaciones (3.4-1) en (2.5-10) y (2.7-16) en (2.7-5), la función de partición para el fluido queda expresada por:

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N}} e^N \left(\frac{v}{N} \right)^N \exp \left[\left[\frac{2\eta - 3}{(1 - \eta)^2} + 3 \right] N \right] \exp \left[\frac{Na}{u\mathcal{U}_0 kT} \ln \left(1 + \frac{NV_0 U}{v} \right) \right] \quad (3.4-2)$$

de donde se obtiene la siguiente expresión para la presión:

$$p = \frac{kT}{v} \left[\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right] - \frac{a}{v(v + v_0 U)} \quad (3.4-3)$$

3.4.1.- OBTENCION DE PARAMETROS A PARTIR DE PROPIEDADES CRITICAS.

Para poder determinar los parámetros particulares de esta ecuación, partiremos del hecho de que en el punto crítico tanto la primera como la segunda derivada de la presión con respecto al volumen son iguales a cero, por lo que si se expresa la presión de la forma:

$$p = \frac{RT}{V} Z$$

entonces:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = - \frac{RT}{V^2} Z + \frac{RT}{V} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (3.4-4)$$

la cual se puede expresar en función de β si:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \left(- \frac{V_0}{V^2} \right)$$

por lo que:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = - \frac{RT}{V^2} \left[Z + \beta \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right]$$

de aquí que, para que se cumpla la condición de $\partial p / \partial V = 0$, se requiere que:

$$Z + \beta \frac{\partial Z}{\partial \beta} = 0 \quad (3.4-5)$$

de forma análoga se puede obtener la expresión de la segunda derivada de la presión con respecto a V en función de β :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial \nu^2} = - \frac{RT}{\nu^3} \left[-2 \beta \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) - \beta^2 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) \right]$$

por lo que para que se cumpla la condición de $\partial^2 p / \partial \nu^2 = 0$, se requiere que:

$$2\beta \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \beta \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) = 0 \quad (3.4-6)$$

Por otro lado, de la ecuación (3.4-3) se tiene que:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{kT(\nu + \nu_0)}$$

la cual se puede reescribir como:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{\tilde{a} \beta}{(1 + U\beta)} \quad (3.4-7)$$

donde se ha definido:

$$\tilde{a} = \frac{a}{\nu_0 kT}$$

En particular, para el término de repulsión de la ecuación (3.4-7), se observa que:

$$\beta \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \beta \frac{\partial Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial \beta} = \beta \frac{\partial Z}{\partial \eta} \frac{\nu \gamma'}{6} = \frac{\partial Z}{\partial \eta} \eta$$

y de forma análoga:

$$\bar{\rho}^2 \frac{\partial^2 z}{\partial \bar{\rho}^2} = \eta^2 \frac{\partial^2 z}{\partial \eta^2}$$

por lo que para dicho término de repulsión se tiene:

$$\bar{\rho} \frac{\partial z}{\partial \bar{\rho}} = \eta \frac{\partial z}{\partial \eta} = \eta \left[\frac{4 + 4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} \right] \quad (3.4-8)$$

y:

$$\bar{\rho}^2 \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \bar{\rho}^2} \right) = \eta^2 \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \eta^2} \right) = \eta^2 \left[\frac{20 + 8\eta - 4\eta^2}{(1 - \eta)^5} \right]$$

Para el término de atracción:

$$\bar{\rho} \left(\frac{\partial z}{\partial \bar{\rho}} \right) = -\bar{\rho} \left[\frac{\tilde{\alpha}}{(1 + \beta U)^2} \right]$$

$$\bar{\rho}^2 \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \bar{\rho}^2} \right) = \bar{\rho}^2 \left[\frac{2\tilde{\alpha}U}{(1 + \beta U)^3} \right]$$

Utilizando los términos anteriores en las ecuaciones (3.4-5) y (3.4-6) y agrupando términos, se tiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \rightarrow \frac{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4}{(1 - \eta)^4} = \bar{\rho} \left[\frac{(2 + \beta U)}{(1 + \beta U)^2} \right] \quad (3.4-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \rightarrow \frac{8\eta + 20\eta^2 - 4\eta^3}{(1 - \eta)^5} = \frac{2\bar{\rho}}{(1 + \beta U)^3} \quad (3.4-10)$$

dividiendo (3.4-10) entre (3.4-9) se tiene:

$$\frac{8\eta + 20\eta^2 - 4\eta^3}{1 + 3\eta - 8\eta^3 + 5\eta^4 - \eta^5} = \frac{2}{(1 + \beta U)(2 + \beta U)} \quad (3.4-11)$$

en donde aparece β como única incógnita, por lo tanto, si se resuelve (3.4-11) para β dada una U , se conoce el valor de β_c y η_c y si éstos valores obtenidos se sustituyen en (3.4-9) ó (3.4-10) se conocerá \tilde{a}_c y de aquí, el valor de Z_c utilizando la ecuación (3.4-7).

Ahora bien, sabiendo que:

$$\nu_c = \frac{Z_c RT_c}{P_c}$$

y que:

$$\beta_c = \nu_c / \nu_c$$

se tiene entonces que:

$$\nu_c = (\beta_c Z_c) \frac{RT_c}{P_c}$$

donde podemos identificar fácilmente el término:

$$\beta_c Z_c = \beta_c Z_c \quad (3.4-12)$$

De igual forma, de la definición dada para \tilde{a} se tiene:

$$a_c = \tilde{a}_c \nu_c RT_c$$

por lo tanto:

$$a_c = (\tilde{a}_c \beta_c Z_c) \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

en donde se puede reconocer el término:

$$\Omega_a = \tilde{\alpha}_c \delta_c^z c$$

(3.4-13)

Mediante las ecuaciones (3.4-7) a (3.4-11) se pueden obtener las propiedades críticas requeridas para conocer Ω_{z_c} y Ω_a en función de U. Dichos valores se presentan en la tabla 3.4-1 para algunos valores de U.

TABLA 3.4-1
 CONSTANTES CRITICAS Y PARAMETROS DE
 LA ECUACION PARA DISTINTOS VALORES
 DE U UTILIZANDO C.S.

U	$\bar{\epsilon}_c$	$\bar{\alpha}_c$	Z _c	η_{v_c}	η_a
0.0	0.176158	7.84988	0.35898	0.06323	0.49641
0.1	0.171640	8.08833	0.35648	0.061188	0.49289
0.5	0.158298	8.92987	0.33169	0.052510	0.48686
1.0	0.143232	9.76435	0.33903	0.048559	0.47415
1.5	0.135471	10.90357	0.29571	0.040060	0.43679
2.0	0.127444	11.83206	0.28258	0.036010	0.42612

3.4.2.- AJUSTE DEL MODELO A DATOS EXPERIMENTALES.

Utilizando los parámetros determinados en la sección anterior, se generó un programa de computadora mediante el cual, - utilizando los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor se pudiese determinar α como función de la temperatura para dicha región y de igual forma para los equilibrios sólido-líquido y sólido-vapor para distintos valores de U tanto en el sólido como en la fase fluida.

En el caso del equilibrio líquido-vapor, se encontró que para distintos valores de U , la dependencia de α con la temperatura (denotada como α) tiene un comportamiento semejante al observado por Soave al desarrollar su ecuación, tal como se puede apreciar en la figura (3.4-1).

De lo anterior, se propuso para dicha relación una forma análoga a la reportada por Soave:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (3.4-14)$$

encontrándose que para el argón, dicha expresión toma la siguiente forma:

$$\alpha^{0.5} = 1 + 0.14904(1 - T_r^{0.5})$$

para la cual se obtuvo una correlación de 0.99125 con respecto a los datos experimentales.

Al mismo tiempo se determinó el volumen molar de ambas - fases en equilibrio, encontrándose que la relación de volúmenes es correcta tanto en el equilibrio líquido-vapor como en el equilibrio vapor-sólido; en el caso del equilibrio sólido-líquido tal relación resulta contraria a lo que se debería esperar, esto

es, el volumen del sólido resultó ser mayor que el volumen del líquido para el caso del argón en el cual se observa experimentalmente que $v^L/v^S > 1$.

Tal discrepancia en la relación de volúmenes de sólido y de vapor se encontró para todos los juegos de U de sólido y U de vapor probados, lográndose cuanto más, que los volúmenes de ambas fases fuesen iguales. Todo lo anterior se puede observar en la tabla 3.4-2 en donde se presentan algunos de los datos obtenidos al aplicar el modelo a los equilibrios líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor, para algunos valores de U de sólido y U de la fase fluida.

Al observarse que la relación de volúmenes en el equilibrio líquido-sólido resultó ser incorrecta, o sea que se tiene siempre que $v^S/v^L > 1$, se comparó la tendencia que sigue la densidad del líquido con respecto a la temperatura, para distintos valores de U, contra los datos experimentales y se observó que tiene una tendencia muy pronunciada con respecto a aquella de los datos experimentales tal como se puede observar en la figura 3.4-2.

