



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"**

**"EVALUACION DE COEFICIENTES VIRIALES Y PROPIEDADES DE
TRANSPORTE DE GASES PUROS Y MEZCLAS BINARIAS
EMPLEANDO FUNCIONES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

GENARO ALTAMIRANO GARCIA

FRANCISCO JAVIER FERNANDEZ GARCIA

HORACIO GRANADOS NIETO

MEXICO, D. F.,

1987





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.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION - - - - -	1
1. GENERALIDADES - - - - -	3
1.1. RESUMEN HISTORICO - - - - -	3
1.2. SIGNIFICADO DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES - - - -	8
2. ANALISIS Y DESCRIPCION DE FUERZAS INTERMOLECULARES Y FUNCIONES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR - - - - -	11
2.1. FUERZAS DE RANGO AMPLIO - - - - -	12
2.1.1. FUERZAS DE TIPO ELECTROSTATICO - - - - -	13
2.1.2. FUERZAS DE INDUCCION - - - - -	18
2.1.3. FUERZAS DE DISPERSION - - - - -	20
2.2. FUERZAS DE RANGO CORTO - - - - -	26
2.2.1. ENLACE DE HIDROGENO - - - - -	28
2.2.2. COMPLEJOS ACEPTOR-DONADOR DE ELECTRON - - - - -	29
2.3. MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR - - - - -	30
2.3.1. MODELOS INDEPENDIENTES DEL ANGULO DE UN PARAMETRO --	31
2.3.2. MODELOS DEPENDIENTES DEL ANGULO DE UN PARAMETRO - --	32
2.3.3. MODELOS INDEPENDIENTES DEL ANGULO DE DOS PARAMETROS--	34
2.3.4. MODELOS DEPENDIENTES DEL ANGULO DE DOS PARAMETROS --	40
2.3.5. MODELOS INDEPENDIENTES DEL ANGULO DE TRES PARAMETROS - - - - -	42
2.3.6. MODELOS INDEPENDIENTES DEL ANGULO CON MAS DE TRES PARAMETROS - - - - -	47
2.3.7. MODELOS DEPENDIENTES DEL ANGULO CON MAS DE TRES PARAMETROS - - - - -	50
3. PREDICCION DE COEFICIENTES VIRIALES - - - - -	52
3.1. SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA MOLECULAS NO POLARES - - - - -	57
3.1.1. MODELO DE POTENCIAL DE ESFERAS RIGIDAS - - - - -	57
3.1.2. MODELO DE POTENCIAL DE CENTROS PUNTUALES DE REPULSION - - - - -	57
3.1.3. MODELO DE POTENCIAL DE SUTHERLAND - - - - -	58

	Pag.
3.1.4.	MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO - - - - - 59
3.1.5.	MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES - - - - - 60
3.1.6.	MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM-CORNER - - - - - 61
3.1.7.	MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO - - - - - 62
3.1.8.	MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA PARA MOLECULAS ESFERICAS - - - - - 63
3.1.9.	MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA PARA MOLECULAS ESFEROCILINDRICAS - - - - - 63
3.1.10.	MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA PARA MOLECULAS ELIPSOIDALES - - - - - 65
3.1.11.	MODELO DE POTENCIAL DE MORSE - - - - - 66
3.1.12.	MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-RIGBY-SMITH - - - - - 66
3.1.13.	MODELO DE POTENCIAL DE CORNER - - - - - 67
3.1.14.	MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-ALDER - - - - - 68
3.2.	SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA MOLECULAS POLARES - 89
3.2.1.	MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER - - - - - 89
3.3.	TERCER COEFICIENTE VIRIAL PARA MOLECULAS NO POLARES- 91
3.3.1.	MODELO DE POTENCIAL DE ESFERAS RIGIDAS - - - - - 91
3.3.2.	MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO - - - - - 92
3.3.3.	MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES - - - - - 95
3.3.4.	MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA PARA MOLECULAS ESFERICAS - - - - - 96
3.3.5.	MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO - - - - - 98
3.4.	TERCER COEFICIENTE VIRIAL PARA MOLECULAS POLARES - - 111
3.4.1.	MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER - - - - - 111
3.5.	PROPIEDADES TERMODINAMICAS EN FUNCION DE LOS COEFICIENTES VIRIALES - - - - - 115
4.	PREDICCION DE COEFICIENTES VIRIALES PARA MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS - - - - - 119
4.1.	REGLAS DE COMBINACION - - - - - 119
4.1.1.	REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE LENNARD-JONES - - - - - 122

4.1.2.	REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE BUCKINGHAM MODIFICADO - - - - -	128
4.1.3.	REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE KIHARA - - -	129
4.1.4.	REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE MORSE - - -	130
4.1.5.	REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE DYMOND-ALDER - - - - -	130
4.2.	SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA MEZCLAS BINARIAS --	132
4.3.	TERCER COEFICIENTE VIRIAL PARA MEZCLAS BINARIAS - -	152
5.	PREDICCION DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA GASES PUROS - - - - -	160
5.1.	COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA GASES DILUIDOS --	160
5.1.1.	VISCOSIDAD PARA MOLECULAS NO POLARES - - - - -	165
5.1.2.	VISCOSIDAD PARA MOLECULAS POLARES - - - - -	180
5.1.3.	DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD CON LA PRESION Y LA TEMPERATURA - - - - -	185
5.1.4.	CONDUCTIVIDAD TERMICA PARA MOLECULAS NO POLARES Y POLARES - - - - -	187
5.1.5.	DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA CON LA PRESION Y LA TEMPERATURA - - - - -	197
5.1.6.	AUTODIFUSIVIDAD - - - - -	198
5.2.	COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA GASES DENSOS - - -	199
5.2.1.	RESUMEN DE RESULTADOS PARA ESFERAS RIGIDAS - - - -	200
5.2.2.	APLICACIONES DE LOS RESULTADOS A GASES REALES - - -	204
6.	PREDICCION DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS Y MULTICOMPONENTES - - --	208
6.1.	COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MEZCLAS BINARIAS NO POLARES - - - - -	208
6.1.1.	VISCOSIDAD - - - - -	208
6.1.2.	CONDUCTIVIDAD TERMICA - - - - -	215
6.1.3.	DIFUSIVIDAD - - - - -	222
6.2.	COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MEZCLAS BINARIAS DE GASES QUE CONTIENEN UN COMPONENTE POLAR - - - -	226

	Pag.
6.3. COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MEZCLAS	
MULTICOMPONENTES POLARES Y NO POLARES - - - - -	228
6.3.1. VISCOSIDAD - - - - -	228
6.3.2. CONDUCTIVIDAD TERMICA - - - - -	232
6.3.3. DIFUSIVIDAD - - - - -	233
7. ECUACIONES DE ESTADO - - - - -	258
7.1. TEORIA DE FUNCION DE DISTRIBUCION - - - - -	259
7.2. TEORIA DE LA FUNCION DE PARTICION - - - - -	273
7.3. TEORIA DE PERTURBACION - - - - -	282
CONCLUSIONES - - - - -	298
BIBLIOGRAFIA - - - - -	301
APENDICES - - - - -	308
APENDICE A. PARAMETROS DE FUERZA DE LOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR - - - - -	308
APENDICE B. COEFICIENTES VIRIALES REDUCIDOS - - - -	327
APENDICE C. INTEGRALES DE COLISION - - - - -	350

INTRODUCCION

Debido a que la mayoría de los métodos para evaluar propiedades termodinámicas y de transporte, se basan en correlaciones empíricas y a que realmente se ha desarrollado poco trabajo teórico, se decidió iniciar una búsqueda de modelos alternativos basados en las interacciones moleculares que tuvieran una justificación teórica, para poder explicar desde el punto de vista microscópico, el comportamiento de las propiedades macroscópicas. El presente trabajo, no trata la deducción matemática de las ecuaciones de dichos modelos, sino fundamentalmente la aplicación a la predicción de las propiedades mencionadas.

Inicialmente se contempló el estudio para sustancias gaseosas y líquidas, pero se delimitó el análisis a gases, ya que el desarrollo para líquidos, desde este punto de vista, está apenas en sus inicios, existiendo poca información; no siendo así para gases ya que se han desarrollado numerosas investigaciones.

Parte del campo de aplicación de los modelos de fuerzas intermoleculares comprende las siguientes áreas:

- a. Predecir segundos y terceros coeficientes viriales de la ecuación de estado y con esto evaluar propiedades termodinámicas, tanto de gases puros, como mezclas binarias.
- b. Predecir las propiedades de transporte de gases.
- c. Modificar ecuaciones de estado empíricas para mejorar la predicción del comportamiento P-V-T.

Con base a lo anterior, se tienen los siguientes objetivos generales:

1. Describir los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares.
2. Analizar los modelos que predicen los potenciales intermoleculares.
3. Predecir segundos y terceros coeficientes viriales para gases puros y diluidos.
4. Predecir segundos y terceros coeficientes viriales para mezclas binarias de gases diluidos.
5. Predecir propiedades de transporte (viscosidad y conductividad térmica) para gases puros, diluidos y densos.
6. Predecir propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica y difusividad) para mezclas de gases, binarias y multicomponentes.
7. Analizar las ecuaciones de estado que involucran modelos de potencial intermolecular.

1. GENERALIDADES.

1.1 Resumen Histórico

El estudio de las fuerzas intermoleculares se remonta desde los albores de la ciencia moderna, cuando Cassendi, Hooke y Bernoulli revisaron, independientemente, la teoría atómica expuesta por Demócrito y Epicuro en la antigua Grecia y desarrollaron los principios de la teoría cinética. Después de casi un siglo, la teoría cinética fué retomada y extendida activamente por una serie de investigadores incluyendo a Herapath (1821), Waterston (1845), Joule (1848), Krönig (1856), Clausius (1857), Maxwell (1879) y Boltzmann (1904); los tres últimos considerados como los principales fundadores de la teoría cinética de los gases.

Maxwell, además de su contribución a la teoría cinética, estableció la ley de fuerzas, para la cual una molécula repele a otra con una fuerza que es proporcional al inverso del exponente a la quinta potencia de la distancia intermolecular.

Posteriormente, J.H. Van der Waals (1908), retomó el problema de capilaridad planteado con anterioridad por Laplace, y llegó a la conclusión de que la interacción entre las moléculas era causada por una atracción Newtoniana que se ejercía entre ellas pero con líneas de fuerzas que eran absorbidas por el medio y que eran función de la distancia de separación.

Las teorías de fuerzas intermoleculares que aparecen en el siglo

XIX, reflejan dos caminos distintos; el primero, dirigido a una investigación para encontrar una ley básica, tal como la atracción gravitacional de Newton, y el segundo, tomando la ley de Newton y adicionándole la contribución de la luz sobre la naturaleza de estas fuerzas.

A principios del siglo XX, Reinganum realizó el primer intento para relacionar las interacciones moleculares con la estructura molecular. El comparó cada molécula con un dipolo, es decir, un par de cargas electrónicas opuestas separadas a una cierta distancia. Debido a este dipolo localizado en el interior de una molécula, se producen altas densidades de carga en su inmediata vecindad, originándose fuerzas de atracción y repulsión.

Longevin (1915), publicó años después su teoría de las movibilidades iónicas en la que se emplea el denominado potencial ión-molécula, llegando a la conclusión de que los dipolos permanentes son producidos universalmente por todos los átomos. Esta afirmación fortaleció las investigaciones de Debye, quien había desarrollado su teoría de la constante dieléctrica, dependiente de la temperatura.

Durante los siguientes años, sin embargo, surgió la idea de que las moléculas más simples no tienen dipolo permanente, Debye propuso una teoría en la cual maneja la movilidad de las cargas de una molécula que proporciona una interacción de atracción

aún a altas temperaturas, a pesar de que a causa de la rotación rápida del dipolo, la fuerza neta es cero y todas las orientaciones son igualmente posibles.

Keesom (1921), basándose en los trabajos de Debye, desarrolló ecuaciones para el segundo coeficiente virial $B(T)$, para pares de dipolos y cuadrupolos de gases, bajo la suposición de que las fuerzas son netamente repulsivas. Las ecuaciones resultantes contienen momentos dipolos y cuadrupolos, y por ajuste de datos experimentales de $B(T)$, estos momentos pueden ser determinados.

En retrospectiva, se observa que las teorías de Debye y Keesom, aunque en su época fueron mal empleadas, ya que la estructura electrónica de las moléculas era poco entendida, hoy en día, son adecuadas para la descripción de la interacción de moléculas polares. Tanto los dipolos como los cuadrupolos juegan un papel muy importante en las propiedades de las sustancias.

Con el desarrollo de la teoría cuántica, se facilitó la explicación de las fuerzas entre moléculas no polares, particularmente de gases nobles, cuyas contribuciones son esféricamente simétricas.

En 1927, Heitler y London publicaron sus tratados sobre la molécula de hidrógeno a grandes distancias de separación molecular, los cuales permitieron un entendimiento del enlace químico, así como de las fuerzas intermoleculares repulsivas, las cuales actúan

a pequeñas distancias.

En ese mismo año, se dió a conocer lo que se denomina fuerzas de rango amplio. Wang resolvió la ecuación de Schrödinger para dos átomos de hidrógeno a grandes distancias de separación, incluyendo la interacción de dipolos resultantes entre los protones estacionarios y los electrones en movimiento, usando el método de perturbación de Epstein.

Eisenchitz y London (1930), desarrollaron fórmulas útiles aproximadas para las fuerzas de dispersión entre átomos. Después de 1930, los estudios de este tema se desarrollaron rápidamente, Slater y Kirkwood (1931) emplearon un método de cálculo variacional para encontrar las ecuaciones que describen las interacciones entre cuadrupolos y formas superiores de interacción, que posteriormente fueron incluidas por Margenau en 1932. Varias depuraciones de estos cálculos fueron logradas posteriormente debido a Pauling y Beach (1935).

En la década de los 40's, Chapman y Cowling publicaron su teoría cinética para gases no uniformes, en la que establecen la relación entre la teoría cinética y las funciones de potencial intermolecular en la predicción de las propiedades de transporte.

A partir de 1950 surgieron dos "corrientes" principales para explicar la función que describe las fuerzas entre las moléculas.

Una establece que esta función tiene un comportamiento exponencial, desarrollándose así los modelos de Buckingham, Exponente-6,- Buckingham-Corner y Morse, entre otros. La otra corriente establece que las fuerzas se comportan como una función potencial recíproca de la distancia intermolecular. Dentro de esta corriente se encuentran los modelos de Lennard-Jones, Kihara, Corner, Stockmayer, etc.

En los años 60's, se desarrollaron los principios de la termodinámica estadística, estableciéndose la relación entre la función de potencial intermolecular con los coeficientes viriales de la ecuación de estado.

En la década de los 70's, se introducen importantes modificaciones a las ecuaciones de estado empíricas, como a la de Van der Waals y a la de Redlich Kwong, empleando funciones de potencial simples, logrando excelentes resultados en la predicción de datos PVT y propiedades termodinámicas de gases.

En años más recientes (desde 1980 a la fecha), la tendencia ha sido la de particularizar una función de potencial intermolecular para cada sustancia auxiliándose de modelos más sofisticados y de programas de cómputo para determinar los parámetros que describen las fuerzas entre las moléculas.

1.2

Significado de las Fuerzas Intermoleculares.

Las propiedades termodinámicas y de transporte, tanto para sustancias puras como para mezclas, pueden ser determinadas mediante las fuerzas intermoleculares que pueden ser evaluadas por la función de potencial de interacción mediante las ecuaciones:

$$F(r) = \frac{d}{dr} \Gamma(r) \quad ; \quad \Gamma(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad (1.1)$$

donde:

r = distancia entre las moléculas

$F(r)$ = fuerza intermolecular

$\Gamma(r)$ = función de potencial intermolecular

El potencial intermolecular, puede expresarse mediante la relación:

$$\Gamma(r) = \Gamma(r)_r + \Gamma(r)_a \quad (1.2)$$

donde: $\Gamma(r)_r$ es la contribución de las fuerzas repulsivas, que es importante a pequeñas distancias y $\Gamma(r)_a$ es la contribución de las fuerzas de atracción, que es importante a grandes distancias.

Conociéndose las fuerzas entre las moléculas en función de la distancia entre ellas, es posible sustituir en las ecuaciones formuladas por la teoría de Chapman-Enskog, y así poder evaluar los coeficientes de transporte. Del mismo modo, sustituyendo las funciones de potencial intermolecular en las ecuaciones proporcionadas por la mecánica estadística, se pueden evaluar los segundos y terceros coeficientes viriales,

y con ellos calcular las diversas propiedades termodinámicas o de equilibrio tales como: H , S , U , C_p , C_v , fugacidades, etc.

La determinación de la forma de la función del potencial intermolecular, se obtiene tanto de observaciones experimentales como de consideraciones teóricas. La teoría sugiere la forma funcional del potencial, y se usan datos experimentales para ajustar los parámetros de la función de potencial.

La electrostática clásica, proporciona un medio para la comprensión de las interacciones entre iones, dipolos y multipolos mayores, también forma la base para la discusión de fuerzas de dispersión entre moléculas.

Para determinar empíricamente los parámetros de fuerza de la función de potencial por medio de una propiedad macroscópica, es necesario que sea experimentalmente medible con suficiente precisión y que exista una descripción teórica completa de la propiedad; a causa de esta segunda restricción, la mayor parte de la información se ha obtenido de propiedades de gases diluidos y propiedades de cristales.

En general, los parámetros determinados de propiedades de equilibrio (termodinámicas) como el segundo coeficiente virial, son ligeramente diferentes a los determinados a partir de las propiedades de no equilibrio (de transporte) como la viscosidad. Esto

no ocurriría si se conociera con exactitud la forma del potencial intermolecular.

Finalmente, las propiedades de transporte acentúan la parte repulsiva del potencial $\Gamma(r)_r$, mientras que las propiedades termodinámicas ponen mayor énfasis en la contribución de atracción $\Gamma(r)_a$.

2. ANALISIS Y DESCRIPCION DE FUERZAS INTERMOLECULARES Y FUNCIONES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

Los gradientes negativos del potencial $\Gamma(r)$, entre dos moléculas que interaccionan, son función de la distancia "r", entre los centros de las dos moléculas. Las fuerzas intermoleculares son repulsivas en la región donde $\Gamma(r) < 0$, y son de atracción cuando $\Gamma(r) > 0$. En la figura (2.1) se ilustra este comportamiento.

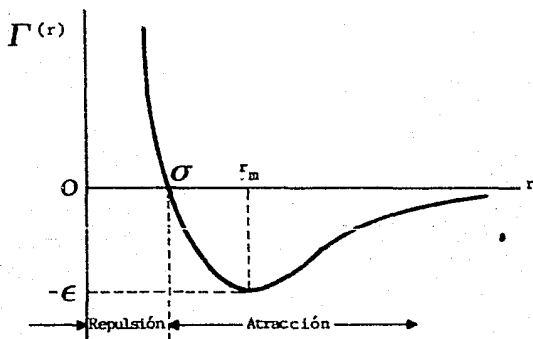


FIG. (2.1) ESQUEMA QUE MUESTRA LA FORMA GENERAL DE LA FUNCION DE POTENCIAL INTERMOLECULAR

Los parámetros σ y ϵ (los cuales tienen dimensiones de longitud

y energía, respectivamente), son constantes características de la especie química de las moléculas que colisionan. A grandes separaciones ($r \gg \sigma$), la parte atractiva es dominante, y las moléculas se atraen mutuamente. A pequeñas separaciones -- ($r \ll \sigma$), la parte repulsiva es dominante y las moléculas se repelen mutuamente. A $r = \sigma$, la energía potencial es cero, y por lo tanto, σ es la distancia de aproximación más cercana de dos moléculas. El parámetro ϵ es la máxima energía de atracción de las dos moléculas.

Por conveniencia, las fuerzas intermoleculares se dividen en dos tipos: fuerzas de rango amplio y fuerzas de rango corto. Las fuerzas de rango corto aplican en una región de aproximadamente $3 \text{ \AA}$ y las fuerzas de rango amplio aplican a distancias mayores.

2.1 Fuerzas de Rango Amplio

Las fuerzas intermoleculares de rango amplio son también llamadas fuerzas de Van der Waals porque provienen de la ecuación de estado de Van der Waals. En particular, la constante "a" de dicha ecuación es una medida de la intensidad de estas fuerzas. Para moléculas no polares, las fuerzas son de atracción y originan una gran variedad de fenómenos físicos y químicos, tales como: tensión superficial, fricción, cambios de fase, adhesión y cohesión de líquidos y sólidos, viscosidad, conductividad térmica, y difusión molecular, además de las desviaciones de los gases

con respecto al modelo del gas ideal. Por lo tanto, este tipo de fuerzas con las que se toman en cuenta en la predicción de propiedades termodinámicas y de transporte.

2.1.1 Fuerzas de tipo electrostático.

De todas las funciones intermoleculares consideradas, las más sencillas de comprender son las causadas por cargas eléctricas puntuales debido a su sencillo tratamiento cuantitativo basado en las leyes de la electrostática clásica que a su vez se fundamenta en la ley de Coulomb:

$$F = \frac{e_i e_j}{r^2} \quad (2.1)$$

$$d \Gamma_{ij} = - F dr \quad (2.2)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{e_i e_j}{r} + C_1 \quad (2.3)$$

$$\text{a } r = 0, \quad \Gamma_{ij} = \infty, \quad C_1 = 0$$

Por lo tanto:

$$\Gamma_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{D r} c^2 \quad (2.4)$$

donde e_i y e_j son enteros múltiplos de la carga unitaria que tiene un valor de 4.802×10^{-2} unidades electrostáticas (u.e.), D es la constante dieléctrica que en el vacío es la unidad, Z_i y Z_j son las valencias iónicas.

Las fuerzas electrostáticas entre iones son inversamente proporcionales a su separación " r ", y por lo tanto, tienen un efecto mucho mayor que otras fuerzas intermoleculares, las cuales dependen de potencias mayores que la distancia recíproca.

Estas fuerzas pueden surgir aún en aquellas partículas que no tienen carga neta. Considérese una partícula que tiene dos cargas eléctricas de la misma magnitud pero de signo contrario, manteniéndose entre ellas una distancia l , tal partícula tiene un parámetro de acoplamiento eléctrico y posee un momento dipolo permanente, definido por:

$$\mu' = e l \quad (2.5)$$

Las moléculas asimétricas poseen dipolos permanentes de una distribución espacial irregular de cargas electrónicas alrededor del núcleo cargado positivamente. Las moléculas simétricas como las del argón y metano, tienen momento dipolar cero y aquellas moléculas que tienen poca asimetría tienen un momento dipolar pequeño, incrementándose a medida que aumenta la asimetría.

La energía potencial de dos dipolos permanentes " i ", " j ", se obtiene considerando las fuerzas coulombicas entre las cuatro cargas. La energía de interacción depende de la distancia entre centros del dipolo y la relativa orientación de los dipolos en el espacio.

Si la distancia "r" entre los dipolos es grande comparada con las longitudes i y j el potencial intermolecular es:

$$\Gamma_{ij} = \frac{\mu_i \mu_j}{r^3} \left[2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \right] \quad (2.6)$$

donde los ángulos θ y ϕ dan las orientaciones de los ejes del dipolo.

La orientación hace que la energía potencial sea un máximo cuando los extremos del dipolo están positivo con negativo.

Las interacciones entre una carga puntual y una molécula con momento dipolo dan la siguiente función potencial:

$$\Gamma_{ij} = \frac{-z_i \mu_j}{r^2} \cos \theta_j \quad (2.7)$$

En un conjunto de moléculas polares, las orientaciones relativas dependen de la interacción de dos factores: la presencia de un campo eléctrico establecido por las moléculas polares que tienden a alinear los dipolos, y de la energía cinética de las moléculas que tiende a lanzarlas de una manera al azar. Por lo tanto, se supone que a medida que la temperatura se incrementa, las orientaciones se vuelven más al azar hasta un límite de muy alta temperatura, donde la energía potencial promedio se toma infinitamente pequeña. Esta suposición es confirmada por la evidencia experimental, a medida que se incrementa la temperatura las diferencias en el comportamiento entre los gases polares y no polares

tienden a desaparecer.

La energía potencial promedio Γ_{ij} entre dos dipolos "i", "j" a una separación fija "r", está dada por el promedio sobre todas las orientaciones, con cada orientación ponderada de acuerdo al factor de Boltzmann. Cuando los factores de Boltzmann se expanden en potencias de $1/kT$, Γ_{ij} se convierte en:

$$\Gamma_{ij} = \frac{2 \mu_i'^2 \mu_j'^2}{3 r^6 kT} \quad (2.8)$$

donde T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann. Esta ecuación indica que en una sustancia polar pura ($i=j$), la energía potencial varía directamente con la cuarta potencia del momento dipolo. La contribución se convierte significativamente considerable para moléculas pequeñas que tienen momentos dipolos grandes.

Además de los momentos dipolos, es posible que las moléculas posean momentos cuadripolos los cuales se deben a la concentración de cargas eléctricas en cuatro puntos separados dentro de la molécula. En la siguiente figura se muestran dos moléculas que tienen un momento dipolo y dos moléculas que tienen un momento cuadripolo lineal.

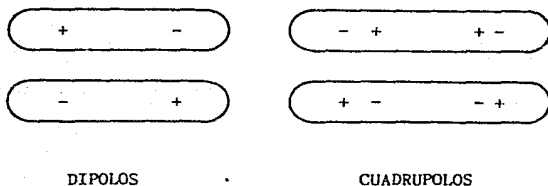


FIG. (2.2) REPRESENTACION GRAFICA DE LA DIFERENCIA ENTRE MOMENTOS DIPOLOS Y CUADRUPOLOS.

La energía potencial entre un cuadrupolo y un dipolo, o entre un cuadrupolo y otro cuadrupolo, es función de la distancia de separación y del ángulo de orientación mutua.

Mientras que la literatura científica trata en forma extensa el análisis de los dipolos, es considerablemente menor el conocimiento de los momentos cuadrupolos y se ha desarrollado poca investigación sobre multipolos mayores tales como octapolos y hexadecapolos. El efecto de los momentos dipolos es mayor que el de los momentos cuadrupolos, sin embargo el efecto de estos últimos también es importante, sobre todo en moléculas complejas. El efecto de multipolos mayores es por lo general despreciable. Este rango de relativa importancia se debe a que las fuerzas intermoleculares con multipolos mayores son extremadamente de poco efecto. Para dipolos, el potencial promedio es proporcional a la sexta potencia del recíproco de la distancia. Para cuadrupolos, la función potencial depende de la décima potencia del recíproco de la distancia de separación, y para multipolos mayores

el exponente es generalmente más grande.

La función potencial se encuentra promediando todas las orientaciones con cada orientación ponderada de acuerdo a su factor de Boltzmann. Expandiendo en potencias de $1/kT$, se obtiene para la interacción dipolo "i" - cuadrupolo "j":

$$\Gamma_{ij} = \frac{\mu_i^2 Q_j^2}{r^8 kT} \quad (2.9)$$

Para la interacción carga "i" - cuadrupolo "j":

$$\Gamma_{ij} = \frac{-Z_i e'' Q_j^2}{20 kT r^6} \quad (2.10)$$

Para la interacción cuadrupolo "i" - cuadrupolo "j":

$$\Gamma_{ij} = -\frac{7 Q_i^2 Q_j^2}{40 r^{10} kT} \quad (2.11)$$

2.1.2 Fuerzas de Inducción.

Una molécula no polar como la del metano, no posee un momento dipolo permanente, pero cuando está sujeta a un campo eléctrico, los electrones son desplazados de sus posiciones ordinarias y se induce un dipolo. En campos de fuerza moderada, el momento dipolo inducido es proporcional a la fuerza del campo eléctrico E, esto es:

$$\mu^{\text{ind}} = \alpha E \quad (2.12)$$

donde la constante de proporcionalidad α es una propiedad de cada sustancia y se denomina polarizabilidad. Esta mide la facilidad con la cual el electrón de una molécula puede ser desplazado por un campo eléctrico.

La polarizabilidad se puede estimar de varias maneras, las más importantes son a través de la constante dieléctrica y de datos de índice de refracción. Para moléculas asimétricas, la polarizabilidad no es constante y es función de la orientación relativa de la molécula respecto a la dirección del campo. Las polarizabilidades de algunas sustancias representativas se dan en la tabla (2.1).

Cuando una molécula no polar "i" situada en un campo eléctrico establecido por la presencia de una molécula polar "j", la fuerza resultante entre el dipolo permanente y el dipolo inducido es siempre de atracción. El potencial intermolecular promedio fué calculado primeramente por Debye y está dado por:

$$\Gamma_{ij} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2}{r^6} \quad (2.13)$$

Las moléculas polares, así como las no polares, pueden tener dipolos inducidos en un campo eléctrico. La fórmula general de Debye para el potencial promedio, debido a la inducción de

dipolos permanentes está definido por:

$$\Gamma_{ij} = \frac{(\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2)}{r^6} \quad (2.14)$$

Un campo dieléctrico puede ser causado también por un momento cuadrupolo, en cuyo caso el potencial intermolecular promedio de inducción para un cuadrupolo "j" y una molécula no polar "i", es de atracción. Si ambas moléculas "i" y "j" tienen momentos cuadrupolos permanentes, se tiene:

$$\Gamma_{ij} = \frac{-3 (\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{2 r^8} \quad (2.15)$$

Para moléculas con un dipolo permanente, el potencial debido a la inducción es normalmente pequeño comparado con el potencial debido al dipolo permanente. De forma similar, para moléculas con un momento cuadrupolo permanente, la energía de inducción es menor a la energía originada por las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo inducido.

2.1.3 Fuerzas de Dispersión.

La explicación clásica de las fuerzas de dispersión entre dos moléculas "a" y "b" es la siguiente: en cualquier instante la molécula "a" tiene un momento dipolo instantáneo, la molécula

TABLA (2.1) POLARIZABILIDADES PROMEDIO
 DE VARIAS SUSTANCIAS.

SUSTANCIA	$\alpha(\text{cm}^3 \times 10^{24})$	SUSTANCIA	$\alpha(\text{cm}^3 \times 10^{25})$
H ₂	7.9	HBr	36.1
H ₂ O	15.9	SO ₂	37.2
Ar	16.3	Cl ₂	46.1
Ne	17.6	HI	54.4
CO	19.5	(CH ₃) ₂ CO	63.3
NH ₃	22.6	CHCl ₃	82.3
HF	24.6	(C ₂ H ₅) ₂ O	87.3
CH ₄	26.0	CCl ₄	105.0
HCl	26.3	ciclo-C ₆ H ₁₂	109.0
CO ₂	26.5	C ₆ H ₅ CH ₃	123.0
CH ₃ OH	32.3	C ₆ H ₅ NO ₂	129.0
C ₂ H ₂	33.3	n-C ₇ H ₁₆	136.0

FUENTE: REF. (71).

"a" tiene un momento dipolo instantáneo, la molécula "a" induce entonces un dipolo en la molécula "b". La interacción entre las dos moléculas resulta en una fuerza de atracción entre ellas. La fuerza de dispersión es entonces esta fuerza instantánea de atracción promedio sobre todas las contribuciones instantáneas de los electrones de la molécula "a". Esta explicación cualitativamente parece correcta, sin embargo no resulta tan aparente de la mecánica cuántica.

En moléculas simétricas esféricas, todos los núcleos están localizados efectivamente en un centro simple, de tal manera que en la medida que las interacciones de rango amplio tienen efecto, las moléculas son consideradas como cargas puntuales.

Las fuerzas de dispersión entre moléculas asimétricas difieren de las que se llevan a cabo entre moléculas esféricamente simétricas en que a grandes distancias de separación, el potencial varía en $1/r^6$, pero su magnitud depende de las orientaciones relativas de las moléculas.

Usando las leyes de la mecánica cuántica, London demostró que bajo ciertas simplificaciones, el potencial intermolecular entre dos moléculas simples esféricamente simétricas "i" y "j" a grandes distancias de separación está dado por:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \left[\frac{h \nu_{oi}}{h \nu_{oi} + h \nu_{oj}} \right] \quad (2.16)$$

Donde h es la constante de Planck y ν_0 es la frecuencia electrónica característica para cada molécula en estado no excitado.

Para una molécula "i", el producto $h \nu_0$ es aproximadamente igual a su primer potencial de ionización I , el cual se define como el trabajo necesario para separar un electrón de la molécula no cargada. La ecuación (2.16) puede ser escrita en la forma:

$$F_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \left[\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right] \quad (2.17)$$

Si las especies "i" y "j" son las mismas, la ecuación (2.17) se reduce a:

$$F_{ij} = -\frac{3}{4} \left(\frac{\alpha_i^2 I_i}{r^6} \right) \quad (2.18)$$

Para mostrar la magnitud relativa de las fuerzas de rango amplio, en algunos casos representativos, London ha presentado cálculos para el potencial intermolecular para algunas moléculas simples.

Sus resultados están dados en la forma:

$$F_{ij} = -\frac{B'}{r^6} \quad (2.19)$$

Donde B' se calcula separadamente para las contribuciones debidas a los efectos electrostáticos, de inducción y de dispersión. En estos cálculos se utilizan las ecuaciones (2.8), (2.14) y (2.18) y los resultados se presentan en la tabla (2.2).

TABLA (2.2) PRIMEROS POTENCIALES DE IONIZACION.

MOLECULA	I (EV)	MOLECULA	I (EV)
$C_6H_5CH_3$	8.9	CH_3Cl	11.2
C_6H_6	9.2	C_2H_2	11.4
$n-C_7H_{14}$	9.5	$CHCl_3$	11.5
C_5H_5N	9.8	NH_3	11.5
$(CH_3)_2CO$	10.1	HBr	12.0
$(C_2H_5)_2O$	10.2	HCl	12.8
$n-C_7H_{16}$	10.4	CH_4	13.0
C_2H_4	10.7	Cl_2	13.2
C_2H_5OH	10.7	CO_2	13.7
HI	10.7	H_2O	12.6
C_2H_5Cl	10.8	CO	14.1
CH_3OH	10.8	H_2	15.4
CCl_4	11.0	CF_4	17.8
C_3H_8	11.2	He	24.5

FUENTE: REF. (71)

TABLA (2.3) MAGNITUDES RELATIVAS DE FUERZAS INTER-
MOLECULARES ENTRE DOS MOLECULAS IDEN-
TICAS A 0 °C.

MOLECULA	MOMENTO DIPOLO	B' (erg-cm ⁶ x 10 ⁶⁰)		
		DIPOLO	INTRODUCCION	DISPERSION
CCl ₄	0.0	0.0	0.0	1460.0
ciclo-C ₆ H ₁₂	0.0	0.0	0.0	1560.0
CO	0.10	0.0018	0.039	64.3
HI	0.42	0.5500	1.920	380.0
HBr	0.80	7.2400	4.620	188.0
HCl	1.08	24.1000	6.140	107.0
NH ₃	1.47	82.6000	9.770	70.5
H ₂ O	1.84	203.0000	10.800	38.1
(CH ₃) ₂ CO	2.87	1200.0000	104.000	486.0

FUENTE: REF. (71)

De los valores de la tabla, se observa que, para moléculas fuertemente polares como amoníaco, agua o acetona, las fuerzas predominantes son las de dipolos permanentes, aunque las fuerzas de dispersión también son importantes. En general, la contribución de las fuerzas de inducción es pequeña en relación a las otras fuerzas.

La ecuación de London no es aplicable a separaciones pequeñas donde aplican las fuerzas de rango corto y las nubes electrónicas se traslapan, dándoles una característica repulsiva, mas bien que atractiva a estas fuerzas.

Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares no han sido entendidas como las fuerzas atractivas de rango amplio. Consideraciones teóricas sugieren que el potencial repulsivo de la ecuación (1.2) debería ser una función exponencial de la distancia de separación molecular, pero es más conveniente representar el potencial repulsivo como una ley inversa del tipo:

$$F_{ij} = \frac{A}{r^n} \quad (2.20)$$

donde A es una constante positiva y "n" es un número entero que es está en el rango de 8 a 12.

2.2 Fuerzas de Rango Corto.

Este tipo de fuerzas frecuentemente también se les denomina fuer-

zas de valencia o fuerzas químicas específicas, y se originan cuando las moléculas se acercan lo suficiente de tal manera que sus nubes electrónicas se traslapan y se superponen. Estas fuerzas son repulsivas y altamente direccionadas, aunque también pueden ser de atracción, y cuando son de esta naturaleza, son responsables de la formación de nuevas especies moleculares.

Existen varios tipos de efectos de las fuerzas químicas específicas (como "puentes" de hidrógeno), que son importantes en varios campos de la termodinámica. Por ejemplo, la solubilidad del cloruro de plata en agua es pequeña, pero si se agrega un poco de amoníaco, la solubilidad aumenta debido a la formación del complejo amoníaco-plata.

Como se dijo anteriormente, las fuerzas de valencia o de rango corto, no pueden ser tratadas en la misma forma que las de rango amplio, sin embargo, su contribución al potencial intermolecular total se puede aproximar por la forma simplificada:

$$V^{\text{val}}(r) = b' \exp [-a' (r/a_0)] \quad (2.21)$$

donde "a" y "b" son constantes, r es la distancia de separación y a_0 es el radio del primer orbital de Bohr que tiene un valor de 0.5292 Å.

La diferencia fundamental entre las fuerzas de rango corto o fuerzas químicas específicas y las fuerzas de rango amplio o

fuerzas físicas, la da el criterio de saturación: Las fuerzas de rango corto son saturadas mientras que las de rango amplio no lo son. La naturaleza de saturación está íntimamente relacionada con la teoría del enlace covalente, así como la ley de proporciones múltiples. Si dos átomos de hidrógeno se encuentran, tendrán una fuerte tendencia a formar moléculas diatómicas H_2 , pero no existe una tendencia apreciable a formar moléculas H_3 , es decir, las fuerzas de tipo químico ya se han saturado. Por otra parte, en las fuerzas puramente físicas, por ejemplo, entre dos átomos de argón que se atraen para formar parejas, siguen con la tendencia de atraer otro átomo de argón para formar una triplete y ésta tiene la tendencia de atraer un cuarto átomo; en fase condensada, existen agregados de muchos átomos de argón.

2.2.1 Enlace de Hidrógeno.

La fuerza química que ejerce un efecto más común en las propiedades termodinámicas de las disoluciones, es la originada por los enlaces de hidrógeno. Mientras que la valencia normal del hidrógeno es uno, muchos compuestos que contienen hidrógeno y un átomo fuertemente polar, se comportan como si el hidrógeno fuera divalente. Extensos estudios del vapor de fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, muestran que la fórmula correcta es $(HF)_n$, donde n depende de la temperatura. La única forma razonable de explicar lo anterior es estableciendo la estructura del HF de la siguiente manera:



donde la línea sólida indica el enlace normal y la línea punteada el enlace auxiliar "puente" de hidrógeno.

La mayor diferencia entre un enlace de hidrógeno y un enlace covalente normal es su relativa debilidad. La fuerza del enlace de la mayoría de los "puentes" de hidrógeno está entre 2 y 10 Kcal/mol, como resultado de esto, el enlace de hidrógeno se rompe fácilmente y esta es la razón por la cual sus efectos decrecen a altas temperaturas donde la energía cinética de las moléculas es lo suficientemente grande para romper éstos enlaces débiles.

El fuerte efecto del enlace de hidrógeno sobre las propiedades físicas, se ejemplifica comparando algunas propiedades termodinámicas de dos isómeros: dimetiléter y etanol. Ambas moléculas tienen la fórmula C_2H_6O , pero el enlace de hidrógeno ocurre solamente en el alcohol, incrementando las fuerzas cohesivas, por lo que el punto de ebullición y el calor de vaporización son apreciablemente más grandes que los del éter. También, el etanol puede fácilmente diluirse en agua, ya que es infinitamente soluble, mientras el dimetileter, es solo parcialmente soluble.

2.2.2 Complejos Aceptor-Donador de Electrón.

Mientras que las consecuencias del enlace de hidrógeno son los efectos químicos más comunes en las disoluciones termodinámicas, pueden existir también efectos químicos debidos a otros tipo de fuerzas que conducen a la formación de complejos entre donado-

res y aceptores de electrones, los cuales son llamados "complejos de transferencia de carga". La existencia de complejos aceptores donadores puede ser establecida frecuentemente por espectroscopía ultravioleta, bajo ciertas suposiciones los datos de espectroscopía pueden ser usados para dar una medida cuantitativa de su estabilidad.

2.3 Modelos de Potencial Intermolecular.

En la selección de la forma del potencial intermolecular que puede usarse en los cálculos de las diversas propiedades termodinámicas y de transporte, se deben considerar los siguientes factores:

- a) El grado de aproximación deseado, tomando en cuenta los efectos de las contribuciones electrostáticas de inducción y de dispersión.
- b) Las dificultades numéricas asociadas con la manipulación del modelo de potencial elegido.
- c) La determinación, teórica y experimental de los parámetros de fuerza que involucra el modelo.

Los modelos de potencial pueden clasificarse en modelos que manejan 1, 2, 3 y más de 3 parámetros ajustables, a su vez cada uno se divide en: modelos independientes del ángulo de orientación (que aplican a moléculas no polares) y en modelos dependientes del ángulo de orientación (que son aplicables tanto a moléculas polares como no polares).

2.3.1 Modelos Independientes del Angulo, de un Parámetro.

2.3.1.1 Modelo de Esferas Rígidas.

Este modelo toma en cuenta el tamaño de las moléculas pero desprecia las fuerzas de atracción. Considera a las moléculas como "bolas de billar"; para moléculas esféricas rígidas, no existen fuerzas entre ellas cuando sus centros están separados a una distancia mayor que σ (diámetro de esferas rígidas), pero la fuerza de repulsión se vuelve infinitamente grande cuando éstos se acercan a una distancia igual o menor que σ , en otras palabras, el modelo da una representación global de la intensidad de las fuerzas repulsivas.

Esto proporciona la siguiente función de potencial:

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= 0 & r > \sigma \\ \Gamma(r) &= \infty & r \leq \sigma \end{aligned} \quad (2.22)$$

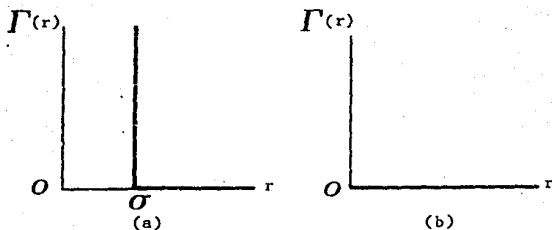


FIG.(2.3) FUNCION DE POTENCIAL DE ESFERAS RIGIDAS(a), Y DEL GAS IDEAL (b).

Dada la energía de interacción entre un par de moléculas, es muy difícil conocer exactamente el valor apropiado de σ . Una definición razonable para σ podría ser la distancia de aproximación más cercana de dos moléculas que colisionan con una energía kT . Frecuentemente σ se evalúa considerando el segundo coeficiente virial para esferas rígidas b_0 igual al parámetro b de la ecuación de Van der Waals, sin embargo, este valor no está únicamente especificado. Otro método para evaluar σ está basado en los datos experimentales del coeficiente de viscosidad. Para altas temperaturas, las ecuaciones de estado muestran que σ debería ser igual a 0.81 veces la constante σ de Lennard-Jones (ver la sección 2.3.3.3).

2.3.2 Modelos Dependientes del Angulo, de un Parámetro.

2.3.2.1 Modelo de Kihara de Elipsoides Rígidos.

Este modelo representa elipsoides rígidos impenetrables, puede ser usado para el estudio del efecto de campos potenciales no esféricos en propiedades físicas (cuando el elipsoide rota alrededor del eje A-A') y los elipsoides achatados representan moléculas planas (cuando el elipsoide rota alrededor del eje B-B') Ver fig.(2.4)

En la figura (2.4), la distancia m se identifica como la distancia más corta (eje menor del elipsoide), $2a$ es la distancia más larga (eje mayor del elipsoide), l es la longitud entre los núcleos de las moléculas. El modelo de potencial para moléculas elipsoidales es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\rho) &= 0 & \rho > \rho_m \\
 \Gamma(\rho) &= \infty & \rho \leq \rho_m
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

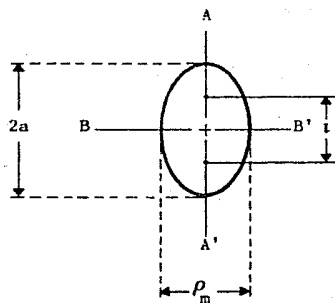


FIG. (2.4) MOLECULAS ELIPSOIDALES.

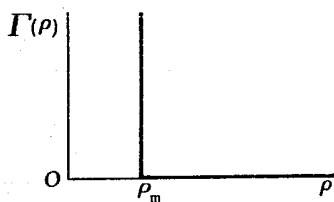


FIG. (2.5) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE KIHARA DE ELIPSOIDES.

2.3.2.2 Modelo de Kihara para Moléculas Esferocilíndricas.

En este modelo las moléculas se representan por cilindros con tapas hemisféricas (tipo "píldoras"). Las moléculas esferocilíndricas pueden ser alargadas o achatadas dependiendo del eje de rotación, el A-A' o el B-B', ver figura (2.6).

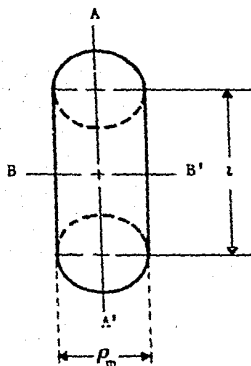


FIG. (2.6) MOLECULAS ESFEROCILINDRICAS.

La función de potencial para este modelo, es la misma que el de Kihara para moléculas esferocilíndricas.

2.3.3 Modelos Independientes del Angulo, de dos Parámetros.

2.3.3.1 Modelo de Centros Puntuales de Repulsión.

Este potencial es de la forma:

$$V(r) = C r^{-n} \quad (2.24)$$

Donde $C > 0$, n se denomina índice de repulsión, y para la mayoría de las moléculas tiene un valor entre 9 y 15 (cuando n es igual a 4, las moléculas se conocen como maxwellianas). Este modelo tiene la ventaja de que el ángulo de deflexión se expresa en términos de una variable simple. Su forma gráfica de la función es la siguiente:



FIG. (2.7) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE CENTROS PUNTUALES DE REPULSION.

2.3.3.2 Modelo de Sutherland.

De acuerdo a la teoría de dispersión de fuerzas de London, el potencial de atracción varía inversamente a la sexta potencia de la distancia de separación intermolecular. Cuando este resultado se combina con el modelo de esferas rígidas, la función de potencial se convierte en:

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= \infty, & r \leq \sigma \\ \Gamma(r) &= -\frac{D}{r^6}, & r > \sigma \end{aligned} \quad (2.25)$$

el cual se conoce como el modelo de Sutherland. La constante D es mayor que cero y depende de la naturaleza de la molécula. La ecuación de London, sugiere que D es proporcional al potencial de ionización y al cuadrado de la polarizabilidad. El modelo de Sutherland proporciona una importante mejora al modelo de esferas rígidas. Su representación gráfica es la siguiente:

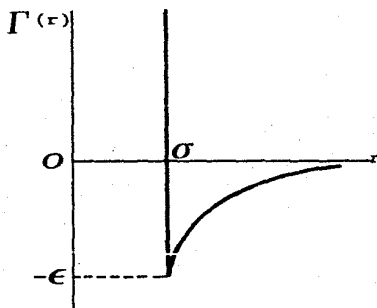


FIG. (2.8) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE SUTHERLAND.

2.3.3.3 Modelo de Lennard-Jones.

Para tomar en consideración tanto las fuerzas de atracción como las de repulsión (con sus contribuciones de dipolos permanentes, dipolos inducidos y dipolos instantáneos), es costumbre suponer que el potencial intermolecular total como la suma de dos potenciales separados:

$$V(r) = V(r)_{\text{repulsión}} + V(r)_{\text{atracción}} \quad (1.2)$$

$$V(r) = \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (2.26)$$

Donde A, B, n y m son constantes positivas. Esta ecuación fué propuesta primeramente por Mie y extensamente investigada por Lennard-Jones. La ecuación (2.26) proporciona el potencial de las moléculas como una función de su separación. Por arreglo algebraico, el potencial de Mie puede ser escrito como:

$$V(r) = \frac{\epsilon \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{n-m}}}{n-m} \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right) \quad (2.27)$$

London demostró en su teoría que las fuerzas de dispersión, que $m = 6$, pero no dió un valor teórico de n. Lennard-Jones encontró experimentalmente que $n=12$ para moléculas pequeñas y $n=28$ para moléculas más complejas, generándose la siguiente función de potencial y su respectiva figura:

$$V(r) = 4 \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.28)$$

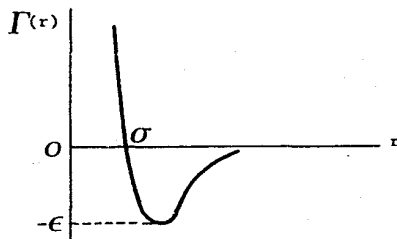


FIG. (2.9) FUNCIÓN DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

2.3.3.4 Modelo de Dymond, Rigby y Smith.

Este potencial es de la forma:

$$\Gamma(r) = \epsilon \left[0.331 \left(\frac{r_m}{r} \right)^{28} - 1.2584 \left(\frac{r_m}{r} \right)^{24} + 2.0715 \left(\frac{r_m}{r} \right)^{18} - 1.7445 \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 - 0.3995 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2.29)$$

donde r_m es la separación molecular en la energía máxima de atracción, ϵ .

Esta función está dada en serie de potencias en $(1/r)$ e involucra los términos de atracción (r^{-6} y r^{-8}) y tres términos que se adicionan para proporcionar un amplio rango de funciones.

Los segundos coeficientes viriales y propiedades de transporte, calculados con esta función potencial producen resultados satisfactorios, sobre todo para moléculas esféricamente simétricas no polares. En seguida se muestra el comportamiento gráfico de esta función.

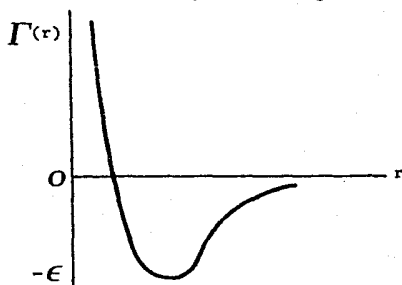


FIG.(2.10) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE DYMOND, RIGBY Y SMITH.

2.3.3.5 Modelo de Dymond-Alder

Este potencial es de la forma:

$$\begin{aligned} \Gamma^*(r^*) &= K_1 \exp(-k_2 r^*), & r^* < 0.6 \\ \Gamma^*(r^*) &= K_3 r^{*-6}, & r^* > 3.4 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Donde $\Gamma^* = \Gamma(r)/\epsilon$, $r^* = r/\sigma$, K_1 y K_2 se determinan de valores tabulados de Γ^* en los valores más bajos de r , y K_3 del valor de Γ^* cuando $r^* = 3.4$. En el rango de $0.6 < r^* < 3.4$, la función de este modelo está indeterminada.

Este potencial recientemente propuesto, evita las restricciones impuestas por la función analítica simple de otros modelos, realizando una representación tabular del potencial reducido Γ^* , como una función de la distancia reducida r^* . Esta forma de potencial se estableció para producir un ajuste simultáneo a los datos disponibles de equilibrio (termodinámicos) y de transporte para argón.

Aunque este potencial fue desarrollado para el argón, puede ser aplicable (dentro de los límites de la teoría de estados correspondientes de dos parámetros) para otros gases simples. Dymond y Alder reconocieron este hecho y sugirieron tal prueba del potencial. En seguida se presenta la forma gráfica de esta función.

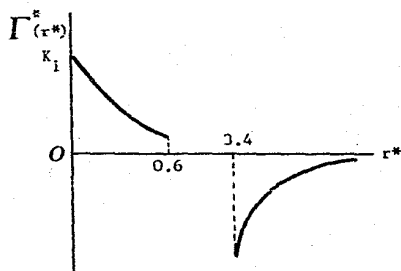


FIG. (2.11) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE DYMOND-ALDER

2.3.4 Modelos Dependientes del ángulo, de dos parámetros.

2.3.4.1 Modelo de Corner.

Para el estudio de moléculas alargadas cilíndricas, Corner elaboró el modelo de cuatro centros, en el cual una molécula se representa por cuatro centros distribuidos uniformemente a lo largo de una longitud de $2^{(5/6)}l$, ver figura (2.12).

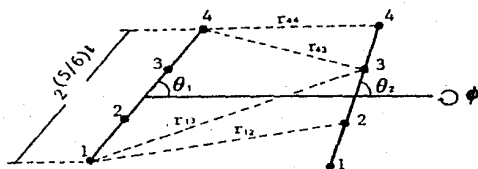


FIG. (2.12) REPRESENTACION DE LAS INTERACCIONES DE MOLECULAS DE CUATRO CENTROS.

El potencial de interacción entre pares de estos cuatro centros es el siguiente, también se muestra en seguida, la forma gráfica de esta función.

$$\Gamma(r) = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \epsilon_c \left(\left(\frac{\sigma_c}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_c}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.31)$$

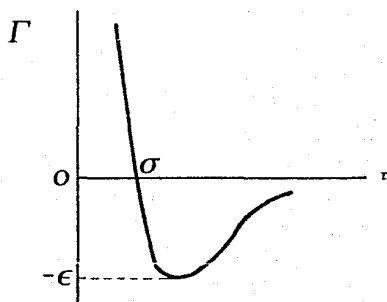


FIG. (2.13) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE CORNER.

En la ecuación (2.31) r_{ij} es la distancia entre el punto i de la primera molécula y el centro j de la segunda. La sumatoria es sobre las 16 posibles interacciones entre los centros de fuerza. En la figura (2.12) se muestran solo algunas de estas combinaciones, el subíndice "c" indica que las constantes de fuerza se aplican a interacciones entre centros de carga y no entre moléculas enteras.

Este potencial puede ser escrito en la forma de potencial dependiente del ángulo de orientación:

$$\Gamma(r, w) = 4 \bar{\epsilon}(w) \left\{ \left[\frac{\sigma(w)}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma(w)}{r} \right]^6 \right\} \quad (2.32)$$

Ahora las constantes de fuerza dependen de la orientación en el espacio $w = (\theta_1, \theta_j, \phi)$. La figura de esta función se grafica en coordenadas tridimensionales.

2.3.5 Modelos independientes del ángulo de tres parámetros.

2.3.5.1 Modelo de Buckingham modificado (Exp-6).

Este potencial es un poco más flexible que el potencial de Lennard Jones porque permite la variación del diámetro de colisión, σ , - al compararlo con la separación en el mínimo r_m . El término dipolo-inducido - cuadrupolo inducido no está incluido en este potencial dado que su efecto puede ser muy fácilmente duplicado haciendo un pequeño cambio en el valor del parámetro. Este potencial tiene la forma:

$$\Gamma(r) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}, \quad r > r_{\max} \quad (2.33)$$

$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \leq r_{\max}$$

La forma gráfica de esta función es la siguiente:

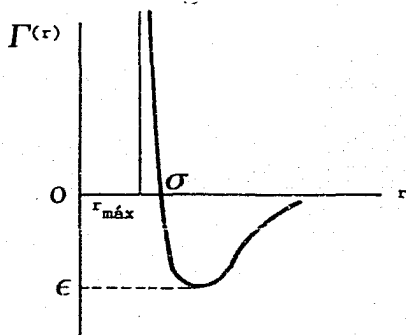


FIG. (2.14) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6).

Aquí, $r_{\text{máx}}$ es el valor de r en el cual $\Gamma(r)$ se hace asintótico, o sea, está indeterminado.

2.3.5.2 Modelo de Kihara para Moléculas Esféricas.

De acuerdo al potencial de Lennard-Jones, dos moléculas pueden interpenetrarse mutuamente; según este modelo, las moléculas consisten de centros puntuales rodeados por nubes de electrones "suaves" o "penetrables". Es decir, las moléculas se consideran como núcleos impenetrables con nubes electrónicas penetrables. Esta consideración conduce al modelo de Kihara para moléculas esféricamente simétricas. Kihara describe una función potencial como centros moleculares puntuales de la siguiente forma:

$$\Gamma(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right], \quad r < 2a$$

$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \geq 2a$$
(2.34)

Donde "a" es el radio del núcleo esférico, ϵ es la profundidad del pozo de energía mínima, σ es el diámetro de colisión.

La ecuación anterior está escrita para el caso del núcleo esférico, manejándose parámetros reducidos, tales como a^* , donde $a^* = 2a/(\sigma - 2a)$, cuando se aplica este potencial en resultados numéricos para segundos coeficientes viriales. Cuando a^* es igual a cero, los resultados son idénticos a los obtenidos por el potencial de Lennard-Jones. La forma gráfica de la función es la siguiente:

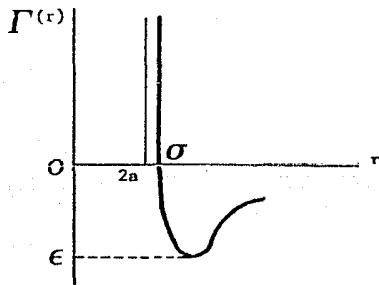


FIG. (2.15) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE KIHARA PARA MOLECULAS ESFERICAS.

2.3.5.3 Modelo de Pozo Cuadrado.

El potencial de Lennard-Jones no es una función matemática simple, por ello, para simplificar los cálculos, se propuso un potencial más sencillo, teniendo en cuenta la forma general de la función

de Lennard-Jones. Este potencial simple naturalmente es una simplificación poco real, dado que tiene dos discontinuidades, pero su simplicidad matemática y su flexibilidad lo hacen de uso práctico en los cálculos de predicción de propiedades. La flexibilidad parte del hecho de que el potencial de pozo cuadrado contiene tres parámetros ajustables: el diámetro de colisión, la profundidad del pozo (energía potencial mínima) y la amplitud reducida del pozo, R . La función potencial de pozo cuadrado es: -

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= \infty, & r &\leq \sigma \\ \Gamma(r) &= -\epsilon, & \sigma < r \leq R\sigma \\ \Gamma(r) &= 0, & r &> R\sigma \end{aligned} \quad (2.35)$$

Este modelo tiene una pared infinitamente repulsiva, representa a esferas rígidas de diámetro r rodeadas por un núcleo de atracción de intensidad ϵ , el cual se extiende hasta una separación $R\sigma$, véase la siguiente figura.

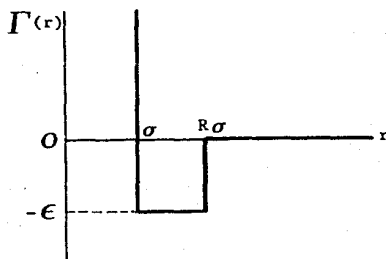


FIG.(2.16) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE POZO CUADRADO

2.3.5.4 Modelo de Morse.

Este potencial es de la forma:

$$F(r) = \epsilon \left\{ \exp \left[2 \left(\frac{\tilde{C}}{\sigma} \right) (r - r_m) \right] - 2 \exp \left[- \left(\frac{\tilde{C}}{\sigma} \right) (r - r_m) \right] \right\} \quad (2.36)$$

La constante $\tilde{C}$ está relacionada con la amplitud del potencial cuando pasa por el mínimo ($r = r_m$).

La ecuación (2.36) es equivalente a la siguiente expresión si se introducen las siguientes cantidades reducidas:

$$F^*(r^*) = \exp[2\tilde{C}(r^* - r_m^*)] - 2\exp[-\tilde{C}(r^* - r_m^*)] \quad (2.37)$$

Donde:

$$F^*(r^*) = F(r) / \epsilon$$

$$r^* = r/\sigma$$

$$r_m^* = r_m/\sigma$$

$$T^* = kT/\epsilon$$

La constante $\tilde{C}$ está definida como:

$$\tilde{C} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d^2 F^*(r^*)}{d r^{*2}} \right) \right]_{r^* = r_m^*}^{1/2} \quad (2.38)$$

Aquí la separación reducida en el mínimo está dada por la expresión:

$$r_{\min}^* = 1 + \frac{1}{\tilde{C}} \ln 2 \quad (2.39)$$

Al graficar el potencial reducido $\Gamma^*(r^*)$, contra la separación reducida r^* , se observa que a valores pequeños de $\tilde{C}$, la curvatura de la región mínima del pozo de energía, se amplía, incrementándose la parte repulsiva del potencial, mientras que a valores grandes de $\tilde{C}$, la curvatura es más angosta en el mínimo, véase la siguiente figura:

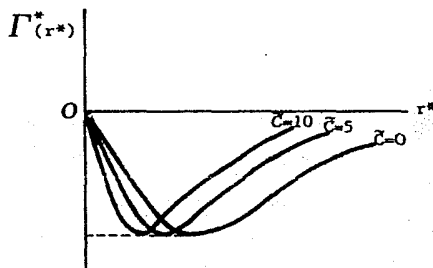


FIG. (2.17) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE MORSE.

2.3.6 Modelos Independientes del ángulo, con más de tres parámetros.

2.3.6.1 Modelo de Buckingham.

La expresión matemática de esta función es la siguiente:

$$\Gamma(r) = b \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_m} \right) \right] - Cr^{-6} - C'r^{-8} \quad (2.40)$$

Este potencial de cuatro parámetros incluye la interacción dipolo inducido-dipolo inducido y la interacción dipolo inducido-cuadrupolo inducido y contiene un término que aproximan las contribuciones

de fuerza de repulsión. De esta manera, es más real que el modelo de Lennard-Jones, pero es más difícil de manejar numéricamente. Este potencial falla en el origen, ya que en este punto tiene un valor de $-\infty$, véase la siguiente figura. Para algunas propiedades esta región no es de importancia.

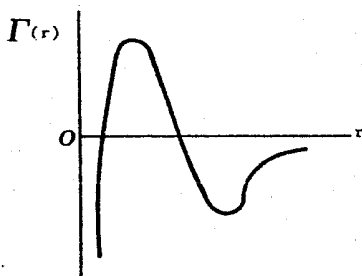


FIG. (2.18) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE BUCKINGHAM.

2.3.6.2 Modelo de Buckingham Corner.

Este potencial tiene la forma:

$$F(r) = b \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_m} \right) \right] - (cr^{-6} + c'r^{-8}) \exp \left[4 \left(\frac{r_m}{r} - 1 \right)^3 \right], r \leq r_m$$

$$F(r) = b \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_m} \right) \right] - (cr^{-6} + c'r^{-8}), \quad r \geq r_m \quad (2.41)$$

Donde:

$$b = [-\epsilon + (1 + \beta) cr_m^{-6}] \exp \alpha$$

$$c = \epsilon \alpha r_m^6 / [(1 + \beta) - 6 - 8\beta]$$

$$c' = \beta r_m^2$$

Esta función, al igual que el modelo de Buckingham, incluye las interacciones dipolo inducido - dipolo inducido y dipolo inducido-cuadrupolo inducido, y tiene además, un término de repulsión de tipo exponencial, sin embargo, es mucho más complicada para trabajos numéricos pero dando mejores resultados. En seguida se muestra la forma gráfica de la función:

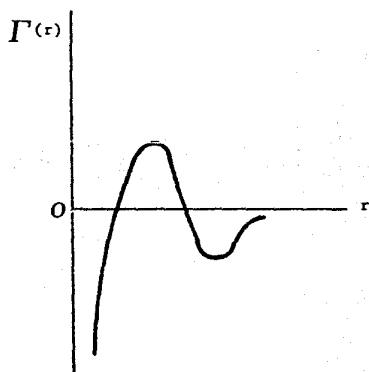


FIG. (2.19) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE BUCKINGHAM-CORNER.

2.3.7 Modelos dependientes del ángulo, con más de tres parámetros.

2.3.7.1 Modelo de Stockmayer.

Para moléculas que tienen momento dipolo permanente, Stockmayer propuso un modelo de potencial en el cual adiciona a la ecuación del modelo de Lennard-Jones, un término para la energía potencial debido a las interacciones dipolo permanente - dipolo permanente. Las interacciones dipolo permanente - dipolo inducido no están consideradas explícitamente en este término, aunque, dado que estas fuerzas son proporcionales al inverso de la sexta potencia de la separación intermolecular, están incluidas en el término de atracción del módulo de Lennard-Jones. Para moléculas polares, la energía potencial es una función no sólo de la separación intermolecular, sino también de la orientación relativa de las moléculas en el espacio. El potencial de Stockmayer está dado por la siguiente expresión:

$$V(r, \theta_1, \theta_j, \phi_j - \phi_1) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - \left| \frac{\mu_1' \mu_j'}{r^3} g(\theta_1, \theta_j, \phi_j - \phi_1) \right| \quad (2.42)$$

Donde g es una función conocida y depende de los ángulos θ_1 , θ_j , ϕ_j y ϕ_1 , los cuales determinan la orientación relativa de los dipolos. La función se define como:

$$g = \left(2 \cos \theta_1 \cos \theta_j - \sin \theta_1 \cos (\phi_j - \phi_1) \right) \quad (2.43)$$

La representación gráfica del modelo de Stockmayer es la siguiente:

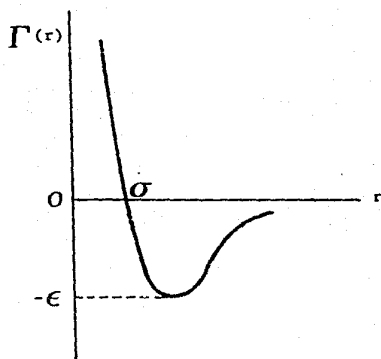


FIG. (2.20) FUNCION DE POTENCIAL DEL MODELO DE STOCKMAYER.

3. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES VIRIALES.

La ecuación de estado de gases y líquidos está íntimamente relacionada con las fuerzas entre las moléculas. Las teorías de la mecánica estadística, las cuales relacionan las propiedades termodinámicas con las fuerzas intermoleculares, han sido muy desarrolladas para gases diluidos y en menor medida para gases densos y líquidos.

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado, casi todas ellas de naturaleza empírica, basadas en suposiciones más o menos arbitrarias que no siempre son válidas. Existen ecuaciones de estado que tienen un fundamento teórico válido y están libres de suposiciones arbitrarias. Un caso particular es la ecuación virial, la cual es la que se ha desarrollado más ampliamente, además de su gran utilidad tal como la evaluación de coeficientes de fugacidad y otras funciones termodinámicas de desviación de gases con respecto a la idealidad.

A continuación se presenta un tratamiento de la ecuación de estado para gases diluidos, en términos de coeficientes viriales. Las teorías en las cuales está basada la ecuación virial, así como otras ecuaciones de estado, serán analizadas brevemente en el capítulo 7.

Los coeficientes viriales aparecen en la ecuación de estado de un gas cuando se escribe en una serie de potencias con respecto a la densidad:

$$\frac{P}{RT} = Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \quad (3.1)$$

Donde $B(T)$ y $C(T)$ son el segundo y tercer coeficientes viriales, respectivamente. El significado físico de éstos, es el siguiente: $B(T)$ toma en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal que resultan de las interacciones entre pares de moléculas. Similarmente, $C(T)$ toma en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal debido a la interacción de tres moléculas. Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión y de la densidad y para componentes puros son función sólo de la temperatura.

La ventaja de usar la ecuación de estado virial, parte del hecho de que existe una relación teórica, entre los coeficientes viriales y la función de potencial intermolecular establecida por la termodinámica estadística. El desarrollo matemático de tal relación teórica se basa en el cálculo variacional y en el uso de funciones de partición que por su complejidad caen fuera del alcance de este trabajo y no será presentado.

Para moléculas simples, esféricamente simétricas, los potenciales intermoleculares son independientes del ángulo de orientación con que interactúan las moléculas y las expresiones para los coeficientes viriales de tales moléculas son:

$$B(T) = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-\Gamma(r)/kT}) r^2 dr \quad (3.2)$$

$$C(T) = C^{ad}(T) + \Delta C \quad (3.3)$$

Donde:

$$C^{\text{ad}}(T) = -8\pi^2 N^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (3.4)$$

$$f_{ij} = \exp [-\Gamma_{ij}(r_{ij}) / kT] - 1 \quad (3.5)$$

N = número de Avogadro

La ecuación (3.4) que involucra los términos f_{ij} , supone que las fuerzas entre dos moléculas son independientes de todas las moléculas presentes, por lo tanto la energía potencial de un sistema es la sumatoria de los potenciales binarios de todos los pares de moléculas ($\sum \Gamma_{ij}$). Por ejemplo, para interacciones entre grupos de tres moléculas, la energía potencial es la sumatoria de los potenciales entre las moléculas 1,2; 1,3 y 2,3 de la figura (3.1).

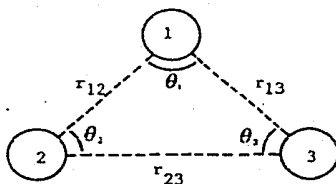


FIG. (3.1) INTERACCION ENTRE GRUPOS DE TRES MOLECULAS

Donde r_{ij} representa la distancia intermolecular entre las moléculas i, j , y θ_i son los ángulos interiores que especifican la orientación.

Matemáticamente, la energía potencial de un sistema de tres moléculas se representa como:

$$\Sigma \Gamma_{ij} = \Gamma_{12}(r_{12}) + \Gamma_{13}(r_{13}) + \Gamma_{23}(r_{23}) \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) se denomina suposición de aditividad y se refleja en los términos f_{ij} y en la ecuación (3.4), la cual es la contribución de aditividad al tercer coeficiente virial.

Cuando predominan las fuerzas de dispersión o cuando existen fuerzas de tipo químico, no es válido considerar aisladas a cada par de moléculas de la interacción de las demás moléculas, por lo que se debe adicionar una contribución de no aditividad del potencial a la expresión del tercer coeficiente virial. Esta expresión se representa como ΔC , y se calcula como:

$$\Delta C = \left(\frac{-8\pi^2 N^2}{3} \right) \iiint [\exp(-\Sigma \Gamma_{ij}/kT) \exp(-\Delta I/kT) - 1] r_{12} r_{13} r_{23} \cdot dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (3.7)$$

Donde ΔI es la contribución de no aditividad la cual se define por:

$$\Delta I = \nu (r_{12} r_{13} r_{23})^{-3} (1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3) \quad (3.8)$$

Donde: $\nu = \frac{3}{4} \alpha D'$

α es la polarizabilidad y D' es el coeficiente de energía de dispersión --

cuando el potencial intermolecular varía con la distancia r^{-6} , r_{ij} y θ_i tienen el mismo significado que se indica en la figura (3.1).