α

1.11

1.10

1.09

1.08

1.07

1.06

1.05

1.04

1.03

1.02

1.01

1.00

$U = 2.0$

1.5

1.0

0.5

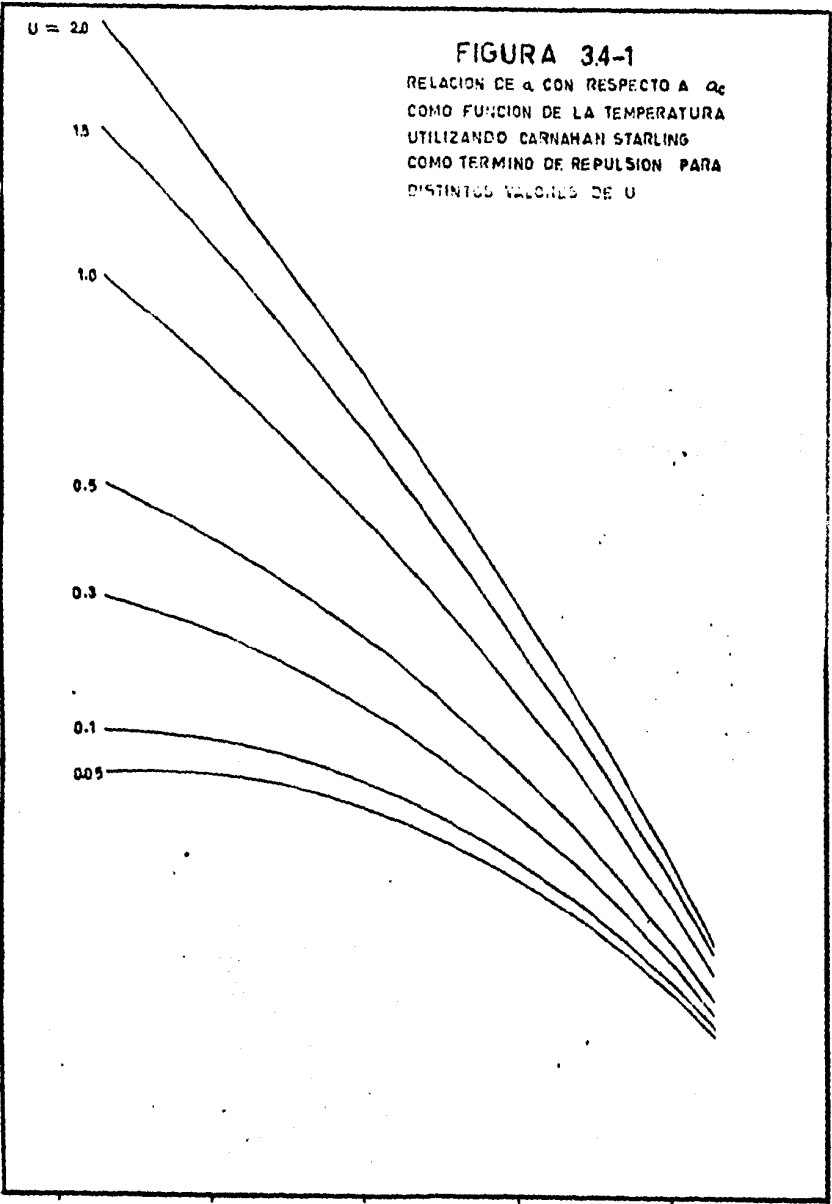
0.3

0.1

0.05

FIGURA 34-1

RELACION DE α CON RESPECTO A α_c
COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA
UTILIZANDO CARNAHAN STARLING
COMO TERMINO DE REPULSION PARA
DISTINTOS VALORES DE U



T/T_c

**DATOS DE EQUILIBRIO DEL ARGON UTILIZANDO
CARNAHAN STARLING COMO TEMINO DE REPULCION**

U LIQUIDO: 0.05000000
 OMEGA A: 1.49428300
 OMEGA V: 0.06218680
 U SOLIDO: 1.00000000

EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR

TEMP	PRESION	Z VAPOR	Z SOLIDO	VOL VAP	VOL SOL	ALFA VAP	ALFA SOL
40.	3.084760-06	1.000000+00	1.790720-08	1.063340+06	1.904150-02	1.116250+00	1.295270+00
50.	3.350470-04	9.994990-01	1.452770-06	1.210080+04	2.000030-02	1.101330+00	1.307950+00
60.	3.776140-03	9.992250-01	3.334870-05	6.128440+02	2.111440-02	1.087920+00	1.313620+00
70.	3.287070-02	9.968510-01	2.849020-04	7.857620+01	2.245720-02	1.075670+00	1.312480+00
80.	3.902970-01	9.874890-01	1.433960-03	1.660900+01	2.415190-02	1.066330+00	1.304660+00
84.	6.792460-01	9.804180-01	2.461370-03	9.944260+00	2.496530-02	1.060050+00	1.297980+00

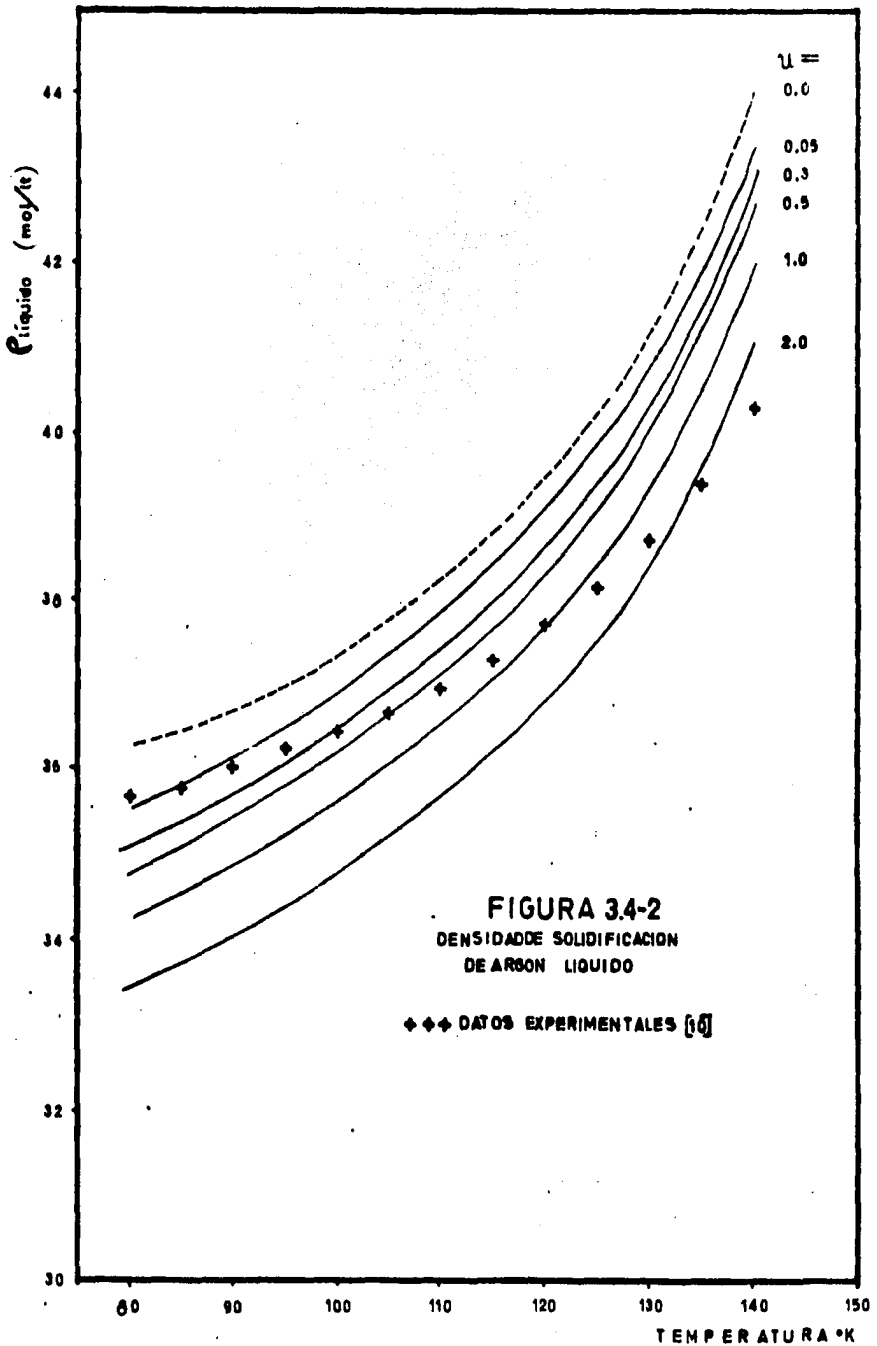
EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO

TEMP	PRESION	Z LIQUIDO	Z SOLIDO	VOL LIQ	VOL SOL	ALFA LIQ	ALFA SOL
100.	7.323920+02	2.291150+00	2.345010+00	2.567000-02	2.627340-02	1.043750+00	9.288570-01
110.	1.206830+03	4.385780+00	3.181750+00	2.532140-02	2.379740-02	1.036310+00	1.114260+00
120.	1.693860+03	4.310410+00	3.941880+00	2.505750-02	2.291510-02	1.025320+00	1.196680+00
130.	2.192740+03	3.106340+00	4.920380+00	2.484170-02	2.165290-02	1.016740+00	9.441910-01
140.	2.702810+03	3.801800+00	6.727570+00	2.465990-02	2.859480-02	1.008520+00	3.402290-01

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

U: 0.1150
 OMEGA V: 1.4214680
 OMEGA A: 1.4945230

TEMPERATURA	PRESION	ALFA	EPST	ZL	ZV	VL	VV
8.0E+00(+3)	4.264170-1	1.239260+11	1.558030+01	1.720660-03	6.267180-11	2.669250-02	1.531640+1
9.0E+00(+3)	1.310610+0	1.232700+11	1.355990+01	5.157350-03	6.474750-11	2.891260-02	3.414500+1
1.0E+00(+3)	3.232540+0	1.227370+11	1.244760+01	1.271110-02	6.369420-11	3.007150-02	2.121190+1
1.055E+03	4.372000+0	1.023350+10	1.127470+01	1.819310-02	9.352140-11	3.221450-02	1.021450+1
1.1E+00(+3)	1.829770+0	1.023790+11	1.128250+01	2.453350-02	6.223600-11	3.255220-02	1.021220+1
1.2E+00(+3)	1.203190+0	1.023600+11	1.029480+01	4.538240-02	6.531460-11	3.271340-02	9.161970+1
1.3E+00(+3)	1.527120+0	1.022610+11	9.443530+00	7.919620-02	6.511550-11	4.291450-02	9.111220+1
1.35E+00(+3)	2.511270+0	1.021790+11	9.856120+00	1.035790-01	7.011550-11	4.521450-02	3.021450+1
1.4E+00(+3)	1.111230+1	1.021510+11	2.597100+00	1.587450-01	6.427120-11	5.311590-02	2.021450+1



3.4.3.- DISCUSION DE RESULTADOS.

A partir de las observaciones hechas en el inciso anterior, con respecto al comportamiento que presenta el modelo planteado frente a los datos experimentales, podemos decir que no se obtuvo ninguna ventaja al introducir el término de repulsión de Carnahan-Starling, por el contrario, las predicciones hechas por este modelo resultaron ser más pobres que los logrados con la ecuación de Soave.

Esto no quiere decir que el término de Carnahan-Starling sea malo, por el contrario, la predicción hecha por este modelo de los resultados experimentales de dinámica molecular es bastante aceptable, tal como lo notan distintos autores (9), (11), (14). Esto quiere decir entonces, que no podemos alterar en forma independiente el término de atracción o el de repulsión (tal como en este caso, sin modificar el otro; esto nos da la idea de que entre uno y otro término se presentarán efectos "compensatorios" - que nos impiden manejar en forma independiente ambos términos y que si queremos modificar uno de ellos, como en este caso el de repulsión, será necesario alterar el otro, a pesar de que el primero tenga buena predicción como en el caso del modelo de Carnahan-Starling.

Otros autores han intentado manejar el término de Carnahan-Starling como término de repulsión, como en el caso del modelo de Longuet-Higgins y Widom (sección 1.4), el cual utiliza el término de atracción de Van der Waals. Apesar de que sus ideas - resultan ser cualitativamente correctas, los resultados cuantitativos resultan ser erróneos tal como se puede observar en la figura 3.4-2 en donde dicho modelo está representado por la curva $U = 0$.

Sin embargo, algunos otros autores han aplicado con éxito el término de Carnahan-Starling como término de repulsión, in

cluyendo junto con él, términos de atracción mucho más sofisticados que el modelo tipo Van der Waals utilizado a lo largo de este trabajo. El ejemplo más representativo en este tipo de modelos resulta ser el desarrollo de la ecuación de "Chain-of-Rotators" presentada por Chien, Greenkorn y Chao (11) en la cual la función de partición está constituida, junto con el término de Carnahan-Starling, por un término de forma que toma en cuenta el número de rotaciones que presenta la molécula a través de un factor determinado por el número de grados de libertad que tiene la molécula en sus movimientos. Como término de fuerzas de atracción utiliza una expresión generada mediante una doble sumatoria en términos de series de potencias para un fluido de pozo cuadrado, corregido por un término de no esfericidad de las moléculas.

Utilizando todos los términos anteriores, la función de partición presentada por los autores tiene la siguiente forma (11) :

$$Q = \underbrace{\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)^N}_{\text{término cinético}} \underbrace{\frac{V^M}{M!} \exp\left[-\frac{M(4\bar{V}/\tau - 3)}{(4\bar{V}/\tau - 1)^2}\right] \left[\frac{\bar{V}/\tau}{4\bar{V}/\tau - 1}\right]^{a^2-1}}_{\text{término de repulsión dado por C.S. (esferas)}} \underbrace{\exp\left[-\frac{1a^2 + 2a - 4\bar{V}/\tau - 3(a-1)}{(4\bar{V}/\tau - 1)^2}\right] N\alpha/2}_{\text{corrección debida a la forma de la molécula}}$$

TÉRMINO DE FUERZAS DE REPULSIÓN

$$\cdot \exp\left[-N\left[1 + \frac{c}{2}\left(B_1 + \frac{B_2}{\bar{T}} + \frac{B_3}{\bar{T}^2}\right)\right] \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_{ii}}{\bar{T}^i \bar{V}^i}\right]$$

TÉRMINO DE FUERZAS DE ATRACCIÓN

corrección por no esfericidad en las fuerzas de atracción término de atracción para un fluido de pozo cuadrado con simetría esférica

donde : $\tau = \pi \gamma^2 / 6$
 c = grados rotacionales de libertad ($c=0$ para esferas)
 A = constantes universales
 B_i = constantes a determinar
 a^2 = constante de forma ($a=1$ para esferas)
 \bar{T} = temperatura reducida con respecto a una T característica.

Como se puede observar en la ecuación anterior, el incluir el término de repulsión de Carnahan-Starling nos obliga a considerar toda una serie de términos adicionales para lograr un modelo satisfactorio, lo cual complica la generación de la función de partición. Podemos observar además, que se requieren términos más precisos y más complicados para explicar las fuerzas de atracción muy diferentes al término tipo Van der Waals.

De todo lo anterior podemos concluir que el uso del término de Carnahan-Starling sobre el modelo generado a lo largo de este trabajo no nos da ninguna mejoría con respecto al modelo de volumen libre planteado originalmente, por lo que, para mantener la sencillez del modelo propuesto se toma el modelo de volumen libre como término de repulsión junto con el modelo de fuerzas de atracción de Van der Waals.

3.5.- EXTENSION DEL MODELO PRIGOGINE-SOAVE A
MEZCLAS.

El modelo propuesto también se puede utilizar para la de-
terminación del equilibrio de una mezcla multicomponente. Para
la predicción del equilibrio líquido-vapor, la ecuación de Soave
se ha venido aplicando con buenos resultados utilizando las si-
guientes reglas de mezclado:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.5-1)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.5-2)$$

donde a_{ij} es la contribución a la energía interna entre la molé-
cula i y la j , para la cual se tiene:

$$\begin{aligned} \text{si } i = j & \quad a_{ij} = a_{ji} = a_i \\ \text{si } i \neq j & \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \end{aligned} \quad (3.5-3)$$

siendo k_{ij} un factor de corrección empírico que se determina me-
diante un ajuste con los datos experimentales y es específico de
cada mezcla binaria.

En este trabajo se efectuaron cálculos para mezclas bina-
rias aplicando directamente la ecuación de Soave para la descrip-
ción del equilibrio líquido-vapor, empleando las reglas de mez-
clado descritas anteriormente. Utilizando las relaciones dadas
en la sección 2.3.2, se tiene una expresión para la fugacidad -
parcial de la forma siguiente:

$$\ln\left(\frac{f_i}{p x_i}\right) = \left(\frac{b_i}{b}\right) (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left[2 \frac{(x_i a_i + (1-x_i) a_{i2})}{a} - \frac{b_i}{b} \right] + \ln(1 + B/Z) \quad (3.5-4)$$

donde $i = 1, 2$ mientras que A, B y Z están dadas por las relaciones (3.1-8), (3.1-9) y (3.1-10) de la primera sección de este capítulo.

Del lado del sólido supondremos que no se forma solución es decir, se tienen sólidos esencialmente puros, por lo que podemos aplicar directamente la expresión (3.1-18) para el cálculo de su fugacidad.

Para establecer el equilibrio líquido-vapor, se parte -- del hecho de que para las distintas composiciones se debe cumplir:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.5-5)$$

buscando ajustar k_{12} a los datos experimentales (o se puede tomar directamente el valor reportado para la mezcla particular dado en algunas recopilaciones como la de la Universidad Técnica - de Berlin sumariada por Oellrich, Plöcker y Prausnitz {18} para las ecuaciones más importantes).