La evaluación práctica del término de no aditividad ΔC , se ha encontrado mediante el cálculo variacional, resultando la siguiente expresión:

$$\Delta C = \alpha \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} \quad (3.9)$$

El cálculo de esta derivada no aditiva $(\partial \Delta C / \partial \alpha)_{\alpha=0}$ ha sido realizado -- numéricamente para varios modelos de potencial y es función solo de la -- temperatura reducida T^* . Escribiendo la ecuación (3.3) en términos reducidos, se tiene:

$$\frac{C(T)}{b_0^2} = C^*(T^*) = C^{*ad} + \alpha^* \left[\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right]_{\alpha^*=0} \quad (3.10)$$

Donde b_0 se conoce como el segundo coeficiente virial para esferas rígidas y α^* es la polarizabilidad reducida y es igual a α / σ^3 .

Al sustituir las distintas funciones de potencial que han sido analizadas en el capítulo anterior, en las ecuaciones (3.2), (3.3), (3.4) y (3.7) para la evaluación de los coeficientes $B(T)$ y $C(T)$, se obtienen integrales complejas, y solo se han resuelto analíticamente para funciones de potenciales simples. Para potenciales intermoleculares más elaborados, se ha logrado la resolución de las integrales por métodos numéricos y los resultados se han tabulado en función de la temperatura reducida

y de los parámetros de fuerza particulares de cada potencial intermolecular.

3.1 Segundo Coeficiente Virial para Moléculas no Polares.

3.1.1 Modelo de potencial de esferas rígidas.

Este modelo proporciona una visión muy simplificada de las moléculas reales ya que predice que los segundos coeficientes viriales son independientes de la temperatura y con valores positivos. El factor de compresibilidad Z es, por lo tanto, mayor que la unidad y es función solo de la densidad. Estos resultados están en desacuerdo con los valores experimentales pero dan una aproximación razonable del comportamiento de las moléculas simples a temperaturas superiores a la crítica donde las atracciones moleculares son poco significativas.

La simplicidad del modelo de esferas rígidas es muy útil para los estudios de ecuaciones de estado y en cálculos exploratorios de coeficientes viriales de alto orden. Sustituyendo la función de potencial de este modelo en la ecuación (3.2), se obtiene:

$$B = b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \quad (3.11)$$

3.1.2 Modelo de Potencial de Centros Puntuales de Repulsión.

El segundo coeficiente virial para un gas de baja densidad, es siempre positivo cuando sus moléculas se consideran como centros puntuales de repulsión. La sustitución de este modelo ($V(r) = C r^{-n}$) en la ecuación (3.2) y la integral analítica, da como resultado:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N \left(\frac{C}{kT} \right)^{3/n} \Gamma \left(\frac{n-3}{n} \right), \quad n > 3 \quad (3.12)$$

Donde $\Gamma \left(\frac{n-3}{n} \right)$ es la función gamma, definida como:

$$\Gamma(X) = \int_0^{\infty} t^{X-1} e^{-t} dt, \quad X > 0 \quad (3.13)$$

3.1.3 Modelo de Potencial de Sutherland.

Este modelo proporciona una mejor aproximación para $B(T)$ que los anteriores potenciales y es muy útil para ajustar datos experimentales. Sin embargo, al igual que el modelo de esferas rígidas, predice que a altas temperaturas, $B(T)$ se aproxima a un valor constante, mientras que la evidencia experimental muestra que existe un máximo levemente pronunciado a temperaturas mayores que la crítica (ver sección 3.1.16), esta limitación no es seria, ya que en problemas prácticos de equilibrio termodinámico, no se manejan temperaturas mayores de aproximadamente 600 K.

La expresión para el segundo coeficiente virial, empleando este modelo de potencial, es el siguiente:

$$B(T) = -\frac{2}{3} \pi N \sigma^3 - 2 \pi N \int [\exp(Dr^{-6}/kT) - 1] r^2 dr \quad (3.14)$$

Integrando:

$$B(T) = -\frac{2 \pi N \sigma^3}{3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{3}{6j-3} \right) \left(\frac{D}{\sigma^6 kT} \right)^j \quad (3.15)$$

Esta integración se efectúa por una expansión de la exponencial en series

de Taylor.

El modelo de Sutherland es un caso especial del potencial de Lennard-Jones y el potencial (exp.-6) cuando la repulsión entre moléculas y el valor del parámetro del potencial (exp.-6) tiende a infinito.

Dicho modelo proporciona, a bajas temperaturas, un valor negativo para el segundo coeficiente virial. Esto se debe a la importancia de la parte atractiva del potencial en las colisiones de baja velocidad.

3.1.4 Modelo de Potencial de Pozo Cuadrado.

El potencial de pozo cuadrado es útil para la descripción del comportamiento del segundo coeficiente virial para gases que tienen moléculas complejas. Sin embargo, este potencial no es aplicable para gases a altas temperaturas. Los resultados obtenidos por el segundo coeficiente virial son:

$$B(T) = b_0 [1 - (R^3 - 1)\Delta] \quad (3.16)$$

$$\text{Donde: } \Delta = \exp(\epsilon/kT) - 1 \quad (3.17)$$

Los valores de los parámetros σ , b_0 , ϵ/k y R , han sido obtenidos para diferentes moléculas por datos experimentales de segundos coeficientes viriales, tabla (A.1).

Se ha encontrado que $B(T)$ para el potencial de pozo cuadrado se aproxima

al potencial de Lennard-Jones, si $R=1.8$, el valor de σ para el potencial de pozo cuadrado tiende a ser el mismo que para el de Lennard-Jones, y la "Profundidad de Pozo", es igual a 0.56 del parámetro ϵ de Lennard-Jones. Para esta selección particular de los parámetros, la expresión para $B(T)$ es:

$$B(T) = b_0 (1 - 4.832 \Delta) \quad (3.18)$$

3.1.5 Modelo de Potencial de Lennard-Jones.

La integración analítica de la ecuación (3.2), se lleva a cabo cuando la exponencial se expande en series infinitas, dando como resultado la siguiente expresión:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \quad (3.19)$$

Donde:

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*-(2j+1)/4} \quad (3.20)$$

$$b^{(j)} = \frac{-2^{j+\frac{1}{2}}}{4 \cdot j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \quad (3.21)$$

$$T^* = \frac{T \cdot k}{\epsilon}$$

$\Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right)$ es la función gamma definida en la ecuación (3.13). Una evaluación más directa de $B(T)$ consiste en calcular la integral $B^*(T^*)$ numéricamente. Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla (B.1)

del apéndice, observándose que a bajas temperaturas, $B^*(T^*)$ es negativa y arriba del valor de la temperatura de Boyle de $T_B \approx 3.42$ K, es positiva con un máximo cerca de $T^* \approx 25$.

El potencial de Lennard-Jones es consistente con la teoría molecular de estados correspondientes, existiendo una relación entre los parámetros de fuerza y las propiedades críticas. Debido a que la temperatura crítica es una medida de la energía cinética del fluido en un estado característico donde el estado líquido y gaseoso se vuelven idénticos, es de esperarse que exista una simple proporcionalidad entre el parámetro de energía ϵ y la temperatura crítica T_c . Similarmente, el volumen crítico refleja el tamaño de las moléculas, de aquí que sea razonable esperar una proporcionalidad entre el parámetro de distancia σ y la raíz cúbica de V_c .

Esta importante ventaja de la teoría molecular, permite calcular los parámetros de fuerza de cualquier sustancia en función de sus propiedades críticas por medio de las siguientes relaciones:

$$\epsilon/k = 0.77 T_c$$

$$\frac{2}{3} \pi N \sigma^3 = 0.75 V_c$$

Donde σ está en cm, V_c en cm^3/gmol , T_c y ϵ/k en $^\circ\text{K}$.

3.1.6 Modelo de Potencial de Buckingham-Corner.

La resolución de la ecuación (3.2), empleando este modelo de potencial, -

solo se ha hecho numéricamente y se presenta en la forma general:

$$B(T) = b_m F(\alpha, \beta, T^*) \quad (3.22)$$

$$b_m = \frac{2}{3} \pi N r_m^3 \quad (3.23)$$

Donde $F(\alpha, \beta, T^*)$ es una función compleja de la temperatura reducida y los parámetros α y β (véase sección 2.3.6.2) la cual se ha tabulado en el apéndice, tabla (B.2), en el siguiente intervalo de valores:

$$12.5 \leq \alpha \leq 14.5$$

$$1.25 \leq T^* \leq 100.$$

$$\text{Para } \beta = 0 \text{ y } \beta = 0.2$$

El máximo error de cálculo de la tabla (B.2) es menor de 0.1% y los valores del segundo coeficiente virial calculados en base a este modelo, presentan una desviación de $\pm 0.5\%$ con respecto a los datos experimentales.

Existe poca información acerca de los valores de los parámetros de fuerza para este potencial, los cuales se presentan en la tabla (A.3).

3.1.7 Modelo de Potencial de Buckingham Modificado (Exp-6).

Para este potencial, el segundo coeficiente virial se calcula como:

$$B(T) = b_m B^*(\alpha, T^*) \quad (3.24)$$

$$\text{Donde } b_m = \frac{2}{3} \pi N r_m^3$$

La función $B^* (\alpha, T^*)$, como en los casos anteriores, está tabulada - en la tabla (B.3) del apéndice.

Los parámetros de fuerza ϵ , r_m y α para varios gases, se han determinado de propiedades de cristales y de datos de viscosidad, reportados en la tabla (A.4).

3.1.8

Modelo de Potencial de Kihara para Moléculas Esféricas.

La expresión para el segundo coeficiente virial usando este modelo es:

$$B(T) = b_0 B^* (T^*, a^*) \quad (3.25)$$

La función $B^*(T^*, a^*)$ se encuentra graficada en la figura (B.1) para varios valores del núcleo esférico α^* .

La aplicación práctica de este potencial es la predicción de $B(T)$ a bajas temperaturas, donde existe dificultad para obtener datos experimentales. Los parámetros de fuerza para este modelo se proporcionan en la tabla (A.5).

3.1.9

Modelo de Potencial de Kihara para Moléculas Esferocilíndricas.

La expresión de $B(T)$ para moléculas que no son esféricas, es una variante de la ecuación (3.2), escribiéndose en la forma:

$$B(T) = \int_{\rho=0}^{\rho=\infty} [1 - \exp(-\Gamma(\rho)/kT)] d b_L(\rho) + b_L(0) \quad (3.26)$$

Donde $b_1(\rho)$ es el segundo coeficiente virial para moléculas no esféricas rígidas con longitud de núcleo (distancia entre los núcleos de una molécula diatómica homopolar) y ρ es la distancia más pequeña de la molécula y para moléculas esferocilíndricas, se evalúa como:

$$b_1(\rho) = 4 N v_m(l, \rho) f(l, \rho) \quad (3.27)$$

Donde $v_m(l, \rho)$ es el volumen de una molécula, y $f(l, \rho)$ es un factor (siempre menor que 1) que indica la desviación del comportamiento del modelo con respecto al de esferas rígidas. Ambas son función de las dimensiones moleculares.

Para moléculas esferocilíndricas alargadas, se tiene la siguiente re solución numérica, al sustituir el potencial de Lennard-Jones en la ecuación (3.26):

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N \rho_m^3 \cdot F_3 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \pi N \rho_m^2 l \cdot F_2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \frac{1}{4} \pi N \rho_m l^2 \cdot F_1 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \quad (3.28)$$

Mientras que para moléculas esferocilíndricas achatadas se tiene:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N \rho_m^3 \cdot F_3 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \frac{\pi}{2} \rho_m^2 N l \cdot F_2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \frac{\pi}{2} N \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \right) \rho_m l^2 \cdot F_1 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \frac{\pi^2}{16} N l^3 \quad (3.29)$$

Las funciones $F_i \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)$, donde $i = 1, 2$, ó 3 , se encuentran tabuladas - en la tabla (B.4) del apéndice.

Los valores de los parámetros de fuerza para este modelo se reportan en la tabla (A.6) del apéndice.

3.1.10

Modelo de Potencial de Kihara para Moléculas Elipsoidales.

La ecuación (3.26) también puede ser empleada para calcular $B(T)$ para moléculas elipsoidales. El resultado de la integración numérica puede expresarse en serie de potencias de la siguiente forma:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi N \rho_m^3 \left[F_3 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + K_1 \left(\frac{1}{\rho_m} \right)^2 F_1 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + K_2 \left(\frac{1}{\rho_m} \right)^4 F_{-1} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) + \dots \right] \quad (3.30)$$

Los valores de K_j para moléculas elipsoidales alargadas son:

$$K_1 = \frac{1}{2}, \quad K_2 = -\frac{7}{120}, \quad K_3 = \frac{7}{240}$$

Mientras que para moléculas elipsoidales achatadas son:

$$K_1 = 1, \quad K_2 = \frac{1}{15}, \quad K_3 = 0$$

Los valores de las funciones F_3 , F_1 y F_{-1} se presentan en la misma - tabla (B.4) que para moléculas esferocilíndricas.

Los valores de los parámetros de fuerza para este modelo se dan en -

la tabla (A.7) del apéndice.

3.1.11 Modelo de Potencial de Morse.

La resolución numérica de la integral (3.2) para el modelo de Morse, se presente como:

$$B(T) = b_0 B^*(\tilde{C}, T^*) \quad (3.31)$$

El valor de la constante $\tilde{C}$, se ha obtenido experimentalmente de datos de cristales para varios compuestos, tabla (A.9). En ausencia de datos, se ha demostrado experimentalmente que la mayoría de los gases cumplen con la siguiente relación:

$$\tilde{C} = 5 + 11\omega \quad (3.32)$$

Donde ω es el factor acéntrico de Pitzer.

En particular, los alcanos normales siguen la siguiente relación empírica:

$$\tilde{C} = 5 + 0.55 n \quad (3.33)$$

Donde n es el número de carbonos de la molécula.

La función $B^*(C, T^*)$, como en casos anteriores, se encuentra tabulada en la tabla (B.5) del apéndice.

3.1.12 Modelo de Potencial de Dymond, Rigby y Smith.

La resolución numérica de la ecuación (3.2) empleando este modelo, -

se presenta, como en los casos anteriores, de la forma:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \quad (3.34)$$

Los valores de los parámetros de fuerza para evaluar b_0 y T^* , se presentan para varios compuestos en la tabla (A.10). Los valores de la función $B^*(T^*)$ se encuentran reportados en la tabla (B.6) del - apéndice.

3.1.13 Modelo de Potencial de Corner.

El resultado final de la ecuación (3.2) al sustituir el potencial de Corner, y resolver numéricamente es:

$$B(T) = b_c \alpha \left[B^*\left(\frac{kT}{\epsilon}\right) + \beta \left(6 B_1^*\left(\frac{kT}{\epsilon}\right) + 4 B_2^*\left(\frac{kT}{\epsilon}\right) \right) \right] \quad (3.35)$$

Donde:

$$b_c = \frac{2}{3} \pi N \sigma_c^3 \quad (3.36)$$

Las cantidades α y β son funciones de $(1/\sigma_c)$. La expresión para α es:

$$\alpha = 1 + \frac{29}{15} \left(\frac{1}{\sigma_c}\right) + \frac{53}{15} \left(\frac{1}{\sigma_c}\right)^3 + \dots \quad (3.37)$$

mientras que los valores de β se pueden obtener de la tabla (A.12)- de acuerdo a los valores de $(1/\sigma_c)$.

El parámetro $\bar{\epsilon}$ es la "profundidad promedio" del pozo de la función

de potencial de Lennard-Jones. Las funciones B^* ($kT/\bar{\epsilon}$), B_1^* ($kT/\bar{\epsilon}$) y B_2^* ($kT/\bar{\epsilon}$), se presentan en la tabla (B.1) del apéndice y se definen de la siguiente forma:

$$B^* = B/b_0 \quad (3.38)$$

$$B_1^* = T^* \left(\frac{dB^*}{dT^*} \right) \quad (3.39)$$

$$B_2^* = T^{*2} \left(\frac{d^2 B^*}{dT^{*2}} \right) \quad (3.40)$$

Los valores de los parámetros ($1/\sigma_c$), σ_c y $\bar{\epsilon}$ para diversos compuestos no polares se presentan en la tabla (A.11).

3.1.14 Modelo de Potencial de Dymond-Alder.

Para aplicar este potencial a todos los gases raros, se extendió el coeficiente virial reducido, B^* , como una función de la temperatura-reducida, T^* , tabulada por Dymond-Alder. La tabla para B^* se extendió usando la relación:

$$B^* = 3 \int_0^\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{\Gamma^*(r^*)}{T^*} \right) \right] r^{*2} dr^* \quad (3.41)$$

Esta integral se resolvió numéricamente, los resultados se muestran en la tabla (B.8), donde, para calcular $B(T)$ se usa la ecuación:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \quad (3.19)$$

Los parámetros de fuerza para este potencial obtenidos a partir de - coeficientes viriales experimentales, se presentan en la tabla (A.14) del apéndice.

3.1.15 Ejemplos de Aplicación.

A continuación se presentan en forma de resumen los ejemplos de aplicación de los distintos modelos que predicen $B(T)$.

Para los modelos de potencial de Lennard-Jones, Dymond-Rigby-Smith y Dymond-Alder que tienen la forma general:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \quad (3.19)$$

El algoritmo de cálculo es el siguiente:

1. De la tabla general (3.1), se localizan los parámetros de fuerza del gas correspondiente.
2. Se evalúa el parámetro b_0 con la ecuación (3.11)
3. Se calcula la temperatura reducida con la fórmula:

$$T^* = T/\epsilon/K$$

4. Se evalúa la función $B^*(T^*)$ consultando la tabla general (3.1)
5. Se calcula finalmente $B(T)$ con la ecuación (3.19)
6. Calcular el porcentaje de error cuando se conozca el valor experimental.

Ejemplo 1. Calcular el segundo coeficiente virial del metano a 300K empleando el potencial de Lennard-Jones:

1. $\epsilon/K = 148.2 \text{ K}$
 $\sigma = 3.81 \text{ \AA}$
2. $b_0 = 69.76 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$
3. $T^* = 2.024$
4. $B^*(T^*) = -0.609147$
5. $B(T) = -42.49 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. % error abs. = 0.9503 (valor experimental = $-42.09 \text{ cm}^3/\text{gmol}$)

Ejemplo 2. Calcular el segundo coeficiente virial para el neón a --
 300 K empleando el potencial de Dymond-Alder.

1. $\epsilon/K = 40.26 \text{ K}$
 $\sigma = 2.679 \text{ \AA}$
2. $b_0 = 24.25 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 7.4516$
4. $B^*(T^*) = 0.46$
5. $B(T) = 11.155$
6. % error abs. = 3.0 (valor experimental = $11.5 \text{ cm}^3/\text{gmol}$)

Ejemplo 3. Calcular el segundo coeficiente virial del metano a 300°K
 empleando el potencial de Dymond, Rigby y Smith.

1. $\epsilon/k = 181.6^\circ\text{K}$, $\sigma = 3.69 \text{ \AA}$
2. $b_0 = 63.37 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 1.651$
4. $B^*(T^*) = -0.68615$
5. $B(T) = -43.48 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. $B(T) = -42.09 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
7. % error abs. = 3.3

TABLA (3.1) LOCALIZACION DE PARAMETROS DE FUERZA Y FUNCIONES NUMERICAS DE LOS MODELOS DE PREDICCION DE B(T) PARA MOLECULAS POLARES Y NO POLARES.

MODELO DE POTENCIAL	$\epsilon/\kappa, \sigma, r_m$ R, ρ	ϵ^*	$1/\sigma, \beta, \alpha$	$\bar{C}$	B*	B* y B* 1 2	F(α, β, T^*)	F ₋₁ , F ₁ , F ₂ , F ₃
POZO CUADRADO	TABLA (A.1)							
LENNARD-JONES	TABLA (A.2)				TABLA (B.1)	TABLA (B.1)		
BUCKINGHAM-CORNER	TABLA (A.3)						TABLA(B.2)	
KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS)	TABLA (A.5)		TABLA (A.5)		FIG.(B.1)			
KIHARA (MOLECULAS ESFEROCILINDRICAS)	TABLA (A.6)							TABLA (B.4)
KIHARA (MOLECULAS ELIPSOIDALES)	TABLA (A.7)							TABLA (B.4)
MORSE	TABLA (A.8)		TABLA (A.9)	TABLA (A.9)	TABLA(B.5)			
DYMOND-RIGBY-SMITH	TABLA (A.10)				TABLA(B.6)	TABLA (B.6)		
DYMOND-ALDER	TABLA (A.14)				TABLA(B.8)			
CORNER	TABLA (A.11)							
STOCKMAYER	TABLA (A.13)	TABLA (A.13)						
BUCKINGHAM EXP-6	TABLA (A.14)				TABLA(B.3)			

Para el cálculo de $B(T)$ de los modelos de Kihara para moléculas esféricas (ecuación (3.25)), de Buckingham modificado (ecuación (3.24)), y de Morse (ecuación (3.31)), cuya estructura es similar, se tiene - el siguiente algoritmo:

1. Consultar en la tabla general (3.1) la localización de los parámetros de fuerza.
2. Evaluar b_0 o b_m , según sea el modelo a usar
3. Calcular la temperatura reducida: $T^* = \frac{T}{\epsilon/k}$
4. Obtener la función B^* de las tablas del apéndice (referidas en - la tabla (3.1)).
5. Con las ecuaciones mencionadas anteriormente, calcular $B(T)$.
6. Investigar el valor experimental
7. Determinar el % de error con la relación:

$$\% \text{ error} = \frac{\text{valor calculado} - \text{valor experimental}}{\text{valor experimental}} \times 100$$

Ejemplo 4. Determinar el segundo coeficiente virial para el metano a 300°K, utilizando los modelos de Kihara, exp-6 y Morse:

Para el potencial de Kihara (moléculas esféricas):

1. $a^* = 0.283$, $\sigma = 3.565 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 227.13^\circ\text{K}$
2. $b_0 = 57.154 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 1.32$
4. $B^*(T^*, a^*) = -0.72$
5. $B(V) = -41.15 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. $B(V) = -42.09 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
7. $\% \text{ error abs.} = 2.23$

Para el potencial de Buckingham modificado (exp-6):

1. $\epsilon/k = 152.8^\circ\text{K}$ $r_m = 4.206 \text{ \AA}$, $\alpha = 14.0$
2. $b_0 = 93.86 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 1.96$
4. $B^*(T^*, \alpha) = -0.4269$
5. $B(T) = -40.07 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. $B(T) = -42.09 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
7. % error = 4.7

Para el potencial de Morse:

1. $\epsilon/k = 177.5^\circ\text{K}$, $\sigma = 3.683 \text{ \AA}$, $\tilde{C} = 5.5$
2. $b_0 = 63.019 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 1.69$
4. $B^*(T^*, \tilde{C}) = -0.6046$
5. $B(T) = -38.36 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. $B(T) = -42.09 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
7. % error abs. = 8.67

Tabla de comparación de $B(T)$ para el metano a 300°K

Modelo	Valor Calculado($\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$)	% error absoluto
Lennard-Jones	- 42.49	0.95
Dymond-Rigby-Smith	- 43.48	3.3
Kihara	- 41.15	2.23
Exp-6	- 40.07	4.7
Morse	- 38.36	8.67

El potencial de pozo cuadrado proporciona un modelo más simplificado para evaluar $B(T)$, de acuerdo al siguiente algoritmo de cálculo:

1. Localizar los parámetros de fuerza según la tabla (3.1) de referencia.
2. Evaluar el parámetro $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$
3. Evaluar $\Delta = \exp(\epsilon/kT) - 1$
4. Calcular $B(T) = b_0 [1 - (R^3 - 1)\Delta]$
5. Contrastar con el valor experimental (si se dispone de éste), y calcular el % de error.

Ejemplo 5. Calcular $B(T)$ del n-butano a 460°K usando el potencial de pozo cuadrado.

1. $R = 1.476$ Å, $\epsilon/k = 387^\circ\text{K}$
2. $b_0 = 140.6 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $\Delta = 1.3194$
4. $B(T) = -270.4 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
5. $B(T) = -265.0 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental), % error abs. = 2.04

El último grupo de modelos, son los que están expresados en series de funciones, tales como el de Corner (ecuación (3.35)), el de Kihara para moléculas elipsoidales (ecuación (3.30)) y el de Kihara para moléculas esferocilíndricas alargadas y achatadas (ecuaciones (3.28) y (3.29), respectivamente).

El algoritmo para evaluar $B(T)$ con estos modelos, es el siguiente:

1. Consultar la tabla (3.1) y localizar los parámetros de fuerza co

respondientes a cada modelo.

2. Evaluar los parámetros α y b_c para el caso del potencial de - - Corner, y evaluar b_p para el caso del potencial de Kihara (moléculas elipsoidales).
3. Calcular la temperatura reducida $T^* = \frac{T}{\epsilon/k}$
4. Evaluar las funciones (según se utilicen):
 - a. $B^*(T^*)$, $B_1^*(T^*)$ y $B_2^*(T^*)$ del potencial de Lennard-Jones para el potencial de Corner.
 - b. $F_3(T^{*-1})$, $F_1(T^{*-1})$ y $F_{-1}(T^{*-1})$ para el modelo de Kihara, moléculas elipsoidales achatadas y alargadas.
 - c. $F_3(T^{*-1})$, $F_2(T^{*-1})$ y $F_1(T^{*-1})$ para el caso del modelo de - - Kihara, moléculas esferocilíndricas achatadas y alargadas.
5. Elegir el valor de las constantes K_{ij} para el modelo de Kihara - elipsoidal dependiendo de la geometría molecular (moléculas alargadas o achatadas).
6. Sustituir los valores de los parámetros y funciones numéricas en los modelos correspondientes.

Ejemplo 6.

Calcular el segundo coeficiente virial para el etileno a 393°K empleando el modelo de Kihara para moléculas elipsoidales alargadas.

1. $\epsilon/k = 216.0^\circ K$, $\tau = 1.34 \text{ \AA}$, $\rho_m = 4.8 \text{ \AA}^3$
2. $b_p = 139.5 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 1.8194$, $T^{*-1} = 0.549$
4. $F_3 = -0.6026$, $F_1 = 0.5898$, $F_{-1} = 1.362$
5. $K_1 = \frac{1}{2}$, $K_2 = -\frac{7}{120}$

6. $B(T) = -81.32 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$
7. $B(T) = -81.15 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
- % error abs. = 0.21

Ejemplo 7.

Evaluar el segundo coeficiente virial del nitrógeno a 300°K, empleando el modelo de Kihara para moléculas esferocilíndricas alargadas.

1. $\epsilon/k = 124^\circ\text{K}$, $l = 1.10 \text{ \AA}$, $\rho_m = 3.47 \text{ \AA}$
2. $b\rho = 52.7 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 2.42$, $T^{*-1} = 0.4133$
4. $F_3(0.4133) = 0.2629$, $F_2(0.4133) = 0.29$, $F_1(0.4133) = 0.6614$
5. $B(T) = -5.28 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
6. $B(T) = -5.0 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
7. % error abs. = 5.6

3.1.16

Resultados.

En esta sección se presentan en forma gráfica y tabulada los cálculos del segundo coeficiente virial para diversos compuestos, que han sido reportados por varios autores y donde se han empleado los diferentes modelos de potencial intermolecular.

La comparación gráfica de los resultados de estos cálculos enfatiza el hecho de que la predicción de $B(T)$ a varias temperaturas, es insensible a la forma de la función de potencial utilizada.

Así como pueden predecirse los valores de $B(T)$ empleando un modelo de potencial y sus parámetros de fuerza, existe el caso opuesto: que a partir de datos experimentales del segundo coeficiente virial, se obtengan los parámetros de la función potencial. Cada potencial resulta tener una forma distinta y la profundidad de su mínimo es diferente también lo que prueba que no existe una función de potencial real, sino que todos los modelos son solo aproximaciones, desde los más simples, hasta aquellos que tratan de considerar todas las interacciones y contribuciones a las fuerzas entre las moléculas. (contribuciones de dispersión, inducción, dipolos, etc.).

La figura (3.9) muestra que los resultados obtenidos con el potencial de Dymond, Kigby y Smith son totalmente satisfactorios para predecir el comportamiento del segundo coeficiente virial para gases nobles a bajas temperaturas.

Para los modelos esferocilíndrico y elipsoidal de Kihara, la predicción de $B(T)$ es particularmente precisa, como lo demuestran las figuras (3.10) y (3.11) aún con moléculas como el Hidrógeno que presenta muchos problemas para el cálculo de sus propiedades debido a su masa y los efectos cuánticos.

TABLA (3.2) COMPARACION DE VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE L-J Y VALORES EXPERIMENTALES PARA EL KRIPTON.

$T(^{\circ}\text{K})$	$B(T)$ (calc.) ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$)	$B(T)$ (exptl.) ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$)	$B(T)$ (exptl.) - $B(T)$ (calc.)
107.547	-392.87	-386.67*	+6.20
108.894	-382.93	-374.23	+8.70
109.938	-375.52	-365.03	+10.49
112.279	-359.74	-349.75	+9.99
115.351	-340.66	-330.80	+9.86
118.498	-322.60	-314.83	+7.97
121.467	-307.32	-301.59	+5.73
121.641	-306.45	-297.47	+8.98
128.137	-276.69	-270.49	+6.20
132.120	-260.69	-255.62	+5.07
138.071	-239.48	-236.73	+2.75
120	-314.80	-317.0*	-2.2
155.8	-190.21	-187.3	+2.9
198.8	-119.60	-122.8	-3.2
241.2	-81.46	-83.9	-2.4
294.2	-52.80	-53.	+0.
273.16	-62.50	-62.70*	-0.20
323.16	-41.97	-42.78	-0.81
373.16	-27.99	-29.28	-1.29
423.16	-17.91	-18.13	-0.22
473.16	-10.31	-10.75	-0.44
573.16	+0.32	+0.42	+0.10
673.16	+7.34	+7.24	-0.10
773.16	+12.27	+12.70	+0.43
873.16	+15.90	+17.19	+1.29

FUENTE: REF. (77).

TABLA (3.3) COMPARACION DE VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DEL POTENCIAL DE L-J Y VALORES EXPERIMENTALES PARA EL XENON.

$T(^{\circ}\text{K})$	$B(T)$ (calc.) ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$)	$B(T)$ (exptl.) ($\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$)	$B(T)$ (exptl.) - $B(T)$ (calc.)
273.16	-157.37	-154.74*	+2.63
298.16	-132.32	-130.21	+2.11
323.16	-112.33	-110.62	+1.72
348.16	-96.03	-95.04	+0.99
373.16	-82.50	-82.13	+0.37
423.16	-61.35	-62.10	-0.75
473.16	-45.64	-46.74	-1.10
573.16	-23.92	-25.06	-1.14
673.16	-9.71	-10.77	-1.06
773.16	+0.24	-0.13	-0.37
873.16	+7.55	+7.95	+0.40
973.16	+13.12	+14.22	+1.10

FUENTE: REF. (77).

TABLA (3.4) COMPARACION DE VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA EL ARGON, (PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL).

T (°C)	B_{exp} (cc/mol)	$B_{\text{calculada}}$ (cc/mol)				
		LJ	Kihara	PC	exp-6	Sutherland
-188.36	-249.34	-6.18	-0.00	-0.10	+0.64	27.04
-184.81	-229.89	-3.46	+0.80	+0.85	+1.27	18.01
-180.85	-211.79	-1.96	+0.63	+0.78	+0.95	9.55
-176.09	-202.87	-1.45	+0.21	+0.40	+0.45	4.64
-171.75	-178.73	-0.34	-0.31	-0.09	-0.20	-3.37
-171.14	-177.65	-1.11	-1.21	-0.99	-1.11	-4.84
-167.04	-166.06	+0.49	-0.24	-0.02	-0.19	-6.64
-165	-160.27	-0.67	-1.79	-1.55	-1.76	-9.88
-140	-107.98	+2.87	+0.10	+0.23	+0.02	-14.59
-135	-100.88	+2.86	+0.02	+0.14	-0.07	-14.95
-130	-94.42	+2.84	-0.04	+0.07	-0.13	-15.12
-125	-88.45	+2.87	-0.01	+0.10	-0.10	-15.09
-122.5	-85.63	+2.90	+0.03	+0.14	-0.06	-15.01
-120	-82.97	+2.88	+0.03	+0.14	-0.07	-14.95
-110	-73.25	+2.89	+0.14	+0.23	+0.05	-14.47
-100	-65.21	+2.57	-0.03	+0.10	-0.12	-14.13
-100	-63.82	+3.96	+1.36	+1.29	+1.27	-12.74
-85	-54.83	+2.38	+0.06	+0.21	-0.02	-13.15
-70	-46.52	+1.97	-0.07	+0.11	-0.14	-12.35
-50	-37.43	+1.54	-0.11	+0.11	-0.17	-11.20
-50	-36.79	+2.18	+0.53	+0.75	+0.47	-10.56
-25	-28.57	+1.00	-0.22	+0.04	-0.25	-9.97
0	-21.45	+0.68	-0.14	+0.14	-0.17	-8.74
0	-22.10	+0.03	-0.19	-0.51	-0.82	-9.39
25	-15.76	+0.35	-0.12	+0.18	-0.14	-7.73
25	-16.06	+0.05	-0.42	-0.12	-0.44	-8.03
50	-11.25	-0.09	-0.25	+0.04	-0.26	-7.03
50	-11.17	-0.02	-0.28	+0.11	-0.19	-6.96
75	-7.25	-0.25	-0.15	+0.13	-0.14	-6.20
75	-7.37	-0.37	-0.27	+0.00	-0.26	-6.32
100	-4.00	-0.52	-0.18	+0.06	-0.17	-5.62
100	-4.14	-0.66	-0.33	-0.08	-0.31	-5.76
125	-1.18	-0.72	-0.18	+0.03	-0.16	-5.08
125	-0.96	-0.50	+0.04	+0.25	+0.06	-4.86
150	1.38	-0.77	-0.05	+0.12	-0.02	-4.49
150	1.46	-0.70	+0.02	+0.20	+0.06	-4.42
174	3.72	-0.63	+0.24	+0.37	+0.28	-3.82
200	4.99	-1.45	-0.44	-0.36	-0.38	-4.13
300	10.77	-1.72	-0.23	-0.45	-0.20	-2.96
400	15.74	-0.76	+0.96	+0.51	+1.05	-1.11
500	17.76	-1.54	+0.36	-0.37	+0.45	-1.35
600	19.45	-1.87	+0.15	-0.66	+0.25	-1.34

FUENTE: REF. (77).

TABLA (3.5) COMPARACION DE VALORES DE B(T) CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA EL NEOPENTANO, (PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR).

t (°C)	B _{exp} (cc/mol)	B _{calc} (cc/mol)				
		LJ	Kihara	PC	exp-6	Sutherland
30	-842	-21.7	+0.7	+0.5	-1.1	+12.8
50	-734	-7.5	-1.1	-0.9	-1.7	+3.6
60	-686	-1.3	+0.0	+0.1	-0.3	+2.0
70	-643	+2.9	+0.3	+0.3	+0.2	+0.3
75	-626	+1.5	-2.6	-2.6	-2.6	-3.4
80	-602	+7.7	+2.4	+2.3	-2.5	+0.8
90	-566	+9.9	+2.7	+2.5	+2.9	+0.0
100	-536	+8.2	-0.2	-0.4	+0.2	-3.6
110	-507	+7.5	-1.4	-1.7	-1.0	-5.5
130	-452	+8.3	-0.4	-0.8	+0.1	-5.1
160.6	-383	+3.7	-0.3	-0.7	+0.1	-5.0
175	-354	+4.9	+0.8	+0.5	+1.2	-3.6
200	-312	+0.2	+0.0	-0.2	+0.2	-3.8
225	-273	-2.0	+2.1	+2.0	+2.0	-1.0
250	-243	-8.8	-0.2	-0.0	-0.5	-2.4
275	-216	-14.7	-1.5	-1.1	-2.1	-2.9

FUENTE: REF. (77).

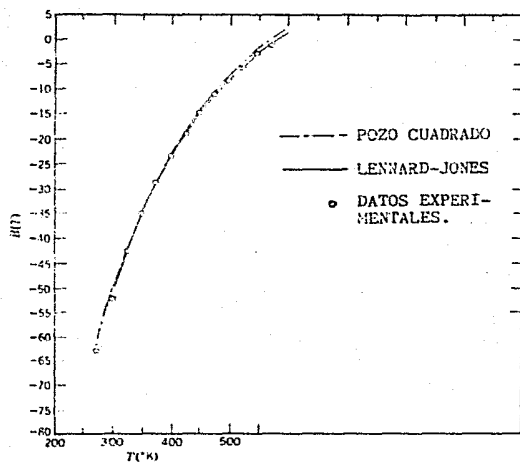


FIG. (3.1) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL KRIPTON.

FUENTE: REF. (38).

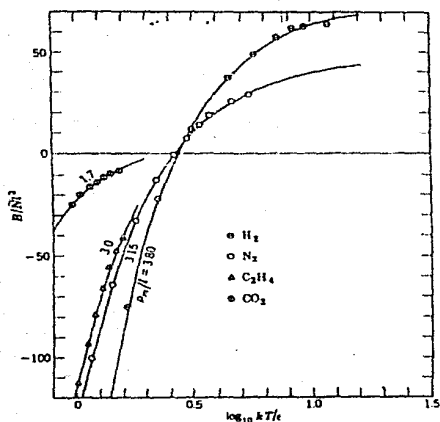


FIG. (3.2) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA MOLECULAS ESFEROCILINDRICAS.

FUENTE: REF. (38).

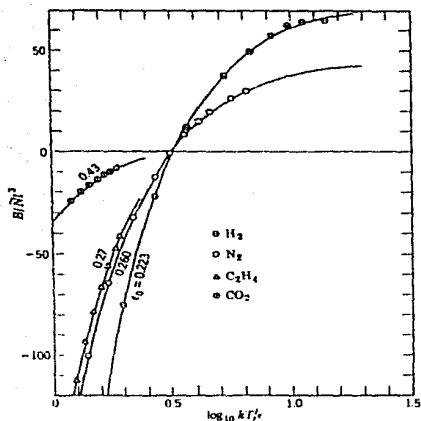


FIG. (3.3) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA MOLECULAS ELIPSOIDALES.

FUENTE: REF. (38).

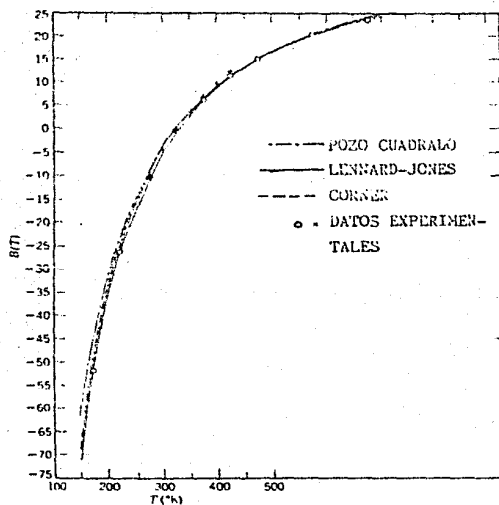


FIG. (3.4) $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODE-
LOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL NITROGENO.

FUENTE: REF. (53).

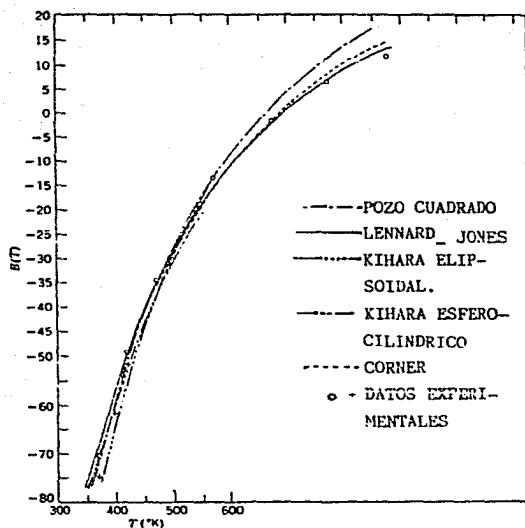


FIG. (3.5) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL DIOXIDO DE CARBONO.

FUENTE: REF. (38).

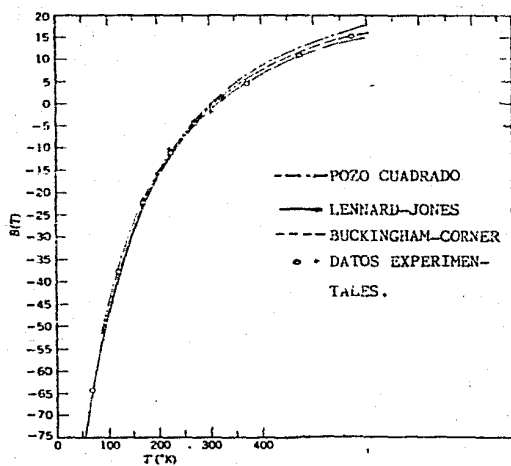


FIG. (3.6) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL ARGON.

FUENTE: REF. (38).

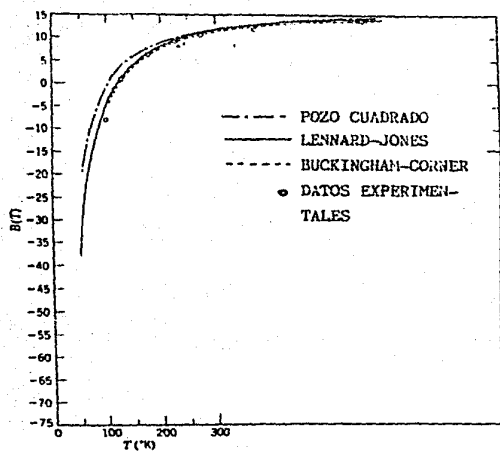


FIG. (3.7) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL NEÓN.

FUENTE: REF. (38).

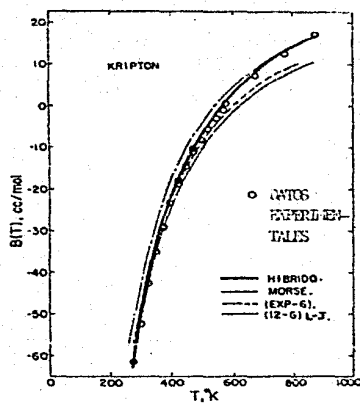


FIG. (3.8) VALORES DE $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DE VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR, PARA EL KRIPTON.

FUENTE: Ref. (49).

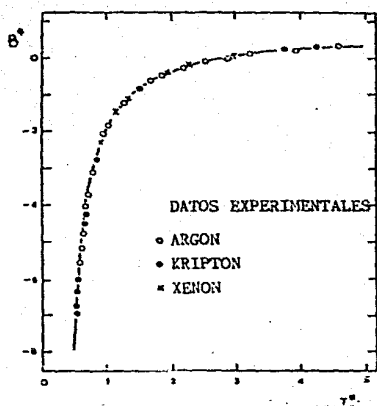


FIG. (3.9) $B(T)$ CALCULADOS A PARTIR DEL
 MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-RYGBI-SMITH
 PARA VARIOS GASES NOBLES.

FUENTE: REF. (22).

3.2

Segundo Coeficiente Virial para Moléculas Polares.

Para el caso de las moléculas que tienen momento dipolo distinto de cero, la expresión dada por la termodinámica estadística para el cálculo de $B(T)$, es la siguiente:

$$B(T) = -\frac{N}{4} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi [f_{12} \text{ Sen } \theta_1] d\theta_1 \text{ Sen } \theta_2 d\theta_2 d(\phi_2 - \phi_1) r_{12}^2 dr_{12} \quad (3.42)$$

Donde $f_{12} = [\exp(-V_{12}/kT)] - 1$ como en el caso de las moléculas no polares, excepto que ahora los f_{12} dependen no solo de la distancia intermolecular, sino que los ángulos θ_1 , θ_2 , ϕ_1 y ϕ_2 necesarios para especificar la orientación mutua de los campos de fuerza de las moléculas en el espacio.

3.2.1

Modelo de Potencial de Stockmayer.

Cuando el potencial de Stockmayer se sustituye en la ecuación (3.42), la integración sobre r resulta una serie infinita de funciones gamma. La integración se realiza sobre todos los ángulos de orientación, y el resultado en forma numérica se expresa de manera convencional similar a los potenciales anteriores.

$$B(T) = b_0 B^*(T^*, t^*) \quad (3.43)$$

Sin embargo, la función $B^*(T^*, t^*)$ depende también del momento dipolo reducido μ^* que es igual a $\mu' / \sqrt{\epsilon \sigma^3}$, esta dependencia se ilustra en la figura (B.2), donde B^* se grafica en función de T^* para varios

valores del parámetro $t^* = 8^{-0.5} \mu^{*2}$. El hecho de que la curva de B^* para moléculas polares se encuentre debajo de la correspondiente a las moléculas no polares, implica que los gases polares son más compresibles que los no polares (con los mismos valores de los parámetros σ y ϵ). Este comportamiento resulta de la contribución atractiva adicional que toma en cuenta los momentos dipolos permanentes. La información de los valores numéricos de B^* y los parámetros σ , ϵ y t^* se encuentran en la tabla (A.13).

3.2.2 Ejemplo de Aplicación.

Evaluar el segundo coeficiente virial para el dicloromonofluorometano (CHCl_2F) a 311°K .

Este ejemplo se resuelve siguiendo el algoritmo de cálculo descrito para el potencial de Lennard-Jones en la sección 3.1.15.

1. $\epsilon/k = 381^\circ\text{K}$, $\sigma = 4.82 \text{ \AA}$, $t^* = 0.1$
2. $b_0 = 141 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
3. $T^* = 0.8162$
4. $B^*(T^*, t^*) = -3.704$
5. $B(T) = -522.26 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
 $B(T) = -528 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (valor experimental)
6. % error abs. = 1.1

3.2.3 Resultados

Los resultados obtenidos para $B(T)$ empleando el potencial de Stock-

mayer muestran una muy buena aproximación con respecto a los datos experimentales en un rango de error de $\pm 6\%$, y se presentan en la tabla (3.6) para algunos gases polares.

TABLA (3.6) APROXIMACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON EL POTENCIAL DE STOCKMAYER.

GAS	$-B(T), \text{cm}^3/\text{gmol}$	323°K	343°K	363°K	383°K
ACETONITRILO	Exp.	4 000	2 840	2 110	1 690
	Calc.	3 760	2 750	2 160	1 740
	% error abs.	6	3.1	2.3	2.9
ACETONA	Exp.	1 560	1 280	1 040	850
	Calc.	1 530	1 230	1 010	850
	% error abs.	1.9	3.9	2.8	0
CLORURO DE ETILO.	Exp.	580	510	450	390
	Calc.	560	500	450	410
	% error abs.	3.4	1.9	0	5.1
CLOROFORMO	Exp.	1 000	840	730	630
	Calc.	1 010	850	730	630
	% error abs.	1.0	1.1	0	0

FUENTE: REF. (38)

3.3 Tercer Coeficiente Virial para Moléculas no Polares.

3.3.1 Modelo de Potencial de esferas rígidas.

La expresión para el tercer coeficiente virial con este modo, es el siguiente:

$$C = \frac{5}{8} b_0^2 \quad (3.44)$$

b_0 ya se definió en la ecuación (3.11). Al igual que los segundos viriales, los terceros coeficientes viriales son independientes de la temperatura y su aproximación con los datos experimentales solo es razonable a altas temperaturas donde las atracciones entre las moléculas son poco importantes.

3.3.2

Modelo de Potencial de Pozo Cuadrado.

La integración analítica de la ecuación (3.4) con este modelo, proporciona las expresiones para la contribución aditiva al tercer coeficiente virial.

$$C^{ad} = \frac{1}{8} b_0^2 [5 - (R^6 - 18 R^4 + 32 R^3 - 15) \Delta - (2 R^6 - 36 R^4 + 32 R^3 + 18 R^2) \Delta^2 - (6 R^6 - 18 R^4 + 18 R^2 - 6) \Delta^3], \quad R \leq 2 \quad (3.45)$$

$$C^{ad} = \frac{1}{8} b_0^2 [5 - 17 \Delta - (-32 R^3 + 18 R^2 + 48) \Delta^2 - (5 R^6 - 32 R^3 + 18 R^2 + 26) \Delta^3], \quad R \geq 2 \quad (3.46)$$

Donde $\Delta = \exp(\epsilon/kT) - 1$

La figura (3.10) muestra el comportamiento de estas expresiones con la temperatura reducida T^* para varios valores del parámetro R .

El coeficiente derivativo de la ecuación (3.19), $(\partial C^*/\partial \alpha)$ para

la contribución no aditiva, el cual se describió al inicio de este capítulo, es una integral compleja que ha sido resuelta numéricamente y los resultados se muestran en la figura (3.11) y en la tabla (B.9) del apéndice en función de la temperatura reducida.

El comportamiento de la función $C^*(T^*)$, de las figuras (3.10), (3.12) y (3.14) puede ser entendido con la naturaleza del potencial intermolecular. Para bajas temperaturas, las energías promedio de las moléculas son del mismo orden de magnitud que la profundidad del pozo de la función potencial. Como consecuencia, las moléculas en tripletas colisionan lentamente y permanecen una gran parte del tiempo en la región atractiva del potencial. La atracción de las moléculas da como resultado una disminución en la presión, y el tercer coeficiente virial es, por consecuencia negativo. Para temperaturas altas, las energías promedio de las moléculas son más grandes con respecto a la energía máxima de atracción. En este caso, las fuerzas de repulsión predominan, dando como resultado un aumento en la presión y por lo tanto ocasionan que $C^*(T^*)$ y $C(T)$ sean positivos. Para temperaturas aún más altas, hacen énfasis en que las moléculas colisionan con tal fuerza que empieza a tener lugar una interpenetración causando que las moléculas se comporten como si tuvieran un volumen más pequeño. Esta es la razón por lo que $C^*(T^*)$ llega hasta un máximo y entonces comienza a decaer debido a que al aumentar la temperatura, la fuerza con que colisionan las tripletas de moléculas es cada vez mayor produ-

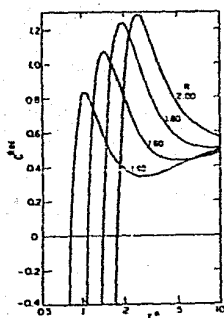


FIG. (3.10) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO.

FUENTE: REF. (79)

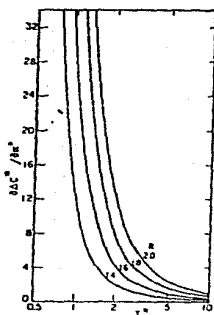


FIG. (3.11) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO-ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO.

FUENTE: REF. (76)

ciendo una mayor interpretación y un volumen más pequeño hasta llegar a un límite donde se registra un mínimo en el cual ya no es posible tener más interpretación durante las colisiones. Finalmente, estas colisiones tienden a estabilizarse volviéndose independientes de temperaturas superiores.

Los valores de la polarizabilidad reducida α^* utilizados para evaluar la contribución no aditiva $\Delta C^* = \alpha^* (\partial \Delta C^* / \partial \alpha^*)$, se presentan en la tabla (3.7) para varios modelos de potencial intermolecular. El cálculo de $C(T)$ se obtiene sumando ambas contribuciones y multiplicarla por b_0^2 .

$$C^* = C^{*ad} + \Delta C^* \quad (3.47)$$

$$C(T) = C^* b_0^2 \quad (3.48)$$

3.3.3

Modelo de Potencial de Lennard-Jones.

La integral para $C(T)$ utilizando el potencial de Lennard-Jones se evalúa numéricamente en forma similar a la del cálculo de $B(T)$, resultando:

$$C(T) = b_0^2 C^* (T^*) \quad (3.49)$$

La contribución aditiva de este potencial se muestran en la tabla (B.10) del apéndice, mientras que la contribución no aditiva ΔC^* , se muestra en la figura (3.13) para el caso en que $a^* = 0$.

En general, la tabla de la función $C^*(T^*)$ da buenos resultados para moléculas no polares a altas temperaturas y a densidades tales que la corrección a la compresibilidad debida al tercer coeficiente virial es pequeña en relación a la debida a $B(T)$.

- 3.3.4 Modelo de Potencial de Kihara para Moléculas Esféricas.
- El tercer coeficiente virial aditivo para este modelo se evalúa con una expresión similar a la de Lennard-Jones, integrando numéricamente la ecuación (3.4), resultando:

$$C^{ad} = b_0^2 C^{*ad}(T^*, a^*) \quad (3.50)$$

Solo que ahora la función de C^{*ad} depende de la temperatura reducida y del parámetro a^* . Cuando $a^* = 0$, este modelo se convierte en el potencial de Lennard-Jones.

TABLA (3.7) VALORES DE POLARIZABILIDAD REDUCIDA PARA VARIAS SUSTANCIAS.

GAS	L-J	Pozo C.	$\alpha^* \times 10^2$ Kihara	Exp-6	Sutherland
Ar	3.79	5.65	4.48	4.53	-
N ₂	3.35	5.00	4.02	4.31	-
Kr	4.43	7.04	5.68	5.54	-
CH ₄	4.80	6.88	5.48	5.73	-
CO ₂	3.27	5.82	5.18	-	5.54
Xe	5.82	8.64	6.87	7.18	-
CF ₄	3.7	5.82	4.99	5.61	5.73
n-C ₅ H ₁₂	-	9.8	7.82	-	9.26
neopentano	-	6.36	5.24	5.19	6.37
C ₆ H ₆	-	9.16	6.80	-	7.26

FUENTE: REF. (78)

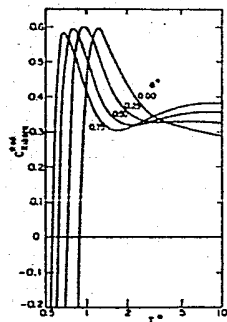


FIG.(3.12) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS).

FUENTE: REF. (78).

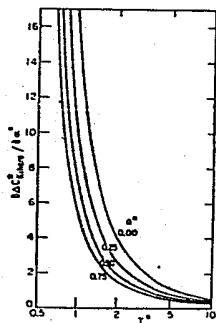


FIG.(3.13) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO-ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS).

Los resultados numéricos de la función C^{*ad} , se presentan en la tabla (B.11) del apéndice y en la figura (3.12) para varios valores de a^* .

El coeficiente derivativo para la contribución no aditiva para $C(T)$, ha sido reportado en la tabla (B.12) para un rango de temperaturas reducidas entre 0.5 y 100. La función de las figuras (3.11), (3.13) y (3.15), muestra que la derivada no aditiva es siempre positiva para la mayoría de las orientaciones, y desciende rápidamente al incrementarse la temperatura en la medida que las fuerzas de dispersión se vuelven poco significativas. La evaluación final de $C(T)$, se realiza con la ecuación (3.3) en la que se suman las contribuciones aditiva y no aditiva.

3.3.5 Modelo de Potencial de Buckingham Modificado (exp-6).

Para el potencial exp-6, se tiene el mismo esquema de integración, que el usado para el modelo de Kihara, resultando:

$$\frac{C^{*ad}(T)}{b_0^2} = C^*(\alpha', T^*) \quad (3.51)$$

Usando un paso de integración de 0.025 para y , la función C^{*ad} se — reporta en la tabla (B.13) del apéndice, y en la figura (3.14). El error de integración directa se incrementa gradualmente hasta acerca del 5%, a medida que el potencial exp-6 se aproxima al potencial de Sutherland (cuando el parámetro $\alpha' \rightarrow \infty$).

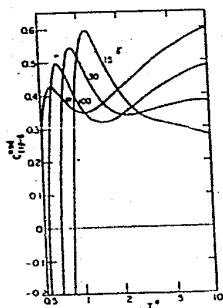


FIG. (3.14) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6).

FUENTE: REF. (73).

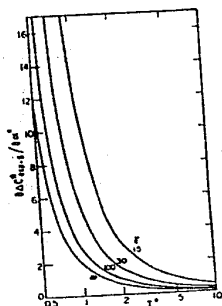


FIG. (3.15) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO-ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL (EXP-6).

FUENTE: REF. (73).

La derivada no aditiva, para el modelo exp-6, se ha integrado numéricamente con un paso de integración de 0.0312 para α' , proporcionando se los resultados en la tabla (B.14) del apéndice, el comportamiento de la función se muestra en la figura (3.15).

La evaluación de la contribución no aditiva se realiza con la siguiente ecuación:

$$\Delta C^* = \alpha^* \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right) \alpha^* = 0 \quad (3.52)$$

3.3.6 Ejemplos de Aplicación.

El algoritmo para calcular el tercer coeficiente virial para gases diluidos, usando cualquiera de los modelos descritos anteriormente, es el siguiente:

1. De la tabla general (3.8) se localizan los parámetros de fuerza del gas, para el potencial correspondiente.
2. Calcular la temperatura reducida T^* .
3. Localizar el valor de la polarizabilidad reducida α^* .
4. Con el valor de la temperatura reducida, localizar el valor de la función C^{*ad} , dependiendo del modelo de potencial utilizado.
5. Evaluar la derivada no aditiva con las tablas del apéndice.
6. Calcular el tercer coeficiente virial reducido con la ecuación:

$$C^* = C^{*ad} + \alpha^* \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)$$

7. Calcular el parámetro b_0 con la ecuación (3.11)
8. Evaluar finalmente el tercer coeficiente virial con la siguiente relación:

$$C(T) = b_0^2 C^*$$

9. Contrastar con el valor experimental y estimar el porcentaje de error.

Ejemplo 1.

Determinar el tercer coeficiente virial para nitrógeno a 460°K empleando el potencial de pozo cuadrado.

1. $\epsilon/k = 53.7^\circ\text{K}$

$$\sigma = 3.299 \text{ \AA}$$

$$R = 1.87$$

2. $T^* = 8.566$

3. $\alpha^* = 5.00 \times 10^{-2}$

4. $C^{*ad} = 0.56$

5. $\frac{d\Delta C^*}{d\alpha^*} = 1.1$

6. $C^* = 0.615$

7. $b_0 = 45.29 \text{ cm}^3/\text{gmol}$

8. $C(T) = 1261.4 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$

9. $C(T) = 1300 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$ (valor experimental, ref. 78)

$$\% \text{ error} = 2.9$$

Ejemplo 2.

Calcular $C(T)$ del Argón a 300°K. Empleando el potencial de Kihara.

1. $\epsilon/k = 142.9^\circ\text{K}$, $\sigma = 3.363 \text{ \AA}$, $a^* = 0.1$

2. $T^* = 2.1$
3. $\alpha^* = 4.48 \times 10^2$
4. $C^{ad} = 0.389$
5. $\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} = 3.099$
6. $C^* = 0.5258$
7. $b_o = 48 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
8. $C(T) = 1216.1 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$
9. $C(T) = 1100 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$ (valor experimental, ref. 78)
 $\% \text{ error} = 10.5$

Ejemplo 3.

Calcular el tercer coeficiente virial para el CO_2 a 300°K utilizando el potencial de Buckingham modificado.

1. $\epsilon/k = 119.1^\circ\text{K}$, $r_m = 3.937 \text{ \AA}$, $\alpha = 17$
2. $T^* = 2.51$
3. $\alpha^* = 3.195 \times 10^{-2}$
4. $C^{ad} = 0.85$
5. $\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} = 1.918$
6. $C^* = 0.412$
7. $b_m = 73.97 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
8. $C(T) = 2250 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$
9. $C(T) = 2043 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$ (valor experimental ref. 78)
 $\% \text{ error} = 10.1$

TABLA (3.8) LOCALIZACION DE PARAMETROS DE FUERZA Y FUNCIONES NUMERICAS DE LOS MODELOS DE PREDICCION DE C(T) PARA MOLECULAS POLARES Y NO POLARES.

MODELO DE POTENCIAL	$\epsilon/k, \sigma, R, a^*$	$\alpha^* \times 10^2$	ΔC^*	C_1^* y C_2^*	$\left(\frac{aC^*}{\sigma^3}\right)_{\alpha^*=0}$
POZO CUADRADO	TABLA (A.1)	TABLA (3.7)	FIG. (3.10)		TABLA(B.9) y FIG.(3.11)
LENNARD-JONES	TABLA (A.2)	TABLA (3.7)	TABLA(B.10)	TABLA(B.10)	TABLA(B.12) ($a^* = 0$)
BUCKINGHAM EXP-6	TABLA (A.4)	TABLA (3.7)	TABLA(B.13)		TABLA(B.14) y FIG.(3.14)
KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS)	TABLA (A.15)	TABLA (3.7)	TABLA(B.11)		TABLA(B.12) Y FIG.(3.12)
STOCKMAYER	TABLA (A.13)	TABLA (3.7)			

3.3.7

Resultados.

Los valores calculados y observados de terceros coeficientes viriales para Argón, Kriptón, Metano, Neopentano y otros gases, son mostrados en las figuras (3.16) a (3.25). Los resultados calculados están basados en los cuatro potenciales intermoleculares descritos en este capítulo. Los parámetros de fuerza han sido determinados a partir de datos experimentales de segundos coeficientes viriales.

De las gráficas, se observa que los valores predichos para $C(T)$, para gases a baja densidad, son altamente sensibles al modelo de potencial elegido para el cálculo. Para cada gas en particular, se observa que existe un modelo que ajusta mejor a los datos experimentales, mientras otro presenta serias desviaciones. Así por ejemplo, el modelo de Buckingham exp-6, ajusta en un amplio rango de temperatura los datos experimentales de $C(T)$ para el Nitrógeno. En cambio, el potencial de Lennard-Jones predice valores bastante alejados de los reales.

La contribución de aditividad al tercer coeficiente virial, se muestra en la fig. (3.16) por medio de líneas punteadas, mientras las líneas continuas representan la suma de la contribución de aditividad y la corrección de no aditividad. La tabla (3.9) muestra la magnitud de la contribución de no aditividad para los diferentes modelos de potencial para varios gases

TABLA (3.9) CONTRIBUCION DE NO ADITIVIDAD PARA C(T).

GAS	T(°K)	$\Delta C/C$				Suther land.
		L-J	Kihara	Pozo Cuadrado	exp-6	
Ar	144	0.38	0.50	0.35	0.46	-
Kr	216	0.39	0.54	0.38	0.47	-
CH ₄	204	0.40	0.51	0.39	0.48	-
Xe	299	0.45	0.57	0.44	0.55	-
CF ₄	290	0.26	0.42	0.28	0.33	0.40
Neopentano	554	0.16	0.45	0.32	0.32	0.41
N ₂	139	0.30	0.41	0.29	0.38	-
CO ₂	442	0.21	0.42	0.29	-	0.33

FUENTE: REF. (78)

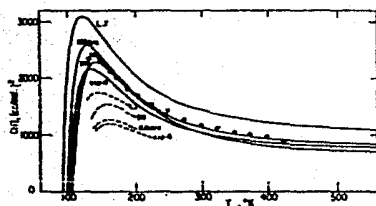


FIG. (3.16) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL ARGON, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL. LAS LINEAS DISCONTINUAS MUESTRAN SOLAMENTE LA CONTRIBUCION DE - ADITIVIDAD.

FUENTE: REF. (78).

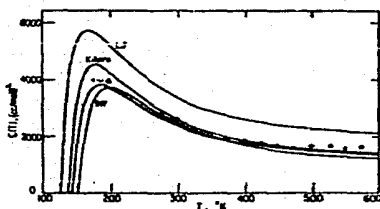


FIG. (3.17) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL KRIPTON, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (78).

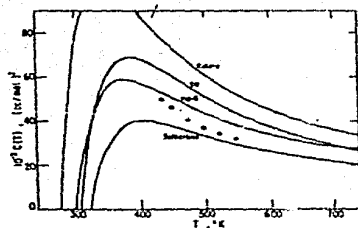


FIG. (3.16) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $G(T)$ PARA EL NEOPENTANO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL..

FUENTE: REF. (78)

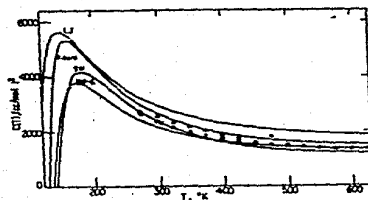


FIG. (3.19) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $G(T)$ PARA EL PENTANO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL..

FUENTE: REF. (78).

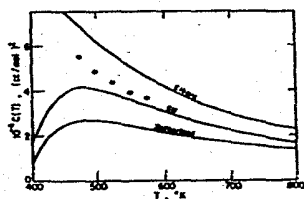


FIG. (3.20) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL n-PENTANO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (76).

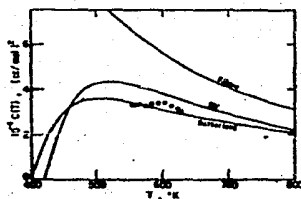


FIG. (3.21) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL BENCENO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (76).

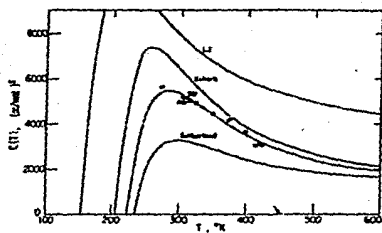


FIG. (3.22) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL DIOXIDO DE CARBONO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (78).

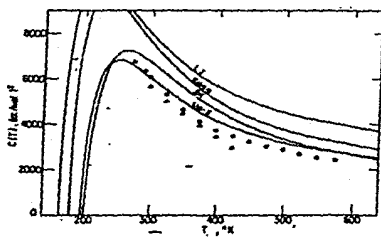


FIG. (3.23) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL XENON, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (78).

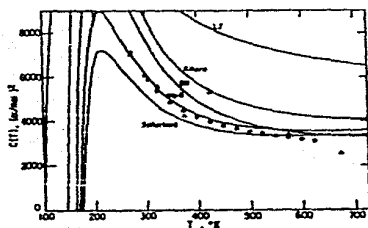


FIG. (3.24) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL NITROGENO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (78).

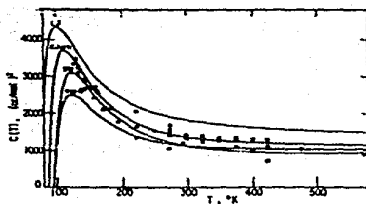


FIG. (3.25) COMPARACION DE VALORES CALCULADOS Y EXPERIMENTALES DE $C(T)$ PARA EL TETRAFLUOROMETANO, EMPLEANDO VARIOS MODELOS DE POTENCIAL.

FUENTE: REF. (78).

3.4 Tercer Coeficiente Virial para Moléculas Polares.

3.4.1 Modelo de Potencial de Stockmayer.

La expresión de $C(T)$ para moléculas polares se escribe de la siguiente forma general:

$$C(T) = b_0^2 C^* (T^*, t^*) \quad (3.53)$$

El coeficiente reducido C^* es una función de la temperatura reducida y depende paramétricamente del dipolo reducido μ^* . Esta función C^* está tabulada en el apéndice, tabla (B.15).

El comportamiento de C^* contra T^* para varios valores de t^* se muestra en la fig. (3.26) donde puede observarse que las desviaciones del comportamiento polar de $C(T)$, son en dirección opuesta a las que presenta el segundo coeficiente virial.

3.4.2 Ejemplos de Aplicación.

Para este modelo de potencial no ha sido evaluada la contribución de no aditividad, por lo tanto, el algoritmo de cálculo para $C(T)$, se reduce a los siguientes pasos:

1. Localizar los parámetros de fuerza en la tabla (3.8)
2. Evaluar la temperatura reducida T^* .
3. Con los valores de T^* y t^* localizar el valor de C^* de la tabla (B.15).
4. Evaluar el parámetro b_0 con la Ec. (3.11).
5. Calcular $C(T)$ con la Ec. (3.53).
6. Comparar con el valor experimental y estimar el porcentaje de error.

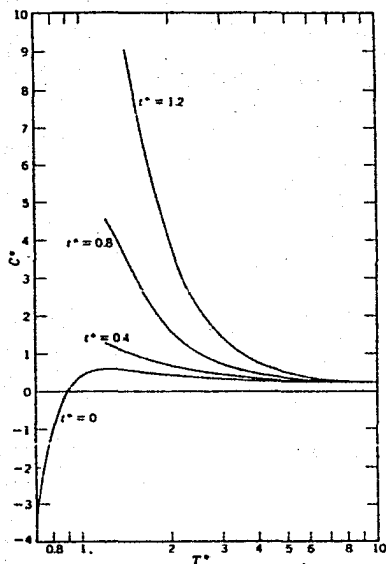


FIG. (3.26) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO, COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA REDUCIDA Y EL PARAMETRO ϵ^* PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER.

FUENTE: REF. (38).

Ejemplo 1.

Evaluar el tercer coeficiente virial para el CH_3F a 331 K utilizando el modelo de Stockmayer.

1. $t^* = 1.07$, $\epsilon/k = 207^\circ\text{K}$ y $\sigma = 3.36$
 2. $T^* = 1.6$
 3. $C^*(T^*, t^*) = 4.2$
 4. $b_0 = 47.85 \text{ cm}^3/\text{gmol}$
 5. $C(T) = 10807 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$
 6. $C(T) = 16027 \text{ cm}^6/\text{gmol}$ (valor experimental).
- % error = 32.6

3.4.3

Resultados

En seguida se comparan los resultados calculados de $C(T)$, reportados en la bibliografía con los datos experimentales, en la figura (3.27) para los gases NH_3 , CH_3F y H_2O .

La aproximación es razonable para los casos de amoníaco y fluoruro de metilo. Para ambos gases, los puntos experimentales caen arriba de la curva calculada y tienen una pendiente ligeramente aproximada. estas desviaciones están en la misma dirección y son casi del mismo orden de magnitud en un amplio rango de temperaturas que las calculadas a partir del potencial de Stockmayer. Como la diferencia entre los valores experimentales y calculados es aproximadamente constante, puede lograrse un ajuste con parámetros experimentales.

En el caso del agua, la gran discrepancia entre los valores calcula-

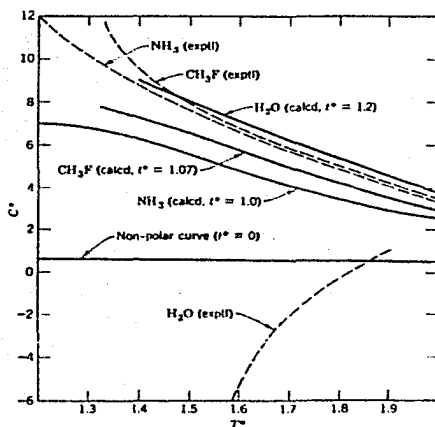


FIG. (3.27) COMPARACION DEL TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO, CALCULADO Y EXPERIMENTAL, PARA VARIOS GASES POLARES.

FUENTE: REF. (38).

dos y experimentales se debe a que en este modelo se desprecian las interacciones de multipolos mayores (particularmente las que se establecen entre dipolos y cuadrupolos), lo cual prueba la importancia que tienen estas interacciones en el comportamiento molecular.

3.5 Propiedades Termodinámicas en Función de los Coeficientes Viriales.

Las desviaciones de las funciones termodinámicas de los valores ideales pueden ser escritas en términos de los coeficientes viriales, en esta sección se proporcionan expresiones en términos de la ecuación de estado y en términos de los coeficientes viriales reducidos, B^* y C^* , de las primeras derivadas B_1^* y C_1^* , de las segundas derivadas B_2^* y C_2^* , del volumen reducido $V^* = V/b_0$ y de la temperatura reducida.

Las cantidades B_k^* son derivadas adimensionales definidas en el modelo de potencial de Corner.

$$B_1^* = T^* \left(\frac{dB^*}{dT^*} \right) \quad (3.54)$$

$$B_2^* = T^{*2} \left(\frac{d^2 B^*}{dT^{*2}} \right) \quad (3.55)$$

Las derivadas C_k^* se definen como:

$$C_1^* = T^* \left(\frac{dC^*}{dT^*} \right) \quad (3.56)$$

$$C_2^* = T^{*2} \left(\frac{d^2 C^*}{dT^{*2}} \right) \quad (3.57)$$

Las propiedades termodinámicas en función de los coeficientes viria-
les son:

1. Energía Interna.

$$\bar{U} - \bar{U}^0 = - \int_{\bar{V}}^{\infty} [T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - P] d\bar{V} \quad (3.58)$$

$$\frac{\bar{U} - \bar{U}^0}{N\epsilon} = - T^* \left[\frac{B_1^*}{V^*} + \frac{1}{2} \frac{C_1^*}{(V^*)^2} + \dots \right] \quad (3.59)$$

2. Entalpía.

$$\bar{H} - \bar{H}^0 = P\bar{V} - RT - \int_{\bar{V}}^{\infty} [T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - P] d\bar{V} \quad (3.60)$$

$$\frac{\bar{H} - \bar{H}^0}{N\epsilon} = T^* \left[\frac{B_1^* - B_1^*}{V^*} + \frac{C_1^* - \frac{1}{2} C_1^*}{(V^*)^2} + \dots \right] \quad (3.61)$$

3. Entropía.

$$\bar{S} - \bar{S}^0 = -R \ln P + R \ln \frac{P\bar{V}}{RT} - \int_{\bar{V}}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} - \frac{R}{\bar{V}} \right] d\bar{V} \quad (3.62)$$

$$\frac{\bar{S} - \bar{S}^0}{R} = -\ln P - \left[\frac{B_1^*}{V^*} + \frac{(B_1^*)^2 - C_1^* + C_1^*}{2 (V^*)^2} + \dots \right] \quad (3.63)$$

4. Capacidad calorífica a volumen constante.

$$\bar{C}_V - \bar{C}_V^0 = -T \int_{\bar{V}}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\bar{V}} d\bar{V} \quad (3.64)$$

$$\frac{\bar{C}_V - \bar{C}_V^0}{R} = - \frac{2B_1^* + B_2^*}{V^*} - \frac{2C_1^* + C_2^*}{2 (V^*)^2} + \dots \quad (3.65)$$

5. Capacidad calorífica a presión constante.

$$\bar{C}_p - \bar{C}_p^0 = -R - \frac{T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V}{V} - T \int_V^\infty \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \frac{d\bar{V}}{V} \quad (3.66)$$

$$\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_p^0}{R} = -\frac{B_2^*}{V^*} + \frac{(B^* - B_1^*)^2 - C^* + C_1^* - \frac{1}{2} C_2^*}{(V^*)^2} + \dots \quad (3.67)$$

Los valores de las funciones B_k^* y C_k^* se han desarrollado para el potencial de Lennard-Jones y para el potencial de Dymond, Rigby y - - Smith.

Si se quieren emplear estas ecuaciones para otros modelos de potencial, se pueden obtener las derivadas B_1^* , B_2^* , C_1^* y C_2^* por el modelo de diferencias finitas como método numérico de Euler.

Ejemplo.

Calcule las diferencias entre los valores ideal y real de: la entalpía, la entropía y el calor específico a volumen constante y presión constante del n-butano a 460°K y 15.7 atm.

Resolución.

a. Utilizando el modelo de Lennard-Jones, los parámetros de fuerza-para el n-butano son:

$$\sigma = 4.97 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 297^\circ\text{K}, \quad b_0 = 155 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

- b. Temperatura reducida:

$$T^* = \frac{T}{\epsilon/k} = 1.55$$

- c. Volumen real de n-butano a 460°K y 15.7 atm:

$$\bar{V} = 2223 \text{ cm}^3/\text{gmol} \quad (\text{referencia (69)})$$

- d. Volumen reducido:

$$V^* = \bar{V}/b_0 = 14.4$$

- e. De la tabla (B.1) se localizan los valores de B^* , B_1^* y B_2^* con T^* , y de la tabla (B.10) se localizan los valores de C^* , C_1^* y C_2^* con T^* .

$$B^* = -1.123 \quad C^* = 0.531$$

$$B_1^* = 2.305 \quad C_1^* = 0.394$$

$$B_2^* = -5.526 \quad C_2^* = 0.224$$

- f. Usando la ecuación (3.61), se calcula $\bar{H}-\bar{H}^0$.

$$\bar{H}-\bar{H}^0 = -2.99 \times 10^{12} \text{ erg/gmol}$$

- g. Usando la ecuación (3.63), se calcula $\bar{S}-\bar{S}^0$.

$$\bar{S}-\bar{S}^0 = -2.44 \times 10^8 \text{ erg/gmol } ^\circ\text{K}$$

- h. Usando la ecuación (3.65) se calcula $\bar{C}_V - \bar{C}_V^0$

$$\bar{C}_V - \bar{C}_V^0 = 5.4 \times 10^6 \text{ erg/gmol } ^\circ\text{K}$$

- i. Usando la ecuación (3.67) se calcula $\bar{C}_p - \bar{C}_p^0$.

$$\bar{C}_p - \bar{C}_p^0 = 3.65 \times 10^7 \text{ erg/gmol } ^\circ\text{K}$$

4. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES VIRIALES PARA MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS.

4.1 Reglas de Combinación.

El procedimiento para calcular los coeficientes viriales de una mezcla binaria de gases diluidos es el mismo que el presentado en el capítulo 3 para componentes puros, solo que ahora los parámetros de fuerza deben de considerar tanto las interacciones de moléculas iguales como de moléculas diferentes. Generalmente no se dispone de información de las constantes de fuerza para mezclas, por lo que se ha recurrido a reglas de combinación para obtenerlas a partir de los parámetros de fuerza de los componentes puros que constituyen dicha mezcla.

El primer intento para establecer reglas de combinación adecuadas y que fueron utilizadas durante mucho tiempo por los investigadores, son: las reglas de los diámetros aditivos para las distancias intermoleculares σ , y la media geométrica para la energía mínima ϵ .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.2)$$

La ecuación (4.1) solo es aplicable al modelo de esferas rígidas, y la ecuación (4.2) es sugerida por la teoría de las fuerzas de dispersión de London.

Las reglas de combinación anteriores aplican cuando las especies i, j , son polar-polar o bien cuando son no polar-no polar.

En mezclas donde están presentes tanto moléculas polares como no polares, es necesario especificar la interacción polar (subíndice p) - no polar (subíndice n), aplicándose las siguientes reglas semiempíricas:

$$\sigma_{np} = \frac{1}{2} (\sigma_n + \sigma_p) \xi^{-1/6} \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{np} = \xi^2 \sqrt{\epsilon_n \epsilon_p} \quad (4.4)$$

El factor ξ , está definido como:

$$\xi = [1 + \frac{1}{4} \frac{\alpha_n \mu_p^{*2}}{\sigma_n^2} \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}}] \quad (4.5)$$

Que es equivalente a:

$$\xi = [1 + 0.892 \frac{\alpha_n t_p^*}{(b_o)_n} \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}}]$$

En donde α_n es la polarizabilidad de la molécula no polar, en $\text{\AA}^3$, σ_n es el diámetro de la colisión de la molécula no polar, en $\text{\AA}$, $(b_o)_n$ es el segundo coeficiente virial para las moléculas no polares, según el modelo de esferas rígidas expresado en cm^3/gmol , μ_p^* es el momento dipolo reducido y es igual a $\mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$, el parámetro t_p^* está definido como $8^{-1/2} \mu^{*2}$.

A principios de la década anterior, se demostró que la media aritméti-

ca de las distancias intermoleculares no era consistente con la predicción precisa de las propiedades moleculares, sugiriéndose que la regla de combinación para los diámetros moleculares debería de ser una media geométrica al igual que la energía mínima ϵ .

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (4.6)$$

Alternativamente, otros autores como Fender y Halsey emplearon la media armónica para σ_{ij} en vez de la media aritmética, y la media armónica para ϵ en vez de la media geométrica de la ecuación (4.2).

$$\frac{2}{\sigma_{ij}} = \frac{1}{\sigma_{ii}} + \frac{1}{\sigma_{jj}} \quad (4.7)$$

$$\frac{2}{\epsilon_{ij}} = \frac{1}{\epsilon_{ii}} + \frac{1}{\epsilon_{jj}} \quad (4.8)$$

Que son equivalentes a:

$$\sigma_{ij} = \frac{2 \sigma_{ii} \sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \quad (4.9)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}} \quad (4.10)$$

Las reglas de combinación de la ecuación (4.1) a (4.10) son aplicables a todos los modelos de potencial ya analizados. Sin embargo, se han desarrollado reglas de combinación específicas que solo aplican a algunos modelos de potencial en particular.

4.1.1 Reglas de Combinación para el Modelo de Lennard-Jones.

Strunk y Custead desarrollaron expresiones para los parámetros de fuerza de mezclas multicomponentes para este potencial de la forma siguiente:

$$\sigma_{mez} = \sum_{k=1} x_k \sigma_k \quad (4.11)$$

$$\frac{\epsilon_{mez}}{k} = \frac{\sum x_k \left(\frac{\epsilon_k}{k}\right) \sigma_k^3}{\left(\sum x_k \sigma_k\right)^3} \quad (4.12)$$

Donde x_k es la fracción mol del componente k en la mezcla, ϵ_k y σ_k son los parámetros de fuerza del k ésimo componente.

En particular, para una mezcla binaria:

$$\sigma_{ij} = x_i \sigma_{ii} + (1-x_i) \sigma_{jj} \quad (4.13)$$

$$\frac{\epsilon_{ij}}{k} = \frac{x_i \left[\frac{\epsilon_{ii}}{k}\right] \sigma_{ii}^3 + (1-x_i) \left[\frac{\epsilon_{jj}}{k}\right] \sigma_{jj}^3}{[x_i \sigma_{ii} + (1-x_i) \sigma_{jj}]^3} \quad (4.14)$$

Por otra parte, Chang Lyoul Kong, basándose en la estructura del modelo del potencial, obtuvo expresiones diferentes a las anteriores para los parámetros de la mezcla en forma implícita:

$$\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} = (\epsilon_{ii} \sigma_{jj}^{12/2^{13}}) \left[1 + (\epsilon_{jj} \sigma_{jj}^{12} / \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12})^{1/13} \right]^{13} \quad (4.15)$$

$$\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = (\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \epsilon_{jj} \sigma_{jj}^6)^{1/2} \quad (4.16)$$

Otro conjunto de reglas recomendadas para el potencial de Lennard-Jones basadas en la energía de dispersión de rango amplio, es el propuesto por Díaz Peña y colaboradores.

$$\sigma_{ij}^6 = \frac{1}{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \sigma_{ii}^6 \sigma_{jj}^6)^{1/2}} (\beta_1 \beta_2)^{6 \langle \beta \rangle_m} \quad (4.17)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \sigma_{ii}^6 \sigma_{jj}^6)^{1/2}}{\sigma_{ij}^6} \quad (4.18)$$

donde β es igual a $(\epsilon \sigma^{12})^{1/3}$ y $\langle \beta \rangle_m$, es una media que puede ser aritmética (a), geométrica (g) o armónica (a'), es decir:

$$\langle \beta \rangle_a = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \quad (4.19)$$

$$\langle \beta \rangle_g = (\beta_1 \beta_2)^{1/2} \quad (4.20)$$

$$\langle \beta \rangle_{a'} = \frac{2 \beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \quad (4.21)$$

El potencial de Lennard-Jones puede ser escrito también en la siguiente forma:

$$F(r) = - (A/r^6) + (C/r^{12}) \quad (4.22)$$

El coeficiente de atracción A para una mezcla binaria, puede ser apro-

ximado por la siguiente ecuación:

$$A_{ij} = (3/4) 2 I_i I_j / (I_i + I_j) \quad (4.23)$$

De esta regla se deriva la siguiente ecuación:

$$\epsilon_{ij} = 2(I_i I_j)^{1/2} / (I_i + I_j) (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.24)$$

Combinando esta ecuación, con la ecuación (4.1) se llega a la regla -- propuesta por Hudson y McCoubrey:

$$\epsilon_{ij} = 2(I_i I_j)^{1/2} / (I_i + I_j) (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \\ 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3 / (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6 \quad (4.25)$$

Si los potenciales de ionización son iguales, esta ecuación se reduce a:

$$\epsilon_{ij} = 2^6 (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^3 / (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6 (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.26)$$

Usando la teoría de dispersión de London, se llega a la siguiente relación:

$$(3/4) I_i \alpha_i^2 = 2 \epsilon_{ii} \sigma_{ii} \quad (4.27)$$

donde I es el potencial de ionización y α es la polarizabilidad.

Combinando esta expresión con la ecuación (4.23), se llega a la

siguiente regla:

$$\epsilon_{ij} = \frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \alpha_i \alpha_j 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})}{(\alpha_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + \alpha_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6} \quad (4.28)$$

Fender y Halsey han propuesto la siguiente expresión para el coeficiente de atracción:

$$A_{ij} = \frac{6 m c^2 \alpha_i \alpha_j}{(\alpha_i / X_i) + (\alpha_j / X_j)} \quad (4.29)$$

donde m es la masa del electrón, c es la velocidad de la luz y X es la susceptibilidad diamagnética (ver tabla (4.1)).

Se pueden eliminar las α de la ecuación (4.29) y sustituir en la ecuación (4.23). Usando este resultado en combinación con (4.1),

$$\epsilon_{ij} = 2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} X_i X_j (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3 / (X_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + X_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj}) \quad (4.30)$$

Y en combinación con (4.1):

$$\epsilon_{ij} = \frac{2^7 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} X_i X_j (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^6}{(X_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + X_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6} \quad (4.31)$$

Fender y Halsey consideraron el caso cuando $X_i = X_j$ y cuando $\sigma_{ii} = \sigma_{jj}$ llegando a la ec. (4.10), es decir a la media armónica para ϵ_{ij} .

TABLA (4.1) CANTIDADES FISICAS USADAS EN LAS REGLAS DE COMBINACION.

G A S	POTENCIAL DE IONIZACION I (eV)	POLARIZABILIDAD $\alpha \times 10^{24}$ (cm ³)	SUSCEPTIBILIDAD - $\chi \times 10^{29}$ (u.e.s.)
CH ₄	13.16	2.60	2.04
CH ₃ CH ₃	11.65	4.47	4.54
Propano	11.08	6.29	6.41
Propileno	9.73	5.50	5.23
Butano	10.63	8.12	8.35
i-Butano	10.08	8.14	8.39
n-Pentano	10.55	9.95	10.47
neo-Pentano	10.55	9.95	10.46
n-Heptano	10.35	13.61	13.45
n-Octano	10.24	15.44	16.04
Benceno	9.24	10.32	9.11
Ciclohexano	9.88	10.87	11.31
CCl ₄	11.47	10.50	11.06
Cloroformo	11.42	8.23	9.89
H ₂	13.60	0.79	0.66
N ₂	15.51	1.76	2.00
CO	14.10	1.95	1.63
CO ₂	13.79	2.65	3.32

FUENTE: REF. (29)

TABLA (4.2). REGLAS DE COMBINACION PARA σ_{ij} y ϵ_{ij} PARA EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

FUENTE: REF. (29)

REGLA	σ_{ij}	ϵ_{ij}
(1)	$(\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2}$	$(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$
(2)	"	$\frac{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} 2 (I_i I_j)^{1/2}}{(I_i + I_j)}$
(3)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}{(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})}$
(4)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} X_i X_j (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^3}{(X_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + X_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj})}$
(5)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \alpha_i \alpha_j (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3}{(\alpha_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + \alpha_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj})}$
(6)	$1/2 (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$	$(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$
(7)	"	$\frac{2(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} (I_i I_j)^{1/2} 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3}{(I_i + I_j) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6}$
(8)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}{(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})}$
(9)	"	$\frac{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3}{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6}$
(10)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} X_i X_j (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3}{(X_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + X_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6}$
(11)	"	$\frac{2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \alpha_i \alpha_j (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3 2^6 (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3}{(\alpha_j^2 \sigma_{ii}^6 \epsilon_{ii} + \alpha_i^2 \sigma_{jj}^6 \epsilon_{jj}) (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})^6}$

4.1.2 Reglas de Combinación para el modelo de Buckingham modificado (Exp-6).

De acuerdo a la forma de este potencial, se pueden agrupar los parámetros de fuerza dentro de dos constantes.

$$\Gamma(r) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}, \quad r \geq r_{\max} \quad (2.28)$$

$$\Gamma(r) = - \left(\frac{A}{r^6} \right) + C \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \quad (4.32)$$

Donde:

$$A = \epsilon r_m^6 / \left(1 - \frac{6}{\alpha} \right) \quad (4.33)$$

$$C = 6\epsilon / \alpha \left(1 - \frac{6}{\alpha} \right) \quad (4.34)$$

Las reglas de combinación generales para A y C son:

$$\frac{A_{ij}}{(A_{ii}A_{jj})^{1/2}} = \frac{\epsilon_{ij}}{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}} \left[\frac{(r_{mij})^6}{(r_{mii}r_{mjj})^3} \right] \left[\frac{1 - \frac{6}{\alpha_{ij}}}{\left[1 - \frac{6}{\alpha_{ii}} \right] \left[1 - \frac{6}{\alpha_{jj}} \right]} \right]^{1/2} \quad (4.35)$$

$$\frac{C_{ij}}{(C_{ii}C_{jj})^{1/2}} = \frac{\epsilon_{ij}}{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}} \left[\frac{\alpha_{ij} \left(1 - \frac{6}{\alpha_{ij}} \right)}{\left[\alpha_{ii} \alpha_{jj} \left(1 - \frac{6}{\alpha_{ii}} \right) \left(1 - \frac{6}{\alpha_{jj}} \right) \right]^{1/2}} \right] \quad (4.36)$$

Suponiendo que $\alpha_{ij} = \alpha_{ii} = \alpha_{jj}$, las ecuaciones (4.35) y (4.36) se -

convierten en:

$$A_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}} \frac{(r_{mij})^6}{(r_{mii} r_{mjj})^3} (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad (4.37)$$

$$C_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}} (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (4.38)$$

Mason y Vanderslice han sugerido una regla de media geométrica para —
C:

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (4.39)$$

Dicha regla es en base a la teoría y a los estudios de colisiones moleculares.

4.1.3 Reglas de Combinación para el modelo de Kihara.

Las mejores reglas de combinación para el potencial de Kihara son las mismas que las recomendadas por Díaz Peña para el potencial de Lennard-Jones, al igual que las siguientes reglas:

$$\sigma_{ij}^6 = \frac{(I_i + I_j)}{2(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \sigma_{ii}^6 \sigma_{jj}^6 I_i I_j)^{1/2}} \left(\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \right)^{12} \langle \beta \rangle_m \quad (4.40)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{2(\epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \sigma_{ii}^6 \sigma_{jj}^6 I_i I_j)^{1/2}}{(I_i + I_j) \sigma_{ij}^6} \quad (4.41)$$

Donde I_i e I_j son los primeros potenciales de ionización del componentes i y j respectivamente, $\langle \beta \rangle^m$ tiene el mismo significado que en la ecuación (4.17).

4.1.4 Reglas de combinación para el modelo de Morse.

Para el potencial de Morse se tienen tres parámetros $(\epsilon, \sigma, \tilde{C})$ los cuales están implícitos en las siguientes relaciones:

$$(\epsilon_{ij} \tilde{C}_{ij} e^{2\tilde{C}_{ij}/\sigma_{ij}})^{\sigma_{ij}/\tilde{C}_{ij}} = [\epsilon_{ii} \tilde{C}_{ii} e^{2\tilde{C}_{ii}/\sigma_{ii}}]^{\sigma_{ii}/2 \tilde{C}_{ii}} [\epsilon_{jj} \tilde{C}_{jj} e^{2\tilde{C}_{jj}/\sigma_{jj}}]^{\sigma_{jj}/2 \tilde{C}_{jj}} \quad (4.42)$$

$$\sigma_{ij}/\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} [(\sigma_{ii}/\tilde{C}_{ii}) + (\sigma_{jj}/\tilde{C}_{jj})] \quad (4.43)$$

$$(\epsilon_{ii} \tilde{C}_{ii} \epsilon_{jj} \tilde{C}_{jj})^{1/2} = \epsilon_{ij} \exp \left\{ \sigma_{ij} [(\tilde{C}_{ii}/2 \sigma_{ii}) + (\tilde{C}_{jj}/2 \sigma_{jj})] \right\} \quad (4.44)$$

4.1.5 Reglas de combinación para el modelo de Dymond-Alder.

Entre las distintas reglas de mezclado que han sido probadas en estudios previos por varios autores, las siguientes relaciones desarrolladas por Lin y Robinson son las que más éxito tienen para la evaluación de ϵ_{ij} para el potencial de Dymond-Alder:

REGLA No.

R E G L A

$$I \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$$

REGLA No.

R E G L A

$$\text{II} \quad \epsilon_{ij} = 2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} / (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})$$

$$\text{III} \quad \epsilon_{ij} = (1/\sigma_{ij}^6) (\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \epsilon_{jj} \sigma_{jj}^6)^{1/2}$$

$$\text{IV} \quad \epsilon_{ij} = (1/\sigma_{ij}^3) (\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^3 \epsilon_{jj} \sigma_{jj}^3)^{1/2}$$

$$\text{V} \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} [(\sigma_{ii} \sigma_{jj}) / \sigma_{ij}^2]^3 [2(I_{ii} I_{jj})^{1/2} / (I_{ii} + I_{jj})]$$

$$\text{VI} \quad \epsilon_{ij} = [2 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} / (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})] (\sigma_{ii} \sigma_{jj} / \sigma_{ij}^2)^6 \frac{(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \sigma_{ij}^6 / X_i X_j}{(\epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 / X_i) + (\epsilon_{jj} \sigma_{jj}^6 / X_j)}$$

La regla número II, es una simplificación de la regla número IV. Las reglas I y III son simplificaciones directas de la regla número V.

Las reglas anteriores, con excepción de las I y II, requieren de un valor σ_{ij} para predecir ϵ_{ij} . Las reglas de combinación para σ_{ij} que pueden emplearse para este potencial pueden ser las dadas en las ecuaciones (4.1) y (4.6).

Por otra parte, Ch. Lyoul Kong desarrolló una regla de combinación para σ_{ij} basándose en la estructura teórica del modelo de potencial de Dymond-Alder:

$$\sigma_{ij} = (N_i^* s_i \sigma_{ii} + N_j^* s_j \sigma_{jj}) / (N_i^* s_i + N_j^* s_j) \quad (4.45)$$

Esta ecuación es un promedio ponderado de los valores de σ_{ii} y σ_{jj} definiendo apropiadamente el parámetro N^* . Estrictamente hablando, el valor de este parámetro solo puede ser fijado a través de cálculos iterativos. Sin embargo puede suponerse que N^* puede ser relacionado con el número efectivo de electrones de la última órbita y s es un parámetro que puede ser aproximado por la raíz cuadrada del potencial de ionización I , el cual es utilizado en la regla V para σ_{ij} .

En la regla número V, I representa el potencial de ionización y es desarrollada en forma análoga a la ecuación (4.24). Finalmente, la regla VI tiene una deducción similar a las reglas de combinación (4.30) y (4.31), siendo X la susceptibilidad diamagnética. Los valores para I , α , y X son reportados en la tabla (4.1) para varias sustancias gaseosas.

4.2 Segundo coeficiente virial para mezclas binarias.

El cálculo del segundo coeficiente virial para mezclas binarias se hace de la siguiente manera: una vez evaluadas las constantes de fuerza con alguna de las reglas de combinación expuestas anteriormente, se puede hacer uso de las tablas de la función B^* para los distintos modelos de potencial para evaluar los coeficientes viriales de las diversas combinaciones de las dos moléculas diferentes las cuales serían: $i=1, j=1$; $i=1, j=2$; $i=1, j=2$; con lo que finalmente se calcularía el segundo coeficiente virial de la mezcla como:

$$B_{\text{mezcla}}(T) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p B_{ij}(T) X_i X_j \quad (4.46)$$

Donde X_i es la fracción mol de la especie i en la mezcla y X_j es la fracción mol de la especie j .

La ecuación (4.46) expandida para una mezcla binaria sería:

$$B_{\text{mezcla}}^{(T)} = X_1^2 B_{11} + 2 X_1 X_2 B_{12} + X_2^2 B_{22} \quad (4.47)$$

B_{11} y B_{22} son los segundos coeficientes viriales para los componentes puros 1 y 2 respectivamente, B_{12} se denomina "coeficiente cruzado" y se calcula con la función potencial $\Gamma_{12}(r_{12})$ la cual describe la interacción entre las moléculas de la especie 1 y la especie 2, utilizando los parámetros σ_{12} y ϵ_{12} que se calculan usando algunas reglas de mezclado.

4.2.1 Ejemplos de Aplicación.

El algoritmo de cálculo del segundo coeficiente virial para mezclas binarias es básicamente el mismo que el utilizado para componentes puros gaseosos, como lo muestran los siguientes ejemplos en los que se emplean las diversas reglas de combinación para los parámetros de fuerza.

Ejemplo 1.

Calcular el segundo coeficiente virial a 461°K para una mezcla con 30% en mol de nitrógeno y 70% en mol de n-butano, utilizando el potencial de Lennard-Jones.

1. Las constantes de fuerza del potencial de Lennard-Jones, para los respectivos componentes puros son:

$$\text{nitrógeno (1)} \quad \sigma_{11} = 3.698 \text{ \AA} \quad \epsilon_{11/k} = 95.05^\circ\text{K} \quad b_o(1) = 63.78 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$\text{n-butano (2)} \quad \sigma_{22} = 4.971 \text{ \AA} \quad \epsilon_{22/k} = 297^\circ\text{K} \quad b_o(2) = 155 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

2. Empleando la regla de media aritmética para calcular el diámetro de colisión σ_{12} de la mezcla binaria:

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

$$\sigma_{12} = 4.334 \text{ \AA}$$

3. Utilizando la media geométrica para calcular la energía mínima ϵ_{12} de la mezcla binaria.

$$\epsilon_{12/k} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{11}}{k}\right) \left(\frac{\epsilon_{22}}{k}\right)}$$

$$\epsilon_{12/k} = 168.02^\circ\text{K}$$

4. Evaluando el segundo coeficiente virial para esferas rígidas para la mezcla:

$$b_o(12) = \frac{2}{3} N \pi \sigma_{12}^2$$

$$b_o(12) = 102.73 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}, \quad b_o(1) = 63.78, \quad b_o(2) = 155$$

5. Calculando las temperaturas reducidas correspondientes:

$$\text{nitrógeno: } T_1^* = T/\epsilon_{11}/k = 4.85$$

$$\text{n-butano: } T_2^* = T/\epsilon_{22}/k = 1.55$$

$$\text{mezcla binaria: } T_{12}^* = T/\epsilon_{12}/k = 2.74$$

6. Evaluando la función B_{ij}^* de los compuestos puros y de la mezcla, de la tabla (B.1):

$$B_{(1)}^* = 0.2280, \quad a \quad T_1^* = 0.2280$$

$$B_{(2)}^* = -1.1235, \quad a \quad T_2^* = 1.55$$

$$B_{(12)}^* = -0.2040, \quad a \quad T_{12}^* = 2.74$$

7. Evaluando el segundo coeficiente virial cruzado B_{12} y los segundos coeficientes viriales de los gases puros B_{11} y B_{22} :

$$B_{11} = b_o(1)B_1^*(T_1^*) = (63.78)(0.228) = 14.5418 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$B_{22} = b_o(2)B_2^*(T_2^*) = (155)(-1.1235) = -174.1425 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$B_{12} = b_o(12)B_{12}^*(T_{12}^*) = (102.73)(-0.2040) = -20.9569 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

8. Evaluando finalmente el segundo coeficiente virial de la mezcla:

$$B_{\text{mezcla}} = Y_1^2 B_{11} + 2 Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}$$

$$B_{\text{mezcla}} = -92.822 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

9. Valor experimental

$$B_{\text{mezcla}} = -132.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

10. % de error:

$$29.9\%$$

Ejemplo 2.

Calcular el segundo coeficiente virial para la mezcla constituida por 30% en mol de nitrógeno y 70% en mol de n-butano a 370°F, utilizando las medias armónicas como reglas de combinación de los parámetros de fuerza.

$$1. \quad \sigma_{12} = \frac{2 \sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} = 4.2410 \text{ \AA}$$

$$2. \quad \epsilon_{12/k} = \frac{2 \epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = 144.01^\circ\text{K}$$

$$3. \quad T_{12}^* = \frac{T}{\epsilon_{12/k}} = 3.2$$

$$4. \quad \text{De la tabla (B.1) del apéndice: } B_{12}^* = -0.0557$$

$$5. \quad b_{o(12)} = 96.222$$

$$6. \quad B_{12} = b_{o(12)} B_{12}^* (T_{12}^*) = (96.222) (-0.0557) = -5.3596$$

7. Los valores de B_{11} y B_{22} son los mismos que en el ejemplo anterior, ya que en su cálculo no intervienen reglas de mezclado.

$$8. \quad B_{\text{mezcla}} = Y_1^2 B_{11} + 2 Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}$$

$$B_{\text{mezcla}} = -86.27 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$9. \quad \% \text{ de error} = 34.93$$

Ejemplo 3.

Calcular el segundo coeficiente virial a 100°C para una mezcla equimolar de metano (1) y propano (2) utilizando el potencial de Lennard-Jones.

Siguiendo el algoritmo de cálculo del ejemplo 1:

$$1. \quad \text{Metano: } \sigma_{11} = 3.817 \text{ \AA} \quad \epsilon_{11/k} = 148.2^\circ\text{K} \quad b_{o(1)} = 70.16 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$\text{Propano: } \sigma_{22} = 5.637 \text{ \AA} \quad \epsilon_{22/k} = 242.0^\circ\text{K} \quad b_{o(2)} = 226.0 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$2. \quad \sigma_{12/k} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) = 4.727 \text{ \AA}$$

$$3. \quad \epsilon_{12/k} = \sqrt{\epsilon_{11} \epsilon_{22}} = 189.38^\circ\text{K}$$

$$4. \quad b_{o(12)} = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{12}^3 = 133.24 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$5. \quad T_1^* = \frac{T}{\epsilon_{11/k}} = \frac{373}{148.2} = 2.518$$

$$T_2^* = \frac{T}{\epsilon_{22/k}} = \frac{373}{242} = 1.542$$

$$T_{12}^* = \frac{T}{\epsilon_{12/k}} = \frac{373}{185.38} = 1.97$$

6. De la tabla (B.1) del apéndice:

$$B_1^* = -0.30424$$

$$B_2^* = -1.13589$$

$$B_{12}^* = -0.66624$$

$$7. \quad B_{11} = b_{o(1)} B_1^* = (70.16)(-0.30424) = -21.3459 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$B_{22} = b_{o(2)} B_2^* = (226)(-1.13589) = -256.71 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$B_{12} = b_{o(12)} B_{12}^* = (133.24)(-0.66624) = -88.77 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$8. \quad B_{\text{mezcla}} = Y_1^2 B_{11} + 2 Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}$$

$$B_{\text{mezcla}} = -113.89 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$9. \quad B_{\text{mezcla}}^{\text{exp}} = -102.75 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$10. \quad \% \text{ de error} = 10.78$$

Ejemplo 4.

Calcular el segundo coeficiente virial a 100°C para una mezcla equimolar de metano y propano, utilizando las reglas armónicas como regla de combinación para los parámetros de fuerza.

$$1. \quad \sigma_{12} = \frac{2 \sigma_{11} \sigma_{22}}{\sigma_{11} + \sigma_{22}} = 4.55 \text{ \AA}$$

$$2. \quad \epsilon_{12/k} = \frac{2 \epsilon_{11} \epsilon_{22}}{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}} = 170.70^\circ \text{K}$$

$$3. \quad T_{12}^* = \frac{T}{12/k} = \frac{373}{170.7} = 2.18$$

$$4. \quad \text{De la tabla (B.1) del apéndice: } B_{12}^* = -0.49549$$

$$5. \quad b_{o(12)} = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{12}^2 = 118.96 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$6. \quad B_{12} = b_{o(12)} B^*(T_{12}^*) = -58.94 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

7. Los valores de B_{11} y B_{22} son iguales a los del ejemplo 3, ya que para calcularlos no se requieren reglas de combinación.

$$8. \quad B_{\text{mezcla}} = Y_1^2 B_1 + 2 Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_2$$

$$B_{\text{mezcla}} = -98.98 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$9. \quad \% \text{ de error} = 3.66$$

4.2.2 Resultados

En la tabla (4.3) se comparan los valores de $B_{12}(T)$ calculados a partir del modelo de potencial de Lennard-Jones, con los valores experimentales para varias mezclas binarias gaseosas. El cálculo de los coeficientes viriales cruzados se realizó utilizando las reglas enlistadas en la tabla (4.2). La comparación entre reglas de combinación se efectuó por medio de la desviación estándar $s(y)$ definida como:

$$s(y) = \sum_{i=1}^p \left| (B_{12})_{i(\text{exp})} - (B_{12})_{i(\text{calc})} \right|^2 / (p-1)^{1/2} \quad (4.48)$$

donde y = número asignado de la regla usada, tal como se definió en la tabla (4.2). Los valores de $s(y)$ se muestran en la tabla (4.3). Usando este criterio como base de comparación, la regla que tiene la mejor predicción, es aquella que tiene el valor más bajo de $s(y)$ para todas las mezclas consideradas, D . Los resultados de este método de comparación son mostrados en la última hilera de la tabla (4.3). Un segundo método consiste en comparar la desviación $s(y)$ de todas las reglas para cada mezcla, eligiendo la que tenga el menor valor de desviación, siendo ésta la que mejor predice para esa mezcla en particular.

De acuerdo al primer criterio mostrado en la última hilera de la tabla (4.3), la regla (2) es la que tiene la mejor dirección, seguida por la regla (1); y la regla (6) es la tercera. Los resultados por el segundo procedimiento de comparación son los siguientes: la regla (6) predice mejor en 6.5 de los casos, mientras la regla (1), en 5.5 de los casos y la regla (2) en un solo caso. Observando la tabla (4.3) vemos que en seis de los casos donde la regla (6) predice mejor, la predicción de la regla (1), está muy cercana a ella (con excepción del sistema benceno-ciclohexano); por otra parte, en doce de los casos donde la regla (1) o (2) predicen mejor que la regla (6), esta última es extremadamente deficiente.

La regla (2) está formada por una media geométrica para el diámetro de colisión, junto con una media geométrica para la energía mínima ϵ_{ij} modificada por los efectos de las diferencias de los potenciales de ionización. Esta es la regla que mejor predice de acuerdo a los

resultados mostrados. Le sigue la regla (1), la cual se compone de medias geométricas para ambos parámetros. La regla (6), que es la combinación convencional de Lorentz (ecuación (4.1)) y Berthelot (ecuación (4.2)) es la siguiente en el orden de predicción. Las reglas (3) y (8) que contienen las medias armónicas para ϵ_{ij} , tienen una predicción muy cercana a las tres primeras y en varios sistemas binarios dan mejores resultados.

Con respecto al potencial de Dymond-Alder, se comparan las reglas I a la VI presentadas en la sección 4.1.5, para distintas mezclas de gases nobles. En la tabla (4.4) se presentan valores de $[B_{12}^{(exp)} - B_{12}^{(calc)}]$ empleando valores de σ_{ij} experimentales, mientras en la tabla (4.5) se presentan los mismos valores pero para σ_{ij} calculada a partir de una media aritmética. De estas dos tablas son de relevancia los siguientes puntos:

- a) Todas estas reglas de combinación proporcionan una buena representación de las interacciones entre moléculas pequeñas, por ejemplo, He-Ne, pero no así en pares de moléculas más grandes, como Kr-Xe.
- b) La regla de combinación II, que es la más ampliamente usada para ϵ_{ij} , es totalmente inadecuada para algunos pares de moléculas.
- c) La regla de mezclado armónica (regla II) produce resultados uniformemente satisfactorios en sistemas binarios que no contienen helio. Para tales sistemas, la regla II produce valores

muy bajos de ϵ_{ij} dando valores positivos para las desviaciones de B_{ij} calculado.

Por otro lado, la regla de combinación para σ_{ij} también para el potencial de Alder, y la cual contiene el parámetro N^* , ha sido ampliamente estudiada, (ecuación 4.45). Los resultados que esta regla proporciona son comparados en las gráficas (4.1), (4.2) y (4.4) para los sistemas A_r-CH_4 , Ar-Kr y Ne-Ar respectivamente. En la tabla (4.6) se presentan los distintos conjuntos de reglas de mezclado que son probadas en estas gráficas, mientras en la tabla (4.7) se da una comparación de los resultados σ_{ij} y ϵ_{ij} utilizando las reglas aritméticas, geométrica y armónica con respecto a la ecuación (4.45) para varias mezclas binarias.

En general, puede observarse de las anteriores gráficas que los valores de B_{ij} son insensibles a la regla de mezclado seleccionada para el potencial de Dymond-Alder, a excepción del conjunto de reglas marcado con la letra "d" el cual tiende a tener una mayor desviación con respecto a los puntos experimentales.

Finalmente, las reglas de combinación (4.43) y (4.44) para el potencial de Morse se comparan con datos experimentales para los sistemas Ne-Ar, Ne-Kr y Ar-Kr en las gráficas (4.3) y (4.5) respectivamente, dando buenos resultados.

TABLA (4.3) EVALUACION DEL ORDEN DE LA MEJOR PREDICCION PARA DISTINTAS
REGLAS DE MEZCLADO, EMPLEANDO EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

Mezcla binaria	(1)	N U M E R O		D E		R E G L A	(6)
		(2)	(3)	(4)	(5)		
CH ₄ - CH ₃ CH ₃	15.7	16.1	21.6	32.5	18.4		15.6
CH ₄ - Propano	12.6	13.2	14.0	54.0	83.3		12.3
CH ₄ - n-Butano	14.4	15.4	24.5	19.6	14.5		12.4
CH ₄ - i-Butano	3.9	3.7	13.2	3.9	7.1		6.2
CH ₄ - neo-Pentano	22.2	20.0	16.9	69.8	118.5		57.3
CH ₄ - n-Pentano	14.6	15.0	14.8	185.9	220.7		54.2
CH ₄ - CO ₂	2.7	2.7	1.8	1.4	17.7		3.1
Etano - CO ₂	10.5	9.9	9.1	16.6	33.8		11.0
Etano - Propileno	4.9	5.7	6.1	29.9	23.6		4.1
C ₆ H ₆ - Ciclohexano	317.3	318.5	377.7	1314.9	1193.3		219.7
Propano - CO ₂	34.0	32.0	34.0	13.9	19.3		42.0
n-Butano - CO ₂	18.2	15.6	11.4	6.2	26.3		18.6
N ₂ - Etano	7.1	7.2	12.5	7.2	7.9		7.1
N ₂ - n-Butano	14.5	12.3	4.1	14.4	14.1		15.3
N ₂ - CO ₂	5.6	5.8	11.7	14.4	18.6		5.3
Propano-n-Heptano	87.6	86.6	85.9	668.1	648.7		210.3
Propano-n-Octano	147.6	146.1	144.8	879.3	891.2		348.7
C ₆ H ₆ - H ₂	47.7	49.1	70.8	88.5	88.6		93.3
C ₆ H ₆ - CO	40.2	44.6	52.1	167.7	172.0		52.0
n-Octano-H ₂	97.0	98.2	129.1	149.2	144.7		314.2
n-Octano-CO	90.8	95.4	103.9	356.1	362.8		169.7
Butano-Isobutano	101.1	101.3	101.3	110.7	116.9		100.5
CH ₄ - Si(CH ₃) ₄	36.7	32.5	30.7	77.5	132.2		83.3
Orden de acuerdo a la me jor predicción de Bij(T)	2	1	4	8	9		3

TABLA (4.3) CONTINUACION.

Mezcla binaria	NUMERO (7)	DE (8)	REGLA (9)	(10)	(11)	Regla que predice con menor des- viación.
CH ₄ - Etano		21.5	15.9	32.7	18.3	(6)
CH ₄ - Propano	56.4	12.2	55.7	92.2	82.5	(8)
CH ₄ - n-Butano	23.2	22.6	22.2	27.3	12.5	(6)
CH ₄ - i-Butano	15.8	9.8	14.0	14.0	4.0	(2)
CH ₄ - neo-Pentano	95.3	50.8	93.6	159.1	116.4	(3)
CH ₄ - n-Pentano	207.3	52.6	205.9	309.5	263.4	(1)
CH ₄ - CO ₂	0.8	2.3	0.8	1.3	17.5	(7), (9)
Etano - CO ₂	8.2	9.6	8.8	18.1	33.6	(7)
Etano - Propileno	9.2	5.0	8.2	33.6	22.4	(6)
C ₆ H ₆ - Ciclohexano	557.2	285.0	556.2	1425.0	1169.0	(6)
Propano - CO ₂	12.2	42.0	12.2	39.0	26.3	(7), (9)
n-Butano - CO ₂	13.9	11.8	16.5	7.2	26.0	(4)
N ₂ - Etano	7.2	12.5	7.2	7.2	7.9	(1), (6)
N ₂ - n-Butano	5.3	3.8	7.3	7.2	15.0	(8)
N ₂ - CO ₂	8.5	11.4	8.3	17.0	18.4	(6)
Propano - n-Heptano	360.0	208.2	359.2	930.5	664.2	(3)
Propano-n-Octano	557.0	345.0	576.5	1265.8	972.1	(3)
C ₆ H ₆ - H ₂	157.9	131.3	157.6	147.4	160.7	(1)
C ₆ H ₆ - CO	191.7	62.2	188.4	260.5	218.4	(1)
n-Octano - H ₂	447.5	394.0	448.0	316.8	431.4	(1)
n-Octano - CO	640.8	188.3	639.4	633.1	662.8	(1)
Butano - i-Butano	102.9	102.7	102.7	112.3	116.4	(6)
CH ₄ - Si(CH ₃) ₄	120.1	75.5	117.2	192.7	134.4	(3)
Orden de acuerdo a la mejor predicción de - B _{ij} (T)	6	5	7	11	10	

FUENTE: REF. (29).

TABLA (4.4) DESVIACION EN LA PREDICCIÓN DE LOS VALORES DE $B_{ij}(T)$ (cm^3/gmol) CON DIFERENTES REGLAS DE COMBINACIÓN PARA ϵ_{ij} USANDO σ_{ij} EXPERIMENTALES.

REGLA	He-Ne	He-Ar	He-Kr	He-Xe	Ne-Ar
I	-0.0	-1.9	-5.8	-12.3	-6.1
II	0.3	1.8	1.2	4.9	1.0
III	-0.1	0.7	-2.8	3.1	0.5
IV	-0.1	-0.4	-4.6	-2.4	-2.5
V	-0.1	0.8	-2.9	3.8	0.9
VI	0.2	0.9	-1.2	3.5	1.2

REGLA	Ne-Kr	Ne-Xe	Ar-Kr	Ar-Xe	Kr-Xe
I	-12.9	-20.1	-4.2	- 7.2	-3.8
II	1.4	- 1.0	0.3	1.7	-0.9
III	-2.5	- 7.4	-5.2	-17.3	-3.8
IV	-7.4	-13.2	-4.7	-12.2	-3.8
V	-1.6	- 5.5	-4.6	-15.6	-3.1
VI	-1.7	- 6.0	-5.2	-17.7	-7.2

FUENTE: REF. (53)

TABLA (4.5) DESVIACION DE LA PREDICCIÓN DE LOS VALORES DE $B_{ij}(T)$ (cm^3/gmol) CON DIFERENTES REGLAS DE COMBINACIÓN PARA ϵ_{ij} USANDO $\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$.

REGLA	He-Ne	He-Ar	He-Kr	He-Xe	Ne-Ar
I	0.1	-4.2	-6.9	-15.2	-5.5
II	0.5	-1.6	-0.1	- 2.4	1.1
III	0.1	-3.7	-5.8	-12.1	-4.3
IV	0.1	-3.9	-6.3	-13.7	-4.9
V	0.1	-3.6	-6.2	-10.9	-3.8
VI	0.4	-3.4	-6.1	-11.5	-3.4

REGLA	Ne-Kr	Ne-Xe	Ar-Kr	Ar-Xe	Kr-Xe
I	-11.6	-19.1	-4.7	-10.7	-5.5
II	1.7	- 1.2	-0.1	- 1.5	-2.5
III	-8.9	-13.5	-3.5	- 6.4	-2.1
IV	-10.1	-16.2	-4.2	- 8.5	-4.2
V	- 7.7	-11.4	-3.1	- 4.8	-2.1
VI	- 7.8	-11.9	-3.7	- 6.2	-2.6

FUENTE: REF. (53)

TABLA (4.6) REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-ALDER EMPLEADAS EN LA GRAFICAS (4.1), (4.2) Y (4.4).

REGLA	σ_{ij}	ϵ_{ij}
a	$\frac{N_i^* z_i \sigma_{ii} + N_j^* z_j \sigma_{jj}}{N_i^* z_i + N_j^* z_j}$	$\frac{2\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}}$
b	$\frac{N_i^* z_i \sigma_{ii} + N_j^* z_j \sigma_{jj}}{N_i^* z_i + N_j^* z_j}$	$\frac{2\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^2\epsilon_{jj}\sigma_{jj}^2(1/\sigma_{ij}^2)}{(a_i/a_j)\epsilon_{ii}\sigma_{ii}^2 + (a_j/a_i)\epsilon_{jj}\sigma_{jj}^2}$
c	$\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$	$\frac{2\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}}$
d	$(\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$	$(\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$

FUENTE: REF. (53).

TABLA (4.7) COMPARACION ENTRE LAS DIFERENTES REGLAS DE COMBINACION PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-ALDER PARA VARIAS MEZCLAS BINARIAS.

	$\sigma_{ij}(\text{\AA})$			$\epsilon_{ij}/\text{\AA}^\circ\text{K}$		
	Exp.	$\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$	$(\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$	Exp.	$\frac{2\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}}$	$(\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$
Ne-Ar	3.008	2.974	2.959	67.82	65.59	77.09
Ne-Kr	3.143	3.079	3.053	73.74	70.53	91.80
Ne-Xe	3.366	3.247	3.198	73.82	74.03	106.95
Ar-Kr	3.377	3.372	3.370	162.40	162.1	164.1
Ar-Xe	3.567	3.541	3.530	179.1	181.9	191.7
Ar-CH ₄	3.469	3.452	3.447	146.0	153.0	154.0

FUENTE: REF. (44).

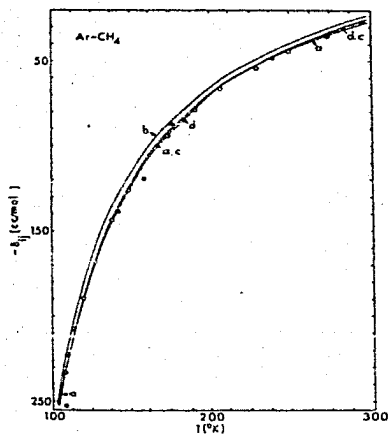


FIG.(4.1) COMPARACION DE $B_{1j}(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA LA MEZCLA ARGON-METANO, EN FUNCION DE LA TEMPERATURA EMPLEANDO LAS REGLAS DE COMBINACION DE LA TABLA (4.6).

FUENTE: REF.(53).

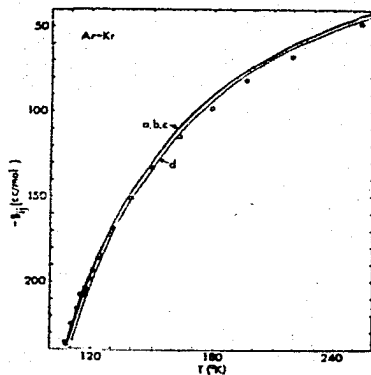


FIG.(4.2) COMPARACION DE $B_{1j}(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA LA MEZCLA ARGON-KRIPTON EN FUNCION DE LA TEMPERATURA EMPLEANDO LAS REGLAS DE COMBINACION DE LA TABLA (4.6).

FUENTE: REF.(53).

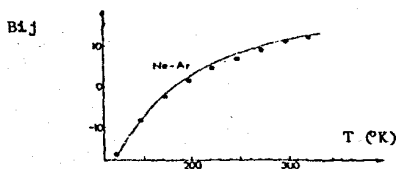


FIG.(4.3) COMPARACION DE $B_{1j}(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA LA MEZCLA NEON-ARGON EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE MORSE.

FUENTE REF. (44).

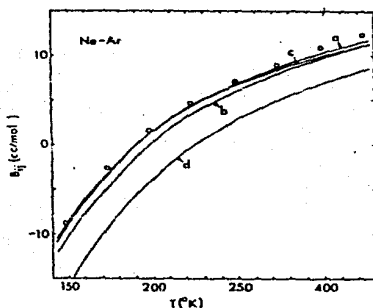


FIG.(4.4) COMPARACION DE $B_{1j}(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA LA MEZCLA NEON-ARGON EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE MORSE.

FUENTE: REF.(55).

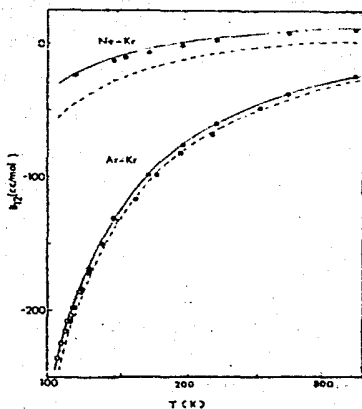


FIG.(4.5) COMPARACION DE $B_{1j}(T)$ CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA LAS MEZCLAS NEON-KRIPTON Y ARGON-KRIPTON EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE MORSE.

FUENTE: REF. (44).

4.3 Tercer Coeficiente Virial para Mezclas Binarias.

El tercer coeficiente virial de una mezcla está relacionado con los diversos coeficientes C_{ijk} , los cuales toman en cuenta las interacciones entre las tres moléculas i , j y k . En un gas puro, la identidad química de estas tres moléculas es siempre la misma, pero en una mezcla las moléculas i , j y k pueden ser de especies diferentes. En una mezcla binaria en particular, existen cuatro coeficientes C_{ijk} . Dos de ellos corresponden a los terceros coeficientes viriales de los componentes puros, y los otros dos son coeficientes cruzados. Ya que los terceros coeficientes viriales toman en cuenta interacciones entre tres moléculas, puede mostrarse rigurosamente que el tercer coeficiente virial de una mezcla es una función cúbica de las fracciones mol. Para una mezcla binaria de dos componentes i y j :

$$C_{\text{mezcla}}(T) = X_i^3 C_{i111} + 3 X_i^2 X_j C_{i112} + 3 X_i X_j^2 C_{i122} + X_j^3 C_{j222} \quad (4.49)$$

Esta ecuación puede ser generalizada rigurosamente para mezclas multicomponentes como:

$$C_{\text{mezcla}}(T) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m X_i X_j X_k C_{ijk} \quad (4.50)$$

Los coeficientes C_{ijk} están relacionados con los potenciales intermoleculares Γ_{ij} , Γ_{ik} y Γ_{jk} por una ecuación de la misma forma que la ecuación (3.2):

$$C_{ijk} = \frac{-8 \pi^2 N^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_{ij}-r_{ik}}^{r_{ij}+r_{ik}} [f_{ij} f_{ik} f_{jk} r_{ij} r_{ik} r_{jk}] dr_{ij} dr_{ik} dr_{jk} \quad (4.51)$$

Donde:

$$f_{ij} = \exp (- \Gamma_{ij}/kT) \quad (4.52)$$

$$f_{ik} = \exp (- \Gamma_{ik}/kT) \quad (4.52.1)$$

$$f_{jk} = \exp (- \Gamma_{jk}/kT) \quad (4.52.2)$$

Las ecuaciones anteriores son el resultado riguroso de la termodinámica estadística y no están sujetas a otras suposiciones que no sean en las que está basada la ecuación de estado virial por sí misma. El significado físico de las ecuaciones (4.49) y (4.50), no es difícil de entender, ya que tales ecuaciones son consecuencia lógica del significado de los coeficientes viriales individuales. Cada uno de los coeficientes viriales individuales describen una interacción particular y el coeficiente virial de una mezcla es meramente una sumatoria de los coeficientes individuales, apropiadamente ponderados con respecto a la composición de la mezcla.

Las reglas de combinación aplicables al cálculo de $C(T)$ para mezclas binarias, son una extensión de las reglas utilizadas para $B(T)$. Sin embargo, para los subíndices denotan la interacción de dos moléculas iguales y una diferente y la interacción entre tres moléculas iguales. Las principales reglas de mezclado para $C(T)$ son las siguientes:

a) Regla aritmética para diámetros de colisión.

$$\sigma_{112} = \frac{1}{3} (2 \sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.53)$$

$$\sigma_{221} = \frac{1}{3} (2 \sigma_{22} + \sigma_{11}) \quad (4.54)$$

- b) Regla geométrica para diámetros de colisión y energías mínimas de interacción:

$$\sigma_{112} = \sqrt[3]{\sigma_{11}^2 \sigma_{22}} \quad (4.55)$$

$$\sigma_{221} = \sqrt[3]{\sigma_{22}^2 \sigma_{11}} \quad (4.56)$$

$$\epsilon_{112} = \sqrt[3]{\epsilon_{11}^2 \epsilon_{22}} \quad (4.57)$$

$$\epsilon_{221} = \sqrt[3]{\epsilon_{22}^2 \epsilon_{11}} \quad (4.58)$$

- c) Regla armónica para diámetros de colisión y energías mínimas de interacción:

$$\sigma_{112} = \frac{3}{2} \frac{\sigma_{11} \sigma_{22}}{\sigma_{22} + \sigma_{11}} \quad (4.59)$$

$$\sigma_{221} = \frac{3}{2} \frac{\sigma_{11} \sigma_{22}}{\sigma_{11} + \sigma_{22}} \quad (4.60)$$

$$\epsilon_{112} = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_{11} \epsilon_{22}}{\epsilon_{22} + \epsilon_{11}} \quad (4.61)$$

$$\epsilon_{221} = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_{11} \epsilon_{22}}{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}} \quad (4.62)$$

Los parámetros σ_{11} , ϵ_{11} y σ_{22} , ϵ_{22} , denotan los diámetros de colisión y energía mínima de interacción de los componentes puros de la mezcla binaria.

4.3.1 Ejemplos de Aplicación.

Primero se elige la regla de combinación y el modelo de potencial, posteriormente se realizan los cálculos para evaluar $C(T)$ siguiendo un algoritmo de cálculo similar de la sección 3.3.6 y utilizando las reglas de mezclado descritas en la sección 4.3.

Ejemplo 5.

Evaluar el tercer coeficiente virial a 461 K para una mezcla binaria compuesta de 30% de nitrógeno (1) y 70% de n-butano (2) empleando el potencial de Lennard-Jones.

1. Los parámetros de fuerza de los componentes puros son:

$$\text{nitrógeno (1): } \sigma_{111} = 3.698 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{111/k} = 95.05 \text{ K}$$

$$\text{n-butano (2): } \sigma_{222} = 4.971 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{222/k} = 297 \text{ K}$$

2. Eligiendo las reglas de combinación:

Media aritmética para σ .

$$\sigma_{112} = \frac{1}{3}(2\sigma_1 + \sigma_2) = 4.122 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{221} = \frac{1}{3}(2\sigma_2 + \sigma_1) = 4.546 \text{ \AA}$$

3. Media geométrica para ϵ .

$$\epsilon_{112/k} = \sqrt[3]{\epsilon_{111}^2 \epsilon_{222}} = 138.96 \text{ K}$$

$$\epsilon_{221/k} = \sqrt[3]{\epsilon_{222}^2 \epsilon_{111}} = 203.15 \text{ K}$$

4. Calculando el segundo coeficiente virial para esferas rígidas para las distintas combinaciones de moléculas:

$$b_o(111) = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{111}^3 = 63.79 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$b_o(112) = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{112}^3 = 88.34 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$b_o(221) = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{221}^3 = 118.51 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

$$b_o(222) = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{222}^3 = 155.0 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

5. Calculando las temperaturas reducidas correspondientes.

$$T_{111}^* = \frac{T}{\epsilon_{111}/k} = 4.850$$

$$T_{112}^* = \frac{T}{\epsilon_{112}/k} = 3.317$$

$$T_{221}^* = \frac{T}{\epsilon_{221}/k} = 2.269$$

$$T_{222}^* = \frac{T}{\epsilon_{222}/k} = 1.552$$

6. Obteniendo la contribución aditiva para $C(t)$ de la tabla (B.10)-del apéndice.

$$C_{111}^{* \text{ ad}}(4.850) = 0.31643$$

$$C_{112}^{* \text{ ad}}(3.317) = 0.34120$$

$$C_{221}^{* \text{ ad}}(2.269) = 0.40991$$

$$C_{222}^*{}^{\text{ad}} (1.552) = 0.53059$$

7. Las polarizabilidades reducidas de los componentes puros son:

$$N_2 : \quad \alpha_{111}^* = 3.35 \times 10^{-2}$$

$$\text{n-butano: } \alpha_{222}^* = 8.65 \times 10^{-2}$$

8. Las polarizabilidades reducidas entre moléculas diferentes se evalúan empleando la regla de combinación aritmética.

$$\alpha_{112}^* = \frac{1}{3} (\alpha_{222}^* + 2 \alpha_{111}^*)$$

$$\alpha_{112}^* = \frac{1}{3} (8.65 \times 10^{-2} + 2(3.35 \times 10^{-2})) = 5.116 \times 10^{-2}$$

$$\alpha_{221}^* = \frac{1}{3} (2\alpha_{222}^* + \alpha_{111}^*)$$

$$\alpha_{221}^* = \frac{1}{3} [2(8.65 \times 10^{-2}) + 3.35 \times 10^{-2}] = 6.883 \times 10^{-2}$$

9. Evaluando las derivadas no aditivas de la tabla (B.12) cuando $a^* = 0$.

$$\left\{ \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)_{111} \right\}_{T_{111}^* = 4.85} \cong 1.2297, \quad \left\{ \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)_{221} \right\}_{T_{221}^* = 2.269} \cong 3.1840$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)_{112} \right\}_{T_{112}^* = 3.317} \cong 1.9603, \quad \left\{ \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)_{222} \right\}_{T_{222}^* = 1.552} \cong 6.137$$

10. Calculando las contribuciones no aditivas al tercer coeficiente-

virial empleando el modelo de Lennard-Jones.

$$\Delta C_{111} = \alpha_{111}^* \left(-\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*} \right)_{111} = (3.35 \times 10^{-2})(1.2297) = 41.194 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C_{112} = 100.288 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C_{221} = 219.154 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C_{222} = 530.85 \times 10^{-3}$$

11. Los terceros coeficientes reducidos se evalúan sumando la parte-aditiva y no aditiva

$$C_{111}^* = C_{111}^{*ad} + \Delta C_{111} = 0.31643 + 0.04119 = 0.35762$$

$$C_{112}^* = C_{112}^{*ad} + \Delta C_{112} = 0.34120 + 0.10028 = 0.44148$$

$$C_{221}^* = C_{221}^{*ad} + \Delta C_{221} = 0.40991 + 0.21915 = 0.62906$$

$$C_{222}^* = C_{222}^{*ad} + \Delta C_{222} = 0.53059 + 0.53083 = 1.06142$$

12. Los terceros coeficientes viriales cruzados y para componentes puros se evalúan como:

$$C_{111} = b_{o(111)}^2 [C_{111}^*] = (63.79)^2 (0.35762) = 1455.2 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2$$

$$C_{112} = b_{o(112)}^2 [C_{112}^*] = (88.34)^2 (0.44148) = 3445.2 \text{ cm}^6/\text{gmol}$$

$$C_{221} = b_{o(221)}^2 [C_{221}^*] = (118.51)^2 (0.62906) = 8834.9 \text{ cm}^6/\text{gmol}$$

$$C_{222} = b_{o(222)}^2 [C_{222}^*] = (155.0)^2 (1.06142) = 25500.6 \text{ cm}^6/\text{gmol}$$

13. Finalmente el tercer coeficiente virial de la mezcla binaria se calcula como:

$$C_{\text{mezcla}} = Y_1^3 C_{111} + 3 Y_1^2 Y_2 C_{112} + 3 Y_1 Y_2^2 C_{221} + Y_2^3 C_{222}$$

$$C_{\text{mezcla}} = 13333 \text{ cm}^6 / \text{gmol}^2$$

14. Valor experimental:

$$C(T) = 14552 \text{ cm}^6 / \text{gmol}^2$$

15. % de error = 8.37

5. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA GASES PUROS.

Las ecuaciones matemáticas que describen la transferencia de una propiedad (ya sea momentum, energía o masa) por los diversos mecanismos (convección, radiación o difusión molecular) son conocidas como leyes fenomenológicas. Estas establecen una proporcionalidad entre los gradientes de velocidad, temperatura y concentración, con los fluxes de momentum, energía y masa respectivamente para sistemas bidimensionales.

Con la ley fenomenológica, aparece el coeficiente fenomenológico o coeficiente de transporte, que para sustancias puras, es función solo de la presión y la temperatura.

$$\text{Flux de momentum: } \tau_{zy} = -\mu \frac{dV_y}{dz}, \text{ Ley de Newton} \quad (5.1)$$

$$\text{Flux de energía: } q_z = -k \frac{dT}{dz}, \text{ Ley de Fourier} \quad (5.2)$$

$$\text{Flux másico: } J_{iz}^* = -D_{ij} \frac{dN_i}{dz}, \text{ Ley de Fick} \quad (5.3)$$

5.1 Coeficientes de Transporte para Gases Diluidos.

De acuerdo a la teoría cinética, todas las moléculas de un gas se consideran esferas rígidas que no interaccionan. Dichas moléculas con diámetro σ y una masa m se mueven al azar con una velocidad media v recorriendo una trayectoria libre media L antes de chocar con otra molécula, la densidad es n moléculas por unidad de volumen. Las moléculas al moverse dentro del seno del gas colisionan y pueden

transferir momentum o energía si existen gradientes de velocidad o temperatura, respectivamente. También ocurre lo mismo para el caso de una transferencia de especies moleculares si existen gradientes de concentración.

Si la velocidad promedio de las moléculas es proporcional a $(RT/M)^{1/2}$ y la trayectoria libre media a $(n\sigma^2)^{-1}$, se pueden obtener expresiones para los coeficientes de transporte de acuerdo a las consideraciones de la teoría cinética.

$$\mu = \frac{m \rho v L}{3} = C \frac{(T/M)^{1/2}}{2} \quad (5.4)$$

$$k = \frac{v L C_v n}{3} = C' \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \right) \quad (5.5)$$

$$D = \frac{v L}{3} = C'' \frac{T^{3/2}}{M^{1/2} P^2} \quad (5.6)$$

Donde:

M = peso molecular

ρ = densidad = $n/Vol.$

C_v = capacidad calorífica a vol. constante

C, C', C'' = constantes de proporcionalidad

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

n = número de moléculas

De estos resultados parte la teoría de Chapman y Enskog para extender

la aplicación a modelos más elaborados que el de esferas rígidas. Las suposiciones importantes en este desarrollo son cuatro: (1) el gas es suficientemente diluido que solo ocurren colisiones binarias, (2) el movimiento de las moléculas durante una colisión puede ser descrito por la mecánica clásica, (3) solo ocurren colisiones elásticas entre las moléculas, y (4) las fuerzas intermoleculares actúan solo entre centros fijos de las moléculas, es decir, la función de potencial intermolecular es esféricamente simétrica. Con estas restricciones podría parecer que esta teoría es aplicable solo a bajas presiones, altas temperaturas y solo para gases monoatómicos. La restricción de temperatura y presión es válida, pero por carecer de modelos alternativos, sí puede ser aplicable a gases poliatómicos, excepto en el caso de la conductividad térmica donde se tiene que adicionar una corrección por la transferencia y almacenamiento de dicha energía.

El tratamiento de la teoría de Chapman y Enskog, considera que las interacciones entre moléculas que colisionan tienen energía potencial $\Gamma_{ij}(r)$. Las ecuaciones son muy conocidas, pero por su complejidad, es difícil su resolución.

Primero, se calcula el ángulo de deflexión χ de una colisión entre dos moléculas para muchos valores de la energía cinética inicial relativa y el momento angular del par de moléculas que chocan, usando la función de potencial intermolecular característica y empleando la siguiente expresión:

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int \left| \frac{dr / r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{\left(\frac{1}{2}\right) \pi g^2}}} \right| \quad (5.7)$$

Donde g es la velocidad relativa inicial de las moléculas que colisionan y b se denomina parámetro de impacto.

Una vez calculados los ángulos de deflexión para un gran número de valores de g y b , se emplean éstos para calcular un conjunto de integrales dependientes de la temperatura $\Omega^{(l,S)}$ en términos de las cuales pueden ser expresados todos los coeficientes de transporte. Estas $\Omega^{(l,S)}$ son integrales sobre todas las posibles energías cinéticas relativas y momentos angulares; los índices l y S indican las diferentes maneras de ponderar las colisiones como funciones de estas cantidades. Para una función de potencial más elaborado, todas las integraciones se han realizado numéricamente. La forma matemática de estas integrales de colisión es:

$$\Omega_{ij}^{(l,S)} = \frac{2 \pi k T}{\bar{\mu}_{ij}} \int_0^\infty \int_0^\infty \left[e^{-v_{ij}^2} v_{ij}^{2S+3} \chi_{ij}(1 - \cos X) \right] b db dv_{ij} \quad (5.8)$$

Donde $\bar{\mu}_{ij}$ es la masa reducida de las moléculas que colisionan i , j :

$$\bar{\mu}_{ij} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \quad (5.9)$$

y v_{ij} es la velocidad relativa inicial reducida de las moléculas i y j :

$$\nu_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2 kT}} \quad g_{ij} \quad (5.10)$$

La integral de colisión $\Omega^{(1,S)}$, expresada en forma reducida es:

$$\Omega^{(1,S)*} = \frac{[\Omega^{(1,S)}]}{[\Omega^{(1,S)}]_{\text{ESF.RIG.}}} \quad (5.11)$$

La integral $\Omega^{(1,S)*}$ tiene el significado físico de que indica la desviación de algún modelo de potencial intermolecular con respecto al modelo de esferas rígidas. La integral $\Omega^{(2,2)*}$ es usada en el cálculo de la primera aproximación a los coeficientes de viscosidad y conductividad térmica de una sustancia pura, y $\Omega^{(1,1)*}$ da la primera aproximación al coeficiente de difusión. Otras $\Omega^{(1,S)*}$ son necesarias para aproximaciones más altas y para cálculos de mezclas.

Las $\Omega^{(1,S)*}$ han sido evaluadas para varias funciones de potencial intermolecular tales como el de esferas rígidas, Lennard-Jones, Sutherland, pozo cuadrado y Kihara, las cuales dan resultados distintos de acuerdo a las limitaciones y complejidad de cada modelo.

A partir de la teoría cinética, tomando en cuenta las interacciones entre moléculas, se llega a la siguiente expresión general:

$$\bar{Y} = A \sigma^i T^j D \quad (5.12)$$

Donde $\bar{Y}$ es el valor numérico predicho, de la propiedad de transporte

(μ , k o D). "A" es una constante particular de cada sustancia que no depende de los parámetros de fuerza de la función potencial. σ es el diámetro de colisión, T es la temperatura absoluta, i y j son constantes, y D es una cantidad adimensional que depende de la forma de la función de potencial.

5.1.1 Viscosidad para Moléculas no Polares.

Si $\eta = \mu$ (viscosidad); $A = \frac{5}{6} (mk/\pi)^{1/2}$; $i = -2$; $j = \frac{1}{2}$; $D = \frac{f_\mu}{\Omega^{(2,2)*}}$ donde f_μ es un factor de aproximación de la viscosidad; y se sustituyen en la ecuación (5.12), se obtiene la ecuación general de Chapman y Enskog para la viscosidad de gases:

$$\mu = \left(\frac{5}{16}\right) (mkT/\pi)^{1/2} f_\mu / \sigma^2 \Omega^{(2,2)} \quad (5.13)$$

Ahora, si $m = 1.66053 \times 10^{-27}$ Kg * M, donde M es el peso molecular y $k = 1.38062 \times 10^{-23}$ Kg m²/°K s, entonces la ecuación (5.13) se convierte en:

$$10^7 \times \mu = \frac{266.93 \sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (5.14)$$

Donde:

μ = primera aproximación de la viscosidad; en poises

T = temperatura en °K

M = peso molecular

T^* = temperatura reducida = kT/ϵ

$\sigma, \epsilon/k$ = parámetros de fuerza de la función potencial, en Å y °K, respectivamente.