De igual forma, para determinar el equilibrio sólido-líquido se busca cumplir la condición

$$f_{2\text{ puro}}^S = f_2^L \quad (3.5-6)$$

para mezclas en las cuales la fracción mol del componente 2 es - mayor que la correspondiente al punto eutéctico. En caso contrario, la relación de equilibrio será:

$$f_{1\text{ puro}}^S = f_1^L \quad (3.5-7)$$

Dada la pendiente tan pronunciada que tiene la línea de equilibrio sólido-líquido en un diagrama p Vs. T , por simplicidad de cálculos, el método para establecer el equilibrio será el de fijar la presión y variar la temperatura hasta que se cumpla la relación (3.5-6) ó (3.5-7) encontrándose el punto eutéctico - donde ambas líneas de equilibrio se crucen.

Para determinar una nueva temperatura dentro de un proceso de iteración, se utiliza el método de Newton-Raphson sobre la relación:

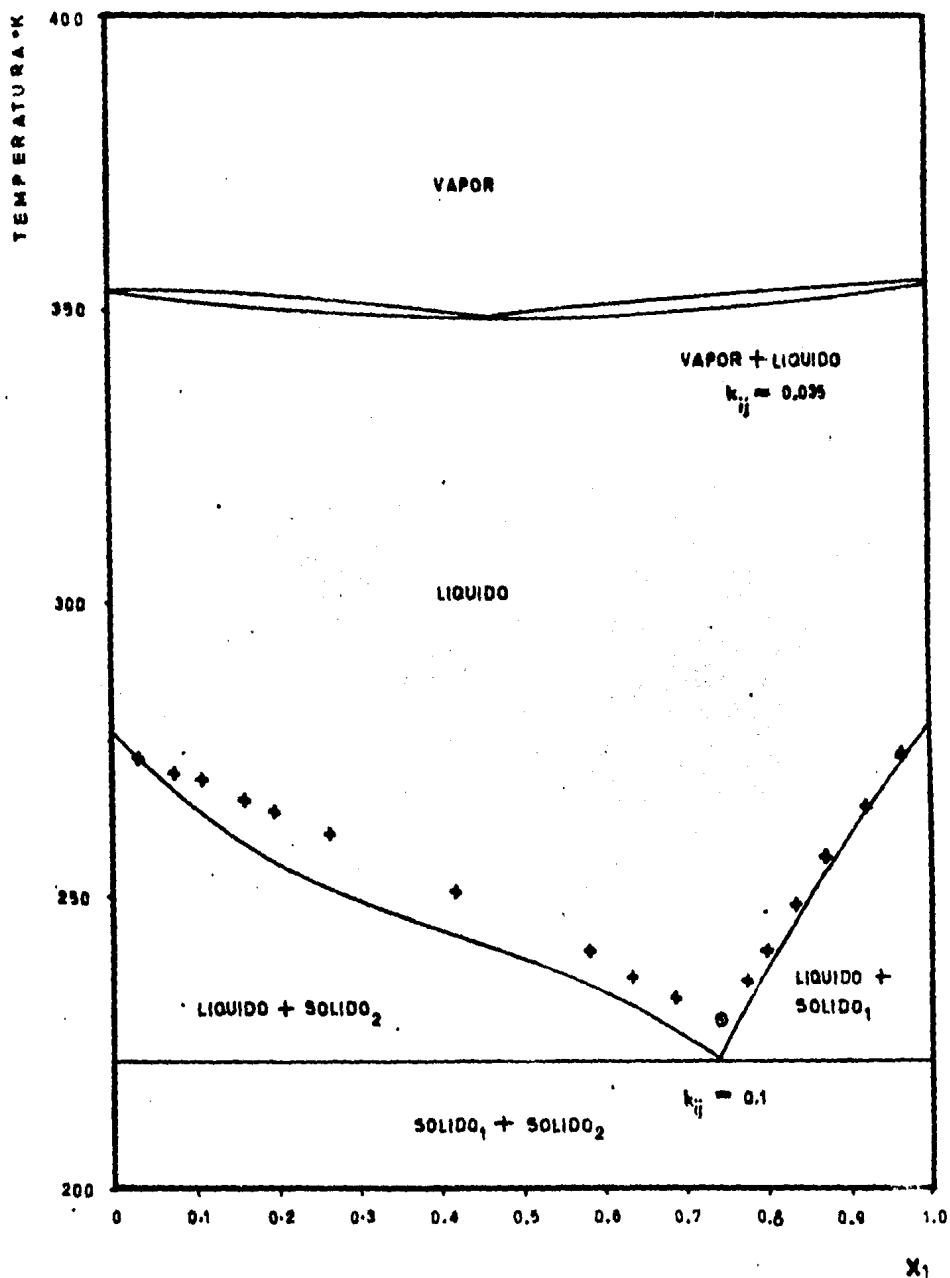
$$\ln\left(\frac{f_i^s}{f_i^L}\right) = g\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.5-8)$$

suponiendo que tal función se puede aproximar a una línea recta.

De todo lo anterior, se generó un programa que determina el equilibrio líquido-vapor dadas $p = \text{cte.}$ y composición en la fase líquida, determinando a cada composición su temperatura de equilibrio y la composición correspondiente en la fase vapor - (punto de burbuja), ajustando k_{ij} a los datos experimentales. - Tal ajuste se probó con la mezcla ciclohexano-benceno, cuyos resultados se presentan en la figura 3.5-1.

De igual forma, para establecer el equilibrio sólido-líquido, se generó un segundo programa de computadora que utiliza las relaciones (3.5-4) y (3.1-18) para cumplir con las expresiones (3.5-6) y (3.5-7) dando como datos presión y composición en la fase líquida y buscando la temperatura de equilibrio correspondiente. Mediante dicho programa se buscó ajustar la línea de equilibrio calculada, con los datos experimentales, variando k_{ij} del líquido. Dicho ajuste se probó para la misma mezcla que en el caso anterior y los resultados se presentan en la figura 3.5-1.

FIGURA 3.5-1
 DIAGRAMA DE FASES T vs. X
 PARA EL SISTEMA
 CICLOHEXANO (1) BENCENO (2)



CAPITULO 4.

OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se puede observar algunas de las ventajas que brinda la mecánica estadística en la descripción del comportamiento de la materia a través de modelos apoyados en una función de partición, ventajas que no se obtienen fácilmente a través de otro tipo de modelos.

En primer lugar, la generación de expresiones que nos permiten calcular propiedades termodinámicas es más sencilla a través de una función de partición que mediante el método tradicional de una ecuación de estado; esto lo podemos observar cuando comparamos las tablas 2.3-1 y 2.3-3. Incluso, al aplicar las relaciones de la tabla 2.3-1, se genera automáticamente el término de gas ideal a las mismas condiciones de temperatura y presión dentro de las mismas expresiones, el cual nos da directamente el estado de referencia sin entrar en complicaciones como las presentadas en la obtención de la expresión (2.3-33) ó (2.3-40). Lo anterior lo podemos observar sobre las expresiones de la tabla 3.3-1.

En segundo lugar, dada la diferencia de estructura molecular que se presenta entre sólidos y gases descrita en la sección 2.2, es necesario entender la mecánica de las fuerzas intermoleculares existentes en las dos fases para poder describir su comportamiento. Esto se logró al establecer por un lado el modelo de esfera dura para el gas líquido y el modelo de Prigogine para el sólido y por otro, un modelo de fuerzas de atracción que sea aplicable en ambos casos.

A pesar de la sencillez de estos términos, se logró una descripción aceptable del comportamiento de la materia a lo largo

de toda la región de densidad, la cual condujo a un modelo que es capaz de predecir cuantitativamente el equilibrio sólido fluido en forma aceptable tal como se puede observar en las gráficas de la sección 3.3.

Con respecto a lo anterior, cabe mencionar que, a pesar de que la obtención de los parámetros C y D involucrados en el modelo presentado no es sencilla, esto nos da la pauta de cuál es el camino a seguir para la generación de un modelo aún más refinado, - ésto es, debemos entender qué pasa con los términos de densidad en la transición sólido-fluido y cuál es el papel que juegan las fuerzas de atracción en dicha transición.

Por otro lado, al manejar el término de Carnahan-Starling junto con un término tipo Van der Waals para las fuerzas de atracción en la descripción de la fase fluida, pudimos observar que el manejo de los términos de atracción y repulsión no puede ser independiente debido a la presencia de efectos compensatorios que modifican a ambos términos. En nuestro caso particular se pudo observar que la influencia del término de atracción es mucho mayor que la del término de repulsión en el caso del vapor, lo cual nos conduce a densidades de esta fase mucho mayores que la del sólido de lo cual podemos concluir que no basta con asociar términos de atracción y repulsión para tener una descripción adecuada del potencial intermolecular, sino que es necesario además, estudiar la forma en que interactúan tales potenciales y observar cómo se desplaza en un momento dado el punto de equilibrio r , descrito en las gráficas 2.4-1 y 2 el cual nos dará en última instancia la distancia promedio intermolecular y de ahí, la densidad correspondiente a un estado de presión y temperatura dado del sistema.

Por último podemos observar que la forma en que se planteó el modelo nos permite extenderlo fácilmente hacia mezclas multicomponentes logrando una predicción bastante aceptable en el equilibrio sólido fluido para el cual, una vez establecido a partir del

parámetro k_{ij} mencionado en la sección 3.5, podemos aplicar las relaciones termodinámicas ya establecidas y predecir sus propiedades fácilmente.