A la ecuación (5.14) normalmente se le involucra el factor de corrección f que se define como:

$$f_{\mu} = 1 + \frac{3}{49} \left\{ \frac{4}{\Omega(2,2)^*} - \frac{7}{2} \right\}^2 \quad (5.15)$$

quedando la ecuación (5.14) como:

$$10^7 \times \mu = \frac{266.93 \sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega(2,2)^*} \left[1 + \frac{3}{49} \left(\frac{2}{\Omega(2,2)^*} - \frac{7}{2} \right)^2 \right] \quad (5.16)$$

Para la mayoría de los cálculos, f es prácticamente 1.

5.1.1.1 Modelo de Potencial de Esferas rígidas.

Para esferas rígidas, la cantidad $\Omega^{(1,S)*}$ es, por definición la unidad, quedando la ecuación (5.15) de la forma:

$$10^7 \times \mu = \frac{266.93 \sqrt{M T}}{\sigma^2} \quad (5.17)$$

5.1.1.2 Modelo de Potencial de Lennard-Jones.

Utilizando el potencial de Lennard-Jones y basándose en la teoría de Chapman y Enskog, se llega a la siguiente expresión para la viscosidad de gases:

$$\mu = \frac{8 \left(\frac{k_B T}{\pi} \right)^{1/2} \left\{ \frac{2}{K} \right\} \frac{2}{v-1}}{A_2(v) \left[4 - \frac{2}{v-1} \right] (1 - S T^{-1} \left[-\frac{v-3}{v-1} \right])} \quad (5.18)$$

Donde S es la constante de Sutherland y es una medida de la intensidad

de las interacciones mutuas de las moléculas, ν es un factor de corrección por temperatura, $A_2(\nu)$ es una constante dependiente de ν , $K = 4I/m\sigma^2$ e I es el momento de inercia de la molécula.

La ecuación (5.18) por su complejidad no es útil para cálculos de ingeniería, por lo que se emplea su expresión equivalente, ecuación (5.14).

La integral de colisión $\Omega^{(2,2)*}$ se encuentra tabulada en el apéndice, tabla (C.1), también para este potencial se han determinado relaciones empíricas para el cálculo de $\Omega^{(2,2)*}$, como la siguiente:

$$\Omega^{(2,2)*} = \frac{1.55}{T^{*0.1462}} - \frac{0.3945}{\exp(0.6672 T^*)} - \frac{2.05}{\exp(2.168 T^*)} \quad (5.19)$$

La ecuación (5.19) es aplicable en el rango de $T^* = 0.3$ hasta $T^* = 400$, teniendo una desviación promedio de 0.13%.

5.1.1.3 Modelo de Potencial de Sutherland.

De la misma manera que ocurrió para el modelo de Lennard-Jones, de la teoría de Chapman y Enskog, se obtiene la siguiente expresión para la viscosidad de gases. Para este modelo:

$$\mu = \frac{\frac{5}{16} \cdot 2 \left(\frac{kmT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{S}{T}} \quad (5.20)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación (5.14), utilizando los

parámetros de fuerza y la integral de colisión $\Omega^{(2,2)*}$ adecuados para este potencial, los cuales están referidos en la tabla (5.1).

5.1.1.4 Modelo de Potencial de Pozo Cuadrado.

Al igual que para los modelos de potencial anteriores, para el potencial de pozo cuadrado, el cálculo de la viscosidad se hace con la misma ecuación (5.14).

$$10^7 \times \mu = \frac{266.93 \sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (5.14)$$

Los parámetros de fuerza son específicos de este potencial y se encuentran referidos en la tabla (5.1).

TABLA (5.1) TABLA GENERAL DE REFERENCIA DE PARAMETROS DE FUERZA PARA COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MOLECULAS POLARES Y NO POLARES.

MODELO	$\epsilon/k, \sigma$	$\Omega^{(1,S)}$	OTROS
ESFERAS RIGIDAS	TABLA (A/2)		
LENNARD-JONES	TABLA (A.2)	TABLA (C.2)	
SUTHERLAND	TABLA (A.16)	TABLA (C.3)	
POZO CUADRADO	TABLA (A.1)	TABLA (C.4)	TABLA (A.1)
EXP-6	TABLA (A.18)	TABLA (C.6)	TABLA (A.18)
STOCKMAYER	TABLA (A.13)	TABLA (C.9)	TABLA (A.13)

5.1.1.5 Modelo de Potencial de Buckingham Modificado (EXP-6).

De igual manera como se hizo para los modelos anteriores, se hace uso de la ecuación (5.14) para el cálculo de la viscosidad, con los parámetros adecuados para este modelo, los cuales se hacen referencia en la tabla (5.1). Aquí es importante hacer notar que los datos de la integral de colisión $\Omega^{(2,2)*}$, no se dan en forma directa, sino que se dan en función de una variable $Z^{(2,2)}$, que es a la que se hace referencia, el cálculo de $\Omega^{(2,2)*}$ se obtiene entonces por un simple despeje de la función.

5.1.1.6 Ejemplos de Aplicación.

A continuación se presentan algunos ejemplos numéricos del uso de la ecuación (5.14) para el cálculo de la viscosidad de gases puros.

1. Algoritmo

- a. Usando como guía la tabla (5.1), se localizan los parámetros de fuerza para el modelo de potencial que se seleccione para el cálculo.

- b. Se calcula $T^* = \frac{T}{\epsilon/k}$

- c. Se localiza $\Omega^{(2,2)*}$ de acuerdo a la tabla (5.1)

- d. Con la ecuación (5.14) se calcula la viscosidad

2. Ejemplos.

- 2.1 Calcular la viscosidad del CO_2 a 1 atm y 300 K

Para el modelo de esferas rígidas:

- a. $\epsilon/k = 190 \text{ K}$, $\sigma = 3.996 \text{ \AA}$
- b. T^* no es necesaria para este modelo
- c. $\Omega(2,2)^* = 1$, por definición
- d. $\mu = 1.92 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Lennard-Jones:

- a. $\epsilon/k = 190 \text{ K}$, $\sigma = 3.36 \text{ \AA}$
- b. $T^* = 1.58$
- c. $\Omega(2,2)^* = 1.286$
- d. $\mu = 1.494 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Sutherland:

- a. $\epsilon/k = 638 \text{ K}$, $\sigma = 3.43 \text{ \AA}$
- b. $T^* = 0.4702$
- c. $\Omega(2,2)^* = 1.646$
- d. $\mu = 1.583 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de pozo cuadrado:

- a. $\epsilon/k = 200 \text{ K}$, $\sigma = 3.46 \text{ \AA}$, $1/R = 0.45$
- b. $T^* = 1.5$
- c. $\Omega(2,2)^* = 1.714$
- d. $\mu = 1.4946 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Buckingham modificado:

- a. $\epsilon/k = 262 \text{ K}$, $\sigma = 3.72 \text{ \AA}$, $r_m = 4.18 \text{ \AA}$, $\alpha = 14$
- b. $T^* = 1.145$
- c. $Z^{(2,2)} = 1.02$, $\Omega^{(2,2)*} = 1.4836$
- d. $\mu = 1.4937 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

2.2 Calcular la viscosidad del N_2 a 1 atm y 300 K.

Para el modelo de esferas rígidas:

- a. $\epsilon/k = 91.5 \text{ K}$, $\sigma = 3.681 \text{ \AA}$
- b. $T^* =$ no es necesaria para este modelo
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1$, por definición
- d. $\mu = 1.80254 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Lennard-Jones:

- a. $\epsilon/k = 91.5 \text{ K}$, $\sigma = 3.681 \text{ \AA}$
- b. $T^* = 3.28$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.02$
- d. $\mu = 1.7672 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Sutherland:

- a. $\epsilon/k = 416 \text{ K}$, $\sigma = 3.07 \text{ \AA}$
- b. $T^* = 0.7211$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.45$
- d. $\mu = 1.79 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de pozo cuadrado:

- a. $\epsilon/k = 80 \text{ K}$, $\sigma = 3.36 \text{ \AA}$, $1/R = 0.48$
- b. $T^* = 3.75$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.224$
- d. $\mu = 1.7704 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el modelo de Buckingham modificado:

- a. $\epsilon/k = 101.2 \text{ K}$, $\sigma = 3.62 \text{ \AA}$, $r_m = 4.01 \text{ \AA}$, $\alpha = 17$
- b. $T^* = 2.96$,
- c. $Z^{(2,2)} = 1.08$, $\Omega^{(2,2)*} = 1.0667$
- d. $\mu = 1.75 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

TABLA (5.2) TABLA DE COMPARACION DEL EJEMPLO ANTERIOR

MODELO	SUSTANCIA	$\mu_{\text{CALC}} \times 10^4 (\text{g/cm-s})$	ERROR ABS. (%)
ESF. RIG.	CO ₂	1.920	28.4
	N ₂	1.802	1.2
L-J	CO ₂	1.494	0.07
	N ₂	1.767	1.28
SUTHERLAND	CO ₂	1.583	5.89
	N ₂	1.790	0.00
POZO C.	CO ₂	1.494	0.07
	N ₂	1.77	1.79
EXP - 6	CO ₂	1.493	0.08
	N ₂	1.750	2.23

$$\mu_{\text{EXP CO}_2} = 1.495 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$$

$$\mu_{\text{EXP N}_2} = 1.79 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$$

5.1.1.7 Resultados

A continuación se presentan resultados de viscosidades reportados en la literatura usando diversos modelos de potencial.

En la tabla (5.3) se muestran resultados para varias sustancias a 200 y 1000 K, a excepción del resultado para CH_4 a 200 K con el potencial de pozo cuadrado y para el CO_2 a la misma temperatura con el potencial de Sutherland, se tiene un estimado bastante preciso que no sobrepasa el 3.5% de error absoluto.

En la fig. (5.1) se muestran los resultados de la viscosidad para el Ne a diferentes temperaturas. Aquí el modelo de Lennard-Jones es excelente en todo el rango de temperaturas donde se presentan datos experimentales, los otros modelos, excepto el de esferas rígidas, predicen bien la viscosidad hasta una temperatura de 400 K.

En la fig. (5.2) se presenta una gráfica similar para el Ar, aquí se puede observar que prácticamente todos los modelos, excepto el de esferas rígidas, predicen bien los resultados experimentales, en el rango de temperatura mostrado.

En la fig. (5.3) se presentan los resultados para el CO_2 , como se ve, para bajas temperaturas es mejor el potencial de pozo cuadrado y para altas temperaturas, el mejor es el de Sutherland.

Finalmente, en la fig. (5.4) se presentan los datos para el N_2 , a

temperaturas menores de aproximadamente 400 K, se obtienen buenos resultados para todos los modelos, excepto para esferas rígidas, a temperaturas mayores, el modelo que mejor predice, es el de pozo cuadrado.

En conclusión, con base a los resultados presentados, se puede afirmar que:

1. El modelo de esferas rígidas es malo para predecir las viscosidades de gases puros, aunque es un buen modelo teórico del cual parten otros.
2. Aunque siempre hay un modelo que predice mejor los resultados para una sustancia dada en un rango determinado de temperaturas, los otros modelos no se alejan demasiado del valor experimental, por lo tanto se recomienda usar cualquier modelo de potencial (a excepción de esferas rígidas) para el cálculo de viscosidades cuando se carezca de algún método alternativo más preciso.

TABLA (5.3) COMPARACION DE COEFICIENTES DE VISCOSIDAD CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA VARIAS SUSTANCIAS GASEOSAS.

T = 200 K

GAS	VALOR	LENNARD-JONES		POZO CUADRADO		SUTHERLAND	
	$\mu \times 10^7 (\text{g/cm-s})$	$\mu_{\text{CALC.}}$	% ERROR	$\mu_{\text{CALC.}}$	% ERROR	$\mu_{\text{CALC.}}$	% ERROR
Ar	1594	1610	0.43	1578	1.0	1550	2.7
Ne	2376	2396	2.50	2304	3.0	2355	0.8
CH ₄	778	780	0.20	700	10.0	-	-
N ₂	1295	1296	0.07	1330	2.7	1300	0.4
CO ₂	1015	1014	0.09	1004	1.0	1138	13.0
O ₂	1476	1474	0.13	1413	3.5	-	-

T = 1000°K

GAS	VALOR EXP.	LENNARD-JONES		POZO CUADRADO	
	$\mu \times 10^7 (\text{g/cm-s})$	$\mu_{\text{CALC.}}$	% ERROR	$\mu_{\text{CALC.}}$	% ERROR
Ar	5302	5391	1.65	5361	1.1
Ne	6800	6872	1.04	6664	3.0
CH ₄	2644	2687	1.60	2683	1.4
N ₂	4011	4068	1.4	3956	1.3
O ₂	4853	4775	2.7	4781	0.12
CO ₂	3935	3839	2.4	3952	0.42

FUENTE: REF. (38)

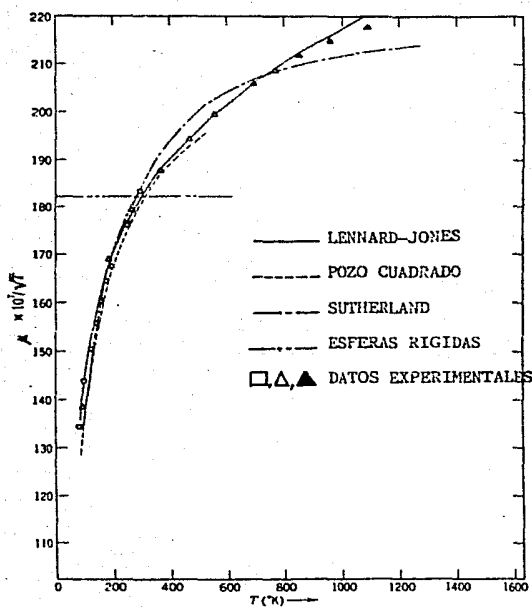


FIG.(5.1) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DEL NEON PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

FUENTE: REF. (33).

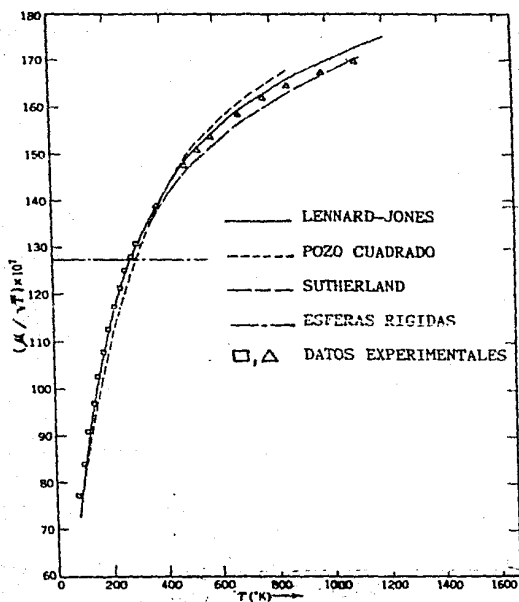


FIG.(5.2) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DEL ARGON PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

FUENTE: REF. (38).

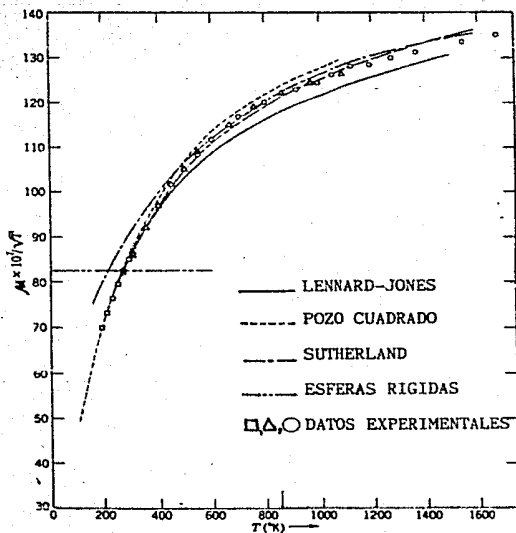


FIG.(5.3) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DEL DIOXIDO DE CARBONO PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

FUENTE: REF. (38).

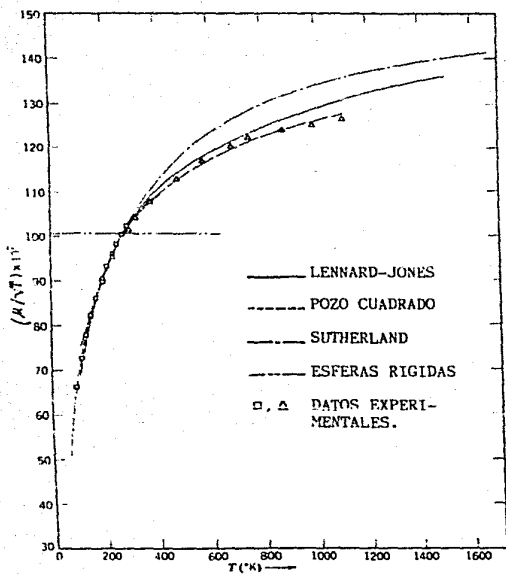


FIG.(5.4) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DEL NITROGENO PARA VARIOS MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

FUENTE: REF.(38).

5.1.2 Viscosidad para Moléculas Polares.

5.1.2.1 Modelo de Potencial de Stockmayer

Para moléculas polares, el modelo de potencial que mejor predice los valores de viscosidad, es el que sugirió Stockmayer; esta función es similar al modelo de Lennard-Jones, pero Stockmayer toma las interacciones dipolo-dipolo. Por esta razón, se ha podido relacionar la integral de colisión del modelo de Stockmayer con la integral de colisión del modelo de Lennard-Jones mediante la siguiente expresión:

$$\Omega_{\text{Stockmayer}}^{(2,2)*} = \Omega_{\text{Lennard-Jones}}^{(2,2)*} + \frac{0.2 \delta^{*2}}{T^*} \quad (5.21)$$

Donde * es el parámetro polar definido por:

$$\delta^* = \frac{(\mu')^2}{2 \epsilon \sigma^3} \quad (5.22)$$

Aquí μ' es el momento dipolo, los valores de los parámetros ϵ , σ y δ^* se presentan en la tabla (A.19), la integral de colisión de Stockmayer $\Omega_{\text{Stocker}}^{(2,2)*}$, también se puede obtener por los métodos usuales de tablas, solo que en este caso también se requiere conocer el parámetro δ^* .

5.1.2.2 Ejemplos de Aplicación.

1. Algoritmo

- Usando como guía la tabla (5.1), se localizan los paráme-

tros de fuerza del modelo de Stockmayer ($\sigma, \frac{\epsilon}{k}, \delta^*$), o de Lennard-Jones ($\sigma, \epsilon/k$).

- b. Se obtiene $\Omega_S^{(2,2)*}$ por medio de la tabla (5.1) o bien de la ecuación (5.21), calculando $\Omega_{L-J}^{(2,2)*}$ como se describió anteriormente.
- c. Con la ecuación (5.14) se calcula la viscosidad.

2. Ejemplos

Calcular la viscosidad del SO_2 y CHCl_3 a 1 atm y 373 K.

Para el SO_2 :

- a. $\sigma = 4.29 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 252 \text{ K}$
- b. $\Omega_{L-J}^{(2,2)*} = 1.3216$, con $T^* = 1.48$; $\Omega_{St.}^{(2,2)*} = 1.3783$, ($\delta^* = 0.42$)
- c. $\mu = 1.6258 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

Para el CHCl_3 :

- a. $\sigma = 5.43 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 327 \text{ K}$
- b. $\Omega_{L-J}^{(2,2)*} = 1.4884$, con $T^* = 1.14$, $\Omega_S^{(2,2)*} = 1.5$ ($\delta^* = 0.07$)
- c. $\mu = 1.273 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$

TABLA (5.4) TABLA DE COMPARACION

SUSTANCIA	$\mu_{\text{CALC}} \times 10^4 \text{ g/cm-s}$	$\mu_{\text{EXP}} \times 10^4 \text{ g/cm-s}$	ERROR ABS. (%)
SO_2	1.6258	1.49	9.12
CHCl_3	1.2730	1.26	1.03

5.1.2.3 Resultados

De las tablas (5.5) a (5.8) se muestran los resultados del uso del potencial de Stockmayer para el cálculo de viscosidades para moléculas polares.

Como se puede observar, se obtienen resultados precisos tomando en cuenta la dificultad que presentan las sustancias polares.

A continuación se presentan los errores absolutos promedio para cada una de las sustancias aquí mostradas:

Acetona:	6.5%
Amoníaco:	4.4%
Clorotormo:	1.3%
Metanol:	0.6%
Etanol:	0.5%

TABLA (5.5) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD PARA LA ACETONA,
CALCULADO Y EXPERIMENTAL.

TEMPERATURA (°C)	VALOR EXP. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	VALOR CALC. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	% ERROR ABS.
100	93.3	99.1	6.3
150	108.0	113.51	5.1
325	153.0	160.8	8.1

FUENTE: REF. (38)

TABLA (5.6) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD PARA EL AMONIACO,
CALCULADO Y EXPERIMENTAL.

TEMPERATURA (°C)	VALOR EXP. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	VALOR CALC. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	% ERROR ABS.
0	90	93.4	3.8
100	131	129.7	1.0
400	251	229.6	8.5

FUENTE: REF. (38)

TABLA (5.7) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD PARA EL CLOROFORMO,
CALCULADO Y EXPERIMENTAL.

TEMPERATURA (°C)	VALOR EXP. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	VALOR CALC. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	% ERROR ABS.
20	100	100.5	0.5
100	125	128.6	2.9
150	208	209.0	0.5

FUENTE: REF. (38)

TABLA (5.8) COEFICIENTE DE VISCOSIDAD PARA EL METANOL Y EL ETANOL
CALCULADO Y EXPERIMENTAL.

COMPUESTO	TEMP. (°C)	VALOR EXP. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	VALOR CALC. $\mu \times 10^7$ (g/cm-s)	% ERROR ABS.
METANOL	35	101	100.2	0.7
	160	143	143.7	0.4
	320	195	196.3	0.7
ETANOL	110	111	111.1	0.1
	200	137	137.1	0.1
	300	165	167.3	1.4

FUENTE: REF. (38)

5.1.3 Dependencia de la Viscosidad con la Presión y la Temperatura.

Para el intervalo de baja densidad, la viscosidad es independiente de la presión. En cuanto a la temperatura, a partir del modelo de esferas rígidas se observa que la viscosidad es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura:

$$\mu \propto T^{1/2} \quad (5.23)$$

Los datos experimentales muestran que para todos los gases, la variación real de la viscosidad con la temperatura es mayor que la expresada en la ecuación (5.23). Esto se debe a que el diámetro σ de la integral de colisión Ω^* varía con la temperatura. La corrección al exponente de la temperatura puede realizarse considerando a las moléculas no como esferas rígidas sino como centros puntuales de repulsión que se repelen mutuamente de tal forma que la ecuación (5.23) se convierte en:

$$\mu \propto T^S \quad (5.24)$$

Donde:

$$S = \frac{1}{2} + \left(\frac{2}{\nu - 1} \right)$$

Aquí ν es un factor de corrección al modelo de esferas rígidas, si ν es grande, la repulsión mutua entre pares de moléculas que colisionan, se incrementa muy rápidamente a medida que se aproximan a un impacto, en este caso se dice que las moléculas son rígidas, mientras que para valores pequeños de ν (alrededor de 5), se dice que

las moléculas son suaves. En la tabla (5.9) se enlistan valores de S y ν para varios gases en un rango de temperaturas.

La ecuación (5.24) se puede expresar también en la forma:

$$\mu = \mu^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^S \quad (5.25)$$

Donde μ^0 es la viscosidad a una temperatura T^0 . Si el valor de μ se conoce para una segunda temperatura T , el valor de S puede ser obtenido matemáticamente, de aquí que la ecuación (5.25) siempre puede ser satisfecha por los valores experimentales de μ para dos temperaturas, si μ^0 se elige adecuadamente.

TABLA (5.9) VALORES DE S Y ν .

GAS	S	ν	Rango de Temp.(C)	
H ₂	0.695	11.3	- 183	20.8
He	0.699	11.0	- 183	22
CH ₄	0.873	6.36	17	100
NH ₃	0.981	5.16	15	100.1
Ne	0.657	13.7	20	100
CO	0.758	8.75	15	100
N ₂	0.756	8.8	15	100
Aire	0.768	8.46	0	100
NO	0.78	8.1	20	100
O ₂	0.814	7.6	17	100
HCL	1.003	4.97	20	96
Ar	0.816	7.35	15	100
CO ₂	0.935	5.6	20	140
Cl ₂	1.00	5.0	20	100
N ₂ O	0.89	6.15	28.1	100

FUENTE: REF. (18)

5.1.4 Conductividad Térmica para Moléculas No Polares y Polares.

La expresión para la conductividad térmica de un gas monoatómico puro puede ser obtenida en forma análoga como se hizo el desarrollo a partir de la ecuación (5.12), resultando la primera aproximación para el cálculo de este propiedad:

$$k = \left(\frac{25}{32}\right) (\pi m k T)^{1/2} \frac{\bar{C}_v/m}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (5.26)$$

La cual puede ser simplificada de la siguiente forma:

$$10^7 \times k = \frac{1989.1 \sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (5.27)$$

Donde k es la primera aproximación de la conductividad térmica y está en cal/cm seg K, las demás variables son las mismas que las especificadas en la ecuación (5.14).

Para gases poliatómicos la fórmula anterior no debe ser usada ya que el efecto de los grados de libertad de la energía interna sobre la conductividad térmica es considerable, la mejor manera de corregir la fórmula de gases monoatómicos de tal forma que sea aplicable a gases poliatómicos, es usando la corrección de Eucken, la cual toma en cuenta aproximadamente la transferencia de energía entre los grados de libertad de las moléculas.

$$10^7 \times k^E = \frac{1989.1 \sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \left(\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_v}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (5.28)$$

Para gases monoatómicos para los cuales la capacidad calorífica a volumen constante es $\tilde{C}_v = \frac{3R}{2}$, la ecuación (5.28) se reduce a la ecuación (5.27).

La primera aproximación de la conductividad térmica es proporcional a la viscosidad, esto está de acuerdo con los resultados del enfoque de la teoría cinética simple.

Las aproximaciones de alto orden de la conductividad térmica están dadas por la siguiente relación:

$$[k]_K = k f_K^{(K)} = \frac{15}{4} [\mu]_K = k \frac{f_K^{(K)}}{f_\mu^{(K)}} \quad (5.29)$$

Donde K es el grado de aproximación, f_K y f_μ son factores que varían con la temperatura. En la tabla (C.2) del apéndice se presentan los valores de $f_K^{(3)}$ y $f_\mu^{(3)}$.

Las ecuaciones (5.26) y (5.27) para gases monoatómicos son el resultado del desarrollo riguroso de la teoría cinética, pero la ecuación (5.28) para gases poliatómicos debe ser considerada como una aproximación.

Al igual que para el cálculo de la viscosidad, las ecuaciones anteriores son aplicables a cualquier modelo de potencial cuyos valores de $\Omega^{(2,2)*}$ estén disponibles. De acuerdo al modelo de potencial

que se seleccione para la predicción de la conductividad térmica de un gas puro diluido, se localizarán los valores de los parámetros de fuerza y de $\Omega^{(2,2)*}$ según la guía de la tabla (5.1).

5.1.4.1 Ejemplos de Aplicación.

A continuación se presentan algunos ejemplos numéricos para el cálculo de la conductividad térmica de un gas monoatómico y uno poliatómico, ambos puros.

1. Algoritmo.

- a. Usando como guía la tabla (5.1), se localizan los parámetros de fuerza de acuerdo al modelo de potencial que se seleccione.
- b. Se calcula $T^* = T_k/\epsilon$
- c. Se localiza $\Omega^{(2,2)*}$ con T^* y de la tabla (5.1)
- d. Se calcula k con la ecuación (5.27) para gases monoatómicos y con la ecuación (5.28) para gases poliatómicos.

2. Ejemplos.

- 2.1 Calcular la conductividad térmica del neon a una atmósfera y 300 K.

Para el modelo de esferas rígidas:

- a. $\sigma = 2.789 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 35.7 \text{ K}$
- b. T^* no es necesaria para este modelo
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1$, por definición
- d. $k = 0.9858 \times 10^4 \text{ cal/seg cm K}$

Para el modelo de Lennard-Jones:

- a. $\sigma = 2.789 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 35.7 \text{ K}$
- b. $T^* = 8.4$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 0.821$
- d. $k = 1.2008 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de Sutherland:

- a. $\sigma = 2.33 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 192 \text{ K}$
- b. $T^* = 1.5635$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.192$
- d. $k = 1.185 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de pozo cuadrado:

- a. $\sigma = 2.38 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 101 \text{ K} \quad 1/R = 0.65$
- b. $T^* = 2.97$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.1772$
- d. $k = 1.15 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de Buckingham modificado:

- a. $\sigma = 2.81 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 38 \text{ K}, \quad r_m = 3.15 \text{ \AA}, \quad \alpha = 14.5$
- b. $T^* = 7.89$
- c. $Z^{(2,2)} = 1.122, \quad \Omega^{(2,2)*} = 0.8462$
- d. $k = 1.147 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$

- 2.2 Calcular la conductividad térmica del CO_2 a 300 K y 1 atm.
 $(\bar{C}_v/R = 3.532)$

Para el modelo de esferas rígidas:

- a. $\sigma = 3.996 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 190 \text{ K}$
- b. $T^* = \text{no es necesaria para este modelo}$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1$, por definición
- d. $k = 5.024 \times 10^{-5} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de Lennard-Jones:

- a. $\sigma = 3.996 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 190 \text{ K}$
- b. $T^* = 1.58$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.2858$
- d. $k = 3.900 \times 10^{-5} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de Sutherland:

- a. $\sigma = 3.43 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 638 \text{ K}$
- b. $T^* = 0.4702$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.646$
- d. $k = 4.135 \times 10^{-5} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de pozo cuadrado.

- a. $\sigma = 3.46 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 200 \text{ K}$ $1/R = 0.45$
- b. $T^* = 1.5$
- c. $\Omega^{(2,2)*} = 1.714$
- d. $k = 2.53 \times 10^{-5} \text{ cal/cm-s-K}$

Para el modelo de Buckingham modificado:

- a. $\sigma = 3.72 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 262 \text{ K}$, $r_m = 4.18 \text{ \AA}$, $\alpha = 14$
- b. $T^* = 1.145$
- c. $Z^{(2,2)} = 1.02$, $\Omega^{(2,2)*} = 1.4836$
- d. $k = 0.387 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$

Calcular la conductividad térmica del agua a 800 K y 1 atm.

Para la resolución de este ejemplo se utilizará el modelo de - - Stockmayer con el mismo algoritmo.

- a. $\sigma = 2.52 \text{ \AA}, \quad \epsilon/k = 775 \text{ K}, \quad \delta^* = 1$
- b. $T^* = 1.032$
- c. $\Omega(2,2)^* = 2.1964$
- d. $k = 1.6324 \text{ cal/cm-s-K (con } \bar{C}_v/R = 4.1891)$

Nota: La relación de $\frac{C_v}{R}$ para CO_2 y H_2O , se calculó con la siguiente expresión:

$$\frac{C_v}{R} = 3 + \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_1/T}}{(e^{\theta_1/T} - 1)^2} + \left(\frac{\theta_2}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_2/T}}{(e^{\theta_2/T} - 1)^2} + \left(\frac{\theta_3}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_3/T}}{(e^{\theta_3/T} - 1)^2}$$

Donde:

Para CO_2 , $\theta_1 = 1890 \text{ K}$
 $\theta_2 = 3360 \text{ K}$
 $\theta_3 = 954 \text{ K}$

Para H_2O , $\theta_1 = 5410 \text{ K}$
 $\theta_2 = 5250 \text{ K}$
 $\theta_3 = 2290 \text{ K}$

FUENTE: REF. (36)

TABLA (5.10) COMPARACION DE LAS CONDUCTIVIDADES TERMICAS CALCULADAS
CON LAS EXPERIMENTALES PARA CO₂ Y Ne.

MODELO	SUSTANCIA	k _{CALC} X 10 ⁴ cal/cm-s-K	ERROR ABS. (%)
ESF. RIG.	Ne	0.9858	15.65
	CO ₂	0.5014	26.4967
LENNARD-JONES	Ne	1.2008	2.75
	CO ₂	0.3900	1.69
SUTHERLAND	Ne	1.1850	1.45
	CO ₂	0.4130	4.1
POZO CUADRADO	Ne	1.1500	1.6
	CO ₂	0.2530	36.0
BUCKINGHAM M.	Ne	1.1470	1.85
	CO ₂	0.3870	2.44
STOCKMAYER	H ₂ O	1.6324	3.53

$$k_{\text{Ne EXP}} = 1.1687 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$$

$$k_{\text{CO}_2 \text{ EXP}} = 0.3967 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$$

5.1.4.2 Resultados

En las tablas (5.11) y (5.12) se muestran los resultados del uso del potencial de Lennard-Jones para el cálculo de conductividades térmicas.

Es evidente que se obtienen resultados razonablemente precisos de acuerdo a los resultados experimentales presentados.

A continuación se presentan los errores absolutos promedio para cada una de las sustancias presentadas.

He: 3.5%

Ne: 0.6%

Ar: 1.1%

Kr: 1.6%

Xe: 3.4%

H₂: 1.5%

O₂: 2.3%

CO₂: 3.1%

CH₄: 3.6%

NO: 3.5%

TABLA (5.11) CONDUCTIVIDAD TERMICA DE GASES MONOATOMICOS:
COMPARACION DE VALORES EXPERIMENTALES CON VALORES
CALCULADOS CON EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

T (K)	$k \times 10^7$ (cal/gmol °C s)									
	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	Calcd	Exptl	Calcd	Exptl	Calcd	Exptl	Calcd	Exptl	Calcd	Exptl
90.2	1711	1655	498	489	137	141	68	-	40	-
194.7	2317	7706	878	876	292	293	148	152	85	91
273.7	3507	3340 3406 3438 3510	1105	1092 1110	392	385 390 394	206	190 208	120	123 124
373.2	4296	4165	1356	1357	504	506	273	272	161	168
491.2	5135	4947	1608	1595	619	614	343	340	204	208
379.1	5711	5504	1791	1789	696	685	390	388	234	237

FUENTE: REF. (38)

TABLA (5.12) CONDUCTIVIDAD TERMICA DE GASES POLIATOMICOS:
 COMPARACION DE VALORES EXPERIMENTALES CON VALORES CALCULADOS
 POR EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

Gas	T(°K)	$k \times 10^7 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm-s-K}} \right)$		$\left(\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_v}{R} + \frac{3}{5} \right)$
		Calcd.	Exptl.	
H ₂	100	1618	1625	1.057
	200	3053	3064	1.217
	273	3878	3965 4040	1.255
	300	4140	4227	1.1259
O ₂	100	224	216	1.267
	200	436	438	1.268
	273	568	584 577	1.273
	300	615	635	1.278
CO ₂	200	235	277 349	1.370
	273	345	360	1.487
	300	386	398	1.527
CH ₄	100	255	254	1.400
	200	509	522	1.407
	273	697	734 720	1.460
	300	764	819	1.479
NO	150	347	321	1.333
	200	445	425	1.310
	273	576	567	1.297
	300	619	619	1.293

FUENTE: REF. (38)

5.1.5 Dependencia de la Conductividad Térmica con la Presión y la Temperatura.

La influencia de la presión en la conductividad térmica sobre los gases es muy inexacta debido a los efectos de la convección libre y a la radiación, que no permiten hacer generalizaciones. No obstante, a partir de la teoría cinética de los gases, se concluye que la conductividad térmica es independiente de la presión, esta predicción concuerda satisfactoriamente con los datos experimentales para la mayor parte de los gases hasta presiones de 10 atmósferas.

Las conductividades térmicas de gases a bajas presiones, en general, aumentan con la temperatura. Sobre rangos pequeños de temperatura, esta relación es aproximadamente lineal. Sin embargo, sobre amplios rangos de temperatura, se ha encontrado que k se incrementa significativamente más rápido que lo implicado por una función lineal.

Si se dispone de un punto de referencia a una temperatura determinada T^0 , puede servir para determinar k a diferentes temperaturas. La ecuación empírica que se emplea normalmente es:

$$k = K_0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^{n'} \quad (5.30)$$

Se ha encontrado que para la mayor parte de los gases, n' es igual a 1.786 aunque no cumple para compuestos cíclicos.

5.1.6 Autodifusividad.

Debido a que la autodifusividad tiene poca aplicación en trabajos de ingeniería, solo se describirá esta propiedad brevemente.

Si las moléculas de un gas son todas físicamente idénticas, es imposible medir su interdifusión. No obstante, es posible medir cantidades experimentalmente las cuales son muy parecidas a los coeficientes de autodifusión. Esto es aplicable a: (i) Interdifusión de isótopos. (ii) Interdifusión de formas orto y para.

De forma análoga como se hizo para la viscosidad y conductividad térmica, usando la ecuación (5.12) y tomando otros valores para las constantes A, i, j, se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la primera aproximación a la autodifusividad D:

$$D = 2628 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{V T^3 / M}}{P \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad (5.31)$$

Donde P es la presión en atmósferas, $\Omega^{(1,1)*}$ es la integral de colisión. Las aproximaciones más altas para la autodifusividad están dadas por la siguiente ecuación:

$$[D]_K = D f_D^{(K)} \quad (5.32)$$

Donde K es el grado de aproximación. El factor de corrección $f_D^{(2)}$ que es función solo de la temperatura reducida, T^* , está dado en la tabla (C.2).

5.2 Coeficientes de Transporte para Gases Densos.

Enskog fue el primero en desarrollar una teoría cinética de gases densos constituidos por moléculas esféricas de diámetro σ . Considerando solo colisiones por pares de moléculas y tomando en cuenta el tamaño de las moléculas, unió una teoría de gases densos con la teoría de gases diluidos. A medida que un gas se comprime, existen dos efectos que cada vez tienen mayor importancia porque las moléculas realmente ocupan un volumen, estos efectos son: (1) "La transferencia colisional" de momentum y energía. Cuando dos moléculas tipo esferas rígidas sufren una colisión, existe un transporte instantáneo de energía y momentum desde el centro de una molécula al centro de la otra. (2) Cambio en el número de colisiones por segundo. La frecuencia de colisiones se incrementa porque no es de tamaño despreciable comparada con la distancia media entre las moléculas. De esta manera, la frecuencia de colisiones en un gas constituido por esferas rígidas difiere por un factor Y del de un gas constituido por partículas de otra estructura. El factor Y está íntimamente relacionado a la ecuación de estado, la ecuación de estado para esferas rígidas en términos de Y es:

$$\frac{P \bar{V}}{RT} = 1 + \frac{b_0}{\bar{V}} Y \quad (5.33)$$

Donde $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$, es el segundo coeficiente virial. La cantidad Y se define en relación con la expansión virial de la ecuación de estado:

$$Y = 1 + 0.6250(b_0/\bar{V}) + 0.2869(b_0/\bar{V})^2 + 0.115(b_0/\bar{V})^3 + \dots \quad (5.34)$$

Enskog usó estos resultados para correlacionar propiedades de transporte a altas presiones con datos de la ecuación de estado. Esto se lleva a cabo evaluando el factor Y con mediciones de la ecuación de estado sustituyendo la presión externa P, en la ecuación (5.33), por la suma de la presión interna y externa. La suma es igual a la "presión térmica".

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R T}{V} \left(1 + \frac{b_0}{V} Y \right) \quad (5.35)$$

5.2.1 Resumen de Resultados para Esferas Rígidas.

En seguida se resumen los resultados de la teoría de Enskog de los coeficientes de transporte de un gas denso constituido de moléculas esféricas rígidas. Los coeficientes de transporte de gases densos divididos entre sus correspondientes valores cuando la presión tiende a cero, y multiplicados por el volumen reducido, pueden ser escritos en términos de una cantidad adimensional definida como:

$$y = \left(\frac{b_0}{V} \right) Y = \left(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \right) Y \quad (5.36)$$

En términos de y, los coeficientes de transporte son:

$$\text{Viscosidad: } \frac{\eta}{\eta^0} \frac{V}{b_0} = \frac{1}{y} + 0.8 + 0.761 y \quad (5.37)$$

$$\text{Conductividad térmica: } \frac{k}{k^0} \frac{V}{b_0} = \frac{1}{y} + 1.2 + 0.755 y \quad (5.38)$$

$$\text{Autodifusividad: } \frac{D}{(D^0)} \frac{V}{b_0} = \frac{1}{y} + 1 \quad (5.39)$$

La expresión para la conductividad térmica es válida para gases mono-

atómicos, para moléculas poliatómicas aplica la siguiente expresión:

$$k^{EUCK} = \frac{1}{Y} \left(\frac{Cv}{K} + \frac{9}{4} \right) \frac{K}{m} \mu^0 + \frac{5}{2} n \sigma^3 \left[\frac{6}{5} + 0.755 \left(\frac{2}{3} n \sigma^3 \right) Y \right] \frac{K}{m} \mu^0 \quad (5.40)$$

Las relaciones de viscosidad y conductividad térmica, como una función de y presentan un mínimo. Estos mínimos están dados por:

$$\left[\frac{\mu}{\mu^0} \frac{V}{b_0} \right]_{\min} = 2.545, \quad \text{donde } y = 1.146 \quad (5.41)$$

$$\left[\frac{k}{k^0} \frac{V}{b_0} \right]_{\min} = 2.938, \quad \text{donde } y = 1.151 \quad (5.42)$$

La variación de los diversos coeficientes de transporte con y se muestra gráficamente en la figura (5.5).

Para moléculas esféricas rígidas, el parametro y es igual al factor de compresibilidad menos uno:

$$y = \left[\frac{p}{R} \frac{V}{T} \right] - 1 \quad (5.43)$$

Esta ecuación fué propuesta por Kirkwood, Maun y Alder, y sus resultados se dan en la tabla (5.13).

En la región de densidades bajas y moderadas, y puede ser escrita en la forma virial:

$$y = \left(\frac{b_0}{V} \right) + 0.6250 \left(\frac{b_0}{V} \right)^2 + 0.2869 \left(\frac{b_0}{V} \right)^3 + 0.115 \left(\frac{b_0}{V} \right)^4 + \dots \quad (5.44)$$

TABLA (5.13) LA CANTIDAD y COMO UNA FUNCION DE $(b_0/\bar{V})$ PARA UN GAS DENSO
 COMPUESTO DE ESFERAS RIGIDAS. $y = (P\bar{V}/RT) - 1$.

$b_0/\bar{V}$	y	$b_0/\bar{V}$	y
0.3535	0.44	1.805	4.44
0.6250	0.91	1.934	4.95
0.8511	1.39	2.058	5.46
1.047	1.89	2.160	5.99
1.224	2.40	2.278	6.50
1.377	2.91	2.378	6.93
1.529	3.43	2.962	
1.664	3.93		

FUENTE: REF. (38)

En la figura (5.6) se da la dependencia de y con $b_0/\bar{V}$. Esta gráfica -
 y la de la figura (5.5), resumen completamente los resultados de la --
 teoría de Enskog de los fenómenos de transporte para gases densos cons
 tituidos por moléculas esféricas rígidas.

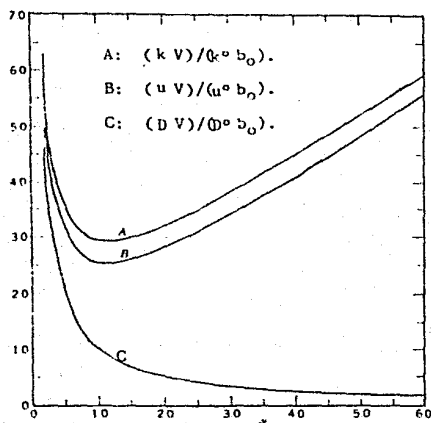


FIG.(5.5) COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE UN - GAS COMPUESTO POR ESFERAS RIGIDAS DE ACUERDO A LA TEORIA DE ENSKOG.

FUENTE: REF. (38).

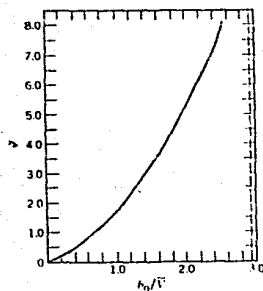


FIG. (5.6) LA CANTIDAD COMO UNA FUNCION DE b_0/V .

FUENTE: REF. (38).

5.2.2 Aplicaciones de los Resultados a Gases Reales.

Anteriormente, aunque las fórmulas para los coeficientes de transporte, ecuaciones (5.37), (5.38) y (5.39), fueron obtenidas para gases constituidos por moléculas esféricas rígidas, Enskog mostró que estos resultados se pueden aplicar con éxito a gases reales. Para usar las fórmulas citadas, es necesario especificar b_0 e y . Enskog sugirió que la presión en la ecuación (5.43) se sustituyera por la "presión térmica", $T(\partial P / \partial T)_V$, tal que y se pueda determinar de datos experimentales PVT usando la ecuación:

$$y = \frac{V}{RT} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] - 1 \quad (5.45)$$

Se puede mostrar que para esferas rígidas, esta ecuación y la ecuación (5.43) son idénticas. Pero esto no es cierto para gases reales. Enskog también sugirió que b_0 se evaluara ajustando el mínimo en la curva de $(\mu/\mu^0)V$ como una función de y^* .

* NOTAS: (1) Los valores de b_0 obtenidos de esta manera son del mismo orden de magnitud de los obtenidos del coeficiente de viscosidad de gases diluidos para el modelo de esferas rígidas. Sin embargo, la concordancia no es particularmente precisa.

(2) Realmente el valor de b_0 no se puede asignar arbitrariamente, para que μ^0 , k^0 y D^0 sean los límites de baja presión de los coeficientes de transporte respectivos, es necesario que $(yV) \rightarrow b_0$ a medida que $P \rightarrow 0$. Si y se define por la ecuación (5.45), se sigue que

$b_0 = B + \frac{TdB}{dT}$, donde B es el segundo coeficiente virial.

Una justificación para el método de Enskog, se puede obtener por las siguientes consideraciones. La presión experimentada por una molécula, está compuesta de dos presiones: la presión externa, p, debido a la ejercida por las paredes del recipiente que la contienen, y la "presión interna" $(\partial U / \partial \bar{V})_T$, la cual representa la fuerza de cohesión de las moléculas, la suma de las presiones interna y externa, se conoce como la "presión térmica", y es termodinámicamente igual a $T(\partial P / \partial T)_V$.

Cuando Enskog sugirió que la cantidad γ se determinara de los datos experimentales de compresibilidad por medio de la ecuación (5.45), él supuso que un gas real es equivalente a un gas de esferas rígidas en el cual la presión externa ha sido sustituida por la presión térmica. Este concepto forma la base del tratamiento de Hildebrand sobre la solubilidad de no electrolitos en líquidos, y forma la base para la ecuación de estado de Eyring para líquidos. De los éxitos empíricos de las teorías de Hildebrand y Eyring, se puede concluir que este modelo es satisfactorio para gases densos y líquidos.

5.2.3 Resultados

Una ilustración de la aplicación a la extensión semiempírica de Enskog de su teoría de esferas rígidas, se da en la tabla (5.14). Aquí se hace una comparación entre las viscosidades calculadas y experimentales de nitrógeno a 50°C y hasta 100 atm. Es evidente que se obtuvo una correlación bastante buena. En la tabla (5.15) se hace una comparación similar para dióxido de carbono. Las dos comparaciones dadas aquí son una prueba convincente que los resultados de esferas rígidas son aplicables a gases reales, en cierta forma se han considerado las características básicas de los fenómenos de transporte de gases densos.

TABLA (5.14) LA VISCOSIDAD DEL NITROGENO A 50°C COMO UNA FUNCION DE LA PRESTION.

p (atm)	ρ (g / cm ³)	$(\frac{\mu}{\rho})_{EXP} \times 10^7$ (cm ² /seg)	$\frac{\mu \times 10^7}{(g / cm \ sec)}$	
			EXPERIMENTAL	CALCULADO
15.37	0.01623	117900	1913	1810
57.60	0.06049	32740	1981	1900
104.5	0.1083	19280	2088	2050
212.4	0.2067	11480	2373	2240
320.4	0.2875	9520	2737	2660
430.2	0.3528	8870	3129	3080
541.7	0.4053	8660	3509	3480
630.4	0.4409	8590	3786	3800
742.1	0.4786	8700	4163	4180
854.1	0.5117	8890	4550	4550
956.8	0.5404	9090	4913	4920

FUENTE: REF. (38)

TABLA (5.15) LA VISCOSIDAD DE DIOXIDO DE CARBONO COMO UNA FUNCION DE LA PRESION.

P (atm)	ρ (g / cm ³)	$(\frac{\mu}{\rho})_{EXP} \times 10^7$ (cm ² /seg)	$\frac{\mu \times 10^7}{(g / cm \ sec)}$	
			EXPERIMENTAL	CALCULADO
45.3	0.100	18000	1800	1910
64.3	0.170	11500	1960	1990
75.9	0.240	9080	2180	2160
82.7	0.310	7840	2430	2400
86.8	0.380	7240	2750	2730
89.2	0.450	7020	3160	3150
91.7	0.520	7040	3660	3670
94.9	0.590	7220	4260	4270
101.6	0.660	7560	4990	4980
114.6	0.730	7950	5880	5780

FUENTE: REF. (38)

6. PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA MEZCLAS GASEOSAS, BINARIAS Y MULTICOMPONENTES.

6.1 Coeficientes de Transporte para Mezclas Binarias no Polares.

La teoría de Chapman y Enskog aplicada para gases diluidos puros, puede ser extrapolada para mezclas binarias y para mezclas multicomponentes. Las expresiones empleadas para evaluar los coeficientes de transporte para mezclas binarias, involucra parámetros de interacción entre moléculas diferentes a partir de los parámetros de fuerza de los componentes puros con las reglas de combinación analizadas en la sección 4.1 para la predicción de $B_{12}(T)$.

6.1.1 Viscosidad.

Para analizar la viscosidad de una mezcla binaria, es conveniente definir la cantidad μ_{12} :

$$\mu_{12} \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{M_1 M_2 T / (M_1 + M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} \quad (6.1)$$

Donde:

T = Temperatura, °K

T_{12}^* = Temperatura reducida = $\frac{T}{\epsilon_{12}/k}$

M_1, M_2 = Pesos moleculares de 1 y 2

$\sigma_{12}, \epsilon_{12}/k$ = Parámetros de la función potencial característica de la interacción 1 y 2 (en Å y °K respectivamente).

Esta cantidad puede ser considerada como el coeficiente de viscosi--

dad de una sustancia pura hipotética, cuyas moléculas tienen un peso molecular igual a $2 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ e interaccionan de acuerdo a la curva de potencial especificada por los parámetros de interacción σ_{12} y ϵ_{12} . Físicamente ϵ_{12} es una medida de la intensidad de las fuerzas de atracción entre las moléculas y σ_{12} es una medida de la distancia entre los centros de las moléculas 1, 2 cuando están en contacto.

Se debe hacer notar que la cantidad μ_{12} está estrechamente relacionada con el coeficiente de difusión binaria de la siguiente forma:

$$\mu_{12} = \frac{5}{3} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \cdot \left[\frac{P}{A_{12}^*} \frac{D_{12}}{R T} \right] \quad (6.2)$$

Donde:

R = constante general del estado gaseoso

P = Presión

$A_{12}^* = \Omega(2,2)^* / \Omega(1,1)^*$

En vista de la carencia de datos de difusión, es más práctico emplear la ecuación (6.1) para calcular μ_{12} y la ecuación (6.2) para obtener valores de D_{12} .

Existe una cantidad considerable de datos experimentales, sobre la viscosidad de mezclas binarias de gases. De estos datos, es posible en teoría, determinar los parámetros del potencial entre pares de mo

moléculas distintas. En la práctica, sin embargo, esto se vuelve virtualmente imposible, ya que las interacciones entre moléculas distintas son encubiertas por la interacción entre pares de moléculas iguales.

La integral de colisión $\Omega_{12}^{(2,2)*}$ de la ecuación (6.1), se evalúa de la misma manera que para un componente puro, solo que ahora es función de la temperatura reducida para mezclas binarias, $T_{12}^* = kT/\epsilon_{12}$, donde el valor de ϵ_{12} , depende del modelo del potencial que se elija para la predicción de la propiedad y de la regla de combinación empleada.

Se puede escribir también la viscosidad de una mezcla binaria en términos de las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{\mu_{MEZ}} = \frac{X_{II}}{1} + \frac{Y_{II}}{2} \quad (6.3)$$

Donde:

$$X_{\mu} = \frac{x_1^2}{\mu_1} + \frac{2 x_1 x_2}{\mu_{12}} + \frac{x_2^2}{\mu_2} \quad (6.4)$$

$$Y_{\mu} = \frac{3}{5} \bar{A}_{12}^* \left\{ \frac{x_1^2}{\mu_1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{2 x_1 x_2}{\mu_{12}} \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} \right] \left(\frac{\mu_{12}}{\mu_1 \mu_2} \right) + \frac{x_2^2}{\mu_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \right\} \quad (6.5)$$

$$Z_{\mu} = \frac{3}{5} \bar{A}_{12}^* \left\{ x_1^2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right) + 2 x_1 x_2 \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} \right] \left[\frac{\mu_{12}}{\mu_1} + \frac{\mu_{12}}{\mu_2} - 1 \right] + \frac{x_2^2 M_2}{M_1} \right\} \quad (6.6)$$

x_1 y x_2 son las fracciones mol de la especie 1 y 2, respectivamente. M_1 y M_2 son los pesos moleculares de la especie 1 y 2, respectivamente.

En general, la cantidad $\frac{1 + (X\mu / Z\mu)}{1 + Z\mu}$, es diferente de la -- unidad y puede contribuir hasta con el 50% del resultado final. Si los pesos moleculares de las especies 1 y 2 no son muy diferentes y si las fuerzas entre las moléculas es muy similar, la cantidad X es la contribución predominante para una mezcla de isótopos pesados, el coeficiente de viscosidad está dado por:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_{MEZ}}} = \frac{x_1}{\sqrt{\mu_1}} + \frac{x_2}{\sqrt{\mu_2}} \quad (6.7)$$

6.1.1.1 Ejemplo de Aplicación

A continuación se presenta el algoritmo para calcular la viscosidad de una mezcla binaria gaseosa, posteriormente se realiza el ejemplo.

1. Algoritmo.

- a. Obtener las constantes de fuerza ϵ/k y σ para las sustancias puras de la tabla (5.1).
- b. Determinar las constantes de fuerza para la interacción entre pares distintos de moléculas, con las reglas de combinación para el potencial intermolecular cuyos parámetros de fuerza fueron obtenidos.
- c. Calcular las temperaturas reducidas para cada uno de los

componentes puros y para la mezcla gaseosa, con las siguientes relaciones:

$$T_1^* = Tk/\epsilon_1$$

$$T_2^* = Tk/\epsilon_2$$

$$T_{12}^* = Tk/\epsilon_{12}$$

- d. Con las temperaturas reducidas T_1^* , T_2^* y T_{12}^* obtener los valores de $\Omega_i^{(2,2)*}$, $\Omega_{12}^{(2,2)*}$ y Λ_{12}^* de las tablas (C.1) a (C.8) según el potencial elegido.

- e. Evaluar las viscosidades μ_1 , μ_2 y μ_{12} con las siguientes ecuaciones:

$$\mu_i \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_i^{(2,2)*}} \left(\frac{R}{\text{cm-S}} \right)$$

$$\mu_{ij} \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{2 M_1 M_2 T / (M_1 + M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}} \left(\frac{R}{\text{cm-S}} \right)$$

Ecuaciones ya definidas anteriormente.

- f. Calcular los valores de X_μ , Y_μ y Z_μ utilizando las ecuaciones (6.4), (6.5) y (6.6), respectivamente.
- g. Finalmente, calcular μ_{MEZ} , para gases monoatómicos con la ecuación (6.3).

- h. Si se conoce el valor experimental de la viscosidad de la mezcla, calcular el porcentaje de error con la siguiente relación:

$$\% \text{ ERROR} = \left[\frac{\mu_{\text{calc.}} - \mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{exp}}} \right] \times 100$$

2. Ejemplo

Calcular la viscosidad de una mezcla gaseosa que contiene 23.67% mol de N_2 y 76.63 % mol de CO, a 226.9 C con el potencial de -- Lennard-Jones.

a. $\text{N}_2 : \sigma_1 = 3.681 \text{ \AA}, \epsilon_{1/k} = 91.5 \text{ K}$
 $\text{CO} : \sigma_2 = 3.706 \text{ \AA}, \epsilon_{2/k} = 88.0 \text{ K}$

- b. De las ecuaciones (4.1) y (4.2), se tiene que:

$$\sigma_{12} = 3.693 \text{ \AA}, \epsilon_{12/k} = 89.7 \text{ K}$$

- c. Para una temperatura $T = 226.9^\circ\text{C}$ (500.1 K), las temperaturas reducidas son:

$$T_1^* = 5.466$$

$$T_2^* = 5.683$$

$$T_3^* = 5.575$$

- d. Con las temperaturas reducidas calculadas anteriormente, se localizan las funciones $\Omega_1^{(2,2)*}$, $\Omega_2^{(2,2)*}$ y $\Omega_{12}^{(2,2)*}$ para el potencial de Lennard-Jones que se encuentran en la tabla (C.1).

$$\Omega_1^{(2,2)*} = 0.9127$$

$$\Omega_2^{(2,2)*} = 0.9060$$

$$\Omega_{12}^{(2,2)*} = 1.102$$

$$\Lambda_{12}^+ = 0.9033$$

- e. De los valores que se obtuvieron en el punto anterior, se —
tienen los siguientes resultados:

$$\mu_1 = 2555 \times 10^{-7} \text{ g/cm-s}$$

$$\mu_2 = 2539 \times 10^{-7} \text{ g/cm-s}$$

$$\mu_{12} = 2546 \times 10^{-7} \text{ g/cm-s}$$

- f. Para los valores de X_μ , Y_μ y Z_μ , se obtiene:

$$X_\mu = 3933$$

$$Y_\mu = 2600$$

$$Z_\mu = 0.6610$$

- g. De esta manera:

$$\mu_{\text{MEZ}} = 2.5425 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s}$$

- h. Por lo tanto, con el valor experimental de:

$$\mu_{\text{mez}} = 2.5425 \times 10^{-4} \text{ g/cm-s obtenido de la referencia (38),}$$

resulta el error absoluto = 0.29 %.

Se utilizaron otros potenciales intermoleculares para el mismo ejem-

plo, los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla (6.1).

TABLA (6.1) COMPARACION DE LA VISCOSIDAD CALCULADA PARA LA MEZCLA N_2 -CO CON VARIOS MODELOS DE POTENCIAL Y EL VALOR EXPERIMENTAL DE 2.55×10^{-4} g/cm-s.

Potencial Intermolecular	$\mu \times 10^4$ calc. (g / cm - s)	error abs. (%)
Lennard-Jones	2.5425	0.29
Sutherland	2.428	5.03
Esfera rígidas	1.9125	33.33
Pozo cuadrado	2.495	2.20

6.1.2 Conductividad Térmica.

Para el estudio de la conductividad térmica de mezclas binarias es conveniente definir una cantidad k_{12} análoga al caso de la viscosidad de mezclas binarias de gases:

$$k_{12} \times 10^7 = 1989.1 \frac{\sqrt{T(M_1+M_2) / M_1 M_2}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} \quad (6.8)$$

Donde las variables involucradas son las mismas que las definidas en la ecuación (6.1).

El coeficiente de conductividad térmica k_{12} , está relacionado con el coeficiente de difusión binaria de la siguiente forma:

$$k_{12} = \frac{25}{8} \frac{P D_{12}}{A_{12}^* T} \quad (6.9)$$

Y también está relacionado con el coeficiente de viscosidad binaria de la siguiente manera:

$$k_{12} = \frac{15}{8} \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} R \mu_{12} \quad (6.10)$$

Donde R es la constante general del estado gaseoso.

La ecuación (6.8) es aplicable para mezclas de gases monatómicos. Para el cálculo de k_{12} de mezclas de gases poliatómicos, no existe un método riguroso para evaluar k_{12} , sin embargo, puede estimarse por métodos empíricos. Para moléculas poliatómicas también puede ser utilizada la siguiente relación:

$$k_{12}^{\text{EUCKEN}} = \frac{15}{4} \frac{R}{M_{12}} \mu_{12} \left[\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_{v12}}{R} + \frac{3}{5} \right] \quad (6.11)$$

Donde:

$\bar{C}_{v12}$ = capacidad calorífica molar de la mezcla a volumen constante.

M_{12} = Peso molecular promedio de la mezcla

La ecuación anterior toma en cuenta la transferencia de energía entre los grados de libertad internos y traslacionales en las moléculas y se conoce como la corrección de Eucken, para la predicción de la conductividad térmica de gases poliatómicos.

En términos de las cantidades anteriores y de las conductividades térmicas de los componentes puros, la conductividad térmica de una mezcla de gases monoatómicos puede ser escrita como:

$$\frac{1}{k_{MEZ}} = \frac{x_k + y_k}{1 + z_k} \quad (6.12)$$

Donde:

$$x_k = \frac{x_1^2}{k_1} - \frac{2 x_1 x_2}{k_{12}} - \frac{x_2^2}{k_2} \quad (6.13)$$

$$y_k = \frac{x_1^2}{k_1} u^{(1)} + \frac{2 x_1 x_2}{k_{12}} u^{(y)} + \frac{x_2^2}{k_2} u^{(2)} \quad (6.14)$$

$$u^{(1)} = \frac{4}{15} \bar{A}_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} \bar{B}_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} \right)^2 \quad (6.15)$$

$$z_k = x_1^2 u^{(1)} + 2 x_1 x_2 u^{(2)} + x_2^2 u^{(2)} \quad (6.16)$$

$$u^{(2)} = \frac{4}{15} \bar{A}_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} \bar{B}_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} \right)^2 \quad (6.17)$$

$$u^{(y)} = \frac{4}{15} \bar{A}_{12}^* \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} \right] \frac{k_{12}^2}{k_1 k_2} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} \bar{B}_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32 \bar{A}_{12}^*} \left(\frac{12}{5} \bar{B}_{12}^* - 5 \right) \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} \right)^2 \quad (6.18)$$

$$u^{(z)} = \frac{4}{15} \bar{A}_{12}^* \left[\frac{(M_1 + M_2)}{4 M_1 M_2} \right] \left(\frac{k_{12}}{k_1} + \frac{k_{12}}{k_2} \right) - 11 - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} \bar{B}_{12}^* + 1 \right) \quad (6.19)$$

X_1, X_2 = Fracciones mol de las especies 1 y 2, respectivamente.

M_1, M_2 = Pesos moleculares de la especie 1 y 2, respectivamente.

$$\bar{B}_{12}^* = (5 \Omega_{12}^{(1,2)*} - 4 \Omega_{12}^{(1,3)*}) / \Omega_{12}^{(1,1)*}$$

Para mezclas de isótopos pesados, la siguiente relación en una buena aproximación:

$$\frac{1}{\sqrt{k_{MEZ}}} = \frac{X_1}{\sqrt{k_1}} + \frac{X_2}{\sqrt{k_2}} \quad (6.20)$$

En el caso de la predicción de conductividades térmicas para mezclas de gases poliatómicos, utilizar las ecuaciones antes mencionadas y corregir la conductividad térmica del gas monoatómico con la ecuación (6.11).

6.1.2.1 Ejemplo de Aplicación.

A continuación se presenta el algoritmo para calcular la conductividad térmica y posteriormente se utiliza para la resolución de un ejemplo.

1. Algoritmo.

- a. Obtener las constantes de fuerza σ y ϵ/k para las sustancias puras.
- b. Determinar las constantes de fuerza para la interacción entre pares distintos de moléculas con las leyes de combinación para el potencial intermolecular, cuyos parámetros

de fuerza fueron obtenidos.

- c. Calcular las temperaturas reducidas $T^* = T/\epsilon/k$, para cada uno de los componentes puros y para la mezcla gaseosa, con las siguientes relaciones:

$$T_1^* = \frac{T}{\epsilon_{1/k}}$$

$$T_2^* = \frac{T}{\epsilon_{2/k}}$$

$$T_{12}^* = \frac{T}{\epsilon_{12/k}}$$

- d. Con las temperaturas reducidas calculadas en el punto anterior (T_1^* , T_2^* y T_{12}^*) obtener de las tablas (C.1) a (C.8) del apéndice, los valores de $\Omega_1^{(2,2)*}$, $\Omega_2^{(2,2)*}$, $\Omega_{12}^{(2,2)*}$, $\bar{B}_{12}^*$, $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$, $\Omega_{12}^{(1,2)*}(T_{12}^*)$, $\Omega_{12}^{(1,3)*}(T_{12}^*)$ y $\bar{A}_{12}^*$.
- e. Evaluar las conductividades térmicas k_1 , k_2 y k_{12} con las ecuaciones (5.27) y (6.8).
- f. Calcular los valores de X_k , Y_k y Z_k con las ecuaciones (6.13), (6.14) y (6.16), respectivamente.
- g. Calcular k_{mez} con la ecuación (6.12) para gases monoatómicos.

- h. Calcular el porciento del error absoluto con la siguiente relación

$$\% \text{ error abs.} = \frac{k_{\text{MEZ}}^{\text{cal}} - k_{\text{MEZ}}^{\text{exp}}}{k_{\text{MEZ}}^{\text{exp}}} \times 100$$

2. Ejemplo.

Calcular la conductividad térmica de una mezcla gaseosa que contiene 35.5% mol de H_2 y 64.5% mol de CO_2 a 273.16°K , utilizando el potencial de Lennard-Jones.

$$\begin{aligned} \text{a. } \sigma_1 &= 2.968 \text{ \AA}, & \epsilon_{1/k} &= 33.3^\circ\text{K}, & M_1 &= 2.0 \\ \sigma_2 &= 3.996 \text{ \AA}, & \epsilon_{2/k} &= 190^\circ\text{K}, & M_2 &= 44.0 \end{aligned}$$

$$\text{b. } \sigma_{12} = 3.482 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{12/k} = 79.54^\circ\text{K}$$

$$\text{c. } T_1^* = 8.2, \quad T_2^* = 1.44, \quad T_{12}^* = 3.43$$

$$\text{d. } \Omega_1^{(2,2)*}(T_1^*) = 0.8474 \quad \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*) = 0.9145$$

$$\Omega_2^{(2,2)*}(T_2^*) = 1.337 \quad \Omega_{12}^{(1,2)*}(T_{12}^*) = 0.8398$$

$$\Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*) = 1.003 \quad \Omega_{12}^{(1,3)*}(T_{12}^*) = 0.7988$$

$$\bar{A}_{12}^* = 1.096 \quad \bar{B}_{12}^* = 1.097$$

$$\text{e. } k_1 \times 10^7 = 3878 \frac{\text{cal}}{\text{cm-s-}^\circ\text{K}}$$

$$k_2 \times 10^7 = 345 \frac{\text{cal}}{\text{cm-s-}^\circ\text{K}}$$

$$k_{12} \times 10^7 = 1424 \frac{\text{cal}}{\text{cm-s-}^\circ\text{K}}$$

$$f. X_k = 15600 \times 10^7 \frac{\text{cal}}{\text{cm-s}^2\text{K}}$$

$$U^{(1)} = 10.3, \quad U^{(2)} = 3.65, \quad U^{(Y)} = 6.52$$

$$U^{(z)} = 0.153, \quad Y_k = 38522, \quad Z_k = 2.88$$

$$g. k_{mez} = 1.007 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm-s-K}}$$

$$h. \text{ error abs.} = 0.700\%$$

Aplicando el algoritmo anterior, se realizó el cálculo para el mismo ejemplo, utilizando los modelos de Sutherland, esferas rígidas y pozo cuadrado, los resultados se comparan en la siguiente tabla:

TABLA (6.2) COMPARACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA CALCULADA PARA UNA MEZCLA BINARIA GASEOSA CON VARIOS MODELOS DE POTENCIAL ($k_{MEZ}^{EXP} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-s-K}$)

Potencial Intermolecular	$k_{MEZ} \times 10^4 \text{ calc}$ (cal/cm-s-K)	error abs. (%)
Lennard-Jones	1.007	0.700
Sutherland	1.125	11.11
Esferas rígidas	1.424	29.78
Pozo cuadrado	1.108	9.75

6.1.3

Difusividad.

El coeficiente de difusión para mezclas binarias, está definido de manera similar, que para los anteriores coeficientes de transporte binarios:

$$D_{12} = 2626 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{T^3(M_1 + M_2)/2 M_1 M_2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (6.21)$$

Donde las variables involucradas son las mismas que las definidas en la ecuación (6.2) a excepción de la integral $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ que se utiliza, solo para el cálculo de la difusividad y su interpretación física es la siguiente:

A bajas temperaturas, las moléculas en promedio tienden a chocar mutuamente con velocidades relativamente bajas, resultando que tienden a emplear períodos de tiempo más grandes en campos de atracción de otras moléculas.

Las colisiones por lo tanto, son más lentas que para esferas rígidas y el proceso de difusión es más lento que el esperado para esferas rígidas (de aquí que a bajas temperaturas, $\Omega^{(1,1)*} > 1$).

A altas temperaturas, las moléculas en promedio tienden a chocar a velocidades altas, de manera que es posible que puedan pasar rápidamente a distancias cercanas, incluso penetrando mutuamente.

A causa de la posibilidad de penetración, el proceso de difusión es más rápido que el esperado para esferas rígidas (a altas temperaturas, $\Omega^{(1,1)*} < 1$).

Se debe hacer énfasis, que las ecuaciones (6.1), (6.8) y (6.21), son la primera aproximación de los coeficientes de transporte (μ_{12} , k_{12} y D_{12} , respectivamente), de acuerdo a la teoría de Chapman y Enskog y que las aproximaciones mayores, son funciones complejas de la concentración de los pesos moleculares y de la temperatura.

Las aproximaciones mayores al coeficiente de difusión están dadas por:

$$[D_{12}]_{k'} = D_{12} f_D^{k'} \quad (6.22)$$

Donde k' es el grado de aproximación, los valores de $f_D^{k'}$ se proporcionan en la tabla (C.2) del apéndice, para la segunda aproximación el coeficiente de difusión.

Se puede notar que en la primera aproximación de D_{12} , las únicas interacciones que entran en la expresión, son aquellas entre moléculas diferentes. Las fuerzas entre pares iguales de moléculas no entran, sino hasta la segunda aproximación, esto significa que el coeficiente de difusión binaria, ofrece un excelente medio para obtener los parámetros del potencial de fuerza, entre pares de

moléculas diferentes de la medición de propiedades macroscópicas.

6.1.3.1 Ejemplo de Aplicación.

A continuación se presenta el algoritmo para calcular la difusividad de una mezcla binaria gaseosa y posteriormente se utilizará para la resolución de un ejemplo.

1. Algoritmo.

- a. Obtener los parámetros de fuerza ϵ/k y σ para las sustancias puras de las tablas (A.15) a (A.19) del apéndice (los parámetros de fuerza, son particulares del potencial que se desee utilizar para la predicción).
- b. Determinar las constantes de fuerza para la interacción entre pares distintos de moléculas, con las Leyes de combinación, para el potencial intermolecular cuyos parámetros de fuerza fueron obtenidos.
- c. Calcular la temperatura reducida para la mezcla gaseosa con la siguiente ecuación:
$$T_{12}^* = \frac{T_k}{\epsilon_{12}}$$
- d. Con la temperatura reducida T_{12}^* localizar en la tabla (5.1), el valor de la integral de colisión: $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ para la primera aproximación de la difusividad.

e. Finalmente calcular D_{12} con la ecuación (6.21)

f. Por último, evaluar el por ciento de error con:

$$\% \text{ Error} = \left[\frac{D_{12}^{\text{calc.}} - D_{12}^{\text{exp.}}}{D_{12}^{\text{calc.}}} \right] \times 100$$

2. Ejemplo

Calcular la difusividad de una mezcla gaseosa de $N_2 - H_2$ a $293.2^\circ K$ y 1 atm.

$$\begin{array}{llll} \text{a. } H_2 = 1 & \sigma_1 = 2.968 \text{ \AA} & \epsilon_{1/k} = 33.3^\circ K, & M_1 = 2.0 \\ N_2 = 2 & \sigma_2 = 3.681 \text{ \AA} & \epsilon_{2/k} = 91.46^\circ K, & M_2 = 28.0 \end{array}$$

b. De las ecuaciones (4.1) y (4.2), se tiene:

$$\begin{array}{ll} N_2 - H_2 : & \sigma_{12} = 3.325 \text{ \AA} \\ & \epsilon_{12/k} = 55.19^\circ K \end{array}$$

$$\text{c. } T_{12}^* = 5.313$$

d. De la tabla (C.1) del apéndice:

$$\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*) = 0.8333$$

e. De la ecuación (6.21):

$$D_{12}^{\text{calc.}} = 0.7412 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{12}^{\text{exp}} = 0.76 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ (valor experimental. Ref. (38))}$$

f. Finalmente el porciento de error es:

$$\% \text{ error abs.} = 2.5$$

Se utilizaron otros potenciales intermoleculares para el mismo ejemplo, los resultados que se obtuvieron, se presentan en la tabla (6.3).

TABLA (6.3) COMPARACION DE LA DIFUSIVIDAD CALCULADA PARA UNA MEZCLA GASEOSA BINARIA CON VARIOS MODELOS DE POTENCIAL ($D_{mez}^{exp} = 0.76 \text{ cm}^2/\text{s}$)

Potencial Intermolecular	$D_{mez}^{calc.}$ (cm^2/s)	error abs. (%)
Lennard-Jones	0.7412	2.5
Sutherland	0.6785	12.01
Esferas rígidas	0.6127	24.04
Pozo cuadrado	0.6821	11.42

6.2

Coeficientes de Transporte para Mezclas Binarias de Gases que Contienen un Componente Polar.

La teoría de los fenómenos de transporte, para moléculas con grados de libertad internos no se ha aplicado a las propiedades de gases polares. Actualmente los únicos cálculos que se han hecho para

gases polares, son aquellos para un potencial intermolecular simétricamente esférico. Estos cálculos proporcionan un excelente medio para correlacionar datos experimentalmente y hacer extrapolaciones a altas temperaturas.

El método para calcular los coeficientes viriales para mezclas de gases que contienen un componente polar y un no polar, puede ser utilizado para calcular las propiedades de transporte. Las únicas fuerzas que se desean saber son las que se llevan a cabo entre las moléculas distintas en el gas y éstas son la interacción entre las moléculas polar y la no polar, como se mostró anteriormente la energía potencial efectiva de interacción entre una molécula polar y una no polar tiene la misma forma que para el caso cuando se tienen dos moléculas no polares. Así, el potencial de Lennard-Jones se puede utilizar para esta interacción polar-no polar.

Las constantes de fuerza que describen esta interacción se pueden obtener de la siguientes reglas de combinación:

$$\sigma_{np} = \frac{1}{2} (\sigma_n + \sigma_p) \xi^{-1/6} \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{np} = \sqrt{\epsilon_n \epsilon_p} \quad (4.4)$$

Usando estas constantes de fuerza, se puede calcular la primera aproximación al coeficiente de difusión usando la ecuación (6.1) y el valor de $\Omega^{(1,1)*}$ dada en la tabla (C.9). Este mismo método

se puede utilizar para el cálculo de la viscosidad de una mezcla de gases, que contienen un componente polar. Para este cálculo la ecuación (6.1) ó ecuación (6.2) se pueden utilizar. Primero se tienen que calcular las cantidades: μ_n , μ_{np} , μ_p y $\bar{\Lambda}_{np}^*$. La primera de las cantidades, la viscosidad de un componente no polar puro se puede calcular de la ecuación (6.1) por medio de las constantes de fuerza determinadas de datos de viscosidad. La viscosidad del componente polar puro se calcula de acuerdo al método descrito en la sección 5.1.2, o también por medio de valores experimentales. Las cantidades μ_{np} , y $\bar{\Lambda}_{np}^*$ las cuales involucran la interacción no polar - polar, se puede calcular usando las integrales de colisión para el potencial de Lennard-Jones y las reglas de combinación, ecuaciones (4.3) y (4.4), lo mismo aplica para las otras propiedades de transporte.

6.3 Coeficientes de Transporte para Mezclas Multicomponentes Polares y No-Polares.

6.3.1 Viscosidad.

De acuerdo a la teoría cinética de mezclas gaseosas multicomponentes, la viscosidad de un enésimo componente para propósitos de cálculo, puede ser escrita en la siguiente forma:

$$\begin{array}{cccccc}
 H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} & X_1 \\
 H_{12} & H_{22} & H_{23} & \dots & H_{2n} & X_2 \\
 H_{13} & H_{23} & H_{33} & \dots & H_{3n} & X_3 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 H_{1n} & H_{2n} & H_{3n} & \dots & H_{nn} & X_n \\
 X_1 & X_2 & X_3 & & X_n & 0
 \end{array}$$

(6.23)

$\mu_{MEZ} =$

$$\begin{array}{cccccc}
 H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} & \\
 H_{12} & H_{22} & H_{23} & \dots & H_{2n} & \\
 H_{13} & H_{23} & H_{33} & \dots & H_{3n} & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot & \\
 H_{1n} & H_{2n} & H_{3n} & \dots & H_{nn} &
 \end{array}$$

Los términos H_{ij} pueden ser escritos en función de la viscosidad μ_{ij} , o en términos de la difusividad D_{ij} , como se indica a continua

ción:

$$H_{ii} = \frac{X_i^2}{\mu_i} + \sum_{k=1}^n \frac{2 X_i X_k}{M_i + M_j} \left(\frac{RT}{P D_{ik}} \right) \left[1 + \frac{3}{5} \frac{M_k}{M_i} \bar{A}_{ik}^* \right] \quad (6.24)$$

$$H_{ij} = \left[\frac{2 X_i X_j}{M_i + M_j} \right] \left[\frac{RT}{P D_{ij}} \right] \left[1 + \frac{3}{5} \bar{A}_{ij}^* \right]; \quad i \neq j \quad (6.25)$$

Donde:

μ_i = Viscosidad del componente puro, ecuación (5.14), $i = j$.

μ_{ik} = Viscosidad definida en la ecuación (6.1)

D_{ik} = Difusividad definida en la ecuación (6.21)

$\bar{A}_{ik}^*$ = Función definida en la ecuación (6.2)

X_i, M_i = Fracción mol y peso molecular de i ésimo componente, respectivamente.

La relación de determinantes en la ecuación (6.23), puede ser expandida de la siguiente forma:

$$\mu_{MEZ} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{H_{ii}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{X_i X_j H_{ij}}{H_{ii} H_{jj}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{X_i X_k H_{ik}}{H_{ii} H_{jj} H_{kk}} \right) \quad (6.26)$$

Dado que los elementos fuera de la diagonal H_{ij} son pequeños en comparación con los elementos de la diagonal H_{ii} , la primera contribución de la viscosidad de una mezcla gaseosa multicomponente está dada por el primer término de la expansión. Además, para poder hacer-

despreciable los elementos fuera de la diagonal, es necesario suponer que $\bar{A}^* = 5/3$. Cuando se hace esta suposición, la ecuación anterior se simplifica así:

$$\mu_{MEZ} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{H_{ii}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\frac{x_i^2}{\mu_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left(\frac{2 x_i x_k R T}{P M_i D_{ik}} \right)} \quad (6.27)$$

Esta ecuación no describe la viscosidad de mezclas muy bien porque - desprecia los términos de alto orden de la ecuación (6.26), y el valor de $\bar{A}^*$ supuesto, no es el valor correcto. Se ha demostrado, sin embargo, por un análisis exhaustivo de datos experimentales, que la ecuación (6.27) describe el comportamiento de la viscosidad de sistemas multicomponentes si la constante numérica 2 se reemplaza por el valor empírico de 1.385. Como consecuencia de lo anterior una buena aproximación de la ecuación (6.27) puede ser tomada como:

$$\mu_{MEZ} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\frac{x_i^2}{\mu_i} + 1.385 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left(\frac{x_i x_k R T}{P M_i D_{ik}} \right)} \quad (6.28A)$$

que es equivalente a:

$$\mu_{MEZ} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\frac{x_i^2}{\mu_i} + 2.308 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left(\frac{x_i x_k}{\bar{A}_{ik}^* \mu_{ikl} M_i + M_k} \right)} \quad (6.28B)$$

6.3.2

Conductividad térmica.

La conductividad térmica de una mezcla gaseosa multicomponente está dada por la siguiente relación:

$$k_{MEZ} = k_{MEZ}^1 - \frac{1}{2} R \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{R T X_i X_j}{P D_{ij}} \left[\frac{D_{i1}^T}{X_i M_i} - \frac{D_{j1}^T}{X_j M_j} \right]^2 \quad (6.29)$$

Donde:

D_{ij} = Difusividad definida en la ecuación (6.21)

P = Presión absoluta, en atm.

T = Temperatura absoluta, en °K.

R = Constante universal de los gases

M_i, M_j = Pesos moleculares de las especies i y j , respectivamente.

$$k_{MEZ} = \frac{\begin{array}{cccc} L_{11}^{00} & \dots & L_{1n}^{00} & L_{11}^{01} \dots L_{1n}^{01} & 0 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \\ L_{n1}^{00} & \dots & L_{nn}^{00} & L_{n1}^{01} \dots L_{nn}^{01} & 0 \\ \\ L_{11}^{10} & \dots & L_{1n}^{10} & L_{11}^{11} \dots L_{1n}^{11} & X_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ L_{n1}^{10} & \dots & L_{nn}^{10} & L_{n1}^{11} \dots L_{nn}^{11} & X_n \\ 0 & \dots & 0 & X_1 \dots X_n & 0 \end{array}}{\begin{array}{cccc} L_{11}^{00} & \dots & L_{1n}^{00} & L_{11}^{01} \dots L_{1n}^{01} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{n1}^{00} & \dots & L_{nn}^{00} & L_{n1}^{01} \dots L_{nn}^{01} \\ L_{11}^{10} & \dots & L_{1n}^{10} & L_{11}^{11} \dots L_{1n}^{11} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{n1}^{10} & \dots & L_{nn}^{10} & L_{n1}^{11} \dots L_{nn}^{11} \end{array}} \quad (6.30)$$

Los parámetros de los determinantes son:

$$L_{ii}^{00} = 0$$

$$L_{ij}^{00} = \frac{16}{25} \frac{T}{P} \left[\frac{X_i X_j}{D_{ij}} + \sum_{k \neq i} \frac{X_j X_k M_i}{M_i D_{ik}} \right]; i \neq j \quad (6.31)$$

$$L_{ii}^{01} = \frac{8}{5} \frac{T}{P} \sum_{k \neq i} \frac{X_i X_k M_k \left(\frac{6}{5} \bar{C}_{ik}^* - 1 \right)}{(M_i + M_k) D_{ik}} \quad (6.32)$$

$$L_{ij}^{01} = -5 X_i X_j \frac{M_i \left(\frac{6}{5} \bar{C}_{ij}^* - 1 \right)}{(M_i + M_j) \bar{A}_{ij}^* k_{ij}}; i \neq j \quad (6.33)$$

$$L_{ij}^{10} = \frac{M_j}{M_i} L_{ij}^{01} \quad (6.34)$$

$$L_{ij}^{11} = \frac{16}{25} \frac{T}{P} \cdot \frac{X_i X_j M_i M_j}{(M_i + M_j)^2 D_{ij}} \left[\frac{55}{4} - 3 \bar{B}_{ij}^* - 4 \bar{A}_{ij}^* \right], i \neq j \quad (6.35)$$

$$L_{ii}^{11} = -\frac{4}{k_i} \frac{X_i^2}{k_i} - \frac{16}{25} \frac{T}{P} \sum_{k \neq i} \frac{X_i X_k \left(\frac{15}{12} M_i^2 \frac{25}{4} M_k^2 - 3 M_k^2 \bar{B}_{ik}^* + 4 M_i M_k \bar{A}_{ik}^* \right)}{(M_i + M_k)^2 D_{ik}} \quad (6.36)$$

6.3.3 Difusividad.

La difusividad de una mezcla multicomponente de gases se puede estimar mediante la siguiente relación:

$$D_{ij} = \frac{1}{M_j} \cdot \frac{K^j i - K^{ii}}{|K|} \sum_k X_k M_k \quad (6.37)$$

Donde:

$$K_{ii} = 0$$

$$K_{ij} = \frac{X_i}{D_{ij}} + \frac{M_i}{M_j} \sum_{k \neq j} \frac{X_k}{D_{ik}} ; i \neq j \quad (6.38)$$

$|K|$ es el determinante de K_{ij} y K^{ji} son los menores:

$$K^{ji} = (-1)^{i+j} \begin{vmatrix} 0 & \dots & K_{1,i-1} & K_{1,j+1} & \dots & K_{1,n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ K_{j-1,1} & \dots & K_{j-1,i-1} & K_{j-1,i+1} & \dots & K_{j-1,n} \\ K_{j+1,1} & \dots & K_{j+1,i-1} & K_{j+1,i+1} & \dots & K_{j+1,n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ K_{n,1} & \dots & K_{n,i-1} & K_{n,i+1} & \dots & K_{n,n} \end{vmatrix} \quad (6.39)$$

6.3.4 Ejemplos de Aplicación.

El algoritmo para calcular el coeficiente de viscosidad de una mezcla ternaria gaseosa que contenga sustancias no polares y/o polares, es el siguiente:

1. Localizar los parámetro de fuerza del potencial que se selecciona para el cálculo de la viscosidad de mezcla, consultando la tabla general (3.1).
2. Obtener los pesos moleculares de las especies de la mezcla.
3. Evaluar los parámetros de fuerza σ_{ij} y ϵ_{ij} del potencial seleccionado utilizando alguna de las reglas de combinación analizadas en el capítulo 4, o las ecuaciones (4.3) y (4.4).

4. Evaluar las temperaturas reducidas para cada una de las especies correspondientes, con la siguiente ecuación:

$$T_{ij}^* = \frac{T}{\epsilon/k}$$

5. Obtener de las tablas del apéndice C las integrales de colisión $\Omega_{ij}^{*(2,2)}$ del potencial seleccionado, para cada una de las interacciones.
6. En el caso de que la mezcla contenga uno o más componentes polares, obtener los parámetros δ_i^* y τ_i^* de las tablas (A.13) y (A.19) para poder evaluar las integrales de colisión correspondientes.
7. Evaluar la siguiente relación para cada una de las interacciones i y j:

$$\sqrt{\frac{2 M_i M_j T}{(M_i + M_j)}}$$

8. Calcular μ_{ij} para cada una de las interacciones i y j con la ecuación (6.1).
9. Obtener el parámetro $\bar{A}_{ij}^*$ de la tabla (C.7) en el caso del potencial de Lennard-Jones y la tabla (C.8) para el caso del potencial de Buckingham modificado. (Para otros modelos de potencial no existen datos tabulados disponibles y este parámetro se calculará como se define en la ecuación (6.2)).
10. Calcular las relaciones M_j/M_i y $M_i M_j / (M_i + M_j)^2$
11. Calcular los parámetros H_{ii} y H_{ij} para cada una de las interacciones con las ecuaciones (6.24) y (6.25).

12. Calcular la viscosidad de la mezcla utilizando la ecuación simplificada (6.26).
13. Cuando se disponga del valor experimental de la viscosidad de la mezcla multicomponente, puede determinarse el porcentaje de error mediante la relación:

$$\% \text{ error} = \left[\frac{\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}}{\mu_{\text{calc}}} \right] \times 100$$

Ejemplo.

Calcular la viscosidad de una mezcla gaseosa ternaria que contiene 50% mol de CH_4 , 35% mol de N_2 y 15% mol de O_2 a una atmósfera de presión y 380°K.

Para la resolución de este problema se empleará el potencial de Lennard-Jones junto con las reglas aritmética para σ_{ij} y geométrica para ϵ_{ij} . En la tabla (6.4) se resumen los cálculos siguiendo el algoritmo anterior. Utilizando los valores de H_{ij} y de la última columna de dicha tabla y sustituyéndolos en la ecuación (6.26) se llega al resultado siguiente:

$$\mu_{\text{MEZ}} \times 10^7 = 1776 \text{ g/cm-s}$$

El valor experimental es el siguiente:

$$\mu_{\text{MEZ}}^{\text{EXP}} \times 10^7 = 1785 \text{ g/cm-s}$$

Por lo tanto se tiene un 0.5% de error.

TABLA (6.4) CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE UNA MEZCLA GASEOSA MULTICOMPONENTE, PARA EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

COMPONENTES	FRACCIONES MOL.	PESO MOLECULAR
CH ₄ = 1	X ₁ = 0.500	M ₁ = 16.040
N ₂ = 2	X ₂ = 0.350	M ₂ = 28.020
O ₂ = 3	X ₃ = 0.150	M ₃ = 32.000

i	j	a	b	b	c	d	e	f	g	h	i
		σ_{ij}	ϵ_{ij}/k	T_{ij}^*	Ω_{ij}	$\sqrt{\frac{2M_i M_j}{M_i + M_j}}$	$\mu_{ij} \times 10^7$	$\bar{K}_{ij}^*$	$\frac{M_i}{M_j}$	$\frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2}$	H_{ij}
1	1	3.822	136.5	2.784	1.060	78.07	1346	-	-	-	4118 ^g
1	2	3.752	111.7	3.402	1.007	88.05	1658	1.096	1.747	0.231	254 ^h
1	3	3.628	124.3	3.057	1.034	90.11	1767	1.095	1.995	0.222	99 ^h
2	2	3.681	91.46	4.155	0.962	103.20	2113	-	-	-	1923 ^g
2	3	3.557	101.8	3.733	0.985	106.60	2283	1.097	1.142	0.248	59 ^h
3	3	3.433	103.2	3.357	1.010	110.30	2473	-	-	-	754 ^g

a. De la tabla (A.15) y ec. (4.1)

b. De ecuaciones (4.1) y (4.2).

c. Tabulada en el apéndice, tabla (C.1)

d. De ecuación (5.14)

e. De ecuación (6.1)

f. Tabulada en el apéndice, Tabla (C.7)

g. De la ecuación (6.24)

h. De la ecuación (6.25)

TABLA (6.5) CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE UNA MEZCLA GASEOSA MULTICOMPONENTE, PARA EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES, QUE CONTIENE UN COMPONENTE POLAR.

		PARAMETROS POLARES.		COMPONENTES		FRACCIONES MOL.		PESO MOLECULAR	
		$\delta^* = 1.250$ i		$\text{CH}_4 = 1$		$x_1 = 0.500$		$M_1 = 16.040$	
		$\epsilon^* = 1.000$ j		$\text{N}_2 = 2$		$x_2 = 0.350$		$M_2 = 28.020$	
				$\text{NH}_3 = 3$		$x_3 = 0.150$		$M_3 = 17.030$	
i	j	a	b	b	c	d	e	f	g
		σ_{ij}	ϵ_{ij}/k	r_{ij}^*	Ω_{ij}	$\sqrt{\frac{2M_i M_j}{M_i + M_j}}$	$\mu_{ij} \times 10^7$	$\bar{\lambda}_{ij}$	$\frac{M_i}{M_j} \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2}$
1	1	3.822	136.5	2.784	1.060	78.07	1346	-	-
1	2	3.752	111.7	3.402	1.007	88.05	1658	1.096	0.231
1	3	3.184	229.7	3.057	1.263	79.23	1652	1.095	0.249
2	2	3.681	91.46	4.155	0.962	103.20	2113	-	-
2	3	3.117	187.8	3.733	1.170	89.71	2107	1.097	0.248
3	3	3.433	320.0	2.589	1.357	80.45	1337	-	-

a. De la tabla (A.15) y ec. (4.1)

b. De ecs. (4.3) y (4.4)

c. Tabulada en el apéndice, tabla (C.1)

d. De ecuación (5.14)

e. De ecuación (6.1)

f. Tabulada en el apéndice, Tabla (C.7)

g. De la ecuación (6.24)

h. De la ecuación (6.25)

i. De la tabla (A.19)

j. De la tabla (A.13)

Con la información contenida en la tabla (6.4) se puede utilizar la ecuación (6.28B) para calcular la viscosidad de la mezcla, utilizando los coeficientes de viscosidad para cada interacción i y j, dando el siguiente resultado:

$$\mu_{\text{MEZ}} \times 10^7 = 1756 \text{ g/cm-s}$$

Con lo cual el error es del 1.65%.

Ejemplo 2.

Calcular la viscosidad de una mezcla gaseosa ternaria que contiene un componente polar, compuesta de 50% mol de CH_4 , 35% mol de N_2 y 15% mol de NH_3 a una atmósfera de presión y 380°K.

En este caso se empleará el potencial de Lennard-Jones para las interacciones no polar-no polar y polar-no polar, y el potencial de Stockmayer para la interacción polar-polar, y utilizando las mismas reglas de mezclado que en el ejemplo anterior. La tabla (6.5) resume los cálculos efectuados siguiendo el algoritmo, lo que proporciona el resultado siguiente:

$$\mu_{\text{MEZ}} \times 10^7 = 1689 \text{ g/cm-s}$$

El valor experimental es:

$$\mu_{\text{MEZ}}^{\text{EXP}} \times 10^7 = 1713 \text{ g/cm-s}$$

Lo que da un error del 1.42%.

Para el cálculo de la conductividad térmica de mezclas multicomponentes, se sigue un algoritmo similar que para la evaluación de la viscosidad, sin embargo el procedimiento es más laborioso e implica la resolución de determinantes y de las cantidades L_{ij} , las cuales involucran las funciones $\bar{A}^*$, $\bar{B}^*$ y $\bar{C}^*$ para las distintas interacciones y que aparecen tabuladas en los apéndices (tabla (C.7) para el potencial de Lennard-Jones y tabla (C.8) para el caso del potencial exp-6).

Para el caso de la difusividad de mezclas multicomponentes ésta se evalúa resolviendo el determinante (6.39) el cual está en función de las cantidades K_{ij} que dependen de las difusividades binarias de cada una de las interacciones.

Para ambas propiedades se carece de un método simplificado para su evaluación, por esta razón no se desarrollarán ejemplos de aplicación.

6.4

RESULTADOS

La comparación entre los valores experimentales y los calculados para la viscosidad de gases de mezclas binarias y multicomponentes no polares, se presentan en las tablas (6.7) y (6.13). Se observa que para la viscosidad, se tiene una muy buena aproximación con respecto a los datos experimentales, para la mayoría de los casos. Esto es una demostración del uso de los parámetros de fuerza obtenidos de alguna propiedad de transporte, para la predicción de otra

propiedad de transporte.

La determinación de los parámetros de fuerza, entre moléculas distintas de datos de viscosidad de mezclas binarias, no es difícil de predecir, sin embargo, los datos existentes aparentemente no son lo suficientemente buenos, para predecir resultados más confiables.

Las tablas (6.6) y (6.14) de manera similar, presenta la viscosidad de gases para mezclas binarias y multicomponentes polares, también se observa una buena aproximación con los datos experimentales.

El error para μ_{MEZ} calculada con respecto a los datos experimentales, es siempre menor del 5%, frecuentemente menor del 1%. Esta aproximación es similar para los potenciales de Lennard-Jones y Exp-6 para gases no polares. Esto implica, que para el modelo del potencial de gases polares, junto con las reglas de combinación (aplicables a gases no polares), se pueden predecir las propiedades de transporte de mezclas de gases con muy buena aproximación.

Los valores experimentales y calculados para la conductividad térmica de mezclas binarias de gases no polares y polares, se presentan en las tablas (6.8) y (6.9). La precisión no es tan buena como para el caso de la viscosidad de mezclas similares, pero puede considerarse como satisfactoria para la mayoría de los casos. Esto se debe a que la conductividad térmica, depende fuertemente de la transferencia de energía interna, además es muy sensible

al modelo del potencial intermolecular, la conductividad térmica de moléculas polares y poliatómicas, también depende notablemente del intercambio de energía traslacional.

La difusividad, es más sensible a las reglas de combinación que la viscosidad, porque en la primera aproximación, solo se incluye la interacción 1-2. Los valores experimentales y calculados para la difusividad de mezclas binarias de gases no polares y polares, se presentan en las tablas (6.10) y (6.11). El error promedio, es aproximadamente del 7%, el cual es consistente con el error encontrado para la viscosidad de mezclas, sin embargo, también se tiene el mismo error entre los resultados obtenidos por diferentes autores que han trabajado sobre el mismo sistema.

En la figura (6.1) se representa la dependencia de la viscosidad de mezclas binarias de hidrógeno con hidrocarburos ligeros, con la composición a distintas temperaturas, empleando el potencial de Lennard-Jones, haciéndose notar la exactitud de las curvas de predicción con los datos experimentales.

En la tabla (6.12) se presenta una comparación entre valores experimentales y valores calculados para viscosidad de mezclas ternarias. Los valores fueron estimados empleando el potencial de Lennard-Jones y siguiendo el algoritmo de cálculo de las tablas (6.4) y (6.5), observándose una extraordinaria precisión en un amplio intervalo de temperaturas y composiciones entre mezclas de estos gases

nobles.

En la tabla (6.13) se reportan valores de viscosidad experimentales y calculados (también con el algoritmo de la sección 6.3.4) para una serie de mezclas gaseosas que se presentan frecuentemente en las operaciones industriales, observándose nuevamente una predicción muy satisfactoria. Es importante hacer notar que el cálculo de la viscosidad de estas mezclas de hasta siete componentes será mucho más laborioso ya que implica el tomar en cuenta todas las posibles interacciones binarias entre los siete componentes.

Por último, es un poco difícil afirmar qué modelo de potencial es el más adecuado para la predicción de alguna propiedad de transporte para una amplia variedad de sistemas, sin embargo es el potencial de Lennard-Jones al que mejores resultados ha proporcionado y del que mayor información se cuenta para sistemas de moléculas no polares.

TABLE (5.6) VISCOSIDADES DE MEZCLAS BINARIAS QUE CONTIENEN UN COMPONENTE POLAR.

SISTEMA	T (°C)	λ_1 POLAR	CALCULADA	REF.	λ DESV.
$\text{NH}_3 - \text{H}_2$	293.16	0.9605	1084	1091	0.0
		0.7087	1015	1042	-0.2
		0.5177	1012	1090	-0.3
		0.2975	1011	1087	-0.4
		0.1082	1009	1072	-0.5
	373.16	0.9605	1299	1299	0.0
		0.7087	1333	1333	0.0
		0.5177	1332	1333	-0.2
		0.2975	1326	1329	-0.2
		0.1082	1291	1291	-0.1
	473.16	0.9605	1661	1661	0.0
		0.7087	1663	1660	+0.2
		0.5177	1677	1676	+0.1
		0.2975	1610	1610	+0.1
		0.1082	1558	1560	0.0
	523.16	0.9605	1426	1432	-0.1
		0.7087	1826	1825	-0.1
		0.5177	1839	1837	+0.1
		0.2975	1826	1823	+0.2
		0.1082	1740	1737	+0.2
$\text{NH}_3 - \text{N}_2$	293.16	0.9883	1084	1092	-0.7
		0.7147	1236	1254	-1.4
		0.5638	1361	1383	-1.6
		0.2920	1564	1585	-1.3
		0.1111	1681	1690	-0.5
	373.16	0.9883	1392	1398	-0.4
		0.7147	1558	1569	-0.7
		0.5638	1692	1710	-1.1
		0.2920	1904	1920	-0.4
		0.1111	2022	2031	-0.4
	473.16	0.9883	1766	1768	-0.1
		0.7147	1939	1946	-0.4
		0.5638	2073	2085	-0.5
		0.2920	2256	2296	-0.4
		0.1111	2402	2408	-0.3
	523.16	0.9883	1936	1939	-0.1
		0.7147	2111	2112	-0.1
		0.5638	2219	2250	-0.1
		0.2920	2457	2469	-0.1
		0.1111	2569	2572	-0.1
$\text{NH}_3 - \text{O}_2$	293.16	0.8755	1124	1144	-1.2
		0.7079	1312	1350	-2.7
		0.4786	1561	1604	-2.7
		0.2986	1745	1784	-2.1
		0.1351	1902	1924	-1.1
	373.16	0.8755	1411	1459	-1.0
		0.7079	1659	1689	-1.8
		0.4786	1918	1972	-1.7
		0.2986	2141	2170	-1.3
		0.1351	2311	2326	-0.6
	473.16	0.8755	1830	1840	-0.5
		0.7079	2067	2085	-0.9
		0.4786	2468	2500	-0.9
		0.2986	2585	2671	-0.7
		0.1351	2766	2775	-0.3
$\text{NH}_3 - \text{Ar}$	298.15	0.9605	1084	1100	-1.7
		0.7087	1172	1210	-2.0
		0.5177	1261	1306	-3.5

FUENTE: REF. (37).

TABLA (6.6) CONTINUACION.

SISTEMA	T (K)	X ₁ POLAR	CALCULADA	EXP.	% DESV.
NH ₃ -Air	288.66	0.600	1349	1403	-3.9
		0.500	1434	1492	-3.9
		0.400	1516	1575	-3.8
		0.300	1595	1648	-1.4
		0.200	1670	1713	-2.5
		0.100	1742	1764	-1.3
NH ₃ -CH ₄	287.66	0.900	997	1018	-1.1
		0.800	1013	1039	-2.5
		0.700	1028	1061	-3.1
		0.600	1042	1077	-3.3
		0.500	1054	1091	-3.4
		0.400	1065	1099	-3.1
		0.300	1074	1105	-2.8
		0.200	1082	1105	-2.1
		0.100	1087	1099	-1.1
NH ₃ -C ₂ H ₆	293.16	0.8867	995	1001	-0.6
		0.8071	1002	1013	-1.1
		0.6961	1009	1022	-1.3
		0.5172	1016	1030	-1.4
		0.2993	1017	1027	-0.9
		0.1096	1012	1015	-0.3
	373.16	0.8867	1286	1294	-0.6
		0.8071	1289	1301	-0.9
		0.6961	1290	1304	-1.1
		0.5172	1288	1303	-1.2
		0.2993	1279	1291	-0.9
		0.1096	1266	1269	-0.2
	473.16	0.8867	1640	1647	-0.4
		0.8071	1634	1648	-0.9
		0.6961	1625	1639	-1.1
		0.5172	1606	1622	-1.0
		0.2993	1581	1595	-0.9
		0.1096	1556	1561	-0.3
	523.16	0.8867	1802	1809	-0.4
		0.8071	1792	1805	-0.7
		0.6961	1775	1791	-0.7
		0.5172	1752	1764	-0.7
		0.2993	1717	1729	-0.7
		0.1096	1685	1689	-0.2
HCl-H ₂	294.16	0.8220	1456	1461	-0.3
		0.7179	1465	1469	-0.3
		0.5042	1467	1471	-0.3
		0.2031	1540	1542	-0.2
	327.16	0.8220	1619	1626	-0.4
		0.7179	1626	1632	-0.4
		0.5042	1621	1625	-0.2
		0.2031	1462	1472	-0.7
	372.16	0.8220	1846	1848	-0.1
		0.7179	1849	1855	-0.3
		0.5042	1830	1831	-0.1
		0.2031	1625	1629	-0.3
	427.16	0.8417	2103	2099	+0.2
		0.6989	2101	2104	-0.1
		0.5092	2067	2053	+0.7
		0.2409	1871	1866	+0.3
	473.16	0.8417	2307	2311	-0.2
		0.6989	2299	2304	-0.2
		0.5092	2254	2261	-0.3
		0.2409	2024	2024	0.0

FUENTE: REF. (37).

TABLA (6.7) COMPARACION DE VALORES DE VISCOSIDAD DE MEZ-
CLAS CASEOSAS BINARIAS NO POLARES.

visc H ₂ -H ₂							visc H ₂ -C ₆ H ₆				
T	%H ₂	0.0	51.20	60.60	66.18	100.0	%H ₂	0.0	43.00	51.13	100.0
°K.											
293	EX	1974	1317	1232	1166	876		909	987	993	876
	CG	1920	1318	1261	1175	876		908	986	1005	876
373	EX	2320	1551	1478	1383	1029		1142	1208	1180	1033
	CG	2241	1536	1470	1370	1021		1139	1213	1197	1021
473	EX	2715	1817	1728	1619	1211		1400	1467	1412	1213
	CG	2615	1790	1714	1566	1185		1401	1469	1411	1185
523	EX	2903	1939	1852	1732	1296		1526	1583	1511	1296
	CG	2790	1910	1829	1702	1265		1522	1588	1513	1265

visc C ₁₂ -C ₁₂							visc C ₁₂ -C ₁₈					
T	%C ₁₂	0.0	19.03	48.74	51.16	100.0	%C ₁₂	0.0	15.36	23.63	43.37	100.0
°K.												
293	EX	909	938	986	1046	1067		801	815	828	842	909
	CG	900	939	991	1053	1092		801	814	824	824	909
373	EX	1142	1174	1226	1268	1331		1008	1025	1039	1058	1142
	CG	1139	1171	1226	1269	1327		1008	1025	1037	1058	1139
473	EX	1400	1442	1496	1562	1603		1253	1272	1268	1313	1409
	CG	1401	1435	1490	1552	1588		1246	1263	1282	1307	1401
523	EX	1526	1500	1614	1692	1725		1368	1382	1401	1426	1526
	CG	1522	1556	1611	1674	1709		1360	1381	1396	1422	1522

visc C ₁₈ -C ₁₈							visc NO-N ₂					
T	%C ₁₈	0.0	16.99	36.17	43.16	100.0	%NO	0.0	36.14	38.37	60.48	100.0
°K.												
293	EX	801	831	878	948	1037		1747	1778	1827	1833	1882
	CG	801	835	881	957	1002		1747	1787	1833	1849	1894
373	EX	1008	1042	1101	1182	1331		2084	2123	2200	2222	2272
	CG	1008	1047	1090	1163	1327		2086	2138	2201	2225	2284
473	EX	1253	1291	1355	1441	1603						
	CG	1248	1290	1347	1438	1588						
523	EX	1363	1403	1465	1553	1725						
	CG	1360	1404	1463	1550	1709						

EX = DATOS EXPERIMENTALES

CG = DATOS CALCULADOS A PARTIR DE LA MEDIA GEOMETRICA DE

CD = DATOS CALCULADOS A PARTIR DE DATOS DE DIFUSIVIDAD

FUENTE: REF. (37).

TABLE (6.7) CONTINUATION.

VICC H ₂ -CO ₂							VICC H ₂ -O ₂						
T	%H ₂ ...	0.0	10.0	40.0	70.0	100.0	%O ₂ ...	0.0	10.0	40.0	70.0	100.0	100.0
300	EX.....	1403	1501	1506	1370	891	2057	2019	1925	1784	1494	889	
	CG.....	1403	1507	1506	1372	890	2064	2021	1934	1774	1521	889	
	CD.....	1403	1500	1512	1379	889	2064	2024	1939	1782	1531	889	
400	EX.....	1944	1945	1933	1713	1081	2568	2507	2351	2192	1858	1087	
	CG.....	1920	1928	1913	1698	1065	2567	2506	2388	2179	1857	1065	
	CD.....	1920	1928	1918	1703	1065	2567	2509	2394	2186	1855	1065	
500	EX.....	2353	2354	2321	2020	1255	3017	2950	2790	2556	2158	1259	
	CG.....	2301	2302	2275	1990	1228	3015	2940	2795	2541	2151	1228	
	CD.....	2301	2303	2280	1998	1228	3015	2943	2802	2551	2168	1228	
550	EX.....	2555	2542	2506	2173	1311	3220	3147	2978	2733	2288	1341	
	CG.....	2479	2478	2445	2130	1308	3224	3140	2986	2714	2302	1308	
	CD.....	2479	2479	2450	2137	1308	3224	3146	2993	2721	2313	1308	

VICC CO ₂ -N ₂ O							VICC O ₂ -CO						
T	%CO ₂ ...	0.0	40.0	60.0	80.0	100.0	%O ₂ ...	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
300	EX.....	1488	1494	1495	1490	1493	1776	1841	1900	1998	2057		
	CG.....	1489	1497	1498	1496	1493	1779	1840	1946	2034	2061		
	CD.....	1489	1523	1524	1513	1493	1779	1844	1807	1998	2064		
400	EX.....	1937	1950	1950	1941	1944	2183	2268	2343	2482	2568		
	CG.....	1936	1938	1934	1928	1920	2210	2328	2407	2521	2567		
	CD.....	1936	1965	1961	1946	1920	2210	2292	2358	2485	2567		
500	EX.....	2355	2365	2365	2358	2353	2548	2650	2741	2908	3017		
	CG.....	2355	2332	2325	2314	2301	2593	2725	2817	2954	3015		
	CD.....	2338	2361	2354	2382	2361	2593	2690	2768	2918	3015		
550	EX.....	2555	2562	2564	2551	2556							
	CG.....	2525	2517	2508	2495	2479							
	CD.....	2525	2546	2537	2513	2479							

VICC C ₂ H ₄ -N ₂							VICC H ₂ -N ₂ O						
T	%C ₂ H ₄ ...	0.0	30.0	50.0	70.0	100.0	%H ₂ ...	0.0	30.0	50.0	70.0	100.0	100.0
300	EX.....	1781	1874	1808	1469	1033	1488	1451	1451	1348	891		
	CG.....	1777	1862	1806	1476	1029	1489	1509	1483	1376	889		
400	EX.....	2190	1956	1655	1491	1348	1943	1907	1649	1684	1091		
	CG.....	2182	1946	1653	1501	1330	1936	1932	1676	1710	1095		
500	EX.....	2560	2292	1963	1756	1022	2355	2292	2208	1990	1259		
	CG.....	2556	2284	1961	1792	1002	2338	2311	2229	2009	1228		
550	EX.....	2727	2453	2108	1921	1753	2555	2477	2376	2137	1341		
	CG.....	2729	2444	2104	1927	1728	2535	2490	2392	2150	1308		

FUENTE: REF. (37).

TABLA (6.8) COMPARACION DE VALORES DE CONDUCTIVIDAD
TÉRMICA CALCULADOS Y EXPERIMENTALES PARA MEZCLAS
BINARIAS NO POLARES.

MEZCLA GASEOSA		$\times 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1}}$	$\times 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{deg}^{-1}}$		$\frac{15}{4} \frac{R}{(x_1 M_1 + x_2 M_2)} \lambda_{\text{exptl}} \times 10^3$
		Exptl	Exptl	Calcd Ec. (6.12)	
(TEMP.) K	X_1				
He-A (273.16)	0.0	2089 ^b	389 ^c	391	390
	27.04	2173	742	755	536
	45.37	2206	1077	1102	695
	84.68	2118	2320	2439	1660
	94.61	2017	2939	3046	2530
	100.00	1923	3386	3466	3580

FUENTE: REF. (38).

TABLA (6.8) CONTINUACION.

(TEMP. K)	% MOL	EXP.	EXP.	Ec. (6.11)	Ec. (6.12)
				CALC.	CALC.
H_2CO_2 (273.16)	0.0	1369 ^d	360 ^a	360	360
	10.0	1386	510	515	427
	14.2	1392	570	586	461
	25.0	1406	770	785	565
	35.5	1415	1000	1007	701
	50.0	1417	1350	1377	977
	75.0	1341	2270	2301	1936
	90.1	1163	3150	3191	3154
	100.0	854	4040	4040	4040
H_2CO (273.16)	0.0	1706 ^f	530 ^a	530	530
	16.3	1715	800	770	690
	27.2	1649	1030	965	805
	56.6	1535	1820	1701	1425
	63.4	1488	2090	1934	1656
	79.4	1303	2700	2633	2416
	100.0	853	4040	4040	4040
H_2N_2 (273.16)	0.0	1688 ^f	550 ^a	550	550
	15.9	1670	800	786	698
	39.0	1600	1270	1241	1028
	65.2	1449	1940	2023	1753
	79.5	1285	2320	2655	2449
	80.3	1274	2570	2996	2498
	100.0	853	4040	4040	4040
H_2N_2O (273.16)	0.0	1358 ^d	380 ^a	380	380
	7.5	1366	480	502	430
	20.9	1379	710	745	545
	38.6	1388	1070	1131	775
	59.9	1369	1700	1748	1282
	81.2	1273	2720	2671	2397
	100.0	854	4040	4040	4040

FUENTE: REF. (38).

TABLA (6.8) CONTINUACION.

MEZCLA CASEOSA (K)		EXP.		Ec. (6.11)	Ec. (6.12)
	X_1	EXP.	EXP.	CALC.	CALC.
H_2-O_2 (295)	0.0	2045'	623 ^a	625	625
	3.36	2044	651	676	657
	25.0	1994	1112	1060	920
	50.0	1855	1827	1675	1441
	75.0	1588	2749	2606	2496
	94.74	1088	3744	3765	3850
	100.0	887	4180	4180	4180
H_2-A (273.16)	0.0	2135 ^a	390 ^a	390	390
	9.0	2126	550	509	451
	18.0	2111	730	647	527
	40.0	2020	1260	1087	802
	60.0	1863	1870	1676	1272
	80.2	1480	2700	2388	2148
	100.0	854	4040	4040	4040
N_2-A (273.16)	0.0	2097'	385'	385	385
	20.38	2010	417	440	413
	35.87	1943	444	476	436
	61.08	1833	490	524	480
	78.04	1758	524	547	514
	100.00	1639	566	566	566

FUENTE: REF. (38).

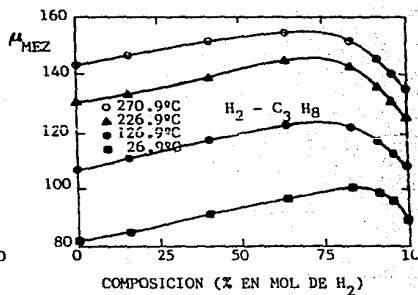
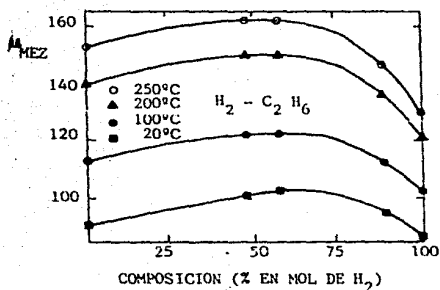
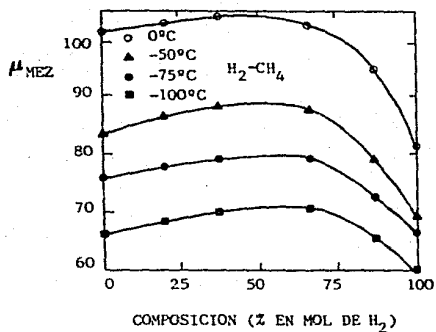


FIG. (6.1) COMPARACION DE VISCOSIDADES EXPERIMENTALES Y VALORES PREDICHOS POR EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES PARA MEZCLAS DE H_2 - HIDROCARBUROS, VISCOSIDADES EN CENTIPOISES.

TABLA (6.9). COMPARACION DE VALORES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MEZCLAS DE HELIO Y ARGON A 29°C, CALCULADOS Y EXPERIMENTALES.

% MOL DE HELIO	$k \times 10^7$ (cal/cms K)	$k \times 10^7$ (cal/cms K)	$k \times 10^7$ (cal/cmsK)
	(EXP.)	(CALC.) LENNARD-JONES	(CALC.) EXP-6
0.0	434	434	426
29.0	843	857	854
45.9	1220	1205	1205
72.4	2020	2029	2030
89.4	2920	2889	2897
100.0	3670	3670	3702

FUENTE: REF. (18)

TABLA (6.10) COMPARACION ENTRE VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE DIFUSIVIDADES DE MEZCLAS BINARIAS NO POLARES.

MEZCLA GASEOSA	σ_{12} (Å) (1)	ϵ_{12}/k (°K) (1)	T (°K)	Calc. D_{12} (cm ² s ⁻¹) (2)	Experimental D_{12} (cm ² s ⁻¹)
A-H ₂	3.059	21.3	273.2	0.653	0.641
A-H ₂	3.193	64.3	293.2	0.770	0.77
A-N ₂	3.350	106	293.2	0.188	0.20
A-O ₂	3.426	118	293.2	0.188	0.20
A-CO ₂	3.707	153	293.2	0.136	0.14
N ₂ -H ₂	3.325	55.2	273.2	0.656	0.674
			288.2	0.718	0.743
			293.2	0.739	0.76
N ₂ -O ₂	3.557	102	273.2	0.175	0.181
			293.2	0.199	0.22
N ₂ -CO	3.636	100	273.2	0.174	0.192
N ₂ -CO ₂	3.839	132	273.2	0.130	0.144
			288.2	0.143	0.158
			293.2	0.147	0.16
			298.2	0.152	0.165
N ₂ -C ₂ H ₆	3.957	137	298.2	0.156	0.163
N ₂ -C ₂ H ₄	4.050	145	298.2	0.144	0.148
N ₂ -n-C ₄ H ₁₀	4.339	194	298.2	0.0986	0.0960
N ₂ -iso-C ₄ H ₁₀	4.511	169	298.2	0.0970	0.0908
N ₂ -n-butano-2	4.467	188	298.2	0.0947	0.095
H ₂ -O ₂	3.201	51.4	273.2	0.699	0.697
H ₂ -CO	3.279	60.6	273.2	0.661	0.651
H ₂ -CO ₂	3.482	79.5	273.2	0.544	0.550
			288.2	0.597	0.619
			293.2	0.616	0.60
			298.2	0.634	0.646
H ₂ -N ₂ O	3.424	85.6	273.2	0.552	0.535
H ₂ -SF ₆	3.922*	89.1*	298.2	0.473	0.420
H ₂ -CH ₄	3.425	67.4	273.2	0.607	0.625
			298.2	0.705	0.726
H ₂ -C ₂ H ₆	3.600	82.6	298.2	0.595	0.602
H ₂ -C ₂ H ₄	3.693	87.5	298.2	0.556	0.537
H ₂ -n-butano-2	4.111*	113*	298.2	0.413	0.378
CO-O ₂	3.512	112	273.2	0.175	0.185
CO-O ₂	3.715	147	273.2	0.128	0.139
			293.2	0.146	0.16
CO ₂ -CO	3.793	145	273.2	0.128	0.137
CO ₂ -N ₂ O	3.938	204	273.2	0.092	0.096
CO ₂ -CH ₄	3.939	161	273.2	0.138	0.153

(1) μ_{12} Y ϵ_{12} CALCULADOS EMPLEANDO LAS ECUACIONES (6.1) Y (4.4) RESPECTIVAMENTE.

(2) D_{12} CALCULADO EMPLEANDO LA ECUACION (6.21).

FUENTE: REF. (38).

TABLA (5.11) COMPARACION DE VALORES DE DIFUSIVIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS BINARIAS A 1 ATMOSFERA DE PRESTON.

$D_{12}(\text{1 atm}), \text{cm}^2/\text{s.}$					$D_{12}(\text{1 atm}), \text{cm}^2/\text{s.}$							
System.	Temp.	Calc.	Exptl.	% dev.	System.	Temp.	Calc.	Exptl.	% dev.			
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$	19.95 °C	0.830	0.850	-2.3	$\text{NH}_3 - \text{H}_2$	25 °C	0.780	0.783	-0.4			
	49.5	0.989	1.012	-2.3		55	0.926	0.943	-1.8			
	92.4	1.219	1.236	+0.2		85	1.081	1.093	-1.1			
			1.256	-1.4		263 °K	0.622	0.57	+9.1			
	99.34	1.281	1.282	-0.1		328	0.925	0.90	+2.8			
	34.1 °C	0.968	1.035	-11.3	$\text{NH}_3 - \text{N}_2$	395	1.254	1.35	-4.9			
	55.1	1.022	1.121	-9.8		473	1.735	1.80	-5.6			
	79.5	1.161	1.200	-3.3		25 °C	0.218	0.230	-5.2			
	34.0 °C	0.901	0.915	-1.2		55	0.261	0.285	-8.1			
	55.5	1.025	0.991	+6.5		85	0.308	0.328	-6.1			
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$	34.0 °C	0.916	0.902	+1.6	$\text{SO}_2 - \text{H}_2$	12.4 °C	0.530	0.525	+1.0			
	55.3	1.027	1.011	+1.6		263 °K	0.437	0.43	+6.3			
	79.3	1.160	1.121	+3.5		321	0.681	0.61	+8.4			
	25 °C	0.870	0.908	-4.2		473	1.287	1.23	+4.6			
$\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$	34.4 °C	0.242	0.256	-5.5	$\text{SO}_2 - \text{Ar}$	263 °K	0.089	0.077	+15.6			
	55.4	0.275	0.303	-9.2		263 °K	0.0999	0.104	-3.9			
	79.6	0.314	0.359	-17.5		263 °K	0.0675	0.064	+5.5			
	55.8 °C	0.276	0.313	-11.8		343	0.1137	0.108	+5.3			
$\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$	76.0	0.309	0.354	-12.7	$\text{SO}_2 - \text{CO}_2$	473	0.209	0.195	+7.2			
	34.0 °C	0.245	0.252	-13.1		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2$	67 °C	0.655	0.586	+11.8		
	55.8	0.278	0.318	-12.6			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{He}$	25 °C	0.491	0.494	-0.6	
	79.2	0.318	0.352	-9.7				$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Air}$	67	0.132	0.145	-9.0
	400 °K	0.405	0.48	-14.6					67 °C	0.153	0.154	-0.7
	500	0.612	0.68	-10.3	25 °C				0.153	0.153	0.0	
	700	1.125	1.20	-6.3	25 °C	0.119			0.135	-11.9		
	900	1.748	1.84	-5.0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}_2$	67 °C	0.107		0.106	+1.0		
	1050	2.222	2.39	-4.6		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{H}_2$	19.9 °C	0.377	0.354	+6.5		
$\text{H}_2\text{O} - \text{Air}$	42 °C	0.254	0.288	-11.8			$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{Air}$	14.8 °C	0.0809	0.0863	-6.3	
	16.7 °C	0.217	0.241	-11.1				29.9	0.0836	0.0896	-6.7	
	92.4	0.338	0.357	-5.3				$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{CO}_2$	19.9 °C	0.0578	0.0632	-8.5
	99.3	0.350	0.377	-7.2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2$				23 °C	0.464	0.424	+9.4
	25 °C	0.229	0.260	-11.9		$\text{H}_2 - \text{N}_2$			25 °C	0.762	0.784	-2.8
$\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	22.95 °C	0.160	0.164	-2.4			55		0.896	0.908	-1.3	
	92.4	0.243	0.248	-2.1			85		1.040	1.052	-1.1	
	99.38	0.252	0.259	-2.7			$\text{C}_2\text{H}_2 - \text{H}_2$	23 °C	0.354	0.345	+2.6	
	34.3 °C	0.172	0.202	-14.9	$\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$			23 °C	0.0703	0.0749	-6.1	
	55.4	0.197	0.211	-6.6								
79.2	0.226	0.245	-7.8									
55.5 °C	0.197	0.198	-0.5									
$\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$	34.5 °C	0.231	0.292	-17.5								
	55.6	0.274	0.311	-17.2								
	79.1	0.311	0.346	-11.8								
$\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_6$	34.6 °C	0.171	0.204	-16.2								
	55.3	0.194	0.233	-16.7								
	79.4	0.223	0.247	-9.7								

FUENTE: REF. (61).

TABLA (6.12) COMPARACION DE VALORES DE VISCOSIDAD
DE UNA MEZCLA TERNARIA NO POLAR A DISTINTAS COM-
POSICIONES.

T(K)	COMPOSICION (% VOL.)				
	Ne	A	He	Calc- Ec. (6.23)	Experimental
193	55.76	26.70	17.54	2718	2740
	31.93	32.13	35.94	2562	2569
	21.66	58.51	19.83	2429	2411
	21.89	23.82	54.29	2500	2504
373	55.76	26.70	17.54	3205	3237
	31.93	32.13	35.94	3025	3044
	21.66	58.51	19.83	2895	2886
	21.89	23.82	54.29	2934	2957
473	55.76	26.70	17.54	3752	3790
	31.93	32.13	35.94	3551	3574
	21.66	58.51	19.83	3425	3415
	21.89	23.82	54.29	3449	3470

FUENTE: REF. (38).

TABLA (6.13) COMPARACION DE VALORES DE VISCOSIDAD DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES DE GASES NO POLARES.

COMPOSICION (% VOL.)							HIDRO-CARBU-ROS.	TEMP.		EXP.	CALC.
CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂						
8.6	2.3				89.1		293 K	1756	1761		
13.3	3.9			—	82.8		293	1749	1765		
6.2	10.7				83.1		293	1793	1789		
10.4		28.5	1.6		59.5		293	1738	1793		
10.80	2.00		2.20		85.00		300.5	1827	1792		
							524.5	2715	2661		
							973	4117	4008		
							1279	4856	4753		
6.70	0.10	7.80	2.20		83.20		307.5	1842	1835		
							519	2655	2653		
							975	4048	4019		
							1285	4808	4783		
6.40	3.00	0.30	0.70		89.60		314	1904	1856		
							518	2706	2644		
							974.5	4113	4017		
							1287	4895	4777		
6.0	0.10	25.70	11.50		56.70		302	1823	1829		
							526	2686	2696		
							976	4041	4042		
							1283	4777	4821		
10.6		29.8	3.9	0.3	55.4		293	1743	1794		
8.9		30.7	3.3	0.4	56.7		293	1747	1797		
8.7		32.8	1.5	0.2	56.8		293	1749	1802		
3.70	0.30	27.10	9.50	1.60	57.80		300.5	1815	1816		
							565.5	2819	2823		
							981	4045	4041		
							1282	4792	4803		
1.7	0.9	6.0	57.5	24.0	7.8	2.1	293	1262	1254		
2.1	0.9	5.7	53.0	24.3	11.7	2.3	293	1304	1290		
2.0	1.4	4.6	54.9	23.5	11.6	2.0	293	1310	1398		
3.3	0.6	3.8	51.3	29.6	10.0	1.4	293	1332	1269		
2.2	0.6	4.1	53.1	29.5	9.2	1.3	293	1306	1254		
2.2	1.0	4.0	52.3	29.9	9.4	1.2	293	1307	1261		
2.5	0.8	14.9	53.0	18.1	9.1	1.6	293	1355	1373		
4.8	0.3	26.4	17.2	2.6	48.2	0.5	293	1714	1743		
3.5	0.3	27.3	14.4	3.7	50.0	0.8	293	1712	1732		
3.1	0.5	28.6	17.7	4.2	45.0	0.9	293	1715	1719		

EXP. = DATOS EXPERIMENTALES.

CALC. = DATOS CALCULADOS A PARTIR DE LA ECUACION (6.23).

FUENTE: REF. (3C).

ECUACIONES DE ESTADO.

La importancia práctica de las propiedades termodinámicas en la realización de cálculos de diseño, ha estimulado continuamente el interés de los ingenieros químicos en las ecuaciones de estado pero no se ha conseguido desarrollar una ecuación completamente satisfactoria para predecir las propiedades de gases, líquidos simples y transición de fase.

Desde que Van der Waals propuso su modelo teórico de la ecuación de estado en 1873, se ha realizado el desarrollo del mejoramiento de los modelos analíticos de la ecuación de estado a través de dos rutas; la empírica y la teórica, o la combinación de éstas, es decir, modelos empíricos basados en formas teóricas. La totalidad de los modelos empíricos de las ecuaciones de estado se emplean generalmente para correlacionar datos de propiedades termodinámicas, por lo tanto, éstos modelos son precisos en realizar cálculos de interpolación de datos de los cuales ya han sido evaluados. Tales evaluaciones se hacen normalmente por técnicas de regresión requiriendo una cantidad considerable de datos experimentales (por ejemplo: presión crítica, temperatura crítica, calor latente de vaporización, etc.) para minimizar errores en cálculos de interpolación. Estas ecuaciones de estado generalmente son específicas para una sustancia dada, y no se pueden generalizar para hacer cálculos precisos para sustancias que no fueron incluidas en la correlación original.

Por otro lado, las ecuaciones de estado teóricas y semiempíricas

no requieren de una gran cantidad de datos experimentales para su evaluación. Usando pocos parámetros característicos de datos experimentales permiten predecir valores de propiedades de sustancias cuyos datos experimentales son escasos a varias condiciones de presión y temperatura.

Las ecuaciones de estado teóricas, generalmente se desarrollan empleando alguna de las siguientes teorías: (1) Teoría de la función de distribución, (2) Teoría de la función de partición, y (3) Teoría de perturbación.

A continuación se describen de manera muy breve cada una de estas teorías, para mostrar la importancia práctica que tienen éstas, basadas todas ellas en conceptos de interacciones intermoleculares, modelos de potencial intermolecular, etc.

7.1 Teoría de la Función de Distribución.

Este enfoque hace énfasis, inicialmente, en el proceso por el cual las fuerzas intermoleculares determinan la estructura del fluido, con la esperanza que una descripción matemáticamente correcta de este proceso conducirá a ecuaciones cuyas soluciones describan la estructura real. Estas teorías se llaman de la "función de distribución" porque las ecuaciones involucran funciones de distribución que especifican la probabilidad de encontrar un conjunto de moléculas en configuraciones particulares.

Los primeros investigadores en desarrollar ecuaciones de estado tomaron este enfoque fueron Born-Green y Percus-Yevick. Extensos cálculos han demostrado que ninguna de las teorías tomando este enfoque son capaces de predecir con buena precisión las propiedades de líquidos simples y transiciones de fase, actualmente.

La relación general de la ecuación de estado que produce esta teoría, es la siguiente:

$$\frac{P}{NkT} = 1 - \frac{\rho}{6} \int [r(\partial \Gamma / \partial r)] g(r, w_1, w_2) dr dw_1 dw_2 \quad (7.1)$$

Donde r es la distancia intermolecular de centro a centro, $W = \theta\phi\phi$ establece las coordenadas de orientación, $\int dw = 1$ y Γ es la función de potencial de esferas rígidas.

Esta ecuación (7.1) es la base de las ecuaciones de estado simples desde que Percus y Yevick obtuvieron su ecuación para esferas rígidas. La suposición básica de Percus-Yevick es que tratan de mejorar este enfoque obteniendo una expresión original para la función de distribución triple (de tres moléculas) y no obtenerla como el producto de funciones de distribución pares (de dos moléculas), ésto es, la aproximación de superposición.

Los desarrollos recientes en ecuaciones de estado para fluidos densos han demostrado la utilidad del uso de las ecuaciones de estado para

describir los efectos de las fuerzas repulsivas en fluidos simples, incluyendo un término para las fuerzas atractivas, el cual es más conveniente en un potencial uniforme.

La selección del término utilizado para la descripción de las atracciones entre partículas está directamente relacionado con la teoría molecular.

La solución de la ecuación de Percus-Yevick ha sido reportada por Thiele y Wertheim para esferas rígidas y ésta es:

$$Z = \frac{P V}{N k T} = \frac{(1 + Y + Y^2)}{(1 + Y)^3} \quad (7.2)$$

Donde:

$$Y = \frac{b}{4V} = \frac{1}{6} \frac{\pi \sqrt{2}}{V} v_0$$

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

La ecuación (7.2) es la forma particular a la cual ha llegado Thiele usando la ecuación de compresibilidad. Una forma ligeramente diferente cuando se utiliza dicha ecuación es:

$$Z = \frac{P V}{N k T} = \frac{1 + 2Y + 3 Y^2}{(1 - Y)^3} \quad (7.3)$$

Guggenheim, basándose en la forma de estas expresiones, obtuvo una ex-

presión semiempírica de la forma:

$$Z = \frac{P \bar{V}}{NkT} = \frac{1}{(1-Y)^4} \quad (7.4)$$

Ree y Hoover han formulado la siguiente aproximación de Padé basada en el conocimiento de los coeficientes viriales y la ecuación de la siguiente:

$$Z = \frac{(1 + 1.75399 Y + 2.31704 Y^2 + 1.108928 Y^3)}{(1 - 2.246004 Y + 1.301056 Y^2)} \quad (7.5)$$

La ecuación presentada por Ree y Hoover basada en la expansión viriales:

$$Z = 1 + 4Y + 10Y^2 + 18.36 Y^3 + 28.2 Y^4 + 39.5 Y^5 + \dots \quad (7.6)$$

En la tabla (7.1) se presenta una comparación de varias ecuaciones de estado para el modelo de esferas rígidas, obtenidas por varios autores.

TABLA (7.1) EXPANSIONES VIRIALES DE VARIOS AUTORES

AUTOR	EXPANSION VIRIAL
Thiele, Frisch	$1 + 4Y + 10Y^2 + 19Y^3 + 31Y^4 + 46Y^5 + \dots$
Thiele,	$1 + 4Y + 10Y^2 + 16Y^3 + 22Y^4 + 48Y^5 + \dots$
Guggenheim	$1 + 4Y + 10Y^2 + 20Y^3 + 35Y^4 + 56Y^5 + \dots$
Van der Waals	$1 + 4Y + 16Y^2 + 64Y^3 + 256Y^4 + 1024Y^5 + \dots$
Ree y Hoover(Padé)	$1 + 4Y + 10Y^2 + 18.36Y^3 + 28.24Y^4 + 39.54Y^5 + \dots$

FUENTE: REF. (13)

Si se aproximan todos los coeficientes viriales a números enteros en la ecuación (7.6), se encuentra la relación siguiente:

$$Z = 1 + 4Y + 10 Y^2 + 18 Y^3 + 28 Y^4 + 40 Y^5 + \dots \quad (7.7)$$

Los coeficientes de la ecuación (7.7) se calculan por medio de la siguiente relación:

$$B_n = (n^2 + n - 2) \quad (7.8)$$

Donde B_n es el enésimo coeficiente virial, y $n \geq 2$. Así, se puede expresar la ecuación (7.7) de la siguiente forma:

$$Z = \frac{P V}{N k T} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2) Y^{n-1} \quad (7.9)$$

La cual es equivalente a:

$$Z = \frac{P V}{N k T} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n) Y^n \quad (7.10)$$

Las sumas infinitas en la ecuación (7.10) son las formas derivadas de las series geométricas. Por medio de la manipulación de las series geométricas, se llega al siguiente resultado:

$$Z = \frac{P V}{N k T} = \frac{1 + Y + Y^2 - Y^3}{(1 - Y)^4} \quad (7.11)$$

Esta forma es similar a los resultados de los trabajos de Thiele y -- Frisch. La ausencia en el numerador del término $-Y^3$ en la ecuación -- (7.2) se debe a la suposición básica de la aplicación de la teoría de Percus-Yevick.

Se ha demostrado que la ecuación (7.11) describe mejor el comportamiento para el modelo de esferas rígidas que alguna otra expresión analítica que tenga solo un parámetro teórico o empírico. Se ha comparado -- con cálculos de dinámica molecular, lo anterior se presenta en la tabla (7.2).

TABLA (7.2) COMPARACION DE FACTORES DE COMPRESIBILIDAD DEL MODELO DE ESFERAS RIGIDAS.

V/V_0	Z^A	Z^f	Z^p	Z^6	Z^7	Z^{AW}
1.50	12.43	13.18	12.31	10.46	11.27	12.5
1.60	10.16	10.80	10.11	8.95	9.50	10.17
1.70	8.56	9.01	8.55	7.79	8.18	8.59
2.00	5.83	6.03	5.83	5.59	5.73	5.89
3.00	3.03	3.06	3.03	3.01	3.03	3.05
10.00	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36

FUENTE: REF. (13)

Nomenclatura:

V_0 = es el volumen de la molécula esférica rígida = $N\sigma^3 / \sqrt{2}$

Z^A = resultado de la ecuación (7.11)

- Z^F = es el resultado de la ec. de Percus-Yevick, ec. (7.2)
 Z^P = es el resultado de la ecuación de Pade, ec. (7.5)
 Z^6 = es el resultado de las series viriales de seis términos
 Z^7 = es el resultado de las series viriales de siete términos
 Z^{AN} = es el resultado de los cálculos de Alder y Wainwright

Ecuaciones de estado de dos constantes. Aquí se usa la ecuación de esferas rígidas para sustituir el término de repulsión de la teoría cinética $P_r = RT / V (1 - 4)$, el cual se sabe, que es válida para — aproximaciones de bajo orden. Para el propósito de demostrar el mejoramiento realizado de la sustitución, el presente estudio se ha limitado a modelos de ecuaciones de estado de dos constantes simples por dos razones:

1. El efecto general se puede ver fácilmente con las ecuaciones simples que con formas más complejas y quizás más claramente.
2. La forma algebraica de las ecuaciones de estado más complejas está afectada por la forma algebraica del término de repulsión.

En la categoría de ecuaciones de estado de dos constantes, se considerarán dos ejemplos. La ecuación de Van der Waals (VDW) es:

$$P = RT/(V-b) - a/V^2 \quad (7.12)$$

La otra ecuación de dos constantes a ser considerada es la ecuación de Redlich-Kwong (RK).

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)T} \quad (7.13)$$

En ambas ecuaciones el término $RT/(V-b)$ se puede sustituir por el término de la presión de esferas rígidas, por ejemplo:

$$P_R = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + Y + Y^2 - Y^3}{(1-Y)^3} \right) \quad (7.14)$$

De esta manera, la versión de esferas rígidas para la ecuación de Van der Waals (ERVDW) es

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + Y + Y^2 - Y^3}{(1-Y)^3} \right) - \frac{a}{V^2} \quad (7.15)$$

En forma análoga, la versión de esferas rígidas en la ecuación de Redlich-Kwong (ERRK) es

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + Y + Y^2 - Y^3}{(1-Y)^3} \right) - \frac{a}{V(V+b)T} \quad (7.16)$$

Por lo tanto, uno puede desarrollar ecuaciones para las propiedades termodinámicas basadas en las ecuaciones de estado anteriormente mencionadas. Los resultados se resumen en la tabla (7.3).

En resumen, en esta sección se ha empleado la ecuación de Van der Waals (7.12) y la ecuación de Redlich-Kwong (7.13), como ejemplos de ecuaciones de estado que se pueden mejorar notablemente sustituyen-

do la ecuación (7.14) por el término de esferas rígidas de la teoría cinética $[RT/(V-b)]$. Este mejoramiento puede considerarse general para cualquier ecuación de estado que incluya el término de la teoría cinética $[RT/(V-b)]$ o su equivalente, para describir el comportamiento de los efectos de repulsión en fluidos reales, en la actualidad han surgido ecuaciones de estado nuevas o modificadas del tipo Redlich-Kwong, y vale la pena probar el uso de la ecuación (7.14) para el término de repulsión y observar los resultados que arroja, para después enfocar la atención al desarrollo de una expresión mejorada para el término de atracción.

En seguida se presentan los resultados reportados por diferentes investigadores en lo que respecta al estudio de las ecuaciones de estado aplicando este enfoque.

Carnahan y Starling realizaron cálculos extensos de propiedades termodinámicas en fase gaseosa con las ecuaciones originales de Van der Waals y de Redlich-Kwong con sus respectivas modificaciones.

Cálculos de entalpías.

Los resultados de estos cálculos se comparan con datos experimentales y las desviaciones resultantes se resumen en la tabla (7.4), para una gran variedad de sustancias, muchas de las cuales son polares y/o esféricamente no simétricas. Sin excepción, las ecuaciones predicen mejor las entalpías cuando se usa el término de esferas rígidas (nótese que se usó la ecuación (7.11) para corregir por el

TABLA (7.3) PROPIEDADES TERMODINAMICAS PARA ECUACIONES DE ESTADO DE DOS CONSTANTES.