No obstante todo lo anterior, el modelo presentado tiene algunas limitaciones, las cuales se pueden corregir en la generación de modelos más refinados, que puede ser tema de futuras investigaciones, los cuales puedan explicar mejor el comportamiento de la materia y que incluso se puedan aplicar a un mayor número de substancias sin restricción alguna. Dichas limitaciones son las que se discuten a continuación.

En primer lugar, podemos observar que al tomar la ecuación de Soave para la descripción de la fase fluida estamos utilizando un término de densidad reducida diferente al empleado en la fase sólida (ver ecuaciones (2.5-3) y (2.6-14)) lo cual implica una discontinuidad en la densidad al pasar de la fase fluida a la sólida. Esto se puede evitar planteando un modelo único de densidad que tenga las características de empaquetamiento compacto del modelo de Prigogine y que pueda ser fácilmente aplicable a regiones de baja densidad como las del líquido o gas.

Por otro lado, el presente modelo propone una cristalización de moléculas "perfectamente esféricas" debido a la forma del término de repulsión del sólido, lo cual implica que la descripción del equilibrio sólido-fluido para moléculas muy largas como parafinas de más de 10 átomos de carbón o moléculas con fuertes problemas estéricos no sea muy factible. Esto se puede corregir, en principio, si se introduce dentro de dicho término una corrección debido a la forma de la molécula del tipo de la que proponen Chien et al. en su modelo de "Chain-of-Rotators".

Por último podemos observar que el presente modelo supone un campo de fuerzas de atracción para el sólido que depende únicamente de la densidad y no de la temperatura, lo cual es perfecta-

mente válido a altas densidades como en las que se ha venido aplicando la ecuación, sólo que a densidades más bajas ya no resulta ser tan cierto ya que el campo de fuerzas de atracción empieza a ser también función de la temperatura. De aquí que para extender la ecuación propuesta del sólido hacia regiones de densidad más baja, se requiere desarrollar un término de fuerzas de atracción cuya dependencia de la temperatura esté en relación inversa con respecto a la dependencia de la densidad.

De todo lo anterior podemos concluir, que el camino de la mecánica estadística resulta ser bastante atractivo para la generación de modelos que expliquen el comportamiento de la materia en todo el rango de densidades y que, como en el caso del modelo obtenido, su predicción cuantitativa resulta ser aceptable y la sencillez de sus expresiones lo hace bastante accesible para el cálculo de propiedades termodinámicas en contraste con los modelos planteados en el capítulo 1.

Por último, cabe mencionar que a través del presente trabajo se logró no sólo la generación de un modelo eficiente en la predicción del equilibrio sólido fluido, como ya se mencionó, sino -- que además, se logró, tal como se había planteado en la introducción, ilustrar en forma sencilla la forma en que, manejando los términos a escala molecular, podemos describir a escala macroscópica el comportamiento de la materia.

APENDICE A.

PROGRAMAS PRINCIPALES Y SUBROUTINAS EMPLEADAS PARA LA PREDICCIÓN DE LAS CURVAS DE EQUILIBRIO Y LA DETERMINACION DE PROPIEDADES.

Tal como se mencionó en la sección 3.3, es posible calcular el equilibrio sólido-líquido-vapor de un compuesto puro conociendo únicamente su presión y temperatura críticas junto con el factor acéntrico además de los parámetros C y D y la temperatura del punto triple. Para tal fin, se diseñaron los programas que se presentan a continuación.

A través del primer programa se puede calcular las líneas del equilibrio sólido-vapor y sólido-líquido dando como datos los parámetros anteriormente descritos junto con la temperatura a la cual se desea conocer dicho equilibrio. Para poder calcular la presión de equilibrio correspondiente a la temperatura dada se utiliza el criterio de igualdad de fugasidades mediante el método descrito en la sección 3.1. La constante de los gases utilizada es $R = 0.082057 \text{ (lt atm)/(mol}^\circ\text{K)}$. y todas las variables tienen unidades afines a ella.

El segundo programa sirve para calcular lo referente al líquido y al vapor, teniéndose la opción de calcular únicamente la curva de equilibrio y sus propiedades ó de calcular, además de ello, líneas de temperatura, entropía ó volumen constante tal como se describe en el mismo programa. Este programa utiliza únicamente la ecuación de Soave dándose como datos temperatura y presión críticas y el factor acéntrico, además de la entalpía y

la entropía del compuesto en cuestión a 25°C fase gas, que es el estado de referencia que usa el programa para el cálculo de propiedades. La constante de los gases utilizada en este caso es de $R = 82.05 \text{ (cm}^3 \text{ atm)/(mol}^\circ\text{K)}$.

```

BRESCT 3100
1 PLYCOT REAL*(A*H,U-7)
COMMON VAR/RO,RO2,RO3,FP,FB,ZS,RO,UP,1
DIMENSION TL(3)
C
C CALCULO DE PRESIONES DE EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR Y SOLIDO-LIQUIDO
C CONOCIENDO LOS PARAMETROS WCN Y WSN.
C
10 READ(5,1) WCN, WSN, WMS
11 FORMAT(3AS)
12 READ(5,1) TC, PC, FACEN
13 READ(5,1) C, S
14 WRITE(6,1) WCN, WSN, WMS, TC, PC, FACEN, C, S
20 FORMAT(7F10.4, 2X, 'COMPUESTO', 2X, 'K', 2X, 'TEMPERATURA CRITICA',
1 K, 2X, 'PRESION CRITICA', 2X, 'FACTO',
2 K, 2X, 'PRESION', 2X, 'VOL VAPOR', 2X, 'VOL SOL',
3 K, 2X, 'PRESION', 2X, 'VOL LIQUIDO', 2X, 'VOL SOL',
4 K, 2X, 'PRESION', 2X, 'VOL LIQUIDO', 2X, 'VOL SOL')
GAMAP = 1.41421355
I = 3
UP = C
ARGN
C
DATA NT/14, (TEMP(J), J=1,14)/40., 50., 60., 70., 80., 83.95, 90.,
1 DO 10 J=1, NT
T = TEMP(J)
TT = 0
IF (J.EQ.1) GO TO 30
IF (J.EQ.2) GO TO 40
GO TO 50
30 WRITE(6,35)
35 FORMAT(7F10.4, 2X, 'EQUILIBRIO SOLIDO-VAPOR', //, X, 'TEMPERATURA', 4X,
1 'PRESION', 6X, 'Z VAPOR', 5X, 'Z SOLIDO', 6X, 'VOL VAP', 6X,
2 'VOL SOL', //)
L = 1
P = 1.3145
V = 7.3741
GO TO 50
40 WRITE(6,45)
45 FORMAT(7F10.4, 2X, 'EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO', //, X, 'TEMPERATURA', 4X,
1 'PRESION', 5X, 'Z LIQUIDO', 4X, 'Z SOLIDO', 6X, 'VOL LIQ',
2 6X, 'VOL SOL', //)
L = 2
P1 = 2.6
A2 = 4.00 * 0.2359
TCERO = 210.2
PCERO = 11334
50 IF (L.EQ.1) GO TO 52
P = ((1/33.96)**L - 1.233 - 1.) * 2900.
GO TO 53
52 P = (18. * (0.05223 * K / T + V)) / 760.0
53 AN = 0.23 + 1.574 * FACEN - 0.176 * FACEN ** 2.
TR = 177C
EPSI = D / TR
ALFA = (1. + AN * (1. - DSRT(TR))) ** 2.
55 PR = P / PC
A = 0.42747 * ALFA * PR / (TR ** 2.)
B = 0.03654 * PR / TR
IF (L.EQ.2) GO TO 60
ZV = ZFLV(A, L)
FFV = ZV - DLOG(ZV - B) - A / B * DLOG(1. + B / ZV) - 1.
FUGVAP = DEXP(FFV) * P
GO TO 70
60 ZL = ZFLV(A, L)
FFL = ZL - DLOG(ZL - B) - A / B * DLOG(1. + B / ZL) - 1.
FUGLIQ = DEXP(FFL) * P
70 CALL ZETA
NO2 = 1 - RO ** (1. / 3)
U = -DLOG(1. + 3.141592654 / 3. * GAMAP) + 1. / RO2 - 3. * DLOG(RO2) - DLOG(ZS)
FS = P * DEXP(U + EPSI * (F1 + F2))
IF (L.EQ.2) GO TO 80
PN = P * (1. - (DLOG(FUGVAP / FS)) / (ZV - ZS))
GO TO 90
80 PN = P * (1. - (DLOG(FUGLIQ / FS)) / (ZL - ZS))
90 ERROR = (PN - P) / PN

```

```

IF(DABS(CRPOK),LT,1,D=5)GO TO 91
IF(XI,GT,1E11)GO TO 94
P= DABS(XI)
CO TO 5
04 WRITE(6,97)T
05 FORMAT(7,1(X,5(' '), ' SE HA EXCEDIDO EL NUMERO DE ITERACIONES PA',
1 'A EL CALCULO DE LA PRESION A UNA TEMPERATURA DE',FS,2,
2 '5(' '),))
GO TO 11
01 VM=1.01E-57D3
VSOL=ZS*RT/P
IF(L,EQ,2)GO TO 72
VWAP=ZV*RT/P
WRITE(6,93)T,P,ZV,ZS,VWAP,VSOL
CO TO 10
02 VLIQ=ZL*RT/P
WRITE(6,92)T,P,ZL,ZS,VLIQ,VSOL
03 FORMAT(9(' '),)
CONTINUE
101 STOP
END