Ecuación	P	$\frac{H - H^0}{RT}$	$\ln(f/P)$
VDW	$\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$\frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$	$\frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} + \ln\left(\frac{ZV}{V-b}\right)$
ERVDW	$\frac{RT(1+Y+Y^2-Y^3)}{V(1-Y)^3} - \frac{a}{V^2}$	$\frac{2Y(2-Y)}{(1-Y)^3} - \frac{2a}{RTV}$	$\frac{2Y(2-Y)}{(1-Y)^3} + \ln \frac{Z_{e.r.}}{Z} - \frac{2a}{RTV}$
RK	$\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}}$	$\frac{b}{V-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(V+b)} + \frac{a}{2RT^{1.5}b} \ln \frac{V}{V+b}$	$\frac{b}{V-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(V+b)} + \ln\left(\frac{V+b}{ZV}\right) + \frac{a}{2bRT^{1.5}} \ln\left(\frac{V}{V+b}\right)$
ERRK	$\frac{RT(1+Y+Y^2-Y^3)}{V(1-Y)^3} - \frac{a}{V(V+b)T}$	$\frac{2Y(2-Y)}{(1-Y)^3} - [RT^{1.5}(V+b)] + \frac{a}{2RT^{1.5}b} \ln\left(\frac{V}{V+b}\right)$	$\frac{Y(8+9Y-3Y^2)}{(1-Y)^3} \ln Z - \frac{a}{RT^{1.5}(V+b)} + \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V}{V+b}$

FUENTE: REF. (16)

modelo de esferas rígidas, pero podría usarse cualquier otra ecuación de la sección 7.1 sin tener una diferencia apreciable en los resultados). Es necesario reiterar que estas ecuaciones de 2 constantes no aplican teóricamente a moléculas polares ni para moléculas que no tienen simetría esférica. No obstante, las predicciones muestran una tendencia favorable al uso de las ecuaciones con el término de esferas rígidas. El promedio de las desviaciones absolutas para las entalpías calculadas son:

1.	VDW	10.56	BTU/Lb
2.	ERVDW	7.59	BTU/lb
3.	RK	3.82	BTU/lb
4.	ERRK	1.80	BTU/lb

Cálculo de densidades.

Los resultados de los cálculos de las densidades con las ecuaciones de estado (7.12), (7.13), (7.15) y (7.16), se comparan con datos experimentales y el porcentaje de desviación se resume en la tabla (7.5). Los cálculos de las densidades para estas sustancias con la versión de esferas rígidas de la ecuación de Van der Waals (ERVDW), son más precisos que los cálculos con la ecuación de Van der Waals original (VDW), más aún, para estas sustancias, las densidades calculadas por la ecuación de Redlich-Kwong son menos precisas que las calculadas con su versión de esferas rígidas (ERRK). El promedio global de las desviaciones absolutas muestran un mejoramiento completamente marcado. Los resultados son:

1.	VDW	4.495%
2.	ERVDW	2.898%
3.	RK	1.498%
4.	ERRK	1.133%

Cálculo de presiones.

La bondad de las ecuaciones para calcular la presión a partir de temperaturas experimentales y volúmenes específicos se muestra para el cloruro de metilo en la tabla (7.6). Abajo de la isoterma crítica (143.7°C), las cuatro ecuaciones de estado son prácticamente iguales, con una ligera ventaja para la ecuación de ERRK. A lo largo de la isoterma crítica, la ecuación de Van der Waals proporciona resultados precisos en y sobre la presión crítica (o sea, a densidades mayores a la densidad crítica), la ecuación de ERRK proporciona predicciones mejores que las otras ecuaciones. A 206.85 atm (rigurosamente 4 veces la presión crítica) los errores en las presiones predichas son:

1.	VDW	+ 1962	%
2.	ERVDW	+ 222	%
3.	RK	+ 92	%
4.	ERRK	- 4.8	%

Cálculo de fugacidades.

En la tabla (7.7) se resumen los resultados de cálculos de coeficientes de fugacidad para los vapores saturados de metano, etano, propano y acetileno. Nuevamente, los resultados muestran la predicción

1
TABLA (7.4) DESVIACIONES ABSOLUTAS PROMEDIO DE
ENTALPIAS CALCULADAS, BTU/lb.

Sustancia	Ecuación			
	VDW	ERVDW	RK	ERRK
N ₂	4.63	3.16	1.26	0.58
CO ₂	17.63	13.42	6.09	0.915
C ₂ H ₄	7.50	5.04	1.99	1.18
CH ₄	5.93	3.80	1.41	0.96
C ₂ H ₆	13.5	9.81	5.53	2.31
C ₃ H ₈	35.0	14.9	7.79	2.11
C ₄ H ₁₀	27.2	25.3	10.6	2.96
C ₅ H ₁₂	10.59	7.61	4.55	2.60
C ₆ H ₁₄	16.5	11.1	7.5	3.4

FUENTE: REF. (16)

TABLA (7.5) DESVIACION ABSOLUTA PROMEDIO DE
DENSIDADES CALCULADAS, %.

Sustancia	Ecuación			
	VDW	ERVDW	RK	ERRK
N ₂	2.01	0.313	0.737	0.294
CO ₂	7.47	5.51	2.64	1.49
H ₂ S	1.79	0.95	0.84	1.15
C ₂ H ₄	4.18	2.55	1.33	1.17
i-C ₅ H ₁₂	5.52	3.91	1.42	1.14
CH ₄	3.89	2.72	1.50	1.63
C ₃ H ₈	9.95	6.01	3.07	1.82
C ₄ H ₁₀	2.27	1.80	0.91	0.64
C ₅ H ₁₂	3.59	3.05	1.34	0.95

FUENTE: REF. (16)

TABLA (7.6) PREDICCIÓN DE PRESIONES DE CLORURO DE METILO A PARTIR DE TEMPERATURAS Y VOLUMENES ESPECÍFICOS EXPERIMENTALES DEL VAPOR.

T(°C)	P(ATM)	VDW	ERVDW	RK	ERRK
125.0	6.975	7.663	7.051	7.02	7.006
	20.050	20.629	20.526	20.555	20.132
	30.664	32.017	31.749	31.109	30.614
	39.817	42.215	41.738	40.630	40.124
	40.015	52.848	52.039	50.407	49.619
143.7	9.567	9.632	9.616	9.571	9.549
Isoterma crítica	30.398	31.288	31.128	30.670	30.449
	51.077	53.818	53.421	52.291	51.731
	69.954	251.92	145.77	103.16	83.291
	101.510	936.55	328.59	200.86	123.16
	206.85	4265.0	666.61	398.17	196.88

FUENTE: REF. (16)

TABLA (7.7) DESVIACIÓN ABSOLUTA PROMEDIO DE FUGACIDADES CALCULADAS. %

Ecuación	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂
VDW	3.04	4.53	4.46	4.93
ERVDW	2.49	3.59	3.24	4.21
RK	0.92	1.14	0.94	2.36
ERRK	0.43	0.81	0.44	1.63

FUENTE: REF. (16)

mejorada al incorporar la corrección de esferas rígidas.

Aunque no es el objeto específico de este estudio proponer una ecuación de estado nueva o modificada para fluidos reales, es interesante notar la predicción generalmente más precisa de fugacidad de vapor saturado por la ecuación de ERRK, y en general, de las demás propiedades presentadas aquí para otras sustancias. La ecuación mejorada de Redlich-Kwong puede ser más útil en las correlaciones de equilibrio líquido-vapor.

7.2 Teoría de la función de partición.

El método de la función de partición de la ecuación de estado, parte de una descripción aproximada de la estructura del sistema y forma la base de las teorías de enrejado (o del volumen libre), se le llama así porque se supone que la estructura de los fluidos es parecida a la estructura regular de los sólidos cristalinos.

Este método conduce a una expresión para el factor de compresibilidad como una serie de potencias de la densidad. Esta expansión virial se usa con razonable éxito para explicar cuantitativamente las propiedades de equilibrio de los gases a bajas y moderadas densidades. Estos resultados también se pueden usar para dar una explicación cuantitativa de los fenómenos de condensación y condiciones críticas.

Como se dijo antes, la estructura cristalina es la base de los métodos de enrejado; un gas denso o un líquido se puede considerar como un

fluido real en el cual las colisiones múltiples son frecuentes, o bien, como un cristal deformado el cual ha perdido las fuerzas de rango amplio. Un sólido constituido por moléculas sin grados internos de libertad se representa como un conjunto de partículas que realizan pequeñas vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. La función de partición de tal sistema es el producto de las funciones de partición oscilatorias armónicas, y cada una representa uno de los osciladores (matemáticos). Si fuera posible analizar las vibraciones en los modelos normales, sería posible escribir la función exacta del sistema. Para una aproximación razonable, se puede representar cada una de las moléculas como vibraciones independientes en ese campo el cual debe estar presente si todas las moléculas vecinas estuvieran en sus posiciones de equilibrio. Para esta aproximación, todas las frecuencias de vibración son las mismas y la función de partición para el sistema de N partículas es simplemente el producto de N factores idénticos.

Para un líquido compuesto por partículas con densidad solo ligeramente menor que un sólido, la amplitud del movimiento de las partículas es más grande. El concepto de pequeñas vibraciones no es válido en líquidos. No obstante, el calor específico de un material en la fase líquida justo arriba del punto de fusión, es casi el mismo que para la fase sólida. Esto hace mantener la idea del movimiento de las moléculas en el campo de fuerzas el cual debe existir si todas las moléculas vecinas están en sus posiciones medias. Esta es la esencia del método de enrejado para la obtención de la ecuación de

estado. Este método considera que el espacio total del sistema está dividido imaginariamente por un enrejado y que cada subespacio es una celda regular que contiene solo una molécula. Tal modelo para el estado líquido presenta dos defectos; (i) No existe una correlación entre el movimiento de las moléculas en las celdas vecinas, (ii) No se justifica la idea de que existe un intercambio libre de moléculas entre celdas. Supongamos, que en la figura (7.1), el volumen del fluido está dividido en un número grande de celdas microscópicas, cada celda centrada en un sitio del enrejado. Estas celdas no están planteadas que tengan paredes que obstruyan el movimiento molecular sino que se imaginan nada más para proporcionar un sistema de coordenadas en términos del cual las variables de la distancia se pueden aproximar por variables de distancias discretas. El potencial de interacción entre un par de moléculas a cualquier instante se toma como dependiente solo del número de etapas de enrejado que separan las celdas en las cuales las moléculas se encuentran a sí mismas en ese instante; pero no depende de las posiciones precisas de las moléculas dentro de esas celdas. Específicamente, la energía potencial de interacción de dos moléculas se toma como $+\infty$ si están en la misma celda; $-\epsilon$ (con ϵ como una constante positiva) si están en un par de celdas vecinas, una molécula en cada una; y 0 si las dos moléculas no están en la misma celda ni en celdas vecinas sino celdas separadas por dos o más etapas en el enrejado.

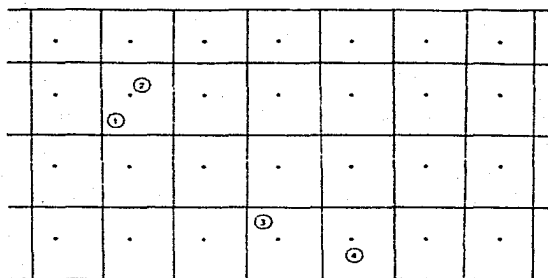


FIG. (7.1) El modelo de enrejado, mostrando el volumen del fluido en celdas, cada una centrada en un sitio de enrejado. Los sitios enrejados se representan por puntos. El diagrama muestra cuatro-moléculas representadas por círculos y numerados 1, 2, 3 y 4. En esta configuración la energía de interacción del par 1,2 es $+\infty$, la del par 3,4 es $-\epsilon$, y la de cada uno de los cuatro pares que quedan (1,3; 1,4; 2,3; 2,4) es 0.

El concepto de volumen libre se debe a que el espacio no ocupado por las moléculas toma un papel importante en el desarrollo de esta teoría, ese espacio vacío se denomina "volumen libre". Para encontrar una expresión para el volumen libre V_f , es conveniente suponer que cada molécula tiene un núcleo rígido de radio $\sigma/2$, es decir, cuando dos moléculas se juntan, la distancia más pequeña posible entre sus centros moleculares es σ . El volumen libre se puede calcular restando esa parte del volumen total V , llamado el volumen excluido, el cual no es accesible al centro de una molécula arbitrariamente seleccionada que se mueve. En el caso de dilución, este cálculo es muy

simple; si se tienen solo dos moléculas presentes, el volumen del cual una de ellas está excluido como un resultado de la presencia de otra, es $4\pi\sigma^3/3$. Si están presentes N moléculas, y si la densidad es suficientemente baja, tal que a un tiempo fijo una molécula - tenga a lo más una molécula vecina cercana, entonces:

$$V_f = V - \frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3 = V - \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \quad (7.17)$$

La situación de no traslape descrito en la ecuación (7.17) se muestra en la parte superior de la fig. (7.2).

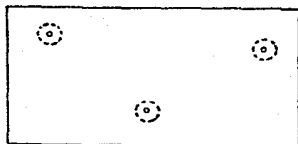
Van der Waals usó la ecuación (7.17) para el volumen libre, y la planteó de la siguiente manera:

$$V_f = V - \frac{N}{N} b \quad (7.18)$$

Donde $b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$, la teoría original de Van der Waals supone que los movimientos de rotación, de traslación y electrónicos son independientes del volumen.

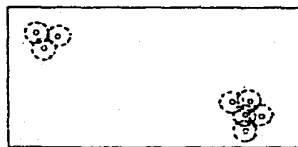
Estrictamente hablando, la energía de enrejado y el volumen libre dependen tanto de las fuerzas de atracción como de las fuerzas de repulsión entre las moléculas, sin embargo, en este enfoque simplifica do se hace uso del hecho que el volumen libre depende fundamentalmente de las fuerzas repulsivas (la constante 'b' de Van der Waals) y que la energía de enrejado depende principalmente de las fuerzas de

atracción (la constante 'a' de Van der Waals).



Región diluida (no hay traslape)

$$V_f = V - b$$



Región densa (extenso traslape)

$$V_f = V - b$$

FIG. (7.2) VOLUMEN LIBRE

$$\text{Volumen libre} = \text{Volumen total} - \text{Volumen excluido}$$

Después de un desarrollo más o menos simple, usando el concepto de funciones de partición, volumen libre, etcétera, se llega a la siguiente ecuación de estado de Eyring.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - 0.7816 b^{1/3} V^{2/3}) = RT \quad (7.19)$$

Donde:

V = volumen total molar

P = presión

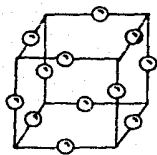
T = temperatura

a, b = constantes de Van der Waals

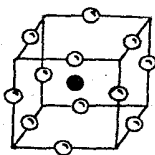
R = constante del estado gaseoso

La constante 0.7816 es aplicable para la estructura de enrejado de forma cúbica simple. Para la estructura de enrejado en forma de cubo centrado en cuerpo, la constante es 0.7163 y para la forma de cubo compacto centrado en cara, es 0.6962. Esta ecuación es similar a la ecuación de Van der Waals, excepto que el volumen excluido ahora varía con la potencia de $2/3$ del volumen en vez de ser una constante.

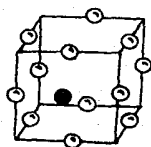
Realmente la ecuación de Eyring se puede considerar como una corrección a la ecuación de Van der Waals cuando existe traslape de las moléculas.



a) Cubo simple



b) Cubo centrado
en cuerpo



c) Cubo centrado
en cara

FIG. (7.3) FORMAS DE ESTRUCTURA CUBICA

Han habido dos desarrollos principales de las teorías de celdas: la teoría de Eyring y la teoría de Lennard-Jones - Devonshire, llegando prácticamente a los mismos resultados. Ambos grupos de investigadores establecieron sus teorías del estado líquido por medio de una intuición física bien fundamentada. Las expresiones básicas que fueron el punto de partida para sus investigaciones han sido justificadas recientemente por Kirkwood. El ha mostrado rigurosamente que las suposiciones son inherentes en las teorías de Eyring y de Lennard-Jones - Devonshire. Aunque estos métodos de celdas representan un avance importante en la teoría de líquidos y gases densos, es claro que la capacidad de tales métodos está limitada a causa de la dificultad de evaluar σ , cuando no se conoce.

A continuación se muestran los resultados de la teoría de la función de partición, realizados los cálculos a partir de la ecuación (7.19), en la tabla (7.8) se muestran los resultados del coeficiente de compresibilidad β y del coeficiente de expansión térmica $\bar{\alpha}$, para líquidos, esta tabla es reportada por Hirschfelder y colaboradores. En la tabla (7.9) se muestran los resultados de los cálculos de la presión a diferentes condiciones de diferentes sustancias, también usando la ecuación (7.19).

Como se puede observar en las tablas mencionadas, los resultados se pueden considerar razonablemente buenos.

TABLA (7.8) COEFICIENTES DE COMPRESIBILIDAD Y DE EXPANSION TERMICA PARA VARIOS LIQUIDOS.

Coeficiente de compresibilidad: $\beta = -v^{-1}(\partial v / \partial p)_T$

Coeficiente de expansión térmica: $\bar{\alpha} = v^{-1}(\partial v / \partial T)_p$

Sustancia	$\beta \times 10^4 \text{ atm}^{-1}$			$\bar{\alpha} \times 10^3 \text{ grados}^{-1}$		
	calc.	exp.	err. abs. (%)	cal.	exp.	err. abs. (%)
$(C_2H_5)_2O$	2.12	1.29	64.3	1.68	1.68	0
CCl_4	1.07	1.05	1.9	1.14	1.23	7.3
$CHCl_3$	1.03	1.00	3.0	1.31	1.27	3.14
C_6H_6	0.85	0.95	10.5	1.12	1.24	9.7

FUENTE: REF. (38)

TABLA (7.9) RESULTADOS DEL CALCULO DE PRESIONES PARA DIFERENTES SUSTANCIAS A DIFERENTES CONDICIONES.

Sustancia	T(K)	$v(\frac{1}{\text{gmol}})$	P (atm)		error abs. (%)
			calc.	exp.	
H_2	127	6.26	1.89	1.9	0.526
	155	5.00	2.64	2.5	5.6
O_2	550	6.61	8.65	8.2	5.4
	700	16.00	3.87	3.7	4.5
CO_2	700	16.50	3.70	3.5	5.7
	355	4.50	7.80	7.0	11.4
H_2O	533	5.20	9.50	8.3	12.6
	755	9.07	7.60	6.9	10.1

7.3

Teoría de Perturbación.

El enfoque de perturbación no es una teoría interpretativa (teorías de enrejado) ni una teoría predictiva (teoría de la función de distribución). Esta teoría hace uso de medios matemáticos para expandir la función de partición configuracional de un sistema original alrededor de un sistema de referencia relativamente simple cuyas propiedades se conocen. El sistema de referencia puede ser un sistema real cuyas propiedades son conocidas o puede ser un sistema hipotético, tal como el de esferas rígidas que dispone de relaciones que describen su comportamiento. En este caso no se tratará la primera opción ya que no se cuenta con información completa que ilustre de manera conveniente este enfoque. Esta revisión trata solo con el segundo enfoque, donde las propiedades del sistema de referencia se pueden calcular de una teoría de la mecánica estadística. Esto es, definiendo una función de potencial intermolecular particular, para el sistema de referencia, uno debe ser capaz de calcular otras propiedades del sistema de referencia tales como la energía de Helmholtz, el factor de compresibilidad, etc.

El sistema de referencia debe ser semejante al sistema original y debe tener una alta velocidad de convergencia de la serie de potencias de la función de partición del sistema original.

La ecuación de estado para un gas a temperaturas muy altas está determinada fundamentalmente por las fuerzas de repulsión que actúan entre

las moléculas, esto es, un gas real a altas temperaturas se comporta exactamente como esferas rígidas. Por lo tanto, es razonable esperar que la ecuación de estado a temperaturas un poco bajas pueda ser obtenida tratando las fuerzas de atracción como perturbaciones sobre las fuerzas de repulsión. Si el enfoque de perturbación es válido, la ecuación de estado para gases a temperaturas moderadas será de la siguiente forma:

$$\frac{PV}{RT} = a_0(V) + \frac{a_1(V)}{RT} + \frac{a_2(V)}{(RT)^2} + \dots \quad (7.20)$$

Zwanzig, quien originalmente aplicó esta idea, demostró que los datos disponibles sobre el argón y nitrógeno para el rango de 0° a 150°C, a una densidad de 600 a 700 unidades amagat, aplican bien a esta ecuación de estado.

Han habido muchos investigadores que han estudiado esta teoría, sin embargo, aquí se hace un resumen de las expresiones más relevantes y de los resultados que demuestran un uso práctico de este enfoque.

Enfoque de perturbación de Zwanzig. Zwanzig aplicó la teoría de perturbación al comportamiento a altas temperaturas de un gas constituido por moléculas que interaccionan de acuerdo al potencial de Lennard-Jones, y para el sistema de referencia usó el potencial de esferas rígidas.

$$\Gamma(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (7.21)$$

$$\Gamma^0(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases} \quad (7.22)$$

Donde d es el diámetro de las moléculas del sistema de referencia y $d/\sigma = c$ es un número entre 0 y 1.

Considerando la definición de factor de compresibilidad, $\frac{PV}{NkT}$, con respecto a la energía libre de Helmholtz de acuerdo a la termodinámica clásica:

$$\frac{PV}{NkT} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{A}{NkT} \right]_{T, N_1} \quad (7.23)$$

Usando la teoría de mecánica estadística y las ecuaciones (7.21) y (7.22), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{PV}{NkT} = \left(\frac{PV}{NkT} \right)_0 + \frac{\rho}{kT} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[2\pi\rho \int_d^\infty \Delta \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] g_0(r) r^2 dr \right] \quad (7.24)$$

Donde $g_0(r)$ es la función de distribución radial.

La ecuación (7.24) es la ecuación de estado de gas de Lennard-Jones (6-12) que es resultado de la teoría de perturbación de primer orden del sistema de referencia de esferas rígidas, donde $(PV/NkT)_0$ es la ecuación de estado de esferas rígidas:

$$\left(\frac{PV}{NkT} \right)_0 = \frac{1 + Y + Y^2 + Y^3}{(1-Y)^3} \quad (7.25)$$

Donde: $Y = \frac{\pi}{6} N \rho d^3$

Con el diámetro de esferas rígidas igual a $d = c\sigma$. Zwanzig usó la ecuación de expansiones viriales de esferas rígidas para calcular $(PV/NkT)_0$.

Enfoque de perturbación de McQuarrie y Katz. En el enfoque anterior de Zwanzig, no hay contribución por la parte repulsiva de la función de potencial del sistema original en los cálculos. Si se supone una función de potencial de Lennard-Jones modificada para el sistema original tal que,

$$\begin{aligned} \Gamma(r) &= \infty, & r < d \\ \Gamma(r) &= 4 \left[\left(\frac{r}{\sigma}\right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^6 \right], & r \geq d \end{aligned} \quad (7.26)$$

Se deben obtener mejores resultados que la ecuación (7.24). De esta manera, realmente la ecuación (7.24) es una ecuación de estado para un potencial de Lennard-Jones modificado. La parte repulsiva de un potencial de Lennard-Jones y también los potenciales intermoleculares reales, en la curva del pozo, no es una pendiente infinita como lo implicado por la ecuación (7.26).

En consecuencia, los resultados numéricos son extremadamente sensibles a los valores seleccionados del diámetro d , del sistema de referencia de esferas rígidas. Para resolver este problema, McQuarrie y Katz consideraron un sistema con el siguiente potencial intermolecular.

$$\Gamma_n(r) = a \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.27)$$

Donde:

$$a = [n/(n-6)] \left(\frac{1}{6} n \right)^{6/(n-6)} \quad (7.28)$$

De las ecuaciones (7.27) y (7.28) es evidente que

$$\Gamma_n(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7.29)$$

$$n \rightarrow 12$$

$$\Gamma_n(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6, & r > \sigma \end{cases} \quad (7.30)$$

Usando esta característica de $\Gamma_n(r)$ dada por la ecuación (7.29), McQuarrie y Katz expandieron la función de partición en serie de potencias de $1/n$ y finalmente, para la ecuación de estado, derivaron la siguiente relación para el potencial de Lennard-Jones (6-n).

$$\begin{aligned} \frac{PV}{NkT} &= 1 + Z_0(\rho^*) + \frac{3}{n} \left(\gamma + \ln \frac{3}{\epsilon} \right) \rho^* \frac{\partial Z_0}{\partial \rho} - \\ &\frac{3}{n} \frac{\ln(T^*)}{T^*} \rho^* \frac{\partial Z_0}{\partial \rho^*} - \frac{3(a/\epsilon)\rho^*}{T^*} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^* J(\rho^*) \right] \end{aligned} \quad (7.31)$$

$$\text{Donde } J(\rho^*) = \int_0^\infty x^{-1} g_0(x, \rho^*) dx$$

$$Z_0 = \left(\frac{PV}{NkT} \right)_0 - 1 = (2\pi N\sigma^3/3V) g_0(1; \rho)$$

$$\mathcal{V} = - \ln \beta - \beta \int_0^\infty \ln x \exp[-\beta x] dx$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3$$

$$\beta = 1/kT$$

$$T^* = kT/\epsilon$$

$$\rho = N/V$$

$$x = r/d$$

Barker y Henderson siguiendo este mismo enfoque de McQuarrie y Katz, obtuvieron la siguiente expresión para el potencial de pozo cuadrado:

$$\frac{A - A_0}{NkT} = - 2\pi\rho \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \int_0^{\lambda\sigma} [r^2 g_0(r)] dr - \pi\rho \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \frac{(1-Y)^4}{1 + 4Y + 4Y^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_0^{\lambda\sigma} [r^2 g_0(r)] dr \right] \quad (7.32)$$

Donde:

A = energía libre de Helmholtz

Enfoque de perturbación de Barker y Henderson. Para potenciales más reales que el potencial de pozo cuadrado, Barker y Henderson presentaron el siguiente enfoque. Ellos consideraron una función de potencial arbitrario $\Gamma(r)$ y definieron una función de potencial modificado $\Gamma(d, \sigma, \alpha, \mathcal{V}; r)$ por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Gamma(d, \sigma, \alpha, \mathcal{V}; r) &= \Gamma[d + (r-d)/\alpha], \quad d + (r-d)/\alpha < \sigma \\ &= 0, \quad \sigma < d + (r-d)/\alpha < d + (\sigma-d)/\alpha \\ &= \mathcal{V}\Gamma(r), \quad \sigma < r \end{aligned} \quad (7.33)$$

Ellos supusieron que $\Gamma(r)$ aumenta a valores positivos efectivamente infinitos para valores pequeños de r y que $\Gamma(\infty)$ es cero. Para $\alpha = \nu = 0$, el potencial definido por la ecuación (7.33) viene a ser el potencial de esferas rígidas de diámetro d . Para $\alpha = \nu = 1$, se recupera el potencial original. El parámetro α varía la pendiente del potencial modificado en la región repulsiva. El parámetro ν varía la profundidad del potencial en la región atractiva. El procedimiento es expandir una integral de configuración es una serie doble de Taylor en α y ν alrededor del punto $\alpha = \nu = 0$, el cual corresponde al potencial de esferas rígidas. Realizando estas consideraciones, Barker y Henderson modificaron otras expresiones involucradas en la ecuación de estado y volvieron a obtener una nueva expresión para el potencial de Lennard Jones que es más práctico, esta nueva ecuación de estado es la siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{NkT} &= \left(\frac{PV}{NkT} \right)_0 + \frac{6Y}{T^*} \left\{ 2(I_1 - I_2) - \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{T^*} \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_0 + \frac{\rho}{\beta} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_0 \right] (I_3 - I_4) \right\} + \\ &\quad \frac{6Y}{T^*} [2(I'_1 - I'_2) - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_0 \frac{\rho}{T^*} (I'_3 - I'_4)] \end{aligned} \quad (7.34)$$

Donde $(PV/NkT)_0$ es el factor de compresibilidad de esferas rígidas y-

$$I_1 = \int_0^\infty G(d,s) U_1(c,s) ds \quad (7.35)$$

$$I_2 = \int_1^{1/c} g_0^{(1)}(d,x) \Gamma(c,x) x^2 dx \quad (7.36)$$

$$I_3 = \int_0^{\infty} G(d,s) U_2(c,s) ds \quad (7.37)$$

$$I_4 = \int_0^{1/c} g_0^{(1)}(d,X) \Gamma^2(c,X) X^2 dX \quad (7.38)$$

y para el potencial de Lennard-Jones:

$$U_1(c,s) = \frac{4}{c^6} s^4 \left[\frac{1}{10!} \left(\frac{s}{c}\right)^6 - \frac{1}{4!} \right] \quad (7.39)$$

$$U_2(c,s) = \frac{16}{c^{12}} s^{10} \left[\frac{1}{22!} \left(\frac{s}{c}\right)^{12} - \frac{2}{16!} \left(\frac{s}{c}\right)^6 + \frac{1}{10!} \right] \quad (7.40)$$

Donde U_1 y U_2 son las transformadas de Laplace inversas de $X \Gamma(x)$ y $-X \Gamma(x^2)$, y $I_n' = (\partial I_n)/(\partial \rho^*)$, $\rho^* = \rho \sigma^3$, $x = r/d$.

En general, en los enfoques de perturbación desarrollados aquí, la idea general fue considerar un potencial modificado, éste es:

$$\Gamma(r) = \Gamma_0(r) + \Gamma_1(r) \quad (7.41)$$

$$\text{Donde } \Gamma_0(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad (7.42)$$

$$\Gamma_1(r) = \begin{cases} 0 & r < d \\ 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \geq d \end{cases} \quad (7.43)$$

Entonces por perturbación de la parte atractiva de este potencial alrededor de su parte repulsiva (perturbación alrededor de la función de partición de esferas rígidas) uno puede calcular una ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas del potencial modificado, ecuación (7.41).

Se observó que para obtener las propiedades del potencial no modificado, uno debe, otra vez, perturbar los resultados con respecto a la pendiente de la parte repulsiva del potencial.

En el caso particular donde el sistema de referencia consiste de esferas rígidas, la forma funcional de (r) , para r d no contribuye a los resultados de los cálculos. Entonces el único problema es elegir un diámetro adecuado para las esferas rígidas para cada temperatura y/o cada densidad, tal como la contribución para r d es despreciable.

Mientras que los enfoques de perturbación mencionados predicen el estado líquido, el estado gaseoso y la transición de fase líquido-vapor, con estos enfoques no se pueden predecir la fusión ni el estado sólido porque las aproximaciones usadas para las propiedades del sistema de referencia son válidas solo para los fluidos de un sistema de esferas rígidas.

Finalmente, se presentan los resultados en forma gráfica de la teoría de perturbación. Estos resultados indican que la convergencia de la expansión de perturbación se extiende a temperaturas muy bajas para el potencial de pozo cuadrado, tal que la expansión truncada proporciona una buena aproximación a las presiones correctas a todas las temperaturas relevantes para líquidos y gases comprimidos. La teoría aplica igualmente bien a potenciales más reales si se usa un método satisfactorio que resuelva adecuadamente el problema de

que el potencial repulsivo no sea infinito.

La ecuación de estado de McQuarrie y Katz proporciona pobres resultados abajo de $T^* = 3$, pero esto se debe a una mala elección de los potenciales "no perturbado" y "perturbante". Por ejemplo, para el potencial de Lennard-Jones, tomaron el término r^{-12} como el potencial no perturbado, y el término r^{-6} como la perturbación.

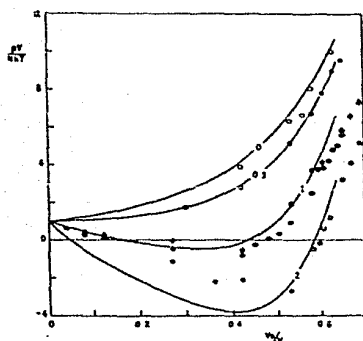


FIG. (7.4) ECUACION DE ESTADO PARA EL POTENCIAL DE POZO CUADRADO. LAS CURVAS SON ISOTERMAS DE LA ECUACION (7.32). LOS PUNTOS DADOS POR $\circ$, $\bullet$ y $\otimes$ SE CALCULARON USANDO 256 SUSTANCIAS CON $\epsilon/kT = 0, 0.3$ y 2 RESPECTIVAMENTE, LOS PUNTOS $\otimes$ SE CALCULARON USANDO 864 MOLECULAS CON $\epsilon/kT=1$, CON EL METODO DE MONTE CARLO.

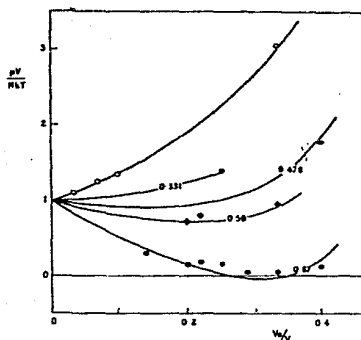


FIG. (7.5) ECUACION DE ESTADO PARA EL POTENCIAL DE POZO CUADRADO. LOS PUNTOS SON LOS VALORES DE LA DINAMICA MOLECULAR Y LAS CURVAS SON ISOTERMAS CALCULADAS DE LA EC.(7.32). LOS PUNTOS DADOS POR $\circ$, FUERON CALCULADOS POR WAINWRIGHT CON $\epsilon/kT=0$, LOS PUNTOS DADOS POR $\otimes$, $\bullet$, $\otimes$ y $\bullet$ SE CALCULARON CON LA TEORIA DE ALDER CON $\epsilon/kT=0.331, 0.478, 0.59$ y 0.87 , RESPECTIVAMENTE.

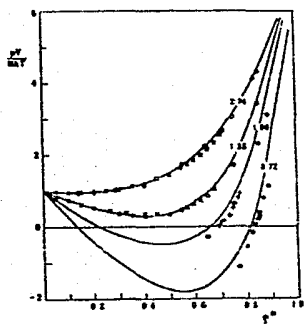


FIG. (7.6) ECUACION DE ESTADO PARA EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES DEL ENFOQUE DE BARKER Y HENDERSON. LOS PUNTOS DADOS POR ○ Y ● FUE RON SIMULADOS POR COMPUTADORA; LOS PUNTOS DADOS POR × SE CALCULAN HACIENDO USO DE UNA EXPANSION VIRIAL DE CINCO TERMINOS, Y LOS PUNTOS DADOS POR x, θ Y + SON VALORES EXPERIMENTALES PARA ARGON.

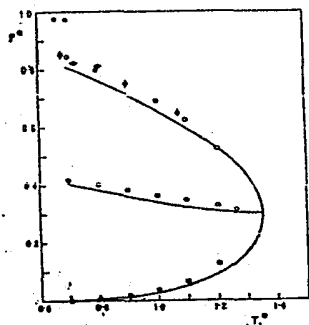


FIG. (7.7) DENSIDADES DE COEXISTENCIA DE FASES PARA EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES DEL ENFOQUE DE BARKER Y HENDERSON. LOS PUNTOS DADOS POR ○ Y ● SON VALORES EXPERIMENTALES PARA ARGON LIQUIDO Y-SOLIDO, RESPECTIVAMENTE, LOS VALORES DADOS POR ○ Y ● SON VALORES SIMULADOS POR COMPUTADORA.

7.4

Ejemplo de Aplicación.

Se tiene 1 gmo de amoníaco gaseoso dentro de una bomba de acero de 875.6 cm³ sumergido en un baño de temperatura constante a 644°K, calcular la presión del gas aplicando los siguientes métodos:

- a) modelo del gas ideal
- b) modelo de Van der Waals
- c) modelo de Redlich-Kwong
- d) modelo de Van der Waals versión esferas rígidas
- e) modelo de Redlich-Kwong versión esferas rígidas
- f) modelo de Eyring

Resolución.

- a) Ideal

$$P = \frac{RT}{V} = 60.33 \text{ atm.}$$

- b) VDW

Constantes de Van der Waals:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

Propiedades críticas:

$$T_c = 126.2^\circ\text{K}$$

$$P_c = 33.5 \text{ atm}$$

$$a = 1.35 \times 10^6 \frac{\text{atm cm}^6}{\text{gmol}^2}$$

$$b = 38.66 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

Por lo tanto, de la ecuación (7.12):

$$P = 61.37 \text{ atm}$$

c) RK

Constantes de RK:

$$a = \frac{0.4278 R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.0867 R T_c}{P_c}$$

$$a = 15.38 \times 10^6$$

$$b = \frac{0.0867 (82.05) (126.2)}{33.5} = 26.8$$

Por lo tanto, de la ecuación (7.13):

$$P = 61.48 \text{ atm.}$$

d) ERVDW

Parámetros del amoníaco, de la tabla (A.2)

$$\sigma = 3.71 \text{ \AA}$$

$$b = 64.41 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$y = \frac{b}{4V} = \frac{64.41}{4(875.6)} = 0.01839$$

Aplicando la ecuación (7.15)

$$P = 63.23 \text{ atm}$$

e) ERRK

Aplicando la ecuación (7.16)

$$P = 64.23 \text{ atm}$$

f) Eyring

Aplicando la ecuación (7.19) considerando una figura cúbica simple.

$$P = 81.62 \text{ atm}$$

A continuación se hace una comparación de los resultados comparándolos con el valor experimental de 64 atm.

TABLA (7.10) TABLA DE COMPARACION

TEORIA	P(atm)	Error absoluto (%)
Ideal	60.33	4.17
VDW	61.37	4.10
RK	61.48	3.94
ERVVDW	63.23	1.20
ERRK	64.23	0.36
Eyring	81.62	27.53

En enfoque de la teoría de perturbación no se consideró en el cálculo de este ejemplo debido a la complejidad de las ecuaciones que requieren herramientas matemáticas superiores. No obstante, en la sección anterior se presentaron resultados realizados por diferentes investigadores, mostrando la bondad del enfoque.

En cuanto a los cálculos realizados anteriormente, es impráctico dar alguna conclusión referente a los resultados, ya que el ejemplo únicamente tiene el fin de dar una visión clara del uso de las ecuaciones presentadas en este capítulo y evitar el dejar un cierto hueco entre las ecuaciones y los resultados, además consideramos que un ejemplo no es suficiente para dar un veredicto objetivo.

CONCLUSIONES

En un estudio tan amplio como el presente, es difícil llegar a aseveraciones definitivas, sin embargo, pueden inferirse las siguientes conclusiones generales respecto a la aplicación de los modelos de potencial intermolecular a la evaluación de propiedades:

1. Los resultados del cálculo de los segundos coeficientes viriales $B(T)$, para gases puros, se encontró que es independiente del modelo de potencial que se utilice.
2. Para la evaluación de $B_{ij}(T)$ para mezclas binarias, los resultados dependen tanto del modelo de potencial como de las reglas de combinación de los parámetros de fuerza que se elijan para el cálculo.
3. Para el cálculo del tercer coeficiente virial, $C(T)$, los resultados son muy sensibles al modelo de potencial y al intervalo de temperaturas donde se evalúen. Sin embargo, no se puede aseverar nada con respecto a $C_{ij}(T)$ para mezclas binarias debido a que no se encontró información.
4. En la predicción de coeficientes de transporte para gases puros y mezclas binarias polares y no polares, se puede concluir que todos los modelos de potencial empleados proporcionan resultados satisfactorios, excepto el modelo de esferas rígidas, debido a que es un modelo muy simplificado.

5. Existe una relación directa entre los coeficientes de transporte, por lo tanto, los resultados que se obtienen para la viscosidad son aplicables a la conductividad térmica y a la difusividad y viceversa, debido a que las ecuaciones que se emplean para la predicción de estas propiedades son análogas ya que están basadas en la teoría de Chapman-Enskog. De esta manera, es posible obtener los parámetros de fuerza de una sustancia a partir de datos experimentales de una propiedad fácilmente medible y utilizarlos en la predicción de las otras propiedades con bastante precisión.
6. Con relación a la predicción de coeficientes de transporte para gases densos, es posible estimarlos satisfactoriamente introduciendo el parámetro, 'y', el cual toma en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal de los gases cuando se acercan a la región crítica.
7. No se recomienda emplear parámetros de fuerza obtenidos de datos experimentales de segundos coeficientes viriales para el cálculo de propiedades de transporte y viceversa, ya que en la evaluación del segundo coeficiente virial se hace énfasis en la parte de atracción molecular del modelo de potencial y para la predicción de coeficientes de transporte se toma en cuenta principalmente la parte repulsiva del modelo de potencial.

8. De todos los modelos de potencial utilizados, se puede afirmar que el modelo de Lennard-Jones es el que presenta mayores ventajas, tanto en su manejo matemático como en los resultados que se obtienen para $B(T)$ y propiedades de transporte. Sin embargo, para la evaluación de $C(T)$, este modelo es el que menos ajusta a los datos experimentales.
9. El enfoque del estudio de las ecuaciones de estado teóricas se ha realizado desde tres puntos de vista: por funciones de distribución, por funciones de partición y por la teoría de perturbación. De éstas, las que mejores resultados han proporcionado son: la teoría de la función de distribución y la teoría de perturbación, teniendo la primera mayores ventajas por su simplicidad y manejo práctico.

De acuerdo a lo anterior, puede afirmarse que fueron cumplidos satisfactoriamente los objetivos planteados al inicio del presente estudio, no obstante, se considera que esta área de investigación requiere ser tratada con mayor profundidad poniendo énfasis en las aplicaciones, más que en los planteamientos matemáticos, recomendándose la elaboración de programas de cómputo que permitan resultados más rápidos y precisos.

Finalmente, consideramos que el presente trabajo contribuye a nuestra formación profesional, al acervo de conocimientos y a tener una visión más amplia de la ingeniería química, por lo que se espera sirva de base para posteriores investigaciones.

BIBLIOGRAFIA

1. Alder, B.J.: J. Chem. Phys., V. 40, N. 9, P. 2764, (1964)
2. Andrews, F.C.: Equilibrium Statistical Mechanics; John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1963)
3. Barker, J.A., W. Fock y F. Smith: Phys. Fluids. V. 7, N. 6. p. 897, (1964)
4. Barker, J.A. y D. Henderson: J. Chem. Phys. V. 47, N. 8, p. 2856, (1967)
5. Barker, J.A. y D. Henderson: J. Chem Phys. V. 47, N. 11, p. 4717 (1967)
6. Barker, J.A. y D. Henderson: J. Chem. Phys. V. 49, N. 8, p. 3377 (1968)
7. Barker, J.A. y D. Henderson: J. Chem. Ed., V. 45, N. 1, p. 2, (1968)
8. Bienkowski, P.R., H.S. Desenholtz y K. Ch. Chao: AIChE J. V. 19, N. 1, p. 167 (1973)
9. Bird, R.B. Advances in Chemical Engineering. V. 1, p. 195 (1956)
10. Bird, R.B., W.E. Stewart y E.N. Lightfoot: 'Transport Phenomena'. John Wiley, N.Y. (1960)
11. Boon, J.P., J.C. Legros y G. Thomaes: Physica. V. 33, p. 547 (1967)
12. Boulik, T.: Advances in Chemistry Series. Cap. 8, p. 173 (1983)

13. Carnahan, N.F. y K. E. Starling: J. Chem. Phys.
V. 51, N. 2, p. 635 (1969)
14. Carnahan, N.F. y K. E. Starling: J. Chem. Phys.
V. 53, N. 2, p. 600 (1970)
15. Carnahan, N.F. y K. E. Starling: Phys.
Rev., V.1, N. 6, p. 1672 (1970)
16. Carnahan, N.F. y K.E. Starling: AIChE J.
V. 18, N. 6, p. 1184 (1972)
17. Cohen, M.H. y D. Turnbull: J. Chem. Phys.
V. 31, N. 5, p. 1164 (1959)
18. Chapman, S. y T.G. Cowling: "Mathematical Theory of Non-uniform Gases",
Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
19. Deiters, U.K.: Advances in Chemistry Series.
Cap. 14, p. 353 (1983)
20. Dymond, J.H.: Chem. Phys.
V. 54, p. 3675 (1971)
21. Dymond, J.H. y B. J. Alder: J. Chem. Phys.
V. 51, p. 309 (1969)
22. Dymond, J.H., M. Rigby y E.B. Smith: J. Chem. Phys.
V. 42, N. 8, p. 2801 (1965)
23. Fender, B.E. y G.D. Halsey: J. Chem. Phys.
V. 36, p. 1881 (1962)
24. Fitts, D.D.: Am. Rev. Phys. Chem.
V. 17, p. 59 (1966)
25. Flynn, L.W. y G. Thodos: AIChE J.
V. 8, N. 3, p. 362 (1962)

26. Gemant, A.: J. Appl. Phys.
V. 12, Dec., (1941)
27. Gibbons, R.M.: Mol. Phys.
V. 17, N. 1, p. 81 (1969)
28. Good, R.J. y C.J. Hope.: J. Chem. Phys.
V. 53, No. 2, p. 540 (1971)
29. Good, R.J. y C.J. Hope: J. Chem. Phys.
V. 55, N. 1, p. 111 (1971)
30. Gubbins, K.E. y M. Tham: AIChE J.
V. 15, p. 264 (1969)
31. Haar, L. y S.H. Shenker: J. Chem. Phys.
V. 55, N. 10, p. 4951 (1971)
32. Haile, J.M. y G.A. Mansoori: Advances in Chemistry Series.
V. 204 (1983)
33. Hattikkudur, V.R. y G. Thodos: J. Chem. Phys.
V. 52, p. 4313 (1970)
34. Henderson, D.: Ann. Rev. Phys. Chem.
V. 15, p.31 (1964)
35. Henderson, D.: Ann. Rv. Phys. Chem.
V. 45, p. 461 (1974)
36. Hill, T.L.: Introduction to Statistical Thermodynamics; Addison-
Wesley Publishing, Co., Inc., (1960)
37. Hirschfelder, J.O. y R.B. Bird: J. Chem. Phys.
V. 16, p. 968 (1948)
38. Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss y R.B. Bird: "Molecular Theory of
Gasses and Liquids"; John Wiley, N.Y. (1964)

39. Hoover, W.G., M. Ross y K.W. Johnson: J. Chem. Phys.
V. 52, N. 10, p. 4931 (1970)
40. Kenneth, S.P.: J. Am. Chem. Soc.
V. 77, N. 13, p. 3427 (1955)
41. Kihara, T.: Advances in Chemical Physics.
V. 1, p. 276 (1958)
42. Kimm, K. y J. Ross: J. Chem. Phys.
V. 46, N. 4, p. 818 (1967)
43. Kingston, A.E.: J. Chem. Phys.
V. 42, N. 2, p. 719 (1965)
44. Kong, Ch. L.: J. Chem. Phys.
V. 59, N. 4, p. 1953 (1973)
45. Kong, Ch. L.: J. Chem. Phys.
V. 59, N. 5, p. 2464 (1973)
46. Konowalow, D.D. y S. Carra: Phys. Fluids.
V. 8, N. 2, p. 1585 (1964)
47. Konowalow, D.D.: J. Chem. Phys.
V. 42, N. 8, p. 2801 (1965)
48. Konowalow, D.D.: Phys. Fluids.
V. 9, N. 1, p. 23 (1966)
49. Konowalow, D.D., M.H. Taylor y J.O. Hirschfelder: Phys Fluids.
V. 4, N. 5, p. 622 (1961)
50. Konowalow, D.D.; M.H. Taylor y J.O. Hirschfelder: Phys. Fluids.
V. 4, N. 5, p. 629 (1961)
51. Kyung, R.S. y J. Ross.: J. Chem. Phys.
V. 42, N. 1, p. 263 (1965)

52. Lewis, G.N. y M. Randall: Thermodynamics, Mc Graw-Hill Book Co. (1965)
53. Ling, H.M. y Robinson, Jr.: J. Chem. Phys. V. 54, N. 1, p. 52 (1971)
54. Longuet, H.C. y B. Widom: Mol. Phys. V. 8, p. 549 (1964)
55. Macedo, P.B. y T. A. Litovitz: J. Chem. Phys. V. 42, N. 1, p. 245 (1965)
56. McLaughling, E.: Trans. Far. Soc. V. 55, p. 28 (1959)
57. Mansoori, G.A. y F.B. Canfield: Ind. Eng. Chem. V. 62, N. 8, p. 12 (1970)
58. Marsoori, G.A., N.F. Carnahan, K.E. Starling y T.W. Leleand Jr.: J. Chem. Phys. V. 54, N. 4, p. 1523 (1971)
59. Margenau y Kester: Theory of Intermolecular Forces, 2a. ed., Pergamon Press., (1971)
60. Mason, E.A.: J. Chem. Phys. V. 27, p. 282 (1957)
61. Mason, E.A. y W.E. Rice: J. Chem. Phys. V. 22, p. 843, (1954)
62. Mason, E.A. y H.V. Ubisch: Phys. Fluids. V. 3, p. 355 (1960)
63. Meinader, N. y G.C. Tabisz: J. Chem. Phys. V. 79, N. 1, p. 416 (1983)
64. Miller, R.C.: J. Chem. Phys. V. 55, N. 4, p. 1613 (1971)

65. Monchick, L. y E.A. Mason: J. Chem. Phys.
V. 35, p. 1976 (1961)
66. Munn, R.J.: J. Chem. Phys.
V. 40, p. 1439 (1964)
67. Pal, A.K. y A.K. Barva: J. Phys.
V. 48, N. 2, p. 872 (1968)
68. Peña, M. D.: J. Chem. Phys.
V. 76, N. 1, p. 325 (1982)
69. Perry, R.H. y C.H. Chilton: "The Chemical Engineers Handbook", 5a.ed.,
Mc Graw-Hill., N.Y. (1973)
70. Pitzer, K.S.: J. Am. Chem. Soc.
V. 77, N. 13, p. 3427 (1955)
71. Prausnitz, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria",
Prentice Hall; N.J. (1969)
72. Reichenberg, D.: AIChE J.
V. 19, N. 4, p. 854 (1973)
73. Reid, R.C.J.M. Prausnitz y T.K. Sherwood: "The Properties of Gases
and Liquids", 3a. ed., Mc Graw-Hill; N.Y. (1977)
74. Redington, R.L.: J. Chem. Phys.
V. 75, N. 9, p. 4417 (1981)
75. Rigby, M.: J. Chem. Phys.
V. 53, N. 3, p. 1021 (1970)
76. Rigby, M.: J. Phys. Chem.
V. 76, N. 14, p. 2014 (1972)
77. Sherwood, A.E. y J.M. Prausnitz: J. Chem. Phys.
V. 41, N. 2, p. 413 (1964)

- 78. Sherwood, A.E. y J.M. Prausnitz: J. Chem. Phys.
V. 41, N. 2, p. 429 (1964)
- 79. Singh, T. y K.P. Shukla: Advances in Chemistry Series.
Cap. 19, p. 385 (1983)
- 80. Smith, F.J., E.A. Mason y R.J. Munn: J. Chem. Phys.
V. 42, p. 1334 (1965)
- 81. Smith, F.J. y R.J. Munn: J. Chem. Phys.
V. 41, p. 3560 (1964)
- 82. Stockmayer, W.H.: J. Chem. Phys.
V. 9, p. 398 (1941)
- 83. Vera, J.H. y J.M. Prausnitz: Chem. Eng. J.
V. 3, p. 1, (1972)
- 84. Verlet, L.: Phys. Rev.
V. 159, N. 1, p. 98 (1967)
- 85. Walas, S.: Phase Equilibria in Chemical Engineering
Butterworth Publishers, 1985.
- 86. Widom, B.: J. Chem. Phys.
V. 39, N. 11, p. 2808 (1963)
- 87. Widom, B.: Science.
V. 157, p. 375 (1967)

APENDICE A

PARAMETROS DE FUERZA DE
LOS DIVERSOS MODELOS DE POTENCIAL

TABLA (A.1) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE POZO CUADRADO
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T)

GAS	σ (Å)	$b_0 = \frac{(\text{cm}^3/\text{gmol})}{\frac{2}{3}\pi N_0}$	R (Å)	ϵ/k (°K)
Neón	2.382	17.05	1.87	19.5
Argón	3.162	39.87	1.85	69.4
Kriptón	3.362	47.93	1.85	98.3
Nitrógeno	3.299	45.29	1.87	53.7
CO ₂	3.917	75.79	1.83	119.0
Etano	3.535	55.72	1.652	244.0
Propano	4.418	108.80	1.464	347.0
n-Butano	4.812	140.6	1.476	387.0
n-Heptano	4.397	330.3	1.314	629.0
Etileno	3.347	47.28	1.677	222.0
Propileno	4.316	101.4	1.460	339.0
Propadieno	4.511	115.8	1.373	382.0
1-Buteno	5.592	220.6	1.249	492.0
2-Metilpropileno	5.570	218.0	1.254	490.0
Trans-2-buteno	5.276	185.3	1.324	465.0
Cis-2-buteno	5.747	239.5	1.215	537.0
CCl ₃ F	4.534	117.6	1.545	399.0
CHCl ₂ F	2.797	27.6	2.321	306.0
CCl ₂ -F ₂	4.812	140.6	1.394	345.0
CCl ₂ F-CCl F ₂	3.697	63.73	2.075	335.0
Cloruro de Metilo	4.294	99.9	1.337	469.0
Amoniacó	2.902	30.83	1.268	692.0

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.2) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE LENNARD-JONES
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

FUENTE: REF. (38)

GAS	σ (Å)	ϵ/k (°K)	(cm ³ / gmol) b_0
Ar	3.40	119.8	49.8
Ne	2.74	35.6	26.21
Kr	3.60	171.0	58.86
Xe	4.10	221.0	86.94
H ₂	2.87	29.2	29.76
N ₂	3.69	95.05	63.78
O ₂	3.58	117.5	57.75
CO ₂	4.48	189.0	113.90
CO	3.76	100.2	67.22
NO	3.17	131.0	40.0
N ₂ O	4.59	189.0	122.0
CH ₄	3.81	148.2	70.16
CF ₄	4.70	152.5	131.0
CCl ₄	5.88	327.0	-
SO ₂	4.29	252.0	-
SF ₆	5.51	200.9	221.1
F ₂	3.65	112.0	-
Cl ₂	4.11	357.0	-
Br ₂	4.22	520.0	-
I ₂	4.90	550.0	-
Etileno	4.52	199.2	116.7
Etano	3.95	243.0	78.0
Butano	4.97	297.0	155.0
Propano	5.63	242.0	226.0
n-hexano	5.90	413.0	-
n-heptano	8.99	282.0	884.0
Amoníaco	3.71	64.4	632.0

TABLA (A.3) PARAMETROS INVOLUCRADOS EN EL MODELO DE BUCKINGHAM CORNER.
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T)

GAS	β	α	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)	$r_m^0(\text{\AA})$
Ne	0.00	13.6	37.1	3.16
	0.15	13.3	37.4	3.16
	0.20	13.2	37.5	3.16
Ar	0.00	13.9	123	3.87
	0.14	13.5	125	3.87
	0.20	13.4	125	3.87

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.4) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE BUCKINGHAM
MODIFICADO (EXP-6), OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS
EXPERIMENTALES DE B(T)

GAS	$r_m^0(\text{\AA})$	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)	α
H ₂	3.337	37.3	14.0
He	3.135	9.16	12.4
Ne	3.147	38.0	14.5
Ar	3.866	123.2	14.0
Kr	4.056	158.3	12.3
CH ₄	4.206	152.8	14.0
N ₂	4.040	113.5	16.2
CO	3.937	119.1	17.0

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.5) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS) OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE $B(T)^+$

GAS	a^*	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)
Ar	0.121	3.317	146.52
Kr	0.144	3.533	213.73
Xe	0.173	3.880	298.15
CH_4	0.283	3.565	227.13
N_2	0.250	3.526	139.20++
O_2	0.308	3.109	149.30
C_2H_6	0.359	3.504	496.69
C_3H_8	0.470	4.611	501.89
CF_4	0.500	4.319	289.70
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	0.551	5.762	557.75
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.661	4.717	701.15
C_6H_6	0.750	5.335	832.00++
CO_2	0.615	3.760	424.16
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.818	5.029	837.82

FUENTE: REF.+ (71)

REF.++ (38)

TABLA (A.6) PARAMETROS PARA EL MODELO ESFEROCILINDRICO GENERALIZADO
DE KIHARA, OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T)

GAS	$\sigma(\text{\AA})$	$\rho(\text{\AA})$	ϵ/k ($^{\circ}$ K)
Hidrógeno	0.74	2.81	39.4
Nitrógeno	1.10	3.47	124.0
Etileno	1.34	4.00	266.0
CO ₂	2.20	3.70	279.0

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.7) PARAMETROS PARA EL MODELO ELIPSOIDAL
GENERALIZADO DE KIHARA.

GAS	$\sigma(\text{\AA})$	$\rho(\text{\AA})$	ϵ/k (°K)
Hidrógeno	0.74	3.24	32.4
Nitrógeno	1.10	4.09	101.0
Etileno	1.34	4.80	216.0
CO ₂	2.2	4.60	224.0

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.8) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE MORSE
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T)

GAS	σ (Å)	(°K) ϵ/k
Ne	2.775	43.99
Ar	3.386	144.80
Kr	3.510	182.70
Xe	3.872	274.70
CH ₄	3.683	177.50
N ₂	3.579	134.40
C ₂ H ₆	4.0035	391.09
C ₃ H ₈	4.5620	478.25
C ₄ H ₁₀	5.0665	650.00
C ₅ H ₁₂	5.2147	747.11
C ₆ H ₁₄	5.2840	699.90
C ₇ H ₁₆	6.3000	904.60
C ₈ H ₁₈	6.8092	966.03
C ₆ H ₆	4.8376	804.32

FUENTE: REF. (49)

TABLA (A.9) VALORES EXPERIMENTALES DEL PARAMETRO $\bar{c}$ PARA EL POTENCIAL DE MORSE OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

SUSTANCIA	$\bar{c}$	SUSTANCIA	$\bar{c}$
He	6.0	Etano	6.0
N ₂	5.5	Propano	6.3
Ne	5.1	n-butano	7.2
Ar	5.0	n-Pentano	7.8
Kr	4.9	n-Heptano	9.0
Xe	4.9	n-Octano	9.6
O ₂	4.9	Etileno	6.1
F ₂	6.8	Propileno	6.4
CH ₄	5.5	1-Buteno	7.2
CO	8.1	Trans-2-buteno	8.4
CO ₂	8.3	Ciclopentano	6.0
NO	9.4	Isobutano	7.2
H ₂ O	5.3	Benceno	6.5

FUENTE: REF. (50)

TABLA (A.10) PARAMETROS DE FUERZA PARA EL POTENCIAL DE DYMOND, RIGBY
Y SMITH OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

GAS	$\sigma^{\circ}(\text{\AA})$	$\epsilon/k \text{ (}^{\circ}\text{K)}$
Ar	3.28	146.8
Kr	3.47	210.3
Xe	3.74	292.8
Ne	2.59	42.2
O ₂	3.38	143.8
CH ₄	3.69	181.6
CF ₄	4.55	186.6
Si (CH ₃) ₄	8.27	261.1
SiF ₄	5.36	183.4
C ₂ H ₆	4.39	268.9
SF ₆	5.60	233.9
C(CH ₃) ₄	6.98	294.2

FUENTE: REF. (22)

TABLA (A.11) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE CORNER
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

GAS	$1/\sigma_c$	$\sigma_c^0 (\text{\AA})$	$\bar{\epsilon}/k \text{ (K)}$	$k T_c/\bar{\epsilon}$
N ₂	0.15	3.37	95	1.33
CO	0.14	3.60	98	1.37
CO ₂	0.29	3.57	198	1.54
CH ₄	0.0	3.79	148	1.29
Etileno	0.21	4.10	192	1.47
Etano	0.19	4.5	206	1.48
Propano	0.25	4.9	228	1.62
Propileno	0.26	4.9	220	1.66
n-butano	0.39	4.9	254	1.68
Trans-2-butano	0.38	4.9	281	1.530

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.12) PARAMETROS DE POTENCIAL DE CORNER OBTENIDOS
A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

t/σ_c	β
0.0	0.0
0.15	0.0024
0.30	0.0084
0.45	0.0143
0.60	0.0159
0.75	0.0129

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.13) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE STOCKMAYER
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

GAS	μ^* (DEBYES)	ϵ^*	ϵ/k (°K)	σ (Å)	b_o (cm ³ /gmol)
CHCl ₃	1.05	0.1	1060	2.98	33.45
CHCl ₂ F	1.29	0.1	381	4.82	141.0
C ₂ H ₅ Cl	2.02	0.2	320	5.41	199.7
CH ₃ Cl	1.89	0.6	580	3.43	50.73
CH ₃ COCH ₃	2.74	0.7	520	3.76	66.87
CH ₃ OH	1.66	0.8	630	2.40	17.48
NH ₃	1.47	1.0	320	2.60	22.12
CH ₃ F	1.82	1.07	207	3.36	47.85
H ₂ O	1.83	1.2	280	2.65	23.42
CH ₃ CN	3.5	1.2	400	4.02	82.04
CH ₃ CHO	2.7	1.4	270	3.68	62.75

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.14) PARAMETROS DE FUERZA PARA EL POTENCIAL DE DYMOND-ALDER,
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE B(T).

Sustancia	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)	σ ($\text{\AA}$)
He	11.16	2.534
Ne	40.26	2.679
Ar	139.67	3.254
Kr	196.4	3.464
Xe	261.99	3.867

FUENTE: REF. (44)

TABLA (A.15) PARAMETROS DE FUERZA DEL POTENCIAL DE LENNARD-JONES
OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD.

GAS	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)	σ ($\text{\AA}$)
H ₂	33.3	2.968
N ₂	91.5	3.681
O ₂	113	3.433
CO	88	3.706
CO ₂	190	3.996
NO	119	3.47
N ₂ O	220	3.879
CH ₄	137	3.822
CCl ₄	327	5.881
SO ₂	252	4.290
F ₂	112	3.653
Cl ₂	357	4.115
Br ₂	520	4.268
I ₂	550	4.982
Ne	35.7	2.789
Ar	124	3.418
Kr	190	3.61
Xe	229	4.055

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.15) CONTINUACION

GAS	ϵ/k (°K)	$\sigma(\text{\AA})$
HCl	360	3.305
HI	324	4.123
A, H ₃	281	4.06
HgI ₂	698	5.6265
H ₈ Br ₂	530	5.414
Sn Br ₄	465	6.666
Sn Cl ₄	1550	4.540
Hg	851	2.898
CH = CH	185	4.221
CH ₂ = CH ₂	205	4.232
C ₂ H ₆	230	4.418
C ₃ H ₈	254	5.061
n-C ₄ H ₁₀	410	4.997
i-C ₄ H ₁₀	313	5.341
n-C ₅ H ₁₂	345	5.769
n-C ₆ H ₁₄	413	5.909
n-C ₈ H ₁₈	320	7.451
n-C ₉ H ₂₀	240	8.448
Ciclohexano	324	6.093
C ₆ H ₆	440	5.270
NH ₃		3.433

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.16) PARAMETROS DE SUTHERLAND OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS
EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD.

GAS	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)
Ne	2.33	192
N ₂	3.07	416
CO ₂	3.43	638

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.17) PARAMETROS DE POZO CUADRADO OBTENIDOS A PARTIR DE
DATOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD.

GAS	ϵ/k ($^{\circ}\text{K}$)	$\sigma(\text{\AA})$	1/R
O ₂	94	3.16	0.47
Ne	101	2.38	0.65
CO ₂	200	3.46	0.45
CH ₄	174	3.35	0.51
N ₂	80	3.36	0.48

FUENTE: REF. (38)

TABLA (A.18) PARAMETROS DE FUERZA PARA EL POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6) A PARTIR DE DATOS DE VISCOSIDAD.

SUSTANCIA	ϵ/k (°K)	σ (Å)	r_m (Å)	α
H ₂	37.30	3.005	3.340	14.0
He	9.16	2.750	3.135	12.4
CH ₄	152.80	3.690	4.210	12.3
Ne	38.00	2.810	3.150	14.5
CO	119.10	3.550	3.940	17.0
N ₂	101.20	3.620	4.010	17.0
CH ₃ CH ₃	229.10	4.410	4.905	16.0
Ar	123.20	3.440	3.870	14.0
CO ₂	262.00	3.720	4.180	14.0
Kr	158.30	3.560	4.060	12.3
Xe	231.20	3.935	4.450	13.0

FUENTE: REF. (18)

TABLA (A.19) PARAMETROS PARA EL POTENCIAL DE STOCKMAYER OBTENIDOS
A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DE VISCOSIDAD.

GAS	μ' (Debyes)	σ (Å)	ϵ/k (°K)	δ^*
H ₂ O	1.85	2.52	775	1.0
NH ₃	1.47	33.15	358	0.7
HCl	1.08	3.36	328	0.34
HBr	0.8	3.41	417	0.14
HI	0.42	3.13	313	0.029
SO ₂	1.63	4.04	347	0.42
H ₂ S	0.92	3.49	343	0.21
NOCl	1.83	3.53	690	0.4
CHCl ₃	1.013	5.31	355	0.07

FUENTE: REF. (38)

APENDICE B

COEFICIENTES VIRIALES REDUCIDOS $B^*(T)$ Y $C^*(T)$

TABLA (B.1) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO PARA
 EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

$B(T) = b_0 B^*(T^*)$ $T^* = kT/\epsilon$ $b_0 = 3\pi N\sigma^3$				
$B_1^* = T^*(dB^*/dT^*)$ $B_2^* = T^{*2}(d^2B^*/dT^{*2})$				
T^*	B^*	B_1^*	B_2^*	$B_1^* - B^*$
0.30	-27.880581	76.607256	-356.87679	104.488
0.35	-18.754895	45.247713	-189.46536	64.003
0.40	-13.798835	30.267080	-116.36604	44.066
0.45	-10.754975	21.989482	-78.87795	32.744
0.50	-8.720205	16.923690	-57.33952	25.644
0.55	-7.2740858	13.582156	-43.88245	20.8563
0.60	-6.1979708	11.248849	-34.91869	17.4468
0.65	-5.3681918	9.5455096	-28.64050	14.9137
0.70	-4.7100370	8.2571145	-24.06266	12.9672
0.75	-4.1759283	7.2540135	-20.61311	11.4299
0.80	-3.7342254	6.4541400	-17.94190	10.1884
0.85	-3.3631193	5.8034061	-15.82546	9.1665
0.90	-3.0471143	5.2649184	-14.11557	8.3120
0.95	-2.7749102	4.8127607	-12.71081	7.5877
1.00	-2.5380814	4.4282616	-11.53985	6.9663
1.05	-2.3302208	4.0976659	-10.55133	6.4279
1.10	-2.1463742	3.8106421	-9.70744	5.9570
1.15	-1.9826492	3.5592925	-8.97985	5.5419
1.20	-1.8359492	3.3374893	-8.34700	5.1734
1.25	-1.7037784	3.1404074	-7.79217	4.8442
1.30	-1.5841047	2.9642040	-7.30227	4.5483
1.35	-1.4752571	2.8057826	-6.86692	4.2810
1.40	-1.3758479	2.6626207	-6.47777	4.0385
1.45	-1.2847160	2.5326459	-6.12805	3.8174
1.50	-1.2008832	2.4141403	-5.81225	3.6150
1.55	-1.1235183	2.3056683	-5.52578	3.4292
1.60	-1.0519115	2.2060215	-5.26485	3.2579
1.65	-0.98545337	2.1141772	-5.02628	3.0996
1.70	-0.92361639	2.0292621	-4.80738	2.9529
1.75	-0.86594279	1.9505276	-4.60587	2.8165
1.80	-0.81203328	1.8773287	-4.41980	2.6894
1.85	-0.76153734	1.8091057	-4.24750	2.5706
1.90	-0.71414733	1.7453722	-4.08753	2.4595
1.95	-0.66959030	1.6857016	-3.93863	2.3553
2.00	0.62762535	1.6297207	-3.79972	2.2573
2.10	0.55063308	1.5275444	-3.54814	2.0782
2.20	0.48170997	1.4366294	-3.32647	1.9183
2.30	0.41967761	1.3552188	-3.12974	1.7749
2.40	0.36357566	1.2819016	-2.95401	1.6455

FUENTE: REF. (38)

TABLA (B.1) CONTINUACION.

T°	B°	B_1°	B_2°	$B_1^{\circ} - B^{\circ}$
2.50	-0.31261340	1.2155320	-2.79614	1.5281
2.60	-0.26613345	1.1551691	-2.65355	1.4213
2.70	-0.22358626	1.1000353	-2.52416	1.3216
2.80	-0.18450728	1.0494802	-2.40623	1.2340
2.90	-0.14850215	1.0029572	-2.29831	1.1515
3.00	-0.11523390	0.9600031	-2.19920	1.0752
3.10	-0.08441245	0.9202229	-2.10785	1.0046
3.20	-0.05578696	0.8832771	-2.02340	0.93906
3.30	-0.02913997	0.8488746	-1.94511	0.87802
3.40	-0.00428086	0.8167606	-1.87231	0.82104
3.50	0.01895684	0.7867145	-1.80447	0.76776
3.60	0.04072012	0.7585430	-1.74108	0.71782
3.70	0.06113882	0.7320758	-1.68174	0.67094
3.80	0.08032793	0.7071630	-1.62605	0.62684
3.90	0.09839014	0.6836715	-1.57371	0.58528
4.00	0.11541691	0.6614830	-1.52441	0.54607
4.10	0.13149021	0.6404922	-1.47789	0.50900
4.20	0.14668372	0.6206045	-1.43354	0.47392
4.30	0.16106381	0.6017352	-1.39234	0.44067
4.40	0.17469039	0.5838082	-1.35291	0.40912
4.50	0.18761774	0.5667545	-1.31548	0.37914
4.60	0.19989511	0.5505118	-1.27991	0.35062
4.70	0.21156728	0.5350337	-1.24606	0.32346
4.80	0.22267507	0.5202387	-1.21381	0.29756
4.90	0.23325577	0.5061101	-1.18305	0.27285
5.0	0.24334351	0.4925951	-1.15367	0.24925
6.0	0.32290437	0.3839722	-0.919393	0.06107
7.0	0.37608846	0.3082566	-0.757930	-0.06783
8.0	0.41343396	0.2524801	-0.639879	-0.16095
9.0	0.44059784	0.2097011	-0.549792	-0.23090
10.0	0.46087529	0.1758670	-0.478779	-0.28501
20.0	0.52537420	0.0286638	-0.170403	-0.49671
30.0	0.52692546	-0.0174929	-0.072012	-0.54442
40.0	0.51857502	-0.0393115	-0.024109	-0.55789
50.0	0.50836143	-0.0516478	0.003927	-0.56001
60.0	0.49821261	-0.0593621	0.022147	-0.55758
70.0	0.48865069	-0.0645039	0.034817	-0.55316
80.0	0.47979009	-0.0680819	0.044056	-0.54787
90.0	0.47161504	-0.0706470	0.051031	-0.54226
100.0	0.46406948	-0.0725244	0.056441	-0.53659
200.0	0.41143168	-0.0775400	0.077296	-0.48897
300.0	0.38012787	-0.0765245	0.081397	-0.45665
400.0	0.35835117	-0.0747534	0.082055	-0.43310

FUENTE: REF. (38).

TABLA (B.2) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO PARA EL
POTENCIAL DE BUCKINGHAM-CORNER.

$1/T^*$	T^*	$\alpha = 12.5$	13	13.5	14	14.5
0.01	100.	0.0883	0.0922	0.0958	0.0993	0.1028
0.02	50.	0.1012	0.1050	0.1087	0.1123	0.1158
0.03	33.33	0.1062	0.1102	0.1140	0.1177	0.1212
0.04	25.00	0.1080	0.1121	0.1160	0.1197	0.1233
0.05	20.00	0.1079	0.1121	0.1161	0.1199	0.1236
0.06	16.67	0.1066	0.1109	0.1150	0.1189	0.1226
0.07	14.29	0.1044	0.1088	0.1130	0.1170	0.1207
0.08	12.50	0.1016	0.1061	0.1104	0.1144	0.1183
0.09	11.11	0.0982	0.1029	0.1073	0.1114	0.1153
0.10	10.00	0.0945	0.0993	0.1038	0.1080	0.1120
0.15	6.667	0.0716	0.0771	0.0821	0.0868	0.0913
0.20	5.000	0.0444	0.0506	0.0562	0.0615	0.0664
0.25	4.000	0.0144	0.0213	0.0276	0.0335	0.0389
0.30	3.333	-0.0178	-0.0100	-0.0030	0.0035	0.0094
0.35	2.857	-0.0514	-0.0429	-0.0352	-0.0282	-0.0216
0.40	2.500	-0.0866	-0.0774	-0.0689	-0.0612	-0.0541
0.45	2.222	-0.1233	-0.1132	-0.1040	-0.0956	-0.0879
0.50	2.000	-0.1614	-0.1504	-0.1404	-0.1313	-0.1229
0.55	1.818	-0.2008	-0.1889	-0.1781	-0.1682	-0.1592
0.60	1.667	-0.2413	-0.2287	-0.2170	-0.2064	-0.1967
0.65	1.539	-0.2836	-0.2697	-0.2572	-0.2458	-0.2354
0.70	1.429	-0.3270	-0.3121	-0.2987	-0.2865	-0.2753
0.75	1.333	-0.3718	-0.3559	-0.3416	-0.3285	-0.3165
0.80	1.250	-0.4180	-0.4010	-0.3857	-0.3718	-0.3590
$1/T^*$	T^*	$\alpha = 12.5$	13	13.5	14	14.5
0.01	100.	0.0905	0.0942	0.0979	0.1015	0.1050
0.02	50.	0.1034	0.1072	0.1110	0.1146	0.1182
0.03	33.33	0.1086	0.1126	0.1165	0.1202	0.1238
0.04	25.00	0.1105	0.1147	0.1186	0.1224	0.1261
0.05	20.00	0.1106	0.1149	0.1189	0.1228	0.1265
0.06	16.67	0.1094	0.1138	0.1180	0.1220	0.1257
0.07	14.29	0.1074	0.1120	0.1163	0.1203	0.1242
0.08	12.50	0.1047	0.1094	0.1138	0.1180	0.1219
0.09	11.11	0.1016	0.1064	0.1109	0.1152	0.1192
0.10	10.00	0.0981	0.1030	0.1076	0.1120	0.1160
0.15	6.667	0.0762	0.0819	0.0871	0.0919	0.0964
0.20	5.000	0.0501	0.0565	0.0623	0.0677	0.0727
0.25	4.000	0.0212	0.0224	0.0249	0.0269	0.0284
0.30	3.333	-0.0097	-0.0017	0.0035	0.0121	0.0182
0.35	2.857	-0.0424	-0.0336	-0.0256	-0.0183	-0.0116
0.40	2.500	-0.0764	-0.0668	-0.0580	-0.0501	-0.0427
0.45	2.222	-0.1119	-0.1014	-0.0919	-0.0832	-0.0753
0.50	2.000	-0.1488	-0.1373	-0.1269	-0.1175	-0.1089
0.55	1.818	-0.1869	-0.1745	-0.1633	-0.1531	-0.1439
0.60	1.667	-0.2264	-0.2130	-0.2009	-0.1899	-0.1799
0.65	1.539	-0.2672	-0.2527	-0.2397	-0.2280	-0.2172
0.70	1.429	-0.3093	-0.2938	-0.2798	-0.2672	-0.2557
0.75	1.333	-0.3527	-0.3361	-0.3212	-0.3078	-0.2955
0.80	1.250	-0.3975	-0.3798	-0.3639	-0.3496	-0.3365

FUENTE: REF. (38).

TABLA (B.3) CONTINUACION.

Fr. / T	16	18	20	22	24	26	28	30	40	60	100	200	360	∞
0.20	-26.7281	-22.2159	-20.4777	-19.4552	-18.4567	-17.4881	-16.5494	-15.6402	-14.7610	-13.9119	-13.0927	-12.3031	-11.5435	-10.8144
0.30	-16.7281	-16.8732	-17.1642	-17.5011	-17.8827	-18.3088	-18.7794	-19.2946	-19.8544	-20.4586	-21.1072	-21.7993	-22.5348	-23.3139
0.40	-11.7039	-10.8968	-10.1367	-9.4244	-8.7610	-8.1351	-7.5463	-6.9936	-6.4759	-5.9922	-5.5424	-5.1254	-4.7409	-4.3886
0.50	-7.2350	-6.4351	-5.7357	-5.1272	-4.6091	-4.1810	-3.7426	-3.2938	-2.8346	-2.3650	-1.8851	-1.3957	-0.8968	-0.3886
0.60	-4.0592	-3.4167	-2.8200	-2.2691	-1.7635	-1.3032	-0.8872	-0.5146	-0.1844	0.1122	0.4151	0.7231	1.0362	1.3544
0.70	-2.2524	-1.7667	-1.3337	-0.9517	-0.6197	-0.3275	-0.0750	0.1371	0.3894	0.6816	1.0137	1.3857	1.7976	2.2494
0.80	-1.3580	-1.0261	-0.7478	-0.5148	-0.3271	-0.1846	-0.0870	0.0644	0.2519	0.4745	0.7321	1.0246	1.3520	1.7143
0.90	-0.7652	-0.5655	-0.4119	-0.2935	-0.2010	-0.1346	-0.0870	0.0544	0.2319	0.4445	0.6921	0.9746	1.2920	1.6443
1.00	-0.4506	-0.3165	-0.2180	-0.1461	-0.0967	-0.0610	-0.0370	0.0211	0.1122	0.2319	0.3800	0.5575	0.7646	1.0011
1.20	-0.2652	-0.1817	-0.1206	-0.0781	-0.0481	-0.0281	-0.0161	0.0091	0.0442	0.1011	0.1800	0.2921	0.4376	0.6143
1.40	-0.1574	-0.1011	-0.0642	-0.0381	-0.0221	-0.0121	-0.0061	0.0031	0.0161	0.0376	0.0711	0.1276	0.2146	0.3311
1.60	-0.0911	-0.0576	-0.0361	-0.0211	-0.0121	-0.0061	-0.0031	0.0011	0.0041	0.0091	0.0191	0.0376	0.0711	0.1276
1.80	-0.0511	-0.0331	-0.0201	-0.0121	-0.0061	-0.0031	-0.0011	0.0001	0.0011	0.0021	0.0041	0.0091	0.0191	0.0376
2.00	-0.0311	-0.0181	-0.0101	-0.0061	-0.0031	-0.0011	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
2.20	-0.0181	-0.0101	-0.0061	-0.0031	-0.0011	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
2.40	-0.0101	-0.0061	-0.0031	-0.0011	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
2.60	-0.0061	-0.0031	-0.0011	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
2.80	-0.0031	-0.0011	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
3.00	-0.0011	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
3.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
3.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
3.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
3.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
4.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
4.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
4.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
4.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
4.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
5.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
5.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
5.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
5.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
5.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
6.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
6.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
6.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
6.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
6.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
7.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
7.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
7.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
7.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
7.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
8.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
8.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
8.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
8.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
8.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
9.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
9.20	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
9.40	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
9.60	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
9.80	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
10.00	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

FUENTE: REF. (79).

TABLA (B.3) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO PARA EL POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXPONENTE-6).

$$B(T) = b_m B^*(z, T^*)$$

$$T^* = kT/\epsilon$$

$$b_m = \frac{1}{2} N r_m^2$$

T^*	12.0	12.5	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0
0.40	-10.167	-10.052	-9.787	-9.548	-9.332	-9.134	-8.953
0.45	-8.060	-7.826	-7.616	-7.427	-7.256	-7.099	-6.956
0.50	-6.336	-6.142	-5.982	-5.846	-5.721	-5.607	-5.503
0.55	-5.157	-4.990	-4.841	-4.707	-4.587	-4.477	-4.376
0.60	-4.433	-4.308	-4.176	-4.047	-3.931	-3.821	-3.719
0.65	-4.025	-3.906	-3.781	-3.657	-3.544	-3.437	-3.337
0.70	-3.566	-3.450	-3.325	-3.203	-3.091	-2.988	-2.892
0.75	-3.140	-3.033	-2.907	-2.784	-2.671	-2.568	-2.472
0.80	-2.742	-2.643	-2.518	-2.395	-2.282	-2.179	-2.083
0.85	-2.367	-2.275	-2.150	-2.027	-1.914	-1.811	-1.717
0.90	-2.013	-1.929	-1.804	-1.681	-1.568	-1.465	-1.371
0.95	-1.679	-1.603	-1.478	-1.355	-1.242	-1.139	-1.045
1.00	-1.363	-1.295	-1.170	-1.047	-0.934	-0.831	-0.737
1.05	-1.063	-1.003	-0.878	-0.755	-0.642	-0.539	-0.445
1.10	-0.777	-0.725	-0.600	-0.477	-0.364	-0.261	-0.167
1.15	-0.503	-0.459	-0.334	-0.211	-0.100	-0.000	0.099
1.20	-0.240	-0.204	-0.079	0.044	0.155	0.252	0.335
1.25	-0.087	-0.059	0.066	0.187	0.298	0.395	0.478
1.30	0.061	0.031	0.156	0.277	0.388	0.485	0.568
1.35	0.193	0.161	0.286	0.407	0.518	0.615	0.698
1.40	0.325	0.292	0.417	0.538	0.649	0.746	0.829
1.45	0.457	0.423	0.548	0.669	0.779	0.876	0.959
1.50	0.589	0.554	0.679	0.799	0.909	1.006	1.089
1.55	0.721	0.685	0.810	0.930	1.040	1.137	1.219
1.60	0.853	0.816	0.941	1.061	1.171	1.268	1.350
1.65	0.985	0.947	1.072	1.192	1.302	1.399	1.481
1.70	1.117	1.078	1.203	1.323	1.433	1.530	1.612
1.75	1.249	1.209	1.334	1.454	1.564	1.661	1.743
1.80	1.381	1.340	1.465	1.585	1.695	1.792	1.874
1.85	1.513	1.471	1.596	1.716	1.826	1.923	2.005
1.90	1.645	1.602	1.727	1.847	1.957	2.054	2.136
1.95	1.777	1.733	1.858	1.978	2.088	2.185	2.267
2.00	1.909	1.864	1.989	2.109	2.219	2.316	2.398
2.05	2.041	1.995	2.120	2.240	2.350	2.447	2.529
2.10	2.173	2.126	2.251	2.371	2.481	2.578	2.660
2.15	2.305	2.257	2.382	2.502	2.612	2.709	2.791
2.20	2.437	2.388	2.513	2.633	2.743	2.840	2.922
2.25	2.569	2.519	2.644	2.764	2.874	2.971	3.053
2.30	2.701	2.650	2.775	2.895	3.005	3.102	3.184
2.35	2.833	2.781	2.906	3.026	3.136	3.233	3.315
2.40	2.965	2.912	3.037	3.157	3.267	3.364	3.446
2.45	3.097	3.043	3.168	3.288	3.398	3.495	3.577
2.50	3.229	3.174	3.299	3.419	3.529	3.626	3.708
2.55	3.361	3.305	3.430	3.550	3.660	3.757	3.839
2.60	3.493	3.436	3.561	3.681	3.791	3.888	3.970
2.65	3.625	3.567	3.692	3.812	3.922	4.019	4.101
2.70	3.757	3.698	3.823	3.943	4.053	4.150	4.232
2.75	3.889	3.829	3.954	4.074	4.184	4.281	4.363
2.80	4.021	3.960	4.085	4.205	4.315	4.412	4.494
2.85	4.153	4.091	4.216	4.336	4.446	4.543	4.625
2.90	4.285	4.222	4.347	4.467	4.577	4.674	4.756
2.95	4.417	4.353	4.478	4.598	4.708	4.805	4.887
3.00	4.549	4.484	4.609	4.729	4.839	4.936	5.018
3.05	4.681	4.615	4.740	4.860	4.970	5.067	5.149
3.10	4.813	4.746	4.871	4.991	5.101	5.198	5.280
3.15	4.945	4.877	5.002	5.122	5.232	5.329	5.411
3.20	5.077	5.008	5.133	5.253	5.363	5.460	5.542
3.25	5.209	5.139	5.264	5.384	5.494	5.591	5.673
3.30	5.341	5.270	5.395	5.515	5.625	5.722	5.804
3.35	5.473	5.401	5.526	5.646	5.756	5.853	5.935
3.40	5.605	5.532	5.657	5.777	5.887	5.984	6.066
3.45	5.737	5.663	5.788	5.908	6.018	6.115	6.197
3.50	5.869	5.794	5.919	6.039	6.149	6.246	6.328
3.55	5.999	5.923	6.048	6.168	6.278	6.375	6.457
3.60	6.129	6.052	6.177	6.297	6.407	6.504	6.586
3.65	6.259	6.181	6.306	6.426	6.536	6.633	6.715
3.70	6.389	6.310	6.435	6.555	6.665	6.762	6.844
3.75	6.519	6.439	6.564	6.684	6.794	6.891	6.973
3.80	6.649	6.568	6.693	6.813	6.923	7.020	7.102
3.85	6.779	6.697	6.822	6.942	7.052	7.149	7.231
3.90	6.909	6.826	6.951	7.071	7.181	7.278	7.360
3.95	7.039	6.955	7.080	7.200	7.310	7.407	7.489
4.00	7.169	7.084	7.209	7.329	7.439	7.536	7.618
4.05	7.299	7.213	7.338	7.458	7.568	7.665	7.747
4.10	7.429	7.342	7.467	7.587	7.697	7.794	7.876
4.15	7.559	7.471	7.596	7.716	7.826	7.923	8.005
4.20	7.689	7.600	7.725	7.845	7.955	8.052	8.134
4.25	7.819	7.729	7.854	7.974	8.084	8.181	8.263
4.30	7.949	7.858	7.983	8.103	8.213	8.310	8.392
4.35	8.079	7.987	8.112	8.232	8.342	8.439	8.521
4.40	8.209	8.116	8.241	8.361	8.471	8.568	8.650
4.45	8.339	8.245	8.370	8.490	8.600	8.697	8.779
4.50	8.469	8.374	8.499	8.619	8.729	8.826	8.908
4.55	8.599	8.503	8.628	8.748	8.858	8.955	9.037
4.60	8.729	8.632	8.757	8.877	8.987	9.084	9.166
4.65	8.859	8.761	8.886	9.006	9.116	9.213	9.295
4.70	8.989	8.890	9.015	9.135	9.245	9.342	9.424
4.75	9.119	9.019	9.144	9.264	9.374	9.471	9.553
4.80	9.249	9.148	9.273	9.393	9.503	9.600	9.682
4.85	9.379	9.277	9.402	9.522	9.632	9.729	9.811
4.90	9.509	9.406	9.531	9.651	9.761	9.858	9.940
4.95	9.639	9.535	9.660	9.780	9.890	9.987	10.069
5.00	9.769	9.664	9.789	9.909	10.019	10.116	10.208
5.05	9.899	9.793	9.918	10.038	10.148	10.245	10.327
5.10	10.029	9.922	10.047	10.167	10.277	10.374	10.456
5.15	10.159	10.051	10.176	10.296	10.406	10.503	10.585
5.20	10.289	10.180	10.305	10.426	10.536	10.633	10.715
5.25	10.419	10.309	10.434	10.554	10.664	10.761	10.843
5.30	10.549	10.438	10.563	10.683	10.793	10.890	10.972
5.35	10.679	10.567	10.692	10.812	10.922	11.019	11.101
5.40	10.809	10.696	10.821	10.941	11.051	11.148	11.230
5.45	10.939	10.825	10.950	11.071	11.181	11.278	11.360
5.50	11.069	10.954	11.079	11.199	11.309	11.406	11.488
5.55	11.199	11.083	11.208	11.328	11.438	11.535	11.617
5.60	11.329	11.212	11.337	11.457	11.567	11.664	11.746
5.65	11.459	11.341	11.466	11.586	11.696	11.793	11.875
5.70	11.589	11.470	11.595	11.715	11.825	11.922	12.004
5.75	11.719	11.599	11.724	11.844	11.954	12.051	12.133
5.80	11.849	11.728	11.853	11.973	12.083	12.180	12.262
5.85	11.979	11.857	11.984	12.103	12.213	12.310	12.392
5.90	12.109	11.986	12.119	12.239	12.349	12.446	12.528
5.95	12.239	12.115	12.249	12.369	12.479	12.576	12.658
6.00	12.369	12.244	12.374	12.494	12.604	12.701	12.783
6.05	12.499	12.373	12.504	12.624	12.734	12.831	12.913
6.10	12.629	12.502	12.634	12.754	12.864	12.961	13.043
6.15	12.759	12.631	12.770	12.890	13.000	13.107	13.189
6.20	12.889	12.760	12.890	13.020	13.130	13.237	13.319
6.25	13.019	12.889	13.040	13.160	13.270	13.377	13.459
6.30	13.149	13.018	13.170	13.290	13.400	13.507	13.589
6.35	13.279	13.147	13.290	13.410	13.520	13.627	13.709
6.40	13.409	13.276	13.430	13.550	13.660	13.767	13.849
6.45	13.539	13.405	13.560	13.680	13.790	13.897	13.979
6.50	13.669	13.534	13.690	13.810	13.920	14.027	14.109
6.55	13.799	13.663	13.820	13.940	14.050	14.157	14.239
6.60	13.929	13.792	13.950	14.070	14.180	14.287	14.369
6.65	14.059	13.921	14.080	14.200	14.310	14.417	14.509
6.70	14.189	14.050	14.210	14.330	14.440	14.547	14.629
6.75	14.319	14.179	14.340	14.460	14.570	14.677	14.759
6.80	14.449	14.308	14.470	14.590	14.700	14.807	14.889
6.85	14.579	14.437	14.590	14.710	14.820	14.927	15.009
6.90	14.709	14.566	14.730	14.840	14.950	15.057	15.139
6.95	14.839	14.695	14.860	14.970	15.080	15.187	15.269
7.00	14.969	14.824	14.990	15.100	15.210	15.317	15.409
7.05	15.099	14.953	15.120	15.230	15.340	15.447	15.529
7.10	15.229	15.082	15.250	15.360	15.470	15.577	15.659
7.15	15.359	15.211	15.380	15.490	15.600	15.707	15.789
7.20	15.489	15.340	15.510	15.620	15.730	15.837	15.919
7.25	15.619	15.469	15.640	15.750	15.860	15.967	16.049
7.30	15.749	15.598	15.770	15.880	15.990	16.097	16.179
7.35	15.879	15.727					

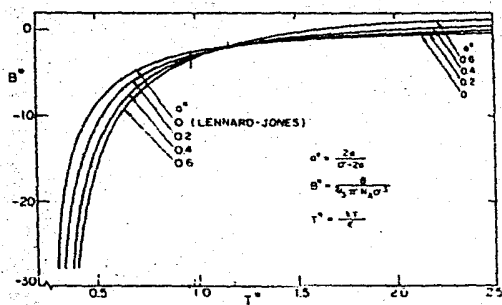


FIG. (B.1) SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES REDUCIDOS PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA PARA MOLECULAS ESFERICAS.

FUENTE: REF. (71).

TABLA (B.4) FUNCIONES PARA CALCULAR EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA LOS MODELOS ELIPSOIDAL Y ESFEROCILINDRICO DE KIHARA.

$$X = \epsilon/kT$$

$-\log_{10} X$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	$F_{-1}(X)$	$F_{-2}(X)$	$F_{-3}(X)$	$F_{-4}(X)$
-0.4	-9.859	-5.211	-1.784				
-0.3	-6.138	-3.008	-0.7761				
-0.2	-4.003	-1.776	-0.2221				
-0.1	-2.673	-1.027	0.1091				
0.0	-1.795	-0.5424	0.3198	1.591	2.683	3.82	5.12
0.1	-1.189	-0.2151	0.4600	1.478	2.392	3.38	4.55
0.2	-0.7587	0.0132	0.5562	1.403	2.204	3.11	4.24
0.3	-0.4465	0.1758	0.6234	1.351	2.084	2.96	4.07
0.4	-0.2170	0.2930	0.6710	1.319	2.009	2.87	4.02
0.5	-0.0469	0.3779	0.7045	1.297	1.968	2.85	4.06
0.6	0.0794	0.4192	0.7279	1.284	1.953	2.87	4.17
0.7	0.1729	0.4829	0.7436	1.276	1.957	2.92	4.35
0.8	0.2415	0.5134	0.7536	1.274	1.977	3.01	4.60
0.9	0.2911	0.5336	0.7591	1.277	2.012	3.14	4.91
1.0	0.3259	0.5459	0.7611	1.282	2.052	3.29	5.29
1.1	0.3493	0.5521	0.7603	1.291	2.116	3.47	5.74
1.2	0.3638	0.5534	0.7575	1.302	2.194	3.68	6.27
1.3	0.3715	0.5510	0.7528	1.315	2.262	3.92	6.91
1.4	0.3737	0.5457	0.7468	1.330	2.349	4.20	7.63
1.5	0.3718	0.5381	0.7396	1.346	2.446	4.51	8.46
1.6	0.3668	0.5287	0.7320	1.364	2.553	4.86	9.42
1.7	0.3594	0.5179	0.7228	1.383	2.669	5.25	10.53
1.8	0.3501	0.5062	0.7135	1.403	2.794	5.68	11.79
1.9	0.3396	0.4937	0.7038	1.424	2.930	6.16	13.24
2.0	0.3281	0.4806	0.6937	1.446	3.075	6.69	14.90

FUENTE: REF. (38).

TABLA (B.5) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE MORSE.

T^*	$B^*(3, T^*)$	$B^*(4, T^*)$	$B^*(5, T^*)$	$B^*(6, T^*)$	$B^*(8, T^*)$	$B^*(10, T^*)$
0.30	-57.1155	-36.6283	-26.4448	-20.4664	-13.8433	-10.2972
0.40	-28.0394	-17.5888	-12.4705	-9.4810	-6.2926	-4.4599
0.60	-17.7525	-10.9899	-7.0455	-5.0753	-3.5670	-2.4587
0.80	-12.7254	-7.6946	-5.2521	-3.8418	-2.6045	-1.6947
1.00	-9.7167	-5.8200	-3.8657	-2.7861	-1.8891	-1.0459
1.20	-7.8918	-4.6086	-3.0217	-2.1081	-1.4158	-0.8917
1.40	-6.5638	-3.7660	-2.4133	-1.6383	-1.1158	-0.7326
1.60	-5.5806	-3.1480	-1.9710	-1.2952	-0.8613	-0.5703
1.80	-4.8391	-2.6707	-1.6348	-1.0343	-0.6869	-0.4428
2.00	-4.2400	-2.3034	-1.3986	-0.8398	-0.5451	-0.3616
2.20	-3.7733	-2.0072	-1.1533	-0.6654	-0.4338	-0.2952
2.40	-3.3810	-1.7615	-0.9802	-0.5107	-0.3427	-0.2366
2.60	-3.0521	-1.5653	-0.8341	-0.4184	-0.2732	-0.1905
2.80	-2.7734	-1.3824	-0.7104	-0.3235	-0.2171	-0.1544
3.00	-2.5337	-1.2333	-0.6046	-0.2424	-0.1618	-0.1183
3.20	-2.3258	-1.1041	-0.5131	-0.1722	-0.1189	-0.0845
3.40	-2.1437	-0.9912	-0.4332	-0.1111	-0.0800	-0.0551
3.60	-1.9830	-0.8918	-0.3629	-0.0574	-0.0504	-0.0350
3.80	-1.7427	-0.7250	-0.2482	-0.0324	-0.0260	-0.0180
4.00	-1.4945	-0.5908	-0.1508	-0.1043	-0.0830	-0.0522
4.20	-1.3140	-0.4808	-0.0730	-0.1030	-0.0720	-0.0412
4.40	-1.1647	-0.3891	-0.0094	-0.2117	-0.0552	-0.0281
4.60	-1.0374	-0.3117	-0.0446	-0.2526	-0.0422	-0.0180
4.80	-0.9283	-0.2455	-0.0000	-0.2873	-0.0300	-0.0090
5.00	-0.8339	-0.1885	-0.1301	-0.3170	-0.2245	-0.0041
5.20	-0.7515	-0.1399	-0.1611	-0.3429	-0.2413	-0.0044
5.40	-0.6790	-0.0955	-0.1943	-0.3653	-0.2580	-0.0049
5.60	-0.6148	-0.0572	-0.2207	-0.3846	-0.2686	-0.0053
5.80	-0.5570	-0.0232	-0.2439	-0.4022	-0.2797	-0.0054
6.00	-0.5064	-0.0071	-0.2640	-0.4175	-0.2896	-0.0055
6.20	-0.4603	-0.0343	-0.2830	-0.4312	-0.2983	-0.0056
6.40	-0.4180	-0.0587	-0.2998	-0.4434	-0.3060	-0.0057
6.60	-0.3808	-0.0808	-0.3145	-0.4543	-0.3129	-0.0058
6.80	-0.3351	-0.1047	-0.3270	-0.4640	-0.3181	-0.0059
7.00	-0.2914	-0.1295	-0.3380	-0.4720	-0.3220	-0.0060
7.20	-0.2503	-0.1508	-0.3470	-0.4780	-0.3250	-0.0061
7.40	-0.2107	-0.1680	-0.3540	-0.4820	-0.3270	-0.0062
7.60	-0.1725	-0.1810	-0.3590	-0.4850	-0.3280	-0.0063
7.80	-0.1356	-0.1900	-0.3620	-0.4870	-0.3290	-0.0064
8.00	-0.1000	-0.1950	-0.3640	-0.4880	-0.3290	-0.0065
8.20	-0.0655	-0.1970	-0.3650	-0.4890	-0.3290	-0.0066
8.40	-0.0320	-0.1980	-0.3650	-0.4890	-0.3290	-0.0067
8.60	0.0000	-0.1980	-0.3650	-0.4890	-0.3290	-0.0068
8.80	0.0275	-0.1970	-0.3640	-0.4880	-0.3280	-0.0069
9.00	0.0550	-0.1950	-0.3620	-0.4860	-0.3260	-0.0070
9.20	0.0825	-0.1920	-0.3590	-0.4830	-0.3240	-0.0071
9.40	0.1100	-0.1880	-0.3550	-0.4790	-0.3210	-0.0072
9.60	0.1375	-0.1830	-0.3500	-0.4740	-0.3170	-0.0073
9.80	0.1650	-0.1770	-0.3440	-0.4680	-0.3120	-0.0074
10.00	0.1925	-0.1700	-0.3370	-0.4610	-0.3060	-0.0075
100.00	0.0841	0.1855	0.2775	0.3552	0.4734	0.5560
200.00	0.0637	0.1513	0.2385	0.3163	0.4357	0.5226
400.00	0.0314	0.1277	0.2113	0.2872	0.4080	0.4982

FUENTE: REF. (48).

TABLA (B.6) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO Y DERIVADAS ADIMENSIONALES PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE DYMOND-RIGBY-SMITH.

T^*	B^*	$T^*(dB^*/dT^*) - B^*$	T^*	B^*	$T^*(dB^*/dT^*) - B^*$
0.50	-7.6012	+23.166	1.80	-0.5350	+2.149
0.52	-7.0191	+21.164	1.90	-0.4309	+1.950
0.54	-6.5085	+19.441	2.00	-0.3766	+1.776
0.56	-6.0574	+17.946	2.10	-0.3105	+1.622
0.58	-5.6564	+16.639	2.20	-0.2513	+1.483
0.60	-5.2976	+15.488	2.30	-0.1980	+1.362
0.62	-4.9750	+14.469	2.40	-0.1498	+1.251
0.66	-4.4189	+12.746	2.50	-0.1039	+1.151
0.70	-3.9370	+11.351	2.60	-0.0660	+1.080
0.74	-3.5677	+10.200	2.70	-0.0294	+0.977
0.78	-3.2354	+9.238	2.80	+0.0043	+0.900
0.84	-2.8196	+8.059	3.00	0.0641	+0.7651
0.90	-2.4793	+7.118	3.50	0.1830	+0.5036
0.96	-2.1960	+6.349	4.00	0.2845	+0.3113
1.05	-1.8502	+5.431	4.50	0.3281	+0.1738
1.14	-1.5743	+4.714	5.00	0.3777	+0.06378
1.23	-1.3492	+4.141	5.50	0.4173	-0.02570
1.32	-1.1622	+3.672	10.00	0.5819	-0.3980
1.41	-1.0045	+3.281	50.00	0.6850	-0.6880
1.50	-0.8607	+2.952	100.00	0.6722	-0.6857
1.60	-0.7414	+2.641	200.00	0.6513	-0.6862
1.70	-0.6309	+2.376	500.00	0.6143	-0.6570

FUENTE: REF. (22).

TABLA (B.7) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER (GASES POLARES).

$\frac{r^*}{\sigma}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
0.30	-31.129	-42.968	-72.01				
0.35	-30.155	-39.979	-60.07	-64.11			
0.40	-14.717	-17.777	-24.090	-14.28	-60.4		
0.45	-11.139	-13.241	-16.985	-21.733	-25.92	-54.6	-29.
0.50	-8.1199	-10.401	-12.641	-17.026	-21.611	-24.38	-27.3
0.55	-7.5651	-9.7866	-10.181	-12.994	-17.531	-24.91	-24.0
0.60	-6.7179	-8.7201	-9.207	-10.320	-12.477	-22.13	-19.34
0.65	-5.5381	-7.2021	-7.6113	-8.5324	-10.799	-14.157	-10.040
0.70	-4.6460	-5.2675	-6.0183	-7.8113	-8.8965	-11.394	-15.01
0.75	-4.2871	-4.8304	-5.2384	-6.8127	-7.5611	-9.413	-12.13
0.80	-3.8768	-4.3118	-4.6110	-5.5259	-6.4117	-7.8478	-10.040
0.85	-3.4414	-3.8419	-4.0000	-4.7271	-5.6117	-6.8267	-8.446
0.90	-3.1642	-3.5119	-3.6158	-4.2204	-5.0432	-6.0457	-7.292
0.95	-2.8730	-3.2015	-3.3106	-3.7693	-4.3991	-5.2333	-6.3123
1.00	-2.5829	-2.9137	-3.0107	-3.4621	-3.9406	-4.6367	-5.1931
1.05	-2.3750	-2.7114	-2.7959	-3.2681	-3.5159	-4.1732	-4.7944
1.10	-2.1862	-2.5073	-2.5845	-3.0867	-3.2771	-3.7649	-4.4572
1.15	-2.0183	-2.3245	-2.3959	-2.9272	-3.0430	-3.4180	-4.0201
1.20	-1.8680	-2.1653	-2.2312	-2.7716	-2.8952	-3.1146	-3.6471
1.25	-1.7328	-2.0208	-2.0706	-2.6279	-2.7473	-2.8319	-3.3249
1.30	-1.6105	-1.8903	-1.9304	-2.5022	-2.5984	-2.6811	-3.0421
1.35	-1.4994	-1.7724	-1.8041	-2.3744	-2.4724	-2.4848	-2.7874
1.40	-1.3980	-1.6649	-1.6874	-2.2441	-2.3481	-2.3448	-2.5795
1.45	-1.3051	-1.5661	-1.5791	-2.1201	-2.2240	-2.2037	-2.3854
1.50	-1.2197	-1.4764	-1.4778	-2.0006	-2.1091	-2.0717	-2.2115
1.55	-1.1410	-1.3937	-1.3827	-1.8841	-1.9953	-1.9497	-2.0549
1.60	-1.0681	-1.3171	-1.2994	-1.7719	-1.8718	-1.8168	-1.9121
1.65	-1.0006	-1.2463	-1.2232	-1.6630	-1.7578	-1.6864	-1.7846
1.70	-0.93775	-1.1803	-1.1521	-1.5587	-1.6504	-1.5650	-1.6846
1.75	-0.87917	-1.11904	-1.0853	-1.4571	-1.5476	-1.4554	-1.5674
1.80	-0.82461	-1.06190	-1.02498	-1.36147	-1.4502	-1.3463	-1.4597
1.85	-0.77312	-1.00844	-0.96844	-1.2707	-1.3579	-1.2463	-1.3597
1.90	-0.72316	-0.95814	-0.91417	-1.18417	-1.2705	-1.1475	-1.2699
1.95	-0.67598	-0.91030	-0.86396	-1.10147	-1.1862	-1.0595	-1.2078
2.00	-0.63145	-0.86571	-0.81684	-1.0221	-1.1062	-0.9715	-1.1551
2.1	-0.58947	-0.82407	-0.77494	-0.94608	-1.0299	-0.8953	-1.0948
2.2	-0.54967	-0.78571	-0.73600	-0.87321	-0.95779	-0.82790	-1.0360
2.3	-0.51249	-0.75049	-0.70025	-0.80411	-0.88773	-0.75950	-0.97960
2.4	-0.47770	-0.71802	-0.66724	-0.73976	-0.82072	-0.69345	-0.92469
2.5	-0.44508	-0.68811	-0.63684	-0.67976	-0.75624	-0.63034	-0.87040
2.6	-0.41448	-0.66041	-0.60864	-0.62409	-0.69402	-0.57616	-0.82061
2.7	-0.38572	-0.63502	-0.58264	-0.57244	-0.63507	-0.52025	-0.77479
2.8	-0.35872	-0.61184	-0.55864	-0.52409	-0.58007	-0.47025	-0.73118
2.9	-0.33345	-0.59064	-0.53684	-0.47909	-0.53007	-0.42470	-0.68970
3.0	-0.30972	-0.57124	-0.51684	-0.43709	-0.48407	-0.38200	-0.65000
3.1	-0.28745	-0.55344	-0.49804	-0.39809	-0.44307	-0.34200	-0.61200
3.2	-0.26657	-0.53704	-0.48024	-0.36209	-0.40707	-0.30600	-0.57600
3.3	-0.24707	-0.52184	-0.46424	-0.32809	-0.37607	-0.27500	-0.54200
3.4	-0.22887	-0.50784	-0.44904	-0.29609	-0.34907	-0.24800	-0.51000
3.5	-0.21187	-0.49484	-0.43464	-0.26609	-0.32507	-0.22400	-0.48000
3.6	-0.19587	-0.48284	-0.42084	-0.23809	-0.30307	-0.20200	-0.45200
3.7	-0.18087	-0.47184	-0.40764	-0.21209	-0.28307	-0.18200	-0.42600
3.8	-0.16687	-0.46184	-0.39484	-0.18809	-0.26407	-0.16400	-0.40200
3.9	-0.15387	-0.45284	-0.38244	-0.16609	-0.24607	-0.14800	-0.37900
4.0	-0.14187	-0.44484	-0.37044	-0.14609	-0.23007	-0.13400	-0.35800
4.1	-0.13087	-0.43784	-0.35884	-0.12809	-0.21507	-0.12200	-0.33900
4.2	-0.12087	-0.43184	-0.34764	-0.11209	-0.20107	-0.11200	-0.32200
4.3	-0.11187	-0.42684	-0.33684	-0.09809	-0.18807	-0.10400	-0.30700
4.4	-0.10387	-0.42284	-0.32644	-0.08609	-0.17607	-0.09700	-0.29300
4.5	-0.09687	-0.41984	-0.31644	-0.07609	-0.16507	-0.08800	-0.28000
4.6	-0.09087	-0.41784	-0.30684	-0.06809	-0.15507	-0.08000	-0.26800
4.7	-0.08587	-0.41584	-0.29764	-0.06109	-0.14607	-0.07300	-0.25700
4.8	-0.08187	-0.41384	-0.28884	-0.05509	-0.13807	-0.06700	-0.24700
4.9	-0.07887	-0.41184	-0.28044	-0.05009	-0.13107	-0.06200	-0.23800
5.0	-0.07587	-0.40984	-0.27244	-0.04609	-0.12507	-0.05800	-0.23000
5.1	-0.07287	-0.40784	-0.26484	-0.04309	-0.11907	-0.05400	-0.22300
5.2	-0.07087	-0.40584	-0.25764	-0.04009	-0.11407	-0.05100	-0.21700
5.3	-0.06887	-0.40384	-0.25084	-0.03809	-0.10907	-0.04800	-0.21200
5.4	-0.06687	-0.40184	-0.24444	-0.03609	-0.10407	-0.04600	-0.20700
5.5	-0.06487	-0.39984	-0.23844	-0.03409	-0.09907	-0.04400	-0.20300
5.6	-0.06287	-0.39784	-0.23284	-0.03209	-0.09407	-0.04200	-0.19900
5.7	-0.06087	-0.39584	-0.22764	-0.03009	-0.08907	-0.04000	-0.19600
5.8	-0.05887	-0.39384	-0.22284	-0.02809	-0.08407	-0.03800	-0.19300
5.9	-0.05687	-0.39184	-0.21844	-0.02609	-0.07907	-0.03600	-0.19000
6.0	-0.05487	-0.38984	-0.21444	-0.02409	-0.07407	-0.03400	-0.18700
6.1	-0.05287	-0.38784	-0.21084	-0.02209	-0.06907	-0.03200	-0.18400
6.2	-0.05087	-0.38584	-0.20764	-0.02009	-0.06407	-0.03000	-0.18100
6.3	-0.04887	-0.38384	-0.20484	-0.01809	-0.05907	-0.02800	-0.17800
6.4	-0.04687	-0.38184	-0.20244	-0.01609	-0.05407	-0.02600	-0.17500
6.5	-0.04487	-0.37984	-0.20044	-0.01409	-0.04907	-0.02400	-0.17200
6.6	-0.04287	-0.37784	-0.19884	-0.01209	-0.04407	-0.02200	-0.16900
6.7	-0.04087	-0.37584	-0.19764	-0.01009	-0.03907	-0.02000	-0.16600
6.8	-0.03887	-0.37384	-0.19684	-0.00809	-0.03407	-0.01800	-0.16300
6.9	-0.03687	-0.37184	-0.19644	-0.00609	-0.02907	-0.01600	-0.16000
7.0	-0.03487	-0.36984	-0.19644	-0.00409	-0.02407	-0.01400	-0.15700
7.1	-0.03287	-0.36784	-0.19684	-0.00209	-0.01907	-0.01200	-0.15400
7.2	-0.03087	-0.36584	-0.19764	-0.00109	-0.01407	-0.01000	-0.15100
7.3	-0.02887	-0.36384	-0.19884	-0.00009	-0.00907	-0.00800	-0.14800
7.4	-0.02687	-0.36184	-0.19984	-0.00009	-0.00407	-0.00600	-0.14500
7.5	-0.02487	-0.35984	-0.20084	-0.00009	-0.00107	-0.00400	-0.14200
7.6	-0.02287	-0.35784	-0.20184	-0.00009	-0.00007	-0.00200	-0.13900
7.7	-0.02087	-0.35584	-0.20284	-0.00009	-0.00007	-0.00100	-0.13600
7.8	-0.01887	-0.35384	-0.20384	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.13300
7.9	-0.01687	-0.35184	-0.20484	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.13000
8.0	-0.01487	-0.34984	-0.20584	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.12700
8.1	-0.01287	-0.34784	-0.20684	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.12400
8.2	-0.01087	-0.34584	-0.20784	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.12100
8.3	-0.00887	-0.34384	-0.20884	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.11800
8.4	-0.00687	-0.34184	-0.20984	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.11500
8.5	-0.00487	-0.33984	-0.21084	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.11200
8.6	-0.00287	-0.33784	-0.21184	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.10900
8.7	-0.00087	-0.33584	-0.21284	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.10600
8.8	-0.00087	-0.33384	-0.21384	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.10300
8.9	-0.00087	-0.33184	-0.21484	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.10000
9.0	-0.00087	-0.32984	-0.21584	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.09700
9.1	-0.00087	-0.32784	-0.21684	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.09400
9.2	-0.00087	-0.32584	-0.21784	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.09100
9.3	-0.00087	-0.32384	-0.21884	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.08800
9.4	-0.00087	-0.32184	-0.21984	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.08500
9.5	-0.00087	-0.31984	-0.22084	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.08200
9.6	-0.00087	-0.31784	-0.22184	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.07900
9.7	-0.00087	-0.31584	-0.22284	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.07600
9.8	-0.00087	-0.31384	-0.22384	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.07300
9.9	-0.00087	-0.31184	-0.22484	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.07000
10.0	-0.00087	-0.30984	-0.22584	-0.00009	-0.00007	-0.00000	-0.06700

FUENTE: REF. (38).

TABLA (5.7). CONTINUACION.

T*	1°	08	09	10	11	12	13	14	15
0.55	-54.8								
0.60	-58.5								
0.65	-27.1								
0.70	-24.8								
0.75	-18.05								
0.80	-12.973								
0.85	-10.759								
0.90	-9.103								
0.95	-7.428								
1.00	-6.870								
1.05	-6.028								
1.10	-5.243								
1.15	-4.7855								
1.20	-4.3161								
1.25	-3.9153								
1.30	-3.5400								
1.35	-3.2876								
1.40	-3.0500								
1.45	-2.7991								
1.50	-2.5409								
1.55	-2.3745								
1.60	-2.2009								
1.65	-2.0254								
1.70	-1.9046								
1.75	-1.7823								
1.80	-1.6775								
1.85	-1.5720								
1.90	-1.4749								
1.95	-1.3832								
2.00	-1.3021								
2.1	-1.1531								
2.2	-1.0254								
2.3	-0.90937								
2.4	-0.80485								
2.5	-0.71944								
2.6	-0.64934								
2.7	-0.58729								
2.8	-0.53216								
2.9	-0.48325								
3.0	-0.43917								
3.1	-0.39949								
3.2	-0.36466								
3.3	-0.33462								
3.4	-0.31459								
3.5	-0.29890								
3.6	-0.28639								
3.7	-0.27657								
3.8	-0.26944								
3.9	-0.26489								
4.0	-0.26246								
4.1	-0.26140								
4.2	-0.26104								
4.3	-0.26137								
4.4	-0.26189								
4.5	-0.26254								
4.6	-0.26327								
4.7	-0.26408								
4.8	-0.26495								
4.9	-0.26587								
5.0	-0.26684								
5.1	-0.26785								
5.2	-0.26890								
5.3	-0.26998								
5.4	-0.27109								
5.5	-0.27222								
5.6	-0.27337								
5.7	-0.27453								
5.8	-0.27570								
5.9	-0.27688								
6.0	-0.27806								
6.1	-0.27924								
6.2	-0.28042								
6.3	-0.28160								
6.4	-0.28277								
6.5	-0.28394								
6.6	-0.28510								
6.7	-0.28626								
6.8	-0.28741								
6.9	-0.28856								
7.0	-0.28970								
7.1	-0.29084								
7.2	-0.29197								
7.3	-0.29310								
7.4	-0.29422								
7.5	-0.29534								
7.6	-0.29645								
7.7	-0.29756								
7.8	-0.29866								
7.9	-0.29976								
8.0	-0.30085								
8.1	-0.30194								
8.2	-0.30302								
8.3	-0.30410								
8.4	-0.30517								
8.5	-0.30624								
8.6	-0.30730								
8.7	-0.30836								
8.8	-0.30941								
8.9	-0.31046								
9.0	-0.31150								
9.1	-0.31254								
9.2	-0.31357								
9.3	-0.31460								
9.4	-0.31562								
9.5	-0.31664								
9.6	-0.31766								
9.7	-0.31867								
9.8	-0.31968								
9.9	-0.32068								
100	-0.32168								
101	-0.32267								
102	-0.32366								
103	-0.32464								
104	-0.32562								
105	-0.32659								
106	-0.32756								
107	-0.32852								
108	-0.32948								
109	-0.33043								
110	-0.33138								
111	-0.33232								
112	-0.33326								
113	-0.33419								
114	-0.33512								
115	-0.33605								
116	-0.33697								
117	-0.33789								
118	-0.33881								
119	-0.33972								
120	-0.34063								
121	-0.34154								
122	-0.34244								
123	-0.34334								
124	-0.34424								
125	-0.34513								
126	-0.34602								
127	-0.34691								
128	-0.34779								
129	-0.34867								
130	-0.34955								
131	-0.35042								
132	-0.35129								
133	-0.35216								
134	-0.35302								
135	-0.35388								
136	-0.35474								
137	-0.35559								
138	-0.35644								
139	-0.35729								
140	-0.35813								
141	-0.35897								
142	-0.35981								
143	-0.36064								
144	-0.36147								
145	-0.36230								
146	-0.36312								
147	-0.36394								
148	-0.36476								
149	-0.36558								
150	-0.36639								
151	-0.36720								
152	-0.36801								
153	-0.36882								
154	-0.36962								
155	-0.37042								
156	-0.37122								
157	-0.37201								
158	-0.37280								
159	-0.37359								
160	-0.37437								
161	-0.37516								
162	-0.37594								
163	-0.37672								
164	-0.37750								
165	-0.37828								
166	-0.37905								
167	-0.37982								
168	-0.38059								
169	-0.38136								
170	-0.38212								
171	-0.38288								
172	-0.38364								
173	-0.38440								
174	-0.38515								
175	-0.38590								
176	-0.38665								
177	-0.38740								
178	-0.38814								
179	-0.38888								
180	-0.38962								
181	-0.39036								
182	-0.39109								
183	-0.39182								
184	-0.39255								
185	-0.39328								
186	-0.39400								
187	-0.39472								
188	-0.39544								
189	-0.39616								
190	-0.39687								
191	-0.39758								
192	-0.39829								
193	-0.39900								
194	-0.39970								
195	-0.40040								
196	-0.40110								
197	-0.40180								
198	-0.40249								
199	-0.40318								
200	-0.40387								
201	-0.40456								
202									

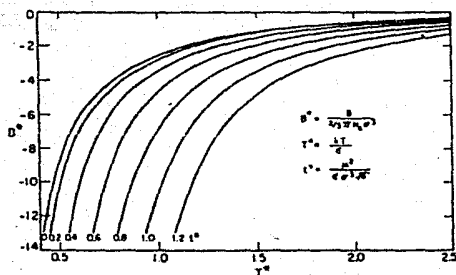


FIG. (B.2) SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES REDUCIDOS PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER.

FUENTE: REF. (38).

TABLA (B.8) SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA EL POTENCIAL
 DE DYMOND-ALDER.

T*	B	t*	B
0.500	-8.8676	2.000	-0.4534
0.520	-8.1689	2.250	-0.2878
0.540	-7.5277	2.500	-0.1609
0.560	-7.0215	2.750	-0.0608
0.580	-6.5152	3.000	0.0198
0.600	-6.0911	3.250	0.0861
0.625	-5.6217	3.500	0.1414
0.650	-5.2091	3.750	0.1880
0.675	-4.8437	4.000	0.2278
0.700	-4.5181	4.250	0.2621
0.725	-4.2263	4.500	0.2919
0.750	-3.9634	5.000	0.3409
0.775	-3.7255	5.500	0.3754
0.800	-3.5091	6.000	0.4098
0.825	-3.3117	6.500	0.4311
0.850	-3.1308	7.000	0.4528
0.875	-2.9644	7.500	0.4686
0.900	-2.8111	8.000	0.4838
0.925	-2.6692	8.500	0.4947
0.950	-2.5376	9.000	0.5057
0.975	-2.4153	9.500	0.5134
1.000	-2.3012	10.000	0.5216
1.025	-2.1947	15.000	0.5557
1.050	-2.0949	20.000	0.5602
1.075	-2.0014	25.000	0.5553
1.100	-1.9134	30.000	0.5469
1.150	-1.7526	35.000	0.5367
1.200	-1.6092	40.000	0.5267
1.250	-1.4805	45.000	0.5162
1.300	-1.3644	50.000	0.5063
1.350	-1.2592	55.000	0.4962
1.400	-1.1634	60.000	0.4870
1.450	-1.0759	65.000	0.4776
1.500	-0.9956	70.000	0.4692
1.550	-0.9335	75.000	0.4605
1.600	-0.8536	80.000	0.4529
1.650	-0.8015	85.000	0.4447
1.700	-0.7319	90.000	0.4378
1.750	-0.6878	95.000	0.4301
1.800	-0.6265	100.000	0.4240
1.850	-0.5889	150.000	0.3683
1.900	-0.5344	200.000	0.3282
1.950	-0.5021		

FUENTE: REF. (53)

TABLA (B.9) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO ADITIVO PARA EL MODELO
 DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO.

	7- / 8	2.00	1.96	1.92	1.88	1.84	1.80	1.76	1.72	1.68
0.7C	432.71	400.38	358.96	316.04	278.50	241.56	206.35	182.82	173.81	
0.75	302.11	285.13	254.48	223.63	192.89	162.88	148.14	145.87	124.51	
0.8C	278.55	263.35	188.83	167.63	156.03	144.13	132.03	120.03	98.83	
0.85	174.93	161.93	144.81	128.72	121.74	104.72	96.74	85.71	71.80	
0.9C	137.74	127.54	114.81	101.60	95.62	84.29	76.44	65.71	56.93	
1.0C	111.03	102.13	89.14	77.14	71.14	62.14	54.14	45.14	38.14	
1.0C	71.32	64.57	75.84	67.61	60.57	54.10	51.01	44.34	39.28	
1.05	76.40	70.76	63.90	56.99	53.24	47.11	42.80	37.27	32.74	
1.1C	81.64	75.96	68.96	60.24	55.24	48.09	43.44	36.44	31.77	
1.15	55.79	51.69	46.45	41.54	36.87	32.55	31.43	27.89	25.39	
1.20	48.33	44.97	40.44	36.19	33.44	30.12	27.40	23.95	20.79	
1.25	42.64	39.33	35.58	31.85	29.85	26.52	24.13	21.11	18.35	
1.3C	37.8C	34.5C	31.54	28.25	26.35	23.45	21.55	19.12	16.84	
1.33	32.77	31.30	28.70	25.30	23.49	21.68	19.19	16.83	14.67	
1.40	30.19	28.17	25.34	22.74	21.34	19.00	17.31	15.18	13.25	
1.45	27.41	25.31	22.51	20.61	19.21	16.73	15.04	12.94	11.24	
1.50	25.64	23.74	20.97	18.84	17.43	15.72	14.33	12.59	11.01	
1.55	22.95	21.28	19.21	17.27	16.19	14.51	13.14	11.34	10.12	
1.60	21.11	19.58	17.68	15.81	14.87	13.41	12.11	10.63	9.34	
1.65	19.64	18.19	16.34	14.54	13.78	12.34	11.04	9.74	8.44	
1.7C	18.09	16.78	15.17	13.44	12.76	11.40	10.41	9.17	8.05	
1.75	16.84	15.62	14.12	12.72	12.89	11.63	10.70	9.55	7.51	
1.8C	15.73	14.51	13.20	11.90	11.40	10.04	9.44	8.44	7.04	
1.85	14.74	13.67	12.37	11.15	10.42	9.32	8.51	7.51	6.41	
1.9C	13.85	12.95	11.63	10.49	9.79	8.87	8.01	7.07	6.22	
1.95	13.04	12.16	10.94	9.84	9.24	8.24	7.44	6.44	5.64	
2.00	12.32	11.43	10.35	9.34	8.72	7.81	7.14	6.31	5.56	
2.10	10.01	9.29	8.62	7.61	7.10	6.32	5.62	5.16	4.64	
2.20	8.34	7.76	7.05	6.44	5.94	5.34	4.88	4.31	3.83	
2.40	7.14	6.63	6.02	5.45	5.08	4.58	4.18	3.71	3.28	
2.60	6.21	5.77	5.24	4.75	4.42	3.99	3.64	3.24	2.84	
2.80	5.48	5.04	4.63	4.19	3.91	3.52	3.22	2.87	2.55	
3.0C	4.80	4.40	4.03	3.73	3.49	3.19	2.89	2.59	2.29	
3.2C	4.40	4.09	3.72	3.45	3.15	2.84	2.60	2.32	2.04	
3.4C	4.00	3.72	3.39	3.09	2.86	2.58	2.37	2.11	1.88	
3.6C	3.74	3.48	3.14	2.86	2.62	2.38	2.18	1.94	1.71	
3.8C	3.41	3.24	2.96	2.68	2.44	2.24	2.04	1.82	1.61	
4.0C	3.22	3.05	2.76	2.49	2.26	2.06	1.86	1.62	1.40	
1CC-0	9.08	9.07	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	

$\theta = \mu$	1.84	1.60	1.56	1.52	1.48	1.44	1.40	1.36	1.32
C-70	146.37	133.39	116.39	99.49	76.96	67.27	51.80	42.13	30.42
C-15	119.01	79.52	83.77	88.21	94.38	98.76	117.76	130.78	22.42
C-30	75.62	72.72	71.72	71.25	71.25	71.25	71.25	71.25	21.37
C-45	52.42	55.47	55.42	55.73	55.92	55.92	57.00	57.97	15.47
C-60	52.44	44.26	38.56	21.73	25.57	22.83	17.40	14.74	10.99
C-75	42.93	31.81	25.81	20.85	20.85	20.85	20.85	20.85	10.12
C-90	35.17	27.67	27.67	21.52	17.43	15.44	12.37	10.16	7.67
1.05	29.54	25.00	21.92	14.19	14.79	13.25	10.52	8.45	6.57
1.10	25.24	21.37	18.75	15.60	12.79	11.39	9.07	7.47	5.70
1.15	21.61	18.24	16.24	13.59	9.91	9.91	8.98	7.00	5.03
1.20	15.46	16.19	14.22	11.88	9.73	8.71	6.98	5.76	4.43
1.25	16.82	16.31	12.97	10.52	8.64	7.73	6.21	5.13	3.26
1.30	14.97	11.21	12.57	7.40	7.40	7.40	6.92	5.41	3.57
1.35	13.42	11.45	12.07	8.46	6.97	6.24	5.03	4.17	3.48
1.40	12.12	12.35	7.11	7.67	6.25	5.66	4.19	3.79	2.98
1.45	11.03	7.82	7.29	6.92	6.92	6.17	4.89	3.79	2.75
1.50	10.27	6.62	7.59	6.40	5.30	4.74	3.93	3.19	2.50
1.55	9.24	7.62	6.49	5.90	4.89	4.38	3.36	2.95	2.32
1.60	8.33	7.32	6.45	5.69	4.53	4.05	3.50	2.74	2.16
1.65	7.48	7.06	5.68	5.21	4.17	3.71	3.07	2.51	1.95
1.70	6.76	6.31	5.57	4.72	3.93	3.52	2.97	2.39	1.77
1.75	6.14	5.90	5.20	4.22	3.68	3.29	2.69	2.26	1.87
1.80	5.63	5.43	4.87	3.87	3.68	3.68	2.69	2.19	1.87
1.85	5.03	5.19	4.92	3.92	3.26	2.91	2.39	1.99	1.58
1.90	4.68	4.89	4.36	3.68	3.07	2.75	2.26	1.88	1.50
1.95	4.36	4.62	4.08	3.42	2.80	2.51	2.00	1.76	1.36
2.00	5.07	4.38	3.86	3.30	2.76	2.47	2.03	1.69	1.35
2.20	4.19	3.39	3.17	2.71	2.28	2.04	1.62	1.41	1.13
2.40	3.49	3.02	2.67	2.29	1.93	1.73	1.43	1.20	0.96
2.60	3.00	2.63	2.30	1.93	1.67	1.49	1.24	1.01	0.84
2.80	2.62	2.27	2.01	1.73	1.47	1.31	1.09	0.90	0.76
3.00	2.32	2.02	1.78	1.54	1.30	1.16	0.97	0.81	0.68
3.20	2.07	1.81	1.57	1.37	1.17	1.04	0.85	0.73	0.61
3.40	1.88	1.64	1.45	1.25	1.06	0.95	0.79	0.67	0.54
3.60	1.71	1.47	1.32	1.14	0.97	0.87	0.73	0.61	0.50
3.80	1.45	1.17	1.02	0.83	0.73	0.67	0.54	0.43	0.32
4.00	1.04	0.91	0.81	0.71	0.60	0.54	0.45	0.38	0.31
4.20	0.81	0.71	0.63	0.55	0.47	0.42	0.36	0.30	0.25
4.40	0.67	0.57	0.53	0.49	0.45	0.42	0.39	0.36	0.33
4.60	0.54	0.47	0.43	0.40	0.37	0.35	0.32	0.30	0.28
4.80	0.44	0.39	0.36	0.33	0.31	0.29	0.27	0.26	0.24
5.00	0.36	0.32	0.30	0.28	0.26	0.25	0.23	0.22	0.21
5.20	0.29	0.26	0.24	0.22	0.21	0.20	0.19	0.18	0.17
5.40	0.23	0.21	0.19	0.18	0.17	0.16	0.15	0.14	0.13
5.60	0.18	0.16	0.15	0.14	0.13	0.12	0.11	0.10	0.09
5.80	0.14	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05
6.00	0.11	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02
6.20	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01
6.40	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
6.60	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
6.80	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.20	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.40	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

REF. (78).

TABLA (B.10) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITI
 VO Y DERIVADAS ADIMENSIONALES PARA EL MODELO DE PO-
 TENCIAL DE LENNARD-JONES.

$$T^* = kT/\epsilon$$

$$b_0 = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$$

$$C^* = C/b_0^3$$

$$C_1^* = T^*(dC^*/dT^*)$$

$$C_2^* = T^{*2}(d^2C^*/dT^{*2})$$

T^*	C^*	C_1^*	C_2^*
0.70	-3.37664	28.68	-220.
0.75	-1.79197	18.05	-140.
0.80	-0.84953	11.60	-92.1
0.85	-0.27657	7.561	-62.1
0.90	+0.07650	4.953	-42.7
0.95	0.29509	3.234	-29.8
1.00	0.42966	2.078	-21.0
1.05	0.51080	1.292	-14.9
1.10	0.55762	0.7507	-10.6
1.15	0.58223	0.3760	-7.52
1.20	0.59240	+0.1159	-5.29
1.25	0.59326	-0.0646	-3.66
1.30	0.58815	-0.1889	-2.46
1.35	0.57933	-0.2731	-1.57
1.40	0.56831	-0.3288	-0.910
1.45	0.55611	-0.3641	-0.420
1.50	0.54339	-0.3845	-0.050
1.55	0.53059	-0.3943	+0.224
1.60	0.51803	-0.3963	0.427
1.65	0.50587	-0.3929	0.572
1.70	0.49425	-0.3855	0.660
1.75	0.48320	-0.3759	0.755
1.80	0.47277	-0.3643	0.806
1.85	0.46296	-0.3516	0.837
1.90	0.45376	-0.3382	0.854
1.95	0.44515	-0.3245	0.859
2.00	0.43710	-0.3109	0.856
2.10	0.42260	-0.2840	0.830
2.20	0.40999	-0.2588	0.794
2.30	0.39900	-0.2355	0.749
2.40	0.38943	-0.2142	0.700
2.50	0.38108	-0.1950	0.651
2.60	0.37378	-0.1777	0.602
2.70	0.36737	-0.1621	0.557
2.80	0.36173	-0.1482	0.514
2.90	0.35675	-0.1358	0.473

FUENTE: REF. (38).

TABLE (B.10) CONTINUACION.

T^*	C^*	C_1^*	C_2^*
3.00	0.35234	-0.1247	0.439
3.10	0.34842	-0.1148	0.400
3.20	0.34491	-0.1060	0.369
3.30	0.34177	-0.09826	0.340
3.40	0.33894	-0.09133	0.313
3.50	0.33638	-0.08510	0.288
3.60	0.33407	-0.07963	0.266
3.70	0.33196	-0.07462	0.246
3.80	0.33002	-0.07024	0.227
3.90	0.32825	-0.06634	0.210
4.00	0.32662	-0.06286	0.194
4.10	0.32510	-0.05989	0.183
4.20	0.32369	-0.05709	0.169
4.30	0.32238	-0.05458	0.156
4.40	0.32115	-0.05237	0.145
4.50	0.32000	-0.05040	0.134
4.60	0.31891	-0.04865	0.125
4.70	0.31788	-0.04712	0.116
4.80	0.31690	-0.04572	0.108
4.90	0.31596	-0.04461	0.100
5.0	0.31508	-0.04359	0.0934
6.0	0.30771	-0.03893	0.0449
7.0	0.30166	-0.03989	0.0258
8.0	0.29618	-0.04231	0.0192
9.0	0.29103	-0.04529	0.0183
10.0	0.28610	-0.04825	0.0199
20.0	0.24643	-0.06437	0.0502
30.0	0.21954	-0.06753	0.0654
40.0	0.20012	-0.06714	0.0717
50.0	0.18529	-0.06566	0.0742
60.0	0.17347	-0.06388	0.0750
70.0	0.16376	-0.06203	0.0748
80.0	0.15560	-0.06025	0.0741
90.0	0.14860	-0.05857	0.0732
100.0	0.14251	-0.05700	0.0722
200.0	0.10679	-0.04599	0.0619
300.0	0.08943	-0.03970	0.0547
400.0	0.07862	-0.03551	0.0496

TABLA (3.11) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS).

T _r / A _r	0.000	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150	0.175
0.50	-40.14443	-35.79309	-31.95066	-28.14443	-25.57287	-22.92390	-20.57301	-18.48240
0.55	-20.61504	-18.19845	-16.08395	-14.22918	-11.16174	-9.79013	-8.21133	-6.72133
0.60	-11.10368	-9.67998	-8.44072	-7.35956	-6.41438	-5.58647	-4.85998	-4.22144
0.65	-6.21547	-5.28189	-4.52127	-3.92320	-3.45709	-3.07706	-2.73219	-2.44482
0.70	-3.37682	-2.81357	-2.33118	-1.91548	-1.62539	-1.39739	-1.24660	-1.08213
0.75	-1.79158	-1.42246	-1.10806	-0.84007	-0.61151	-0.41656	-0.25031	-0.10661
0.80	-0.80152	-0.60258	-0.43975	-0.31964	-0.22720	-0.15178	-0.10585	-0.06296
0.85	-0.27629	-0.19087	-0.12054	-0.07444	-0.04654	-0.02700	-0.01597	-0.00867
0.90	0.07445	0.18932	0.28141	0.35633	0.41690	0.46544	0.50393	0.53197
0.95	0.29516	0.37102	0.43151	0.47643	0.51675	0.55333	0.58645	0.61694
1.00	0.42945	0.47991	0.51884	0.55700	0.59337	0.62844	0.66252	0.69575
1.05	0.51083	0.54278	0.56842	0.58724	0.59931	0.60517	0.60522	0.60020
1.10	0.55766	0.57682	0.58956	0.59688	0.59985	0.59941	0.59623	0.59029
1.15	0.58227	0.59228	0.59724	0.59818	0.59594	0.59170	0.58532	0.57635
1.20	0.59244	0.59578	0.59527	0.59176	0.58591	0.57827	0.56925	0.55932
1.25	0.59378	0.59181	0.58743	0.58081	0.57250	0.56295	0.55250	0.54144
1.30	0.58618	0.58325	0.57612	0.56737	0.55747	0.54650	0.53454	0.52169
1.35	0.57936	0.57496	0.56594	0.55582	0.54478	0.53299	0.52041	0.50729
1.40	0.56894	0.56221	0.54891	0.53782	0.52622	0.51436	0.50241	0.48953
1.45	0.56141	0.55282	0.53649	0.52306	0.51116	0.49918	0.48728	0.47556
1.50	0.54641	0.53481	0.51540	0.50070	0.48891	0.47829	0.46789	0.45764
1.55	0.51806	0.50626	0.48433	0.46245	0.44075	0.41933	0.39829	0.37769
1.60	0.49427	0.48246	0.45707	0.43037	0.40299	0.37611	0.34976	0.32519
1.65	0.46727	0.45448	0.42552	0.39252	0.35821	0.32389	0.29011	0.25764
1.70	0.43578	0.42197	0.38955	0.35258	0.31431	0.27611	0.23949	0.20499
1.75	0.40173	0.38702	0.35177	0.31176	0.27176	0.23211	0.19449	0.15949
1.80	0.37113	0.35642	0.32017	0.27916	0.23916	0.19916	0.16249	0.12949
1.85	0.34399	0.32928	0.29203	0.25102	0.21102	0.17102	0.13549	0.10349
1.90	0.32049	0.30578	0.26853	0.22752	0.18752	0.14752	0.11249	0.08149
1.95	0.29949	0.28478	0.24753	0.20652	0.16652	0.12652	0.09149	0.06049
2.00	0.28099	0.26628	0.22903	0.18802	0.14802	0.10802	0.07249	0.04149
2.05	0.26499	0.25028	0.21303	0.17202	0.13202	0.09202	0.05649	0.02549
2.10	0.25149	0.23678	0.19953	0.15852	0.11852	0.07852	0.04249	0.01149
2.15	0.23949	0.22478	0.18753	0.14652	0.10652	0.06652	0.03049	0.00049
2.20	0.22899	0.21428	0.17703	0.13602	0.09602	0.05602	0.02049	-0.01049
2.25	0.21999	0.20528	0.16803	0.12702	0.08702	0.04702	0.01149	-0.02049
2.30	0.21249	0.19778	0.16053	0.11952	0.07952	0.03952	0.00349	-0.02749
2.35	0.20649	0.19178	0.15453	0.11352	0.07352	0.03352	0.00049	-0.03249
2.40	0.20199	0.18728	0.15003	0.10902	0.06902	0.02902	0.00049	-0.03649
2.45	0.19899	0.18428	0.14703	0.10602	0.06602	0.02602	0.00049	-0.03949
2.50	0.19649	0.18178	0.14453	0.10352	0.06352	0.02352	0.00049	-0.04149
2.55	0.19449	0.17978	0.14253	0.10152	0.06152	0.02152	0.00049	-0.04349
2.60	0.19299	0.17828	0.14103	0.10002	0.06002	0.02002	0.00049	-0.04449
2.65	0.19199	0.17728	0.14003	0.09902	0.05902	0.01902	0.00049	-0.04549
2.70	0.19149	0.17678	0.13953	0.09852	0.05852	0.01852	0.00049	-0.04649
2.75	0.19129	0.17648	0.13923	0.09822	0.05822	0.01822	0.00049	-0.04689
2.80	0.19129	0.17638	0.13913	0.09812	0.05812	0.01812	0.00049	-0.04709
2.85	0.19149	0.17648	0.13923	0.09822	0.05822	0.01822	0.00049	-0.04719
2.90	0.19189	0.17678	0.13953	0.09852	0.05852	0.01852	0.00049	-0.04729
2.95	0.19249	0.17728	0.14003	0.09902	0.05902	0.01902	0.00049	-0.04739
3.00	0.19329	0.17798	0.14073	0.09972	0.05972	0.01972	0.00049	-0.04749
3.05	0.19429	0.17888	0.14163	0.10062	0.06062	0.02062	0.00049	-0.04759
3.10	0.19549	0.17998	0.14273	0.10172	0.06172	0.02172	0.00049	-0.04769
3.15	0.19689	0.18128	0.14403	0.10302	0.06302	0.02302	0.00049	-0.04779
3.20	0.19849	0.18278	0.14553	0.10452	0.06452	0.02452	0.00049	-0.04789
3.25	0.19999	0.18448	0.14723	0.10622	0.06622	0.02622	0.00049	-0.04799
3.30	0.20169	0.18628	0.14903	0.10802	0.06802	0.02802	0.00049	-0.04809
3.35	0.20349	0.18818	0.15093	0.11002	0.07002	0.03002	0.00049	-0.04819
3.40	0.20549	0.19018	0.15293	0.11212	0.07212	0.03212	0.00049	-0.04829
3.45	0.20769	0.19228	0.15503	0.11432	0.07432	0.03432	0.00049	-0.04839
3.50	0.20999	0.19448	0.15723	0.11662	0.07662	0.03662	0.00049	-0.04849
3.55	0.21249	0.19678	0.15953	0.11902	0.07902	0.03902	0.00049	-0.04859
3.60	0.21509	0.19918	0.16193	0.12152	0.08152	0.04152	0.00049	-0.04869
3.65	0.21779	0.20168	0.16443	0.12412	0.08412	0.04412	0.00049	-0.04879
3.70	0.22059	0.20428	0.16693	0.12682	0.08682	0.04682	0.00049	-0.04889
3.75	0.22349	0.20698	0.16953	0.12962	0.08962	0.04962	0.00049	-0.04899
3.80	0.22649	0.20978	0.17223	0.13252	0.09252	0.05252	0.00049	-0.04909
3.85	0.22959	0.21268	0.17503	0.13552	0.09552	0.05552	0.00049	-0.04919
3.90	0.23279	0.21568	0.17793	0.13862	0.09862	0.05862	0.00049	-0.04929
3.95	0.23609	0.21878	0.18093	0.14182	0.10182	0.06182	0.00049	-0.04939
4.00	0.23949	0.22198	0.18403	0.14512	0.10512	0.06512	0.00049	-0.04949
4.05	0.24299	0.22528	0.18723	0.14852	0.10852	0.06852	0.00049	-0.04959
4.10	0.24649	0.22868	0.19053	0.15202	0.11202	0.07202	0.00049	-0.04969
4.15	0.24999	0.23218	0.19393	0.15562	0.11562	0.07562	0.00049	-0.04979
4.20	0.25349	0.23578	0.19743	0.15932	0.11932	0.07932	0.00049	-0.04989
4.25	0.25699	0.23948	0.20093	0.16312	0.12312	0.08312	0.00049	-0.04999
4.30	0.26049	0.24328	0.20453	0.16702	0.12702	0.08702	0.00049	-0.05009
4.35	0.26399	0.24718	0.20813	0.17102	0.13102	0.09102	0.00049	-0.05019
4.40	0.26749	0.25118	0.21173	0.17512	0.13512	0.09512	0.00049	-0.05029
4.45	0.27099	0.25528	0.21543	0.17932	0.13932	0.09932	0.00049	-0.05039
4.50	0.27449	0.25948	0.21913	0.18362	0.14362	0.10362	0.00049	-0.05049
4.55	0.27799	0.26378	0.22283	0.18802	0.14802	0.10802	0.00049	-0.05059
4.60	0.28149	0.26818	0.22653	0.19252	0.15252	0.11252	0.00049	-0.05069
4.65	0.28499	0.27268	0.23023	0.19712	0.15712	0.11712	0.00049	-0.05079
4.70	0.28849	0.27728	0.23393	0.20182	0.16182	0.12182	0.00049	-0.05089
4.75	0.29199	0.28198	0.23763	0.20662	0.16662	0.12662	0.00049	-0.05099
4.80	0.29549	0.28678	0.24133	0.21152	0.17152	0.13152	0.00049	-0.05109
4.85	0.29899	0.29168	0.24503	0.21652	0.17652	0.13652	0.00049	-0.05119
4.90	0.30249	0.29668	0.24873	0.22162	0.18162	0.14162	0.00049	-0.05129
4.95	0.30599	0.30178	0.25243	0.22682	0.18682	0.14682	0.00049	-0.05139
5.00	0.30949	0.30698	0.25613	0.23212	0.19212	0.15212	0.00049	-0.05149
5.05	0.31299	0.31228	0.25983	0.23752	0.19752	0.15752	0.00049	-0.05159
5.10	0.31649	0.31768	0.26353	0.24302	0.20302	0.16302	0.00049	-0.05169
5.15	0.31999	0.32318	0.26723	0.24862	0.20862	0.16862	0.00049	-0.05179
5.20	0.32349	0.32878	0.27093	0.25432	0.21432	0.17432	0.00049	-0.05189
5.25	0.32699	0.33448	0.27463	0.26012	0.22012	0.18012	0.00049	-0.05199
5.30	0.33049	0.34028	0.27833	0.26602	0.22602	0.18602	0.00049	-0.05209
5.35	0.33399	0.34618	0.28203	0.27202	0.23202	0.19202	0.00049	-0.05219
5.40	0.33749	0.35218	0.28573	0.27812	0.23812	0.19812	0.00049	-0.05229
5.45	0.34099	0.35828	0.28943	0.28432	0.24432	0.20432	0.00049	-0.05239
5.50	0.34449	0.36448	0.29313	0.29062	0.25062	0.21062	0.00049	-0.05249
5.55	0.34799	0.37078	0.29683	0.29702	0.25702	0.21702	0.00049	-0.05259
5.60	0.35149	0.37718	0.30053	0.30352	0.26352	0.22352	0.00049	-0.05269
5.65	0.35499	0.38368	0.30423	0.31012	0.27012	0.23012	0.00049	-0.05279
5.70	0.35849	0.39028	0.30793	0.31682	0.27682	0.23682	0.00049	-0.05289
5.75	0.36199	0.39698	0.31163	0.32362	0.28362	0.24362	0.00049	-0.05299
5.80	0.36549	0.40378	0.31533	0.33052	0.29052	0.25052	0.00049	-0.05309
5.85	0.36899	0.41068	0.31903	0.33752	0.29752	0.25752	0.00049	-0.05319
5.90	0.37249	0.41768	0.32273	0.34462	0.30462	0.26462	0.00049	-0.05329
5.95	0.37599	0.42478	0.32643	0.35182	0.31182	0.27182	0.00049	-0.05339
6.00	0.37949	0.43198	0.33013	0.35912</				

TABLA (B.11) CONTINUACION.