```

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE ZETA DE SOLIDO

```

SUBROUTINE ZETA
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/ VAR/ B,C,EPSI,F1,F2,ZS,RO,UP,I
Z= B
IT= 1
01 EC= B/C
RO= E/C/Z
2 CALL MODELO
X= Z-PO*F1
ZM= Z/(1-DC/X)+3.*C)
Z= (Z+ZM)/2
IF(DABS(Z-1C))LE,1D-5)GO TO 6
IT=IT+1
Z= ZM
CO TO 1
4 WRITE(6,94)
5 FORMAT(5(' '), 'EL NUMERO DE ITERACIONES PARA EL CALCULO DE',
1 'ZETA DE SOLIDO HA SIDO EXCEDIDO',5(' '),)
6 Z= ZN
IF(ZS,LE,BC)GO TO 8
WRITE(6,95)
8 FORMAT(6(' '),)
9 Z= ZC
10 Z= ZC
RETURN
END

```

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LA FUNCION DE LA DENSIDAD
DE RECURSOS (RHO) PARA LOS CASOS DEL CASOS

```

SUBROUTINE DENS(L)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/VAR/AL,C,EPSI,F1,F2,ZS,RHO,UP,I
  GO TO (1,2,3,4)

```

```

1 VAN DER WAALS (1)
  F1 = -RHO
  F2 = -RHO
  RETURN

```

```

2 REDLICH-KWONG (2)
  F1 = -RHO*(1.+RHO)
  F2 = -RHO/(1.+RHO)
  RETURN

```

```

3 SCHMIDT Y PENNELL (3)
  F1 = -RHO*(1.+UP*RHO)/UP
  F2 = -RHO/(1.+UP*RHO)
  RETURN

```

CALCULO DE ZETA PARA EL LIQUIDO Y EL VAPOR

```

REAL FUNCTION ZETA(A,L)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON/VAR/AL,C,EPSI,F1,F2,ZS,RHO,UP,I
  ITT = 1
  GO TO (1,2), L

```

```

1 Z = 1.0
  Z1 = 1.0
  Z2 = 1.0
  Z3 = 1.0
  Z4 = 1.0
  Z5 = 1.0
  Z6 = 1.0
  Z7 = 1.0
  Z8 = 1.0
  Z9 = 1.0
  Z10 = 1.0
  Z11 = 1.0
  Z12 = 1.0
  Z13 = 1.0
  Z14 = 1.0
  Z15 = 1.0
  Z16 = 1.0
  Z17 = 1.0
  Z18 = 1.0
  Z19 = 1.0
  Z20 = 1.0
  Z21 = 1.0
  Z22 = 1.0
  Z23 = 1.0
  Z24 = 1.0
  Z25 = 1.0
  Z26 = 1.0
  Z27 = 1.0
  Z28 = 1.0
  Z29 = 1.0
  Z30 = 1.0
  Z31 = 1.0
  Z32 = 1.0
  Z33 = 1.0
  Z34 = 1.0
  Z35 = 1.0
  Z36 = 1.0
  Z37 = 1.0
  Z38 = 1.0
  Z39 = 1.0
  Z40 = 1.0
  Z41 = 1.0
  Z42 = 1.0
  Z43 = 1.0
  Z44 = 1.0
  Z45 = 1.0
  Z46 = 1.0
  Z47 = 1.0
  Z48 = 1.0
  Z49 = 1.0
  Z50 = 1.0
  Z51 = 1.0
  Z52 = 1.0
  Z53 = 1.0
  Z54 = 1.0
  Z55 = 1.0
  Z56 = 1.0
  Z57 = 1.0
  Z58 = 1.0
  Z59 = 1.0
  Z60 = 1.0
  Z61 = 1.0
  Z62 = 1.0
  Z63 = 1.0
  Z64 = 1.0
  Z65 = 1.0
  Z66 = 1.0
  Z67 = 1.0
  Z68 = 1.0
  Z69 = 1.0
  Z70 = 1.0
  Z71 = 1.0
  Z72 = 1.0
  Z73 = 1.0
  Z74 = 1.0
  Z75 = 1.0
  Z76 = 1.0
  Z77 = 1.0
  Z78 = 1.0
  Z79 = 1.0
  Z80 = 1.0
  Z81 = 1.0
  Z82 = 1.0
  Z83 = 1.0
  Z84 = 1.0
  Z85 = 1.0
  Z86 = 1.0
  Z87 = 1.0
  Z88 = 1.0
  Z89 = 1.0
  Z90 = 1.0
  Z91 = 1.0
  Z92 = 1.0
  Z93 = 1.0
  Z94 = 1.0
  Z95 = 1.0
  Z96 = 1.0
  Z97 = 1.0
  Z98 = 1.0
  Z99 = 1.0
  Z100 = 1.0

```

```

6 ZETA = Z
  RETURN
7 FORNIT(1,5('**')) DEL NUMERO DE ITERACIONES PARA EL CALCULO DE ZETA
  ZETA DE LIQUIDO O VAPOR HA SIDO EXCEDIDO,5('**')
8 ZETA = Z
  RETURN
END

```



```

250 GO TO 330
275 WRITE(6,175) TR,T,ALFA)
300 CONTINUE
305 FOR(I=1,N)
1 DO J=1,N
WRITE(6,185) I,J)
310 F= (H(I,3)-H(I,N,3))/(H(I-N,7)-H(I-N,3))
M= (P(I,3)-P(I,N,3))/(P(I-N,4)-P(I-N,2))
G= (V(I,3)-V(I,N,3))/(V(I-N,5)-V(I-N,2))
WRITE(6,175) H(I-N,1),H(I-N,2),H,3
M=H(I,3)
IF(N=1) GO TO 310
WRITE(6,145) H(I,1),H(I,2),H(I,4),H(I,5)
V=H(I,3)
T=H(I,3)+50.
320 TR=V/T
ALFA= (1+M*(1+G*TR))**2
SA= (1.747*ALFA*(3*TC))**2/PC
GB= (1.366*TR*TC)/PC
PR= P/PC
A= (1.67747*ALFA*PR/(TR*TP)
G= (1.8904*PR/TP)
Z= ZEN(A,3,1)
H= ENTHALP(A,3,2,TR,T,ALFA)
S= ENTROP(A,3,2,TR,T,P,ALFA)
WRITE(6,175) TR,H,S
T=T+50.
IF(T.LY.500) GO TO 320
330 CONTINUE
STOP
END

```


ritmo de Davies, Swann y Canpey (DSC) para encontrar la región del mínimo; una vez localizada dicha región, se utiliza el algoritmo de Powell para localizar el óptimo con una exactitud previamente establecida. Ambos algoritmos se describen a continuación:

En el método de búsqueda unidimensional DSC, se toman pasos de un tamaño cada vez mayor hasta que se pasa sobre el mínimo y se aplica entonces una simple interpolación cuadrática. En la figura B-1 se ilustra el proceso (x^m es el primer valor de x que sobrepasa el mínimo y Δx es la longitud del paso) para el cual el algoritmo de cálculo es el siguiente:

1. Se evalúa $f(x)$ en el punto inicial x^0 . Si $f(x^0 + \Delta x) < f(x^0)$ se sigue al paso dos. Si $f(x^0 + \Delta x) > f(x^0)$, entonces $\Delta x = -\Delta x$ y se procede al paso 2.
2. Cálculo de $x^{k+1} = x^k + \Delta x$
3. Cálculo de $f(x^{k+1})$.
4. Si $f(x^{k+1}) < f(x^k)$ se duplica Δx y se regresa al paso 2 con $k = k+1$. Si $f(x^{k+1}) > f(x^k)$, se escribe x^{k+1} como x^m , x^k como x^{m-1} , etc., se reduce Δx a la mitad y se recalculan los pasos 2 y 3 sólo una vez más.
5. De los cuatro valores de x denotados como x^{m+1} , x^m , x^{m-1} y x^{m-2} , todos ellos equidistantes entre sí, se descarta el valor extremo que se encuentre más lejos del valor de x que tenga el valor más pequeño de $f(x)$ dentro del juego de estos cuatro valores. Los tres valores restantes se denotan como x^a , x^b y x^c donde x^b es el valor central y $x^a = x^b - \Delta x$ y $x^c = x^b + \Delta x$.
6. Se hace una interpolación cuadrática para estimar el valor de la variable independiente que corresponda al mínimo de $f(x)$:

$$x^* = x^b + \frac{\Delta x [f(x^a) - f(x^c)]}{2[f(x^a) - 2f(x^b) + f(x^c)]}$$

Estos pasos se completan la primera etapa del método DSC. Para continuar, se recomienza en el valor x^* ó x^c , si $f(x^c) < f(x^*)$, Δx se reduce y se repite la secuencia desde el paso 1.

En el algoritmo de Powell se efectúa una aproximación -- cuadrática usando los primeros tres puntos obtenidos en la dirección de búsqueda. Se determina la x correspondiente al mínimo de la función cuadrática y el proceso se repite hasta que se localiza el mínimo de $f(x)$ con una precisión preestablecida. El algoritmo de cálculo se muestra en la figura B:2 y se describe a continuación:

1. A partir del vector base x_1 se calcula $x_2 = x_1 + \Delta x$
2. Se calcula $f(x_1)$ y $f(x_2)$
3. Si $f(x_1) > f(x_2)$, se hace $x_3 = x_1 + 2\Delta x$
Si $f(x_1) < f(x_2)$, se hace $x_3 = x_1 - \Delta x$
4. Se calcula $f(x_3)$
5. Se estima el valor de x que hace mínimo a $f(x)$, x^* , a través de:

$$x^* = - \frac{1}{2} \left[\frac{[(x_2)^2 - (x_3)^2]f(x_1) + [(x_3)^2 - (x_1)^2]f(x_2) + [(x_1)^2 - (x_2)^2]f(x_3)}{(x_2 - x_3)f(x_1) + (x_3 - x_1)f(x_2) + (x_1 - x_2)f(x_3)} \right]$$

6. Si x^* ó cualquiera de $\{x_1, x_2, x_3\}$ corresponde al valor mínimo de $f(x)$ de acuerdo a un error previamente establecido en x o en el valor de $f(x)$, termina la búsqueda. De lo contrario, se evalúa $f(x^*)$ y se descarta el valor de $\{x_1, x_2, x_3\}$ que corresponda al valor más grande de $f(x)$ siemprey cuando se pueda observar un mínimo; de lo contrario se descartará el valor de x más alejado de este mínimo. Se regresa al paso 5.

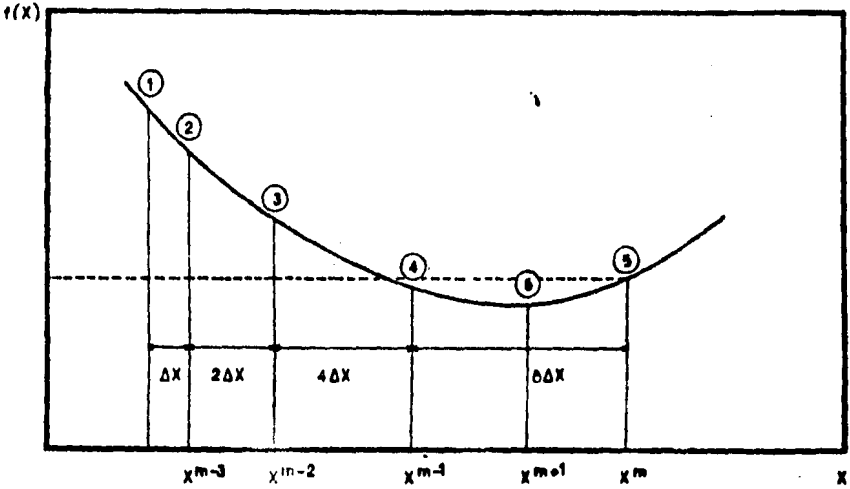


FIGURA B-1
METODO DE MINIMIZACION UNIDIMENCIONAL DE DSC

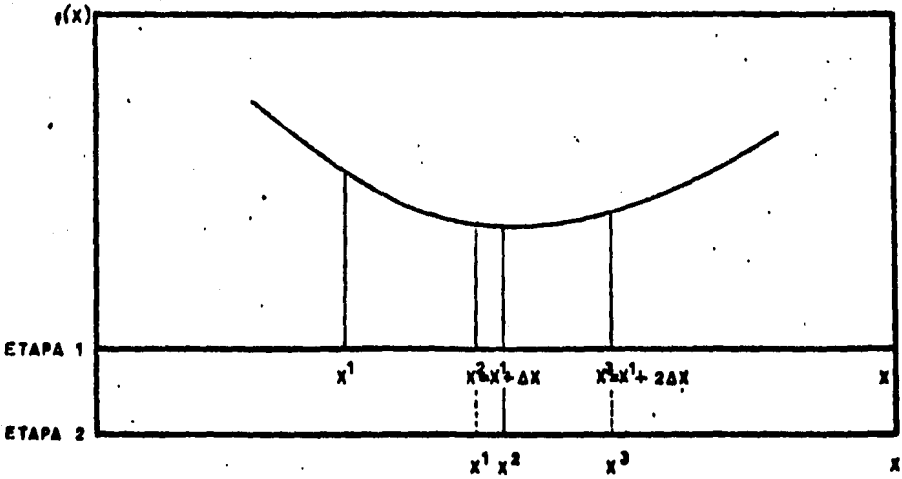


FIGURA B-2
METODO DE MINIMIZACION UNIDIMENCIONAL DE POWELL

La secuencia de cálculo continúa hasta que se alcanza la precisión requerida en 6.

El método de Coggin combina los algoritmos anteriores de la siguiente forma: Como primera etapa se ejecutan los pasos 1 a 6 del método de DSC para localizar el mínimo seguido del paso 6 del método de Powell; en una segunda etapa se siguen los pasos 5 y 6 del método de Powell hasta determinar el mínimo con un error previamente establecido.

A continuación se presenta el programa empleado para estos fines, utilizando las subrutinas correspondientes de los programas descritos en el apéndice A.

```

RESLT F(1)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/UNO/XM,FM
COMMON/UP/UP
COMMON/OPD
COMMON/OUTRO/TC,PC,FACEN,TTRIP,PtrIP,PMAX,A1,A2
READ(1,*)TC,PC,FACEN
READ(1,*)TTRIP,PtrIP,PMAX,A1,A2
2 IF (X(EQ=0)) GO TO 3
CALL CGG(XM,FM,UP,PC,1.0-3,100,1)
1 WRITE(6,*)UP,XM,D,FM
FORMAT(17,5X,'UP=',F10.4,X,'C=',1PD12.5,2X,'D=',1PD12.5,
1 GO TO 2
1
END

```

SUBROUTINA PARA ENCONTRAR *C* TAL QUE SEA MINIMO EL ERROR ENTRE LA CURVA DE PRESION CALCULADA Y LA EXPERIMENTAL.

```

SUBROUTINE CGG(XM,H,E,H,IPR)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

FM NUMERO MAXIMO DE EVALUACIONES DE LA FUNCION
XM VALOR INICIAL DE LA VARIABLE; REGRESA VALOR OPTIMO
H LONGITUD DE PASO INICIAL
E CRITERIO DE CONVERGENCIA
IPR OPCION DE IMPRESION: 1 IMPRIME: 1 IMPRIME C/PASO
FM REGRESA EL VALOR OPTIMO DE FUNCION
CALFN SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LA FUNCION

```

DIMENSION X(4), F(4)
COMMON/UNO/XM,FM
XM=XM

```

```

N=FM
KEY=1
HM=H
X(2)=XM
F(2)=CALFN(X(2))
N=N-1
2 IF (IPR.EQ.1) WRITE(6,2)X(2),F(2)
2 IF (KEY.EQ.1) WRITE(6,2)X(2),F(2)
2 X(2)=X(1)+H
2 F(2)=CALFN(X(1))
N=N-1
3 IF (KEY.EQ.2) WRITE(6,2)X(1),F(1)
3 IF (KEY.EQ.3) GO TO 2
3 IF (F(1).LT.F(2)) GO TO 4
6 GO TO (8,7),KEY
6 KEY=2
6 X(1)=X(1)-H
6 HM=H
6 GO TO 7
7 IF (HM.NE.7 OR DABS(H).GT.1.1*DABS(HX)) GO TO 22
7 IF (IPR.EQ.1) WRITE(6,1)
7 GO TO 12
22 KEY=3
6 CC TO 9
4 HM=H
4 KEY=3
4 IF (KEY.EQ.1) GO TO 13
9 J=1
9 I=3
14 J(1)=F(1)
14 F(1)=F(3)
14 GO TO 3
17 WRITE(6,1)
17 FORMAT(17,1)X,'NO SE LOCALIZA EL MINIMO')
17 RETURN
17 IF (IPR.EQ.1) WRITE(6,17)
17 FORMAT(17,1)X,'SE LOCALIZO EL MINIMO')

```

```

A= X(2)
X(1)= X(1)
X(2)= X(2)
X(3)= X(3)
F(1)= F(1)
IF(F(4).GT.F(1))GO TO 12
X(1)= X(1)+H
X(2)= X(2)+H
X(3)= X(3)+H
F(1)= F(1)+H
F(2)= F(2)+H
F(3)= F(3)+H
F(4)= F(4)+H
12 XH= X(2)+H
FM= (F(1)-F(3))/(F(1)-F(2)+F(3))
16 IF(IPH.EQ.1) WRITE(6,2)XH,FM
IF(DABS(XH-XH1).LT.E)GO TO 19
IF(V.EQ.1)GO TO 13
XH1= XH
FM1= FM
DO 15 I=1,3
IF(I.EQ.1)GO TO 15
X(1)= X(1)+H
X(2)= X(2)+H
X(3)= X(3)+H
F(1)= F(1)+H
F(2)= F(2)+H
F(3)= F(3)+H
F(4)= F(4)+H
15 CONTINUE
X(K)= XH1
F(K)= FM1
FM= 0.5*(X(2)+X(2)-X(3)+X(3)+F(1)
+X(1)+X(1)-X(2)+X(2)+F(2))
+0.5*(X(2)+X(2)-X(3)+X(3)+F(1)
+X(1)+X(1)-X(2)+X(2)+F(2))
GO TO 18
19 IF(IPH.EQ.1) WRITE(6,20)H
20 FORPAT(7,10X,'LA BUSQUEDA CONVERGIO DESPUES DE',I4,
'EVALUACIONES')
H= H*H
RETURN
21 WRITE(6,21)H
21 FORPAT(7,10X,'LA BUSQUEDA NO CONVERGE DESPUES DE',I4,
'EVALUACIONES')
RETURN
END

```

C C C FUNCION PARA LA EVALUACION DE 'C' DADA UNA 'UP'

```

REAL FUNCTION CALPH(C1)
IMPLICIT REAL*8(A-H,I-Z)
COMMON/DO373 C, EPSI, F1, F2, ZS, RO, I
COMMON/UP/UP
COMMON/D/D
COMMON/CUATRO/TC, PC, FACEN, TTRIP, PTRIP, PHAX, A1, A2
DIMENSION TEMP(20)

```

C C C CALCULO DE PRESIONES DE EQUILIBRIO SLIDO-LIQUIDO Y LIQUIDO-VAPOR UTILIZANDO UNO DE VARIOS MODELO ASIGNADOS

```

I= 3
IF(UP.EQ.0.00) I= 0
I= 14
TTRIP= 1.61429336
PTRIP= 3.000
UP= 0.000
25 I= 1+I
IT= 0
I= 2
50 IF(I.EQ.1)GO TO 52
PEXP= ((T/TTRIP)**A1-1.)*A2*D.9869.
IF(PEXP.GE.PHAX)GO TO 101
52 PEX= ((1.+(0.05223*X/T+Y))/760.U
P= PEXP

```


CALCULO DE EPSILON EN EL PUNTO CRITICO
 UTILIZANDO UNO DE VARIOS MODELOS ASIGNADOS

```

REAL FUNCTION FND(C1)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/D0373/C, EPSI, F1, F2, ZS, RO, I
COMMON/UP/UP
COMMON/TP35/FS
COMMON/CUATRO/TC, PC, FACEN, TTRIP, PTRIP, PMAX, A1, A2
C = C1
UP = C1
GAPAP = 1.41421356
I = TTRIP
I = PTRIP
53 AM = (1.574 + 1.574 * FACEN - 1.176 * FACEN ** 2.
TR = 1 / TC
ALFA = (1. + AM * (1. - DSQRT(TR))) ** 2.
PR = P / PL
A = (-.42757 * ALFA * PR / (TR ** 2.))
60 E = C * (360 * PR / TR
ZL = 2 * PL * V(A, L)
F1L = ZL - DLOG(ZL - B) - A / B * DLOG(1. + B / ZL) - 1.
70 FFS = FFS * DLOG(4. + 3.141592654 * DC / Z. * GAPAP)
CALL EPSILON
101 FND = EPSI * 1 / TC
RETURN
END
    
```

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE EPSILON

```

SUBROUTINE EPSILON
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON/D0373/C, EPSI, F1, F2, ZS, RO, I
COMMON/UP/UP
COMMON/TP35/FS
EPSI = 15.0
ITER = 1
2 CALL ZETA
RO = B7C / ZS
CALL MODELO
1 EPSIN = (FS - 1) / ((1. - RO ** (1. / 3.0)) + 3. * DLOG(1. - RO ** (1. / 3.0)))
+ DLOG(ZS) / (F1 + F2)
ERROR = (EPSIN - EPSI) / EPSIN
IF (DABS(ERROR) .LE. 1.0E-5) GO TO 3
ITER = ITER + 1
IF (ITER .GT. 20) GO TO 6
EPSI = EPSIN
GO TO 2
6 WRITE(6,7)
7 FORAT(5X,3('**')) *SE HA EXCEDIDO EL NUMERO DE ITERACIONES PARA *,
* EL CALCULO DE EPSILON*,3('**')
8 EPSI = EPSIN
RETURN
END
    
```

BIBLIOGRAFIA

- (1) Alder, B., Wainwright, T
"Studies in Molecular Dynamics. I. General Method".
Journal of Chem. Phys., 31 459(1959).
- (2) Balzhiser, R.e, Samuels, M.R.
"Termodinámica Química para Ingenieros".
1a. ed. en Español, Ed. Prentice/Hall International, 1974.
- (3) Babb, S.E.
"Parameters in the Simon Equation Relating Pressure and
Melting Temperature". Rev. Mod. Phys., 35 400(1963).
- (4) Barker, J., Henderson, D.
"Some Aspects of the Theory of Liquids"
Accts. Chem. Research., 4 303(1971).
- (5) Barker, J., Henderson, D.
"The Equation of State of Simple Liquids".
J. of Chem. Ed., 45 4(1968).
- (6) Barker, J., Henderson, D.
"Perturbation Theory an Equation of State for Fluids. II.
A Successful Theory of Liquids". J. of Chem. Phys, 47 4714(1967)
- (7) Bazua, R.E.
"Apuntes de Termodinámica"
Facultad de Química, UNAM.
- (8) Callen, H.B.
"Thermodynamics"
Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1960.

- (9) Carnahan, N.F., Starling, K.E.
"Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres".
J. of Chem. Phys., 51 635(1969).
- (10) Crawford, R.K.
"Melting, Vaporization and Sublimation", en: M.L.Klain and
J.A.Venables (editores), "Rare Gas Solids". vol II, cap 11
Academic Press, London, 1977.
- (11) Chien, C.H., Greenkorn, R.A., Chao, K.C.
"Chain of Rotators Equation of State"
AIChE Journal, 29 560(1983).
- (12) Gmeling, J.U., Onken, A.,
"Vapor Liquid Equilibrium Data"
DECHEMA. Chem. Data Series., USA, 1980.
- (13) Hensel, J.P., McDonald, J.R.
"Theory of Simple Liquids"
Academic Press, Inc., London, 1976.
- (14) Henderson, D., Barker, J.A.
"Perturbation Theories" en "Physical Chemistry"
vol 8A. pp 377., Academic Press, Inc., London, 1971.
- (15) "International Critical Tables"
National Research Council
McGraw-Hill, New York, 1926-30.
- (16) Longuet-Higgins, H., Widom, B.
"A Rigid Sphere Model for the Melting of Argon".
Mol. Phys. 8 549(1964).
- (17) McQuarrie Donald A.
"Statistical Mechanics"
ed. Harper & Row Publishers, New York, 1976.
- (18) Oellrich, L., Plöcker, U., Prausnitz, J.M., Knapp, H.
"Equation-of-State Methods for Computing Phase Equilibria
and Entalpies"; International Chem. Eng., 21 1(1981).

- (19) Peng, D., Robinson, D.B.
"Calculation of Three-Phase Solid-Liquid-Vapor Equilibrium Using an Equation of State". en: "Equation of State", Investigation & Research; Chao-Robinson ed., 1979.
- (20) Prausnitz, J.M.
Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria"
Prentice Hall, 1969.
- (21) Prigogine, I.
"The Molecular Theory of Solutions".
North Holland Press, 1967.
- (22) Redlich, O., Kwong, J.N.S.
"On the Thermodynamics of Solutions V. (an Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions)".
Chem. Rev. 44 233(1949).
- (23) Ree, F.H., Hoover, W.G.
"Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks".; J. of Chem. Phys., 40 939(1964).
- (24) Reid, C.R., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K.
"The Properties of Gases and Liquids".
McGraw Hill, 3a. ed. (1977).
- (25) Rose, L.M.
"The Application of Mathematical Modelling to Process Development and Design".
John Wiley & Sons. New York, 1974.
- (26) Schmidt, G., Wenzel, H.
"A Modified Van der Waals Type Equation of State".
Chem. Eng. Sci., 35 1503(1980).
- (27) Smith, J.M., Van Ness, H.S.
"Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química".
1a. ed en Español; McGraw Hill, México, 1980.

- (28) Soave, G.
"Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State". Chem. Eng. Sci., 27 1197(1972).
- (29) Soave., G.
"Application of the Redlich-Kwong-Soave Equation of State to Solid-Liquid Equilibria Calculations"
Chem. Eng. Sci., 34 225(1979).
- (30) Terrel, L. Hill.
"Introduction to Statistical Thermodynamics".
1st. ed.; Addison Wesley Publishing Co., USA, 1960.
- (31) Timmermans
"Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds".
Elsevier, New York, 1950-
- (32) Wenzel, H., Schmidt, G.
"A Modified Van der Waals Equation of State for the Representation of the Phase Equilibria Between Solids, Liquids and Gases".
Fluid Phase Equilibria, 5 3(1980).