T. / A.	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85
0.50	-4.78391	-3.87222	-3.11744	-2.49602	-1.97834	-1.54759	-1.18852	-0.85110
0.55	-1.64420	-1.22491	-0.88795	-0.64011	-0.44537	-0.31514	-0.20021	-0.12305
0.60	-0.34945	-0.13084	0.04087	0.17528	0.27991	0.34069	0.42217	0.46885
0.65	0.22601	0.33208	0.41110	0.46894	0.51020	0.53446	0.55654	0.56487
0.70	0.47310	0.51948	0.55042	0.56903	0.57840	0.58377	0.58785	0.59100
0.75	0.56894	0.58121	0.58823	0.58443	0.57964	0.56929	0.55445	0.53493
0.80	0.59387	0.59052	0.58173	0.56942	0.55468	0.53640	0.51224	0.48371
0.85	0.54597	0.52741	0.50713	0.48370	0.45755	0.42847	0.39503	0.35820
0.90	0.56379	0.54577	0.52662	0.50705	0.48755	0.46847	0.44003	0.40312
0.95	0.53652	0.51822	0.49903	0.47979	0.45941	0.43788	0.41433	0.38882
1.00	0.50865	0.48764	0.46724	0.44746	0.42909	0.41162	0.39531	0.37916
1.05	0.48230	0.46155	0.44178	0.42315	0.40573	0.38957	0.37464	0.36072
1.10	0.45838	0.43839	0.41944	0.40221	0.38610	0.37131	0.35778	0.34544
1.15	0.43717	0.41823	0.40048	0.38454	0.36979	0.35615	0.34368	0.33237
1.20	0.41863	0.40088	0.38460	0.36978	0.35634	0.34422	0.33333	0.32351
1.25	0.40258	0.38607	0.37107	0.35753	0.34535	0.33448	0.32475	0.31617
1.30	0.38878	0.37351	0.35975	0.34743	0.33644	0.32669	0.31807	0.31055
1.35	0.37698	0.36291	0.35034	0.33914	0.32927	0.32057	0.31296	0.30633
1.40	0.36692	0.35400	0.34255	0.33244	0.32357	0.31584	0.30913	0.30311
1.45	0.35839	0.34656	0.33616	0.32703	0.31910	0.31225	0.30637	0.30117
1.50	0.35117	0.34036	0.33092	0.32272	0.31566	0.30961	0.30449	0.30019
1.55	0.34500	0.33503	0.32632	0.31875	0.31220	0.30657	0.30175	0.29764
1.60	0.33923	0.33048	0.32263	0.31564	0.30916	0.30350	0.30000	0.29655
1.65	0.33409	0.32609	0.31863	0.31203	0.30583	0.30043	0.29600	0.29255
1.70	0.32942	0.32213	0.31519	0.30899	0.30318	0.29796	0.29360	0.28975
1.75	0.32516	0.31843	0.31189	0.30591	0.30043	0.29560	0.29140	0.28765
1.80	0.32133	0.31511	0.30889	0.30311	0.29796	0.29360	0.28975	0.28640
1.85	0.31794	0.31211	0.30619	0.30043	0.29560	0.29140	0.28765	0.28440
1.90	0.31499	0.30943	0.30389	0.29843	0.29360	0.28975	0.28640	0.28340
1.95	0.31249	0.30711	0.30179	0.29643	0.29140	0.28765	0.28440	0.28160
2.00	0.31034	0.30511	0.29989	0.29463	0.28975	0.28540	0.28160	0.27840
2.05	0.30854	0.30343	0.29829	0.29311	0.28840	0.28440	0.28060	0.27740
2.10	0.30709	0.30203	0.29699	0.29191	0.28740	0.28340	0.27960	0.27640
2.15	0.30599	0.30093	0.29599	0.29091	0.28640	0.28240	0.27860	0.27540
2.20	0.30514	0.30011	0.29519	0.29011	0.28560	0.28160	0.27780	0.27460
2.25	0.30449	0.29943	0.29459	0.28951	0.28500	0.28100	0.27720	0.27400
2.30	0.30404	0.29903	0.29419	0.28911	0.28460	0.28060	0.27680	0.27360
2.35	0.30379	0.29873	0.29389	0.28881	0.28430	0.28030	0.27650	0.27330
2.40	0.30364	0.29853	0.29369	0.28861	0.28410	0.28010	0.27630	0.27310
2.45	0.30359	0.29843	0.29359	0.28851	0.28400	0.28000	0.27620	0.27300
2.50	0.30364	0.29843	0.29359	0.28851	0.28400	0.28000	0.27620	0.27300
2.55	0.30379	0.29853	0.29369	0.28861	0.28410	0.28010	0.27630	0.27310
2.60	0.30404	0.29873	0.29389	0.28881	0.28430	0.28030	0.27650	0.27330
2.65	0.30449	0.29903	0.29419	0.28911	0.28460	0.28060	0.27680	0.27360
2.70	0.30514	0.29943	0.29459	0.28951	0.28500	0.28100	0.27720	0.27400
2.75	0.30599	0.30011	0.29519	0.29011	0.28560	0.28160	0.27780	0.27460
2.80	0.30709	0.30143	0.29649	0.29141	0.28690	0.28290	0.27910	0.27590
2.85	0.30854	0.30293	0.29799	0.29291	0.28840	0.28440	0.28060	0.27740
2.90	0.31034	0.30473	0.29979	0.29471	0.29020	0.28620	0.28240	0.27920
2.95	0.31249	0.30683	0.30189	0.29681	0.29230	0.28830	0.28450	0.28130
3.00	0.31499	0.30923	0.30429	0.29921	0.29470	0.29070	0.28690	0.28370
3.05	0.31794	0.31211	0.30719	0.30211	0.29760	0.29360	0.28980	0.28660
3.10	0.32133	0.31543	0.31049	0.30541	0.30090	0.29690	0.29310	0.28990
3.15	0.32516	0.31911	0.31419	0.30911	0.30460	0.30060	0.29680	0.29360
3.20	0.32942	0.32331	0.31839	0.31331	0.30880	0.30480	0.30100	0.29780
3.25	0.33409	0.32793	0.32299	0.31791	0.31340	0.30940	0.30560	0.30240
3.30	0.33923	0.33303	0.32809	0.32301	0.31850	0.31450	0.31070	0.30750
3.35	0.34489	0.33863	0.33369	0.32861	0.32410	0.32010	0.31630	0.31310
3.40	0.35117	0.34483	0.33989	0.33481	0.33030	0.32630	0.32250	0.31930
3.45	0.35804	0.35163	0.34669	0.34161	0.33710	0.33310	0.32930	0.32610
3.50	0.36559	0.35913	0.35419	0.34911	0.34460	0.34060	0.33680	0.33360
3.55	0.37389	0.36743	0.36249	0.35741	0.35290	0.34890	0.34510	0.34190
3.60	0.38294	0.37643	0.37149	0.36641	0.36190	0.35790	0.35410	0.35090
3.65	0.39279	0.38623	0.38129	0.37621	0.37170	0.36770	0.36390	0.36070
3.70	0.40349	0.39693	0.39199	0.38691	0.38240	0.37840	0.37460	0.37140
3.75	0.41504	0.40843	0.40349	0.39841	0.39390	0.38990	0.38610	0.38290
3.80	0.42749	0.42083	0.41589	0.41081	0.40630	0.40230	0.39850	0.39530
3.85	0.44089	0.43423	0.42929	0.42421	0.41970	0.41570	0.41190	0.40870
3.90	0.45529	0.44863	0.44369	0.43861	0.43410	0.43010	0.42630	0.42310
3.95	0.47074	0.46403	0.45909	0.45401	0.44950	0.44550	0.44170	0.43850
4.00	0.48739	0.48063	0.47569	0.47061	0.46610	0.46210	0.45830	0.45510
4.05	0.50529	0.49853	0.49359	0.48851	0.48400	0.48000	0.47620	0.47300
4.10	0.52449	0.51773	0.51279	0.50771	0.50320	0.49920	0.49540	0.49220
4.15	0.54499	0.53823	0.53329	0.52821	0.52370	0.51970	0.51590	0.51270
4.20	0.56689	0.56013	0.55519	0.55011	0.54560	0.54160	0.53780	0.53460
4.25	0.59029	0.58353	0.57859	0.57351	0.56900	0.56500	0.56120	0.55800
4.30	0.61529	0.60853	0.60359	0.59851	0.59400	0.59000	0.58620	0.58300
4.35	0.64189	0.63513	0.63019	0.62511	0.62060	0.61660	0.61280	0.60960
4.40	0.66999	0.66323	0.65829	0.65321	0.64870	0.64470	0.64090	0.63770
4.45	0.69959	0.69283	0.68789	0.68281	0.67830	0.67430	0.67050	0.66730
4.50	0.73079	0.72403	0.71909	0.71401	0.70950	0.70550	0.70170	0.69850
4.55	0.76349	0.75673	0.75179	0.74671	0.74220	0.73820	0.73440	0.73120
4.60	0.79769	0.79093	0.78599	0.78091	0.77640	0.77240	0.76860	0.76540
4.65	0.83349	0.82673	0.82179	0.81671	0.81220	0.80820	0.80440	0.80120
4.70	0.87089	0.86413	0.85919	0.85411	0.84960	0.84560	0.84180	0.83860
4.75	0.90989	0.90313	0.89819	0.89311	0.88860	0.88460	0.88080	0.87760
4.80	0.95049	0.94373	0.93879	0.93371	0.92920	0.92520	0.92140	0.91820
4.85	0.99269	0.98593	0.98099	0.97591	0.97140	0.96740	0.96360	0.96040
4.90	1.03649	1.02973	1.02479	1.01971	1.01520	1.01120	1.00740	1.00420
4.95	1.08189	1.07513	1.07019	1.06511	1.06060	1.05660	1.05280	1.04960
5.00	1.12889	1.12213	1.11719	1.11211	1.10760	1.10360	1.10000	1.09680

TABLA (B.12) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA (MOLECULAS ESFERICAS).

T* / A*	C.000	C.025	C.050	C.075	C.100	C.125	C.150	C.175
0.50	217.718	205.791	194.569	184.062	174.514	165.615	157.289	149.625
0.55	170.161	157.804	147.024	137.871	129.286	121.204	113.675	106.746
0.60	91.018	86.148	81.704	77.525	73.681	70.115	66.789	63.676
0.65	65.241	61.832	58.693	55.763	53.053	50.541	48.199	45.999
0.70	44.088	41.568	39.247	37.083	35.075	33.215	31.468	29.848
0.75	38.370	36.434	34.634	32.964	31.419	30.005	28.688	27.433
0.80	33.931	32.393	30.975	29.674	28.423	27.222	26.071	24.961
0.85	25.266	24.313	23.459	22.678	21.973	21.340	20.767	19.245
0.90	21.573	20.579	19.562	18.645	17.824	17.087	16.418	15.836
0.95	18.520	17.634	16.813	16.051	15.338	14.675	14.054	13.476
1.00	16.133	15.369	14.661	14.003	13.388	12.816	12.281	11.779
1.05	14.228	13.561	12.942	12.367	11.827	11.328	10.860	10.421
1.10	12.652	12.072	11.542	11.051	10.591	10.159	9.750	9.366
1.15	11.409	10.883	10.394	9.940	9.515	9.119	8.749	8.402
1.20	10.347	9.873	9.433	9.024	8.641	8.284	7.950	7.638
1.25	9.450	9.020	8.623	8.249	7.902	7.578	7.274	6.990
1.30	8.684	8.291	7.926	7.587	7.270	6.973	6.696	6.437
1.35	8.024	7.664	7.328	7.016	6.725	6.452	6.198	5.959
1.40	7.451	7.118	6.807	6.520	6.251	5.999	5.763	5.543
1.45	6.950	6.641	6.355	6.086	5.834	5.602	5.383	5.178
1.50	6.508	6.227	5.962	5.702	5.451	5.217	5.001	4.796
1.60	5.766	5.513	5.278	5.059	4.853	4.662	4.482	4.314
1.70	5.171	4.946	4.736	4.540	4.358	4.187	4.027	3.877
1.80	4.683	4.480	4.292	4.116	3.951	3.798	3.654	3.518
1.90	4.277	4.093	3.922	3.762	3.613	3.473	3.342	3.218
2.00	3.935	3.766	3.610	3.467	3.327	3.199	3.079	2.967
2.20	3.490	3.346	3.213	3.089	2.971	2.862	2.760	2.664
2.40	3.148	3.027	2.912	2.802	2.697	2.600	2.509	2.424
2.60	2.855	2.754	2.641	2.545	2.455	2.371	2.291	2.217
2.80	2.596	2.507	2.405	2.318	2.237	2.162	2.091	2.024
3.00	2.370	2.295	2.211	2.132	2.059	1.990	1.926	1.865
3.20	2.178	2.114	2.049	1.987	1.928	1.872	1.819	1.768
3.40	1.999	1.943	1.887	1.834	1.783	1.734	1.687	1.642
3.60	1.831	1.783	1.735	1.689	1.645	1.602	1.561	1.521
3.80	1.673	1.632	1.593	1.556	1.520	1.486	1.453	1.421
4.00	1.523	1.488	1.455	1.423	1.392	1.362	1.333	1.304
5.00	1.178	1.151	1.087	1.047	1.009	0.973	0.939	0.907
6.00	0.965	0.928	0.892	0.859	0.828	0.799	0.772	0.746
10.00	0.516	0.514	0.514	0.514	0.514	0.514	0.514	0.514
100.00	0.079	0.077	0.074	0.072	0.070	0.068	0.066	0.064

T* / A*	C.200	C.225	C.250	C.275	C.300	C.350	C.400
0.50	144.567	135.517	125.567	115.731	105.937	96.227	86.603
0.55	99.394	89.280	79.443	69.933	60.573	51.319	42.154
0.60	60.804	50.088	39.363	28.701	18.060	8.433	-2.135
0.65	43.970	42.055	40.287	38.595	37.014	35.539	34.162
0.70	33.341	31.921	30.592	29.347	28.171	27.036	25.941
0.75	26.242	25.118	24.110	23.157	22.247	21.382	20.561
0.80	21.285	20.412	19.590	18.822	18.097	17.412	16.768
0.85	17.689	16.975	16.302	15.673	15.078	14.511	13.973
0.90	14.999	14.402	13.839	13.312	12.816	12.350	11.914
0.95	12.933	12.425	11.945	11.496	11.072	10.674	10.300
1.00	11.310	10.870	10.455	10.067	9.700	9.362	9.046
1.05	10.010	9.621	9.261	8.921	8.599	8.298	8.016
1.10	8.951	8.610	8.288	7.984	7.701	7.437	7.191
1.15	8.074	7.771	7.483	7.213	6.959	6.720	6.495
1.20	7.344	7.068	6.809	6.564	6.334	6.111	5.894
1.25	6.723	6.477	6.237	6.015	5.805	5.605	5.414
1.30	6.192	5.963	5.747	5.544	5.353	5.172	4.999
1.35	5.734	5.523	5.324	5.137	4.961	4.796	4.640
1.40	5.335	5.145	4.956	4.781	4.619	4.468	4.326
1.45	4.985	4.803	4.633	4.472	4.320	4.169	4.027
1.50	4.675	4.506	4.347	4.197	4.055	3.914	3.780
1.60	4.155	4.006	3.868	3.736	3.609	3.479	3.356
1.70	3.736	3.601	3.478	3.360	3.248	3.140	3.037
1.80	3.391	3.272	3.159	3.052	2.952	2.857	2.766
1.90	3.104	2.995	2.893	2.796	2.704	2.616	2.532
2.00	2.861	2.761	2.667	2.579	2.495	2.416	2.340
2.20	2.473	2.388	2.308	2.232	2.160	2.092	2.028
2.40	2.178	2.104	2.034	1.967	1.905	1.847	1.792
2.60	1.947	1.881	1.817	1.760	1.705	1.652	1.602
2.80	1.761	1.702	1.647	1.595	1.545	1.497	1.451
3.00	1.608	1.555	1.504	1.456	1.411	1.367	1.325
3.20	1.481	1.432	1.385	1.341	1.300	1.261	1.223
3.40	1.373	1.328	1.285	1.244	1.206	1.171	1.137
3.60	1.280	1.238	1.197	1.157	1.121	1.086	1.054
3.80	1.200	1.161	1.123	1.088	1.055	1.023	0.992
4.00	1.129	1.093	1.059	1.025	0.994	0.964	0.935
5.00	0.876	0.849	0.823	0.798	0.774	0.750	0.726
6.00	0.722	0.695	0.669	0.645	0.622	0.600	0.578
10.00	0.435	0.422	0.409	0.397	0.386	0.376	0.366
100.00	0.063	0.061	0.060	0.058	0.057	0.056	0.055

FUENTE: REF. (78).

TABLE (B.12) CONTINUACION.

1. / 2.	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85
0.50	54.749	78.769	73.224	48.257	43.742	39.669	35.769	32.655
0.55	54.115	50.289	46.771	43.793	40.474	37.480	34.732	32.026
0.60	37.112	34.751	32.451	30.182	28.501	26.791	25.242	23.832
0.65	27.106	25.481	23.839	22.356	21.010	19.783	18.664	17.659
0.70	20.926	19.551	18.324	17.212	16.201	15.278	14.435	13.670
0.75	16.422	15.359	14.400	13.730	13.142	12.621	12.161	11.761
0.80	13.592	12.735	11.988	11.348	10.825	10.399	9.971	9.534
0.85	11.376	10.816	10.340	9.948	9.639	9.316	8.979	8.634
0.90	9.710	9.320	8.985	8.698	8.457	8.253	8.082	7.946
0.95	8.420	8.161	7.934	7.741	7.581	7.451	7.346	7.261
1.00	7.451	7.251	7.081	6.941	6.821	6.716	6.621	6.541
1.05	6.781	6.611	6.461	6.331	6.221	6.126	6.041	5.961
1.10	6.381	6.231	6.091	5.961	5.851	5.756	5.671	5.591
1.15	6.111	5.981	5.861	5.751	5.656	5.571	5.491	5.416
1.20	5.931	5.811	5.701	5.601	5.516	5.441	5.371	5.301
1.25	5.781	5.671	5.571	5.481	5.401	5.331	5.261	5.191
1.30	5.651	5.551	5.461	5.381	5.311	5.241	5.171	5.101
1.35	5.541	5.451	5.371	5.301	5.231	5.161	5.091	5.021
1.40	5.451	5.371	5.301	5.231	5.161	5.091	5.021	4.951
1.45	5.381	5.311	5.241	5.171	5.101	5.031	4.961	4.891
1.50	5.321	5.251	5.181	5.111	5.041	4.971	4.901	4.831
1.55	5.271	5.201	5.131	5.061	4.991	4.921	4.851	4.781
1.60	5.231	5.161	5.091	5.021	4.951	4.881	4.811	4.741
1.65	5.201	5.131	5.061	4.991	4.921	4.851	4.781	4.711
1.70	5.171	5.101	5.031	4.961	4.891	4.821	4.751	4.681
1.75	5.151	5.081	5.011	4.941	4.871	4.801	4.731	4.661
1.80	5.131	5.061	4.991	4.921	4.851	4.781	4.711	4.641
1.85	5.111	5.041	4.971	4.901	4.831	4.761	4.691	4.621
1.90	5.101	5.031	4.961	4.891	4.821	4.751	4.681	4.611
1.95	5.091	5.021	4.951	4.881	4.811	4.741	4.671	4.601
2.00	5.081	5.011	4.941	4.871	4.801	4.731	4.661	4.591
2.05	5.071	5.001	4.931	4.861	4.791	4.721	4.651	4.581
2.10	5.061	4.991	4.921	4.851	4.781	4.711	4.641	4.571
2.15	5.051	4.981	4.911	4.841	4.771	4.701	4.631	4.561
2.20	5.041	4.971	4.901	4.831	4.761	4.691	4.621	4.551
2.25	5.031	4.961	4.891	4.821	4.751	4.681	4.611	4.541
2.30	5.021	4.951	4.881	4.811	4.741	4.671	4.601	4.531
2.35	5.011	4.941	4.871	4.801	4.731	4.661	4.591	4.521
2.40	5.001	4.931	4.861	4.791	4.721	4.651	4.581	4.511
2.45	4.991	4.921	4.851	4.781	4.711	4.641	4.571	4.501
2.50	4.981	4.911	4.841	4.771	4.701	4.631	4.561	4.491
2.55	4.971	4.901	4.831	4.761	4.691	4.621	4.551	4.481
2.60	4.961	4.891	4.821	4.751	4.681	4.611	4.541	4.471
2.65	4.951	4.881	4.811	4.741	4.671	4.601	4.531	4.461
2.70	4.941	4.871	4.801	4.731	4.661	4.591	4.521	4.451
2.75	4.931	4.861	4.791	4.721	4.651	4.581	4.511	4.441
2.80	4.921	4.851	4.781	4.711	4.641	4.571	4.501	4.431
2.85	4.911	4.841	4.771	4.701	4.631	4.561	4.491	4.421
2.90	4.901	4.831	4.761	4.691	4.621	4.551	4.481	4.411
2.95	4.891	4.821	4.751	4.681	4.611	4.541	4.471	4.401
3.00	4.881	4.811	4.741	4.671	4.601	4.531	4.461	4.391
3.05	4.871	4.801	4.731	4.661	4.591	4.521	4.451	4.381
3.10	4.861	4.791	4.721	4.651	4.581	4.511	4.441	4.371
3.15	4.851	4.781	4.711	4.641	4.571	4.501	4.431	4.361
3.20	4.841	4.771	4.701	4.631	4.561	4.491	4.421	4.351
3.25	4.831	4.761	4.691	4.621	4.551	4.481	4.411	4.341
3.30	4.821	4.751	4.681	4.611	4.541	4.471	4.401	4.331
3.35	4.811	4.741	4.671	4.601	4.531	4.461	4.391	4.321
3.40	4.801	4.731	4.661	4.591	4.521	4.451	4.381	4.311
3.45	4.791	4.721	4.651	4.581	4.511	4.441	4.371	4.301
3.50	4.781	4.711	4.641	4.571	4.501	4.431	4.361	4.291
3.55	4.771	4.701	4.631	4.561	4.491	4.421	4.351	4.281
3.60	4.761	4.691	4.621	4.551	4.481	4.411	4.341	4.271
3.65	4.751	4.681	4.611	4.541	4.471	4.401	4.331	4.261
3.70	4.741	4.671	4.601	4.531	4.461	4.391	4.321	4.251
3.75	4.731	4.661	4.591	4.521	4.451	4.381	4.311	4.241
3.80	4.721	4.651	4.581	4.511	4.441	4.371	4.301	4.231
3.85	4.711	4.641	4.571	4.501	4.431	4.361	4.291	4.221
3.90	4.701	4.631	4.561	4.491	4.421	4.351	4.281	4.211
3.95	4.691	4.621	4.551	4.481	4.411	4.341	4.271	4.201
4.00	4.681	4.611	4.541	4.471	4.401	4.331	4.261	4.191
4.05	4.671	4.601	4.531	4.461	4.391	4.321	4.251	4.181
4.10	4.661	4.591	4.521	4.451	4.381	4.311	4.241	4.171
4.15	4.651	4.581	4.511	4.441	4.371	4.301	4.231	4.161
4.20	4.641	4.571	4.501	4.431	4.361	4.291	4.221	4.151
4.25	4.631	4.561	4.491	4.421	4.351	4.281	4.211	4.141
4.30	4.621	4.551	4.481	4.411	4.341	4.271	4.201	4.131
4.35	4.611	4.541	4.471	4.401	4.331	4.261	4.191	4.121
4.40	4.601	4.531	4.461	4.391	4.321	4.251	4.181	4.111
4.45	4.591	4.521	4.451	4.381	4.311	4.241	4.171	4.101
4.50	4.581	4.511	4.441	4.371	4.301	4.231	4.161	4.091
4.55	4.571	4.501	4.431	4.361	4.291	4.221	4.151	4.081
4.60	4.561	4.491	4.421	4.351	4.281	4.211	4.141	4.071
4.65	4.551	4.481	4.411	4.341	4.271	4.201	4.131	4.061
4.70	4.541	4.471	4.401	4.331	4.261	4.191	4.121	4.051
4.75	4.531	4.461	4.391	4.321	4.251	4.181	4.111	4.041
4.80	4.521	4.451	4.381	4.311	4.241	4.171	4.101	4.031
4.85	4.511	4.441	4.371	4.301	4.231	4.161	4.091	4.021
4.90	4.501	4.431	4.361	4.291	4.221	4.151	4.081	4.011
4.95	4.491	4.421	4.351	4.281	4.211	4.141	4.071	4.001
5.00	4.481	4.411	4.341	4.271	4.201	4.131	4.061	3.991

TABLA (J.13) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6).

T _r /	T _r 13	14	16	20	22	24	26
0.50	181.183	141.965	114.877	96.773	83.876	74.269	66.811
0.55	100.961	88.901	72.410	61.337	53.461	47.554	42.719
0.60	60.396	50.396	40.460	32.145	26.876	22.954	19.879
0.65	40.061	33.641	27.900	22.752	18.931	15.842	13.282
0.70	37.089	31.278	27.365	23.510	20.740	18.053	15.032
0.75	29.119	26.029	21.623	18.666	16.479	14.384	12.623
0.80	23.480	21.110	17.406	15.224	13.311	11.719	10.209
0.85	19.551	17.345	14.877	12.731	11.326	10.265	9.146
0.90	16.553	14.383	12.404	10.555	9.479	8.796	8.094
0.95	14.253	12.453	10.795	9.408	8.425	7.646	7.052
1.00	12.452	11.226	9.443	8.266	7.197	6.760	6.348
1.05	11.011	9.938	8.398	7.347	6.585	6.008	5.556
1.10	9.838	8.870	7.527	6.596	5.920	5.408	5.007
1.15	8.870	8.024	6.805	5.972	5.387	4.908	4.549
1.20	8.061	7.298	6.200	5.448	4.962	4.487	4.162
1.25	7.372	6.555	5.555	5.003	4.460	4.179	3.832
1.30	6.702	6.153	5.258	4.620	4.185	3.826	3.548
1.35	6.285	5.704	4.865	4.289	3.870	3.552	3.302
1.40	5.865	5.308	4.532	4.000	3.612	3.317	3.085
1.45	5.462	4.961	4.275	3.745	3.385	3.116	2.894
1.50	5.120	4.655	3.962	3.520	3.183	2.927	2.725
1.60	4.548	4.133	3.547	3.139	2.842	2.616	2.438
1.70	4.087	3.722	3.195	2.831	2.586	2.383	2.206
1.80	3.739	3.380	2.905	2.577	2.354	2.154	2.010
1.90	3.393	3.095	2.662	2.364	2.145	1.979	1.848
2.00	3.127	2.853	2.456	2.193	1.982	1.830	1.709
2.20	2.702	2.467	2.127	1.893	1.721	1.589	1.486
2.40	2.379	2.174	1.876	1.671	1.520	1.405	1.314
2.60	2.126	1.963	1.679	1.496	1.362	1.266	1.179
2.80	1.921	1.758	1.489	1.335	1.236	1.145	1.069
3.00	1.755	1.604	1.389	1.239	1.128	1.044	0.978
3.20	1.615	1.478	1.279	1.141	1.040	0.962	0.901
3.40	1.491	1.370	1.179	1.056	0.965	0.893	0.836
3.60	1.379	1.278	1.106	0.987	0.900	0.833	0.780
3.80	1.308	1.197	1.036	0.925	0.843	0.781	0.731
4.00	1.257	1.127	0.975	0.871	0.794	0.735	0.688
5.00	0.956	0.874	0.757	0.675	0.616	0.576	0.546
6.00	0.788	0.719	0.621	0.556	0.503	0.467	0.437
8.00	0.471	0.431	0.371	0.330	0.299	0.276	0.258
100.00	0.049	0.361	0.050	0.043	0.038	0.034	0.031

T _r /	T _r 30	40	60	100	200	300	∞
0.40				82.116	42.416	38.761	29.792
0.45				34.032	24.032	22.101	17.152
0.50	56.100	41.333	29.698	21.323	15.443	14.316	11.420
0.55	36.322	27.209	19.880	14.857	10.859	10.114	8.178
0.60	25.425	19.310	14.311	10.771	8.141	7.611	6.222
0.65	18.907	14.495	10.875	8.331	6.190	5.997	4.945
0.70	14.611	11.352	8.611	6.691	5.200	4.894	4.066
0.75	11.787	9.203	7.082	5.334	4.159	4.103	3.431
0.80	9.736	7.657	5.904	4.668	3.719	3.514	2.953
0.85	8.224	6.510	5.056	4.047	3.236	3.063	2.588
0.90	7.075	5.632	4.402	3.548	2.856	2.707	2.286
0.95	6.181	4.964	3.855	3.151	2.552	2.421	2.063
1.00	5.464	4.393	3.470	2.828	2.203	2.187	1.869
1.05	4.892	3.965	3.129	2.562	2.096	1.992	1.708
1.10	4.417	3.574	2.846	2.339	1.922	1.827	1.571
1.15	4.019	3.262	2.607	2.150	1.773	1.687	1.454
1.20	3.684	2.999	2.403	1.989	1.665	1.586	1.352
1.25	3.397	2.771	2.228	1.848	1.536	1.460	1.266
1.30	3.149	2.575	2.075	1.726	1.434	1.368	1.186
1.35	2.931	2.403	1.942	1.619	1.350	1.286	1.117
1.40	2.744	2.252	1.824	1.523	1.273	1.213	1.055
1.45	2.577	2.119	1.714	1.438	1.205	1.148	1.000
1.50	2.428	1.998	1.625	1.362	1.143	1.089	0.950
1.60	2.175	1.796	1.466	1.231	1.038	0.988	0.863
1.70	1.969	1.630	1.332	1.122	0.948	0.903	0.791
1.80	1.790	1.491	1.222	1.031	0.873	0.832	0.730
1.90	1.636	1.374	1.128	0.953	0.809	0.771	0.678
2.00	1.531	1.274	1.047	0.886	0.756	0.718	0.632
2.20	1.333	1.112	0.916	0.777	0.663	0.632	0.557
2.40	1.180	0.986	0.815	0.692	0.592	0.563	0.498
2.60	1.059	0.886	0.731	0.623	0.535	0.509	0.450
2.80	0.961	0.805	0.666	0.567	0.487	0.463	0.411
3.00	0.879	0.737	0.611	0.520	0.448	0.426	0.378
3.20	0.811	0.680	0.566	0.480	0.410	0.395	0.350
3.40	0.752	0.631	0.524	0.440	0.385	0.366	0.325
3.60	0.702	0.589	0.489	0.417	0.360	0.342	0.304
3.80	0.656	0.553	0.459	0.391	0.339	0.321	0.286
4.00	0.620	0.520	0.432	0.368	0.319	0.302	0.269
5.00	0.480	0.403	0.335	0.285	0.248	0.234	0.209
6.00	0.370	0.320	0.274	0.234	0.201	0.191	0.171
10.00	0.231	0.193	0.160	0.135	0.118	0.111	0.099
100.00	0.027	0.021	0.017	0.014	0.012	0.011	0.009

FUENTE: REF. (78).

TABLA (B.14) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO NO ADITIVO
PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6).

T^*/T_c	T_c	15	16	18	20	22	24	26
0.50	-29.7669	-25.2085	-19.0562	-14.9494	-12.1317	-10.0713	-8.5239	-7.4946
0.55	-15.4643	-12.6867	-8.4523	-6.4513	-5.3463	-4.4848	-3.8968	-3.4968
0.60	-7.7572	-6.3808	-4.5023	-3.3065	-2.4519	-1.8198	-1.3898	-1.0968
0.65	-4.0737	-3.2918	-2.1493	-1.4540	-0.9934	-0.6717	-0.4386	-0.2867
0.70	-2.4371	-1.9671	-1.2897	-0.8491	-0.5235	-0.3022	-0.1867	-0.1067
0.75	-0.9443	-0.8288	-0.5186	-0.3268	-0.1919	-0.1067	-0.0567	-0.0267
0.80	-0.2899	-0.2689	-0.1633	-0.1031	-0.0594	-0.0316	-0.0167	-0.0067
0.85	0.0954	0.2219	0.3739	0.4531	0.4957	0.5187	0.5309	0.5409
0.90	0.3213	0.5113	0.6799	0.8200	0.9264	0.9988	1.0472	1.0809
0.95	0.4584	0.7022	0.9473	1.1844	1.4044	1.5988	1.7672	1.9109
1.00	0.5323	0.8562	0.1232	0.5710	0.9612	1.3488	1.7248	2.0909
1.05	0.5722	0.9414	0.3799	0.7672	1.1512	1.5350	1.9109	2.2789
1.10	0.5869	0.9801	0.5753	0.9581	1.3388	1.7248	2.1009	2.4709
1.15	0.5938	0.9882	0.7445	1.1414	1.5188	1.9064	2.2899	2.6589
1.20	0.5983	0.9771	0.9504	1.3231	1.6977	2.0833	2.4688	2.8368
1.25	0.5795	0.9345	1.1882	1.5089	1.8750	2.2588	2.6438	3.0109
1.30	0.5471	0.8502	1.4588	1.6923	2.0502	2.4319	2.8138	3.1809
1.35	0.5512	0.8331	1.5032	1.7770	2.1357	2.5172	2.9009	3.2689
1.40	0.5387	0.8201	1.4882	1.6628	2.0219	2.4027	2.7859	3.1568
1.45	0.5242	0.8055	1.4742	1.5498	1.9077	2.2886	2.6719	3.0448
1.50	0.5101	0.7916	1.4611	1.4378	1.7939	2.1748	2.5579	2.9328
1.60	0.4837	0.7662	1.4380	1.4168	1.6807	2.0607	2.4438	2.8208
1.70	0.4603	0.7403	1.4163	1.3959	1.5675	1.9467	2.3298	2.7088
1.80	0.4403	0.7254	1.4025	1.3861	1.4544	1.8327	2.2158	2.5968
1.90	0.4210	0.7046	1.3891	1.3750	1.3419	1.7187	2.1018	2.4848
2.00	0.4081	0.6862	1.3763	1.3641	1.2287	1.6047	1.9878	2.3728
2.20	0.3844	0.6753	1.3619	1.3532	1.1154	1.4907	1.8738	2.2608
2.40	0.3674	0.6603	1.3504	1.3448	1.0021	1.3767	1.7598	2.1488
2.60	0.3546	0.6466	1.3414	1.3375	0.8889	1.2627	1.6458	2.0368
2.80	0.3454	0.6354	1.3337	1.3311	0.7759	1.1487	1.5318	1.9248
3.00	0.3317	0.6208	1.3270	1.3259	0.6629	1.0347	1.4178	1.8128
3.20	0.3211	0.6111	1.3217	1.3219	0.5500	0.9207	1.3038	1.7008
3.40	0.3134	0.6044	1.3177	1.3190	0.4375	0.8067	1.1898	1.5888
3.60	0.3070	0.6003	1.3157	1.3170	0.3250	0.6927	1.0758	1.4768
3.80	0.3017	0.5972	1.3142	1.3159	0.2125	0.5787	0.9618	1.3648
4.00	0.2974	0.5946	1.3134	1.3154	0.1000	0.4647	0.8478	1.2528
5.00	0.3084	0.6136	1.3234	1.3254	0.3324	0.7324	1.3518	1.8600
6.00	0.3619	0.7087	1.4087	1.4207	0.6674	1.2674	2.2674	2.7674
10.00	0.7198	1.2898	2.1077	2.3233	3.3371	4.5493	5.7615	6.9737
100.00	0.1219	0.1374	0.1625	0.1855	0.2087	0.2319	0.2551	0.2783

T^*/T_c	T_c	30'	40	60	100	200	300	∞
0.40	-4.2834	-3.1128	-2.2834	-1.7128	-1.2834	-0.9128	-0.5834	-0.2834
0.45	-2.4756	-1.9128	-1.4756	-1.1128	-0.8128	-0.5834	-0.3834	-0.1834
0.50	-1.3165	-1.0128	-0.7128	-0.4756	-0.2834	-0.1834	-0.1034	-0.0534
0.55	-0.9128	-0.6128	-0.4128	-0.2834	-0.1834	-0.1034	-0.0534	-0.0234
0.60	-0.6128	-0.4128	-0.2834	-0.1834	-0.1034	-0.0534	-0.0234	-0.0134
0.65	-0.4128	-0.2834	-0.1834	-0.1034	-0.0534	-0.0234	-0.0134	-0.0034
0.70	-0.2834	-0.1834	-0.1034	-0.0534	-0.0234	-0.0134	-0.0034	-0.0014
0.75	-0.1834	-0.1034	-0.0534	-0.0234	-0.0134	-0.0034	-0.0014	-0.0004
0.80	-0.1034	-0.0534	-0.0234	-0.0134	-0.0034	-0.0014	-0.0004	-0.0001
0.85	-0.0534	-0.0234	-0.0134	-0.0034	-0.0014	-0.0004	-0.0001	-0.0000
0.90	-0.0234	-0.0134	-0.0034	-0.0014	-0.0004	-0.0001	-0.0000	-0.0000
0.95	-0.0134	-0.0034	-0.0014	-0.0004	-0.0001	-0.0000	-0.0000	-0.0000
1.00	-0.0034	-0.0014	-0.0004	-0.0001	-0.0000	-0.0000	-0.0000	-0.0000
1.05	0.0034	0.0014	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.10	0.0014	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.15	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.20	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.25	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.45	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.50	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.60	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.70	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.80	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.90	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.20	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.60	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2.80	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.20	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.60	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.80	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
100.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

FUENTE: REF. (78).

TABLA (B.15) TERCER COEFICIENTE VIRIAL REDUCIDO ADITIVO PARA
EL MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER (GASES POLARES).

$C^*(T^*, \rho^*)$											
T^*	ρ^*	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
1.0		0.4297	0.4440	0.5304	0.740						
1.2		0.5924	0.6177	0.7162	0.9216	1.268	1.78	2.5	3.4	4.6	7.
1.4		0.5683	0.5900	0.6679	0.8221	1.075	1.451	2.0	2.7	3.7	6.3
1.6		0.5180	0.5351	0.5940	0.7075	0.8899	1.158	1.53	2.03	2.69	4.72
1.8		0.4728	0.4861	0.5311	0.6161	0.7507	0.9455	1.214	1.572	2.03	3.36
2.0		0.4371	0.4476	0.4826	0.5478	0.6496	0.7957	0.995	1.257	1.595	2.46
2.5		0.3811	0.3873	0.4076	0.4445	0.5195	0.5807	0.6871	0.825	0.999	1.482
3.0		0.3523	0.3563	0.3692	0.3924	0.4275	0.4761	0.5403	0.6223	0.7248	1.002
4.0		0.3266	0.3286	0.3350	0.3463	0.3630	0.3859	0.4156	0.4529	0.4986	0.6194
6.0		0.3077	0.3085	0.3102	0.3151	0.3213	0.3296	0.3401	0.3532	0.3690	0.4095
8.0		0.2962	0.2966	0.2978	0.3000	0.3031	0.3072	0.3124	0.3188	0.3265	0.3459
10.0		0.2861	0.2863	0.2871	0.2884	0.2902	0.2926	0.2957	0.2995	0.3039	0.3151

FUENTE: REF. (38).

APENDICE C

INTEGRALES DE COLISION $\Omega^{(1,8)}$.

TABLA (C.1) INTEGRAL DE COLISION $\Omega^{(1, S)*}$ PARA
 EL MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(1,2)*}$	$\Omega^{(1,3)*}$	$\Omega^{(1,4)*}$	$\Omega^{(1,5)*}$	$\Omega^{(1,6)*}$	$\Omega^{(1,7)*}$	$\Omega^{(1,8)*}$	$\Omega^{(1,9)*}$
0.30	2.662	2.256	1.962	2.785	2.535	2.333	2.152	1.990	2.557
0.35	2.476	2.078	1.795	2.628	2.375	2.163	1.978	1.819	2.378
0.40	2.318	1.931	1.663	2.492	2.232	2.016	1.833	1.682	2.223
0.45	2.184	1.808	1.556	2.366	2.105	1.889	1.713	1.574	2.090
0.50	2.066	1.705	1.468	2.257	1.992	1.781	1.614	1.486	1.975
0.55	1.966	1.618	1.396	2.156	1.893	1.689	1.532	1.415	1.875
0.60	1.877	1.543	1.336	2.065	1.806	1.610	1.463	1.356	1.788
0.65	1.798	1.479	1.285	1.982	1.729	1.542	1.406	1.307	1.712
0.70	1.729	1.423	1.242	1.908	1.661	1.484	1.357	1.267	1.645
0.75	1.667	1.375	1.205	1.841	1.602	1.434	1.315	1.231	1.587
0.80	1.612	1.332	1.172	1.780	1.549	1.389	1.278	1.201	1.535
0.85	1.562	1.295	1.144	1.725	1.502	1.350	1.247	1.175	1.488
0.90	1.517	1.261	1.119	1.675	1.460	1.316	1.219	1.152	1.447
0.95	1.476	1.231	1.096	1.629	1.422	1.286	1.194	1.131	1.410
1.00	1.439	1.204	1.076	1.587	1.388	1.258	1.172	1.113	1.377
1.05	1.406	1.179	1.058	1.549	1.357	1.234	1.152	1.097	1.347
1.10	1.375	1.157	1.041	1.514	1.329	1.212	1.135	1.082	1.319
1.15	1.346	1.137	1.027	1.482	1.304	1.192	1.119	1.068	1.294
1.20	1.320	1.119	1.013	1.452	1.280	1.174	1.104	1.056	1.272
1.25	1.296	1.102	1.000	1.424	1.259	1.157	1.091	1.045	1.251
1.30	1.273	1.086	0.9887	1.399	1.239	1.142	1.078	1.035	1.232
1.35	1.253	1.072	0.9780	1.375	1.221	1.128	1.067	1.025	1.215
1.40	1.233	1.059	0.9680	1.353	1.205	1.115	1.057	1.016	1.198
1.45	1.215	1.046	0.9588	1.333	1.189	1.103	1.047	1.008	1.183
1.50	1.198	1.034	0.9502	1.314	1.175	1.092	1.037	1.000	1.169
1.55	1.182	1.023	0.9420	1.296	1.162	1.081	1.029	0.9929	1.156
1.60	1.167	1.013	0.9345	1.279	1.149	1.072	1.022	0.9860	1.144
1.65	1.153	1.004	0.9272	1.264	1.137	1.063	1.014	0.9795	1.133
1.70	1.140	0.9947	0.9205	1.248	1.126	1.054	1.007	0.9735	1.122
1.75	1.128	0.9860	0.9142	1.234	1.116	1.046	1.000	0.9677	1.112
1.80	1.116	0.9780	0.9082	1.221	1.106	1.038	0.9942	0.9623	1.103
1.85	1.105	0.9707	0.9023	1.209	1.097	1.031	0.9875	0.9569	1.094
1.90	1.094	0.9633	0.8968	1.197	1.088	1.024	0.9825	0.9520	1.085
1.95	1.084	0.9567	0.8917	1.186	1.080	1.018	0.9767	0.9473	1.078
2.00	1.073	0.9500	0.8867	1.175	1.073	1.012	0.9717	0.9427	1.070
2.10	1.057	0.9380	0.8775	1.156	1.055	1.000	0.9617	0.9343	1.056
2.20	1.041	0.9267	0.8688	1.138	1.045	0.9895	0.9525	0.9261	1.043
2.30	1.026	0.9167	0.8612	1.122	1.033	0.9800	0.9450	0.9190	1.032
2.40	1.012	0.9073	0.8538	1.107	1.022	0.9710	0.9375	0.9120	1.021
2.50	0.9996	0.8987	0.8470	1.093	1.012	0.9630	0.9300	0.9058	1.012
2.60	0.9878	0.8907	0.8407	1.081	1.002	0.9555	0.9233	0.8996	1.003

FUENTE: REF.: (38)

TABLA (C.1) CONTINUACION

T°	0(1,1)°	0(1,2)°	0(1,3)°	0(1,4)°	0(1,5)°	0(1,6)°	0(1,7)°	0(1,8)°	0(1,9)°
2.7	0.9770	0.8833	0.8347	1.069	0.9935	0.9485	0.9175	0.8940	0.9942
2.8	0.9672	0.8767	0.8290	1.058	0.9855	0.9415	0.9117	0.8887	0.9863
2.9	0.9576	0.8700	0.8237	1.048	0.9780	0.9355	0.9058	0.8836	0.9792
3.0	0.9490	0.8640	0.8187	1.039	0.9710	0.9275	0.8978	0.8756	0.9721
3.1	0.9406	0.8580	0.8138	1.030	0.9643	0.9240	0.8938	0.8742	0.9658
3.2	0.9328	0.8520	0.8093	1.022	0.9578	0.9185	0.8908	0.8698	0.9596
3.3	0.9256	0.8473	0.8048	1.014	0.9518	0.9135	0.8867	0.8656	0.9535
3.4	0.9186	0.8420	0.8007	1.007	0.9463	0.9085	0.8825	0.8617	0.9483
3.5	0.9120	0.8373	0.7967	0.9999	0.9408	0.9040	0.8783	0.8577	0.9433
3.6	0.9058	0.8327	0.7928	0.9932	0.9358	0.8995	0.8742	0.8539	0.9383
3.7	0.8998	0.8287	0.7892	0.9870	0.9308	0.8955	0.8700	0.8504	0.9333
3.8	0.8942	0.8240	0.7857	0.9811	0.9263	0.8915	0.8667	0.8469	0.9288
3.9	0.8888	0.8200	0.7822	0.9755	0.9218	0.8875	0.8633	0.8436	0.9246
4.0	0.8836	0.8167	0.7790	0.9700	0.9175	0.8840	0.8592	0.8404	0.9204
4.1	0.8785	0.8127	0.7758	0.9649	0.9133	0.8805	0.8558	0.8371	0.9167
4.2	0.8740	0.8093	0.7727	0.9600	0.9093	0.8770	0.8533	0.8342	0.9125
4.3	0.8694	0.8060	0.7697	0.9553	0.9055	0.8735	0.8500	0.8312	0.9088
4.4	0.8652	0.8027	0.7668	0.9507	0.9018	0.8705	0.8467	0.8283	0.9054
4.5	0.8610	0.7993	0.7640	0.9464	0.8985	0.8670	0.8442	0.8256	0.9021
4.6	0.8568	0.7960	0.7613	0.9422	0.8950	0.8640	0.8408	0.8229	0.8988
4.7	0.8530	0.7933	0.7585	0.9382	0.8918	0.8610	0.8383	0.8202	0.8954
4.8	0.8492	0.7907	0.7560	0.9343	0.8885	0.8585	0.8358	0.8176	0.8925
4.9	0.8456	0.7873	0.7535	0.9305	0.8855	0.8555	0.8332	0.8152	0.8892
5	0.8422	0.7847	0.7510	0.9269	0.8823	0.8530	0.8307	0.8127	0.8863
6	0.8374	0.7807	0.7475	0.9235	0.8793	0.8505	0.8283	0.8102	0.8833
7	0.8336	0.7770	0.7440	0.9202	0.8763	0.8480	0.8260	0.8078	0.8803
8	0.8300	0.7735	0.7405	0.9170	0.8733	0.8455	0.8235	0.8053	0.8773
9	0.8264	0.7700	0.7370	0.9138	0.8703	0.8430	0.8210	0.8028	0.8743
10	0.8230	0.7665	0.7335	0.9107	0.8673	0.8405	0.8185	0.7998	0.8713
20	0.6640	0.6293	0.6048	0.7432	0.7160	0.6950	0.6783	0.6643	0.7242
30	0.6232	0.5909	0.5680	0.7005	0.6750	0.6555	0.6396	0.6264	0.6842
40	0.5960	0.5651	0.5432	0.6718	0.6475	0.6285	0.6135	0.6007	0.6571
50	0.5756	0.5459	0.5248	0.6504	0.6268	0.6085	0.5940	0.5817	0.6367
60	0.5596	0.5307	0.5100	0.6335	0.6105	0.5930	0.5784	0.5664	0.6208
70	0.5464	0.5181	0.4980	0.6194	0.5970	0.5795	0.5657	0.5539	0.6075
80	0.5352	0.5075	0.4878	0.6076	0.5855	0.5685	0.5548	0.5433	0.5963
90	0.5256	0.4984	0.4790	0.5973	0.5755	0.5590	0.5454	0.5342	0.5867
100	0.5170	0.4903	0.4713	0.5882	0.5670	0.5505	0.5371	0.5261	0.5779
200	0.4644	0.4403	0.4233	0.5320	0.5128	0.4978	0.4857	0.4757	0.5246
300	0.4360	0.4135	0.3975	0.5016	0.4835	0.4694	0.4580	0.4486	0.4954
400	0.4170	0.3955	0.3802	0.4811	0.4638	0.4502	0.4393	0.4302	0.4758

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.2) FUNCIONES PARA CALCULAR LAS
 APROXIMACIONES PARA LOS COEFICIENTES DE
 TRANSPORTE DE SUSTANCIAS PURAS, PARA EL
 MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

T^*	$f_{\mu}^{(2)}$	$f_K^{(2)}$	$f_D^{(2)}$
0.30	1.0014	1.0022	1.0001
0.50	1.0002	1.0003	1.0000
0.75	1.0000	1.0000	1.0000
1.00	1.0000	1.0001	1.0000
1.25	1.0001	1.0002	1.0002
1.5	1.0004	1.0006	1.0006
2.0	1.0014	1.0021	1.0016
2.5	1.0025	1.0038	1.0026
3.0	1.0034	1.0052	1.0037
4.0	1.0049	1.0076	1.0050
5.0	1.0058	1.0090	1.0059
10.0	1.0075	1.0116	1.0076
50.0	1.0079	1.0124	1.0080
100.0	1.0080	1.0125	1.0080
400.0	1.0080	1.0125	1.0080

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.3) LAS INTEGRALES DE COLISION $\Omega(1,S)^*$

PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE SUTHERLAND.

ξ	T^*	$\Omega(1,1)^*$	$\Omega(1,2)^*$	$\Omega(1,3)^*$	$\Omega(2,2)^*$	$\Omega(2,3)^*$	$\Omega(3,3)^*$
0.00	∞	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.01	50	1.0034	1.0023	1.0017	1.0036	1.0027	1.0021
0.02	25	1.0072	1.0045	1.0034	1.0074	1.0055	1.0041
0.03	16.67	1.0112	1.0068	1.0052	1.0116	1.0084	1.0066
0.04	12.50	1.0154	1.0091	1.0070	1.0159	1.0114	1.0092
0.05	10.00	1.0198	1.0115	1.0088	1.0205	1.0146	1.0114
0.075	6.67	1.0318	1.0179	1.0137	1.0330	1.0232	1.0177
0.100	5.00	1.0450	1.0346	1.0188	1.0468	1.0325	1.0248
0.125	4.00	1.0592	1.0319	1.0243	1.0617	1.0425	1.0322
0.150	3.33	1.0738	1.0397	1.0302	1.0774	1.0532	1.0400
0.175	2.86	1.0888	1.0479	1.0366	1.0939	1.0645	1.0483
0.200	2.50	1.1042	1.0566	1.0432	1.1115	1.0763	1.0570
0.225	2.22				1.1285		
0.250	2.00	1.1348	1.0751	1.0576	1.1464	1.1014	1.0752
0.375	1.33	1.2096	1.1248	1.0972	1.2376	1.1694	1.1272
0.500	1.00	1.2802	1.1765	1.1379	1.3264	1.2404	1.1837
0.625	0.800	1.3466	1.2284	1.1776	1.4090	1.3101	1.2419
0.750	0.667	1.4090	1.2793	1.2163	1.4846	1.3763	1.2993
0.875	0.571	1.4676	1.3286	1.2542	1.5537	1.4383	1.3547
1.000	0.500	1.5228	1.3757	1.2915	1.6167	1.4957	1.4071
1.125	0.444	1.5748	1.4205	1.3280	1.6753	1.5491	1.4565
1.250	0.400	1.6238	1.4630	1.3635	1.7294	1.5988	1.4980
1.375	0.364	1.6702	1.5034	1.3980	1.7800	1.6452	1.5463
1.500	0.333	1.7142	1.5417	1.4313	1.8275	1.6889	1.5872
1.625	0.308	1.7560	1.5782	1.4634	1.8725	1.7301	1.6238
1.750	0.286	1.7962	1.6131	1.4944	1.9153	1.7693	1.6631
1.875	0.267	1.8344	1.6465	1.5242	1.9560	1.8066	1.6973
2.00	0.250	1.8714	1.6789	1.5529	1.9950	1.8422	1.7305

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.4) LAS INTEGRALES DE COLISION $\Omega^{(1,5)*}$
 PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE PARA
 EL MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO.

$T^* = kT/\epsilon$		z	5.00	2.500	1.667	1.250	1.0	0.833	0.500
$1/T^*$		0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	2.0
$1/R$	$1, s$								
0.4	1,1	1.0000	1.1513	1.3388	1.5263	1.7038	1.8713	2.0300	2.5638
	1,2	1.0000	1.0925	1.2113	1.3421	1.4725	1.5996	1.7233	2.1804
	1,3	1.0000	1.0654	1.1483	1.2431	1.3429	1.4418	1.5396	1.9183
	2,2	1.0000	1.1833	1.4333	1.7100	1.9817	2.2417	2.4908	3.3688
0.6	1,1	1.0000	1.0911	1.1894	1.2794	1.3578	1.4267	1.4872	1.6578
	1,2	1.0000	1.0581	1.1257	1.1944	1.2593	1.3191	1.3746	1.5535
	1,3	1.0000	1.0418	1.0916	1.1440	1.1966	1.2467	1.2944	1.4629
	2,2	1.0000	1.0996	1.2335	1.3687	1.4933	1.6052	1.7057	2.0037
0.8	1,1	1.0000	1.0491	1.0747	1.1261	1.1519	1.1700	1.1844	1.2234
	1,2	1.0000	1.0315	1.0688	1.1001	1.1244	1.1432	1.1583	1.1977
	1,3	1.0000	1.0217	1.0515	1.0792	1.1029	1.1222	1.1379	1.1796
	2,2	1.0000	1.0573	1.1259	1.1823	1.2231	1.2520	1.2723	1.3093

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.5) LAS INTEGRALES DE COLISION $\Omega^{(1,5)*}$ PARA EL MODELO
 DE POTENCIAL DE KIHARA.

T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(1,2)*}$	$\Omega^{(1,3)*}$	$\Omega^{(1,4)*}$	T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(1,2)*}$	$\Omega^{(1,3)*}$	$\Omega^{(1,4)*}$
0.60	1.882	1.545	2.085	1.815	0.60	1.795	1.505	1.981	1.780
0.70	1.733	1.425	1.923	1.667	0.70	1.666	1.397	1.811	1.620
0.80	1.615	1.333	1.791	1.553	0.80	1.562	1.314	1.726	1.518
0.90	1.519	1.262	1.653	1.462	0.90	1.478	1.219	1.631	1.436
1.00	1.441	1.205	1.543	1.389	1.00	1.408	1.197	1.551	1.369
1.10	1.376	1.158	1.418	1.330	1.10	1.350	1.153	1.481	1.318
1.20	1.321	1.120	1.355	1.281	1.20	1.301	1.119	1.426	1.270
1.30	1.275	1.087	1.302	1.240	1.30	1.259	1.089	1.379	1.232
1.40	1.234	1.060	1.255	1.205	1.40	1.222	1.061	1.337	1.200
1.50	1.199	1.030	1.215	1.175	1.50	1.190	1.041	1.300	1.172
1.60	1.166	0.999	1.185	1.150	1.60	1.162	1.019	1.267	1.149
1.70	1.137	0.973	1.155	1.125	1.70	1.137	0.995	1.237	1.127
1.80	1.111	0.950	1.128	1.103	1.80	1.114	0.973	1.210	1.106
1.90	1.088	0.929	1.103	1.083	1.90	1.092	0.952	1.185	1.086
2.00	1.067	0.910	1.080	1.064	2.00	1.071	0.932	1.162	1.067
2.10	1.048	0.892	1.058	1.046	2.10	1.051	0.913	1.140	1.049
2.20	1.030	0.875	1.037	1.029	2.20	1.032	0.895	1.119	1.032
2.30	1.013	0.859	1.017	1.013	2.30	1.014	0.878	1.099	1.016
2.40	0.997	0.844	0.998	0.998	2.40	0.997	0.862	1.080	0.999
2.50	0.982	0.829	0.980	0.982	2.50	0.981	0.847	1.062	0.982
2.60	0.968	0.815	0.963	0.968	2.60	0.966	0.832	1.045	0.966
2.70	0.954	0.801	0.947	0.954	2.70	0.952	0.818	1.029	0.952
2.80	0.941	0.788	0.932	0.941	2.80	0.940	0.804	1.014	0.940
2.90	0.929	0.775	0.918	0.929	2.90	0.928	0.791	0.999	0.928
3.00	0.917	0.763	0.905	0.917	3.00	0.917	0.778	0.985	0.917
3.10	0.906	0.751	0.893	0.906	3.10	0.906	0.766	0.972	0.906
3.20	0.895	0.740	0.881	0.895	3.20	0.895	0.754	0.960	0.895
3.30	0.885	0.729	0.870	0.885	3.30	0.885	0.743	0.948	0.885
3.40	0.875	0.718	0.859	0.875	3.40	0.875	0.732	0.937	0.875
3.50	0.865	0.708	0.849	0.865	3.50	0.865	0.722	0.926	0.865
3.60	0.856	0.698	0.839	0.856	3.60	0.856	0.712	0.916	0.856
3.70	0.847	0.688	0.830	0.847	3.70	0.847	0.702	0.906	0.847
3.80	0.838	0.679	0.821	0.838	3.80	0.838	0.693	0.896	0.838
3.90	0.830	0.670	0.812	0.830	3.90	0.830	0.684	0.887	0.830
4.00	0.822	0.661	0.804	0.822	4.00	0.822	0.675	0.878	0.822
4.10	0.814	0.653	0.796	0.814	4.10	0.814	0.666	0.869	0.814
4.20	0.806	0.645	0.788	0.806	4.20	0.806	0.658	0.861	0.806
4.30	0.799	0.637	0.780	0.799	4.30	0.799	0.650	0.853	0.799
4.40	0.791	0.630	0.772	0.791	4.40	0.791	0.642	0.845	0.791
4.50	0.784	0.622	0.765	0.784	4.50	0.784	0.634	0.837	0.784
4.60	0.777	0.615	0.757	0.777	4.60	0.777	0.626	0.830	0.777
4.70	0.770	0.608	0.750	0.770	4.70	0.770	0.618	0.822	0.770
4.80	0.763	0.601	0.743	0.763	4.80	0.763	0.611	0.815	0.763
4.90	0.756	0.594	0.736	0.756	4.90	0.756	0.604	0.808	0.756
5.00	0.750	0.587	0.729	0.750	5.00	0.750	0.597	0.801	0.750
5.10	0.743	0.580	0.722	0.743	5.10	0.743	0.590	0.794	0.743
5.20	0.737	0.573	0.715	0.737	5.20	0.737	0.583	0.787	0.737
5.30	0.731	0.566	0.708	0.731	5.30	0.731	0.576	0.781	0.731
5.40	0.725	0.560	0.701	0.725	5.40	0.725	0.569	0.774	0.725
5.50	0.719	0.553	0.694	0.719	5.50	0.719	0.562	0.768	0.719
5.60	0.713	0.547	0.688	0.713	5.60	0.713	0.556	0.762	0.713
5.70	0.707	0.541	0.682	0.707	5.70	0.707	0.550	0.756	0.707
5.80	0.701	0.535	0.676	0.701	5.80	0.701	0.544	0.750	0.701
5.90	0.695	0.529	0.670	0.695	5.90	0.695	0.538	0.744	0.695
6.00	0.690	0.523	0.664	0.690	6.00	0.690	0.532	0.738	0.690

$a = 0.0$

$a = 0.1$

T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(1,2)*}$	$\Omega^{(1,3)*}$	$\Omega^{(1,4)*}$	T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(1,2)*}$	$\Omega^{(1,3)*}$	$\Omega^{(1,4)*}$
0.60	1.715	1.472	1.885	1.690	0.60	1.627	1.429	1.793	1.628
0.70	1.600	1.375	1.760	1.575	0.70	1.537	1.347	1.692	1.529
0.80	1.516	1.301	1.660	1.481	0.80	1.463	1.282	1.606	1.449
0.90	1.443	1.241	1.553	1.410	0.90	1.400	1.220	1.534	1.383
1.00	1.381	1.183	1.512	1.350	1.00	1.348	1.180	1.472	1.329
1.10	1.329	1.163	1.453	1.301	1.10	1.303	1.160	1.410	1.285
1.20	1.285	1.120	1.401	1.250	1.20	1.264	1.120	1.374	1.247
1.30	1.247	1.083	1.357	1.224	1.30	1.230	1.095	1.334	1.215
1.40	1.212	1.060	1.310	1.194	1.40	1.201	1.073	1.300	1.188
1.50	1.184	1.048	1.266	1.169	1.50	1.175	1.054	1.270	1.165
1.60	1.159	1.037	1.226	1.146	1.60	1.151	1.037	1.243	1.144
1.70	1.137	1.027	1.189	1.125	1.70	1.128	1.021	1.218	1.124
1.80	1.117	1.017	1.155	1.105	1.80	1.107	1.007	1.194	1.105
1.90	1.099	1.007	1.123	1.086	1.90	1.087	0.993	1.171	1.086
2.00	1.082	0.997	1.093	1.068	2.00	1.068	0.980	1.149	1.068
2.10	1.067	0.987	1.064	1.050	2.10	1.050	0.968	1.128	1.050
2.20	1.053	0.978	1.037	1.033	2.20	1.033	0.957	1.108	1.033
2.30	1.040	0.969	1.012	1.010	2.30	1.017	0.947	1.089	1.017
2.40	1.028	0.960	0.988	0.987	2.40	1.005	0.937	1.071	1.005
2.50	1.017	0.951	0.965	0.965	2.50	0.994	0.927	1.054	0.994
2.60	1.007	0.942	0.943	0.943	2.60	0.984	0.918	1.038	0.984
2.70	0.997	0.934	0.924	0.924	2.70	0.974	0.909	1.023	0.974
2.80	0.988	0.926	0.906	0.906	2.80	0.965	0.901	1.008	0.965
2.90	0.979	0.918	0.888	0.888	2.90	0.956	0.893	0.993	0.956
3.00	0.971	0.910	0.870	0.870	3.00	0.948	0.886	0.979	0.948
3.10	0.963	0.903	0.862	0.862	3.10	0.940	0.879	0.965	0.940
3.20	0.956	0.896	0.855	0.855	3.20	0.933	0.872	0.951	0.933
3.30	0.949	0.889	0.848	0.848	3.30	0.926	0.865	0.938	0.926
3.40	0.942	0.882	0.839	0.839	3.40	0.919	0.858	0.925	0.919
3.50	0.936	0.875	0.830	0.830	3.50	0.913	0.852	0.912	0.913
3.60	0.930	0.868	0.823	0.823	3.60	0.907	0.846	0.900	0.907
3.70	0.924	0.861	0.817	0.817	3.70	0.901	0.840	0.888	0.901
3.80	0.918	0.854	0.811	0.811	3.80	0.895	0.834	0.876	0.895
3.90	0.913	0.848	0.806	0.806	3.90	0.890	0.829	0.864	0.890
4.00	0.907	0.842	0.800	0.800	4.00	0.885	0.824	0.853	0.885
4.10	0.902	0.836	0.795	0.795	4.10	0.880	0.819	0.842	0.880
4.20	0.897	0.830	0.789	0.789	4.20	0.875	0.814	0.832	0.875
4.30	0.892	0.825	0.784	0.784	4.30	0.870	0.809	0.822	0.870
4.40	0.887	0.820	0.779	0.779	4.40	0.865	0.804	0.812	0.865
4.50	0.882	0.815	0.774	0.774	4.50	0.860	0.800	0.802	0.860
4.60	0.877	0.810	0.769	0.769	4.60	0.855	0.795	0.792	0.855
4.70	0.872	0.805	0.764	0.764	4.70	0.850	0.790	0.782	0.850
4.80	0.867	0.800	0.759	0.759	4.80	0.845	0.785	0.772	0.845
4.90	0.862	0.795	0.754	0.754	4.90	0.840	0.780	0.762	0.840
5.00	0.857	0.790	0.749	0.749	5.00	0.835	0.775	0.752	0.835
5.10	0.852	0.785	0.744	0.744	5.10	0.830	0.770	0.742	0.830
5.20	0.847	0.780	0.739	0.739	5.20	0.825	0.765	0.732	0.825
5.30	0.842	0.775	0.734	0.734	5.30	0.820	0.760	0.722	0.820
5.40	0.837	0.770	0.729	0.729	5.40	0.815	0.755	0.712	0.815
5.50	0.832	0.765	0.724	0.724	5.50	0.810	0.750	0.702	0.810
5.60	0.827	0.760	0.719	0.719	5.60	0.805	0.745	0.692	0.805
5.70	0.822	0.755	0.714	0.714	5.70	0.800	0.740	0.682	0.800
5.80	0.817	0.750	0.709	0.709	5.80	0.795	0.735	0.672	0.795
5.90	0.812	0.745	0.704	0.704	5.90	0.790	0.730	0.662	0.790
6.00	0.807	0.740	0.700	0.700	6.00	0.785	0.725	0.652	0.785

$a = 0.2$

$a = 0.3$

TABLA (C.5) CONTINUACION

T*	$Q^{(1,0)}$	$Q^{(2,0)}$	$Q^{(3,0)}$	$Q^{(4,0)}$
0.60	1.525	1.367	1.686	1.557
0.70	1.453	1.301	1.606	1.476
0.80	1.381	1.238	1.537	1.409
0.90	1.311	1.205	1.478	1.354
1.00	1.241	1.180	1.420	1.300
1.10	1.264	1.139	1.381	1.267
1.20	1.232	1.113	1.342	1.243
1.30	1.204	1.091	1.308	1.205
1.40	1.180	1.072	1.278	1.181
1.50	1.158	1.056	1.252	1.150
1.60	1.092	1.008	1.172	1.096
1.70	1.046	0.9727	1.119	1.055
1.80	1.013	0.9484	1.081	1.026
1.90	0.9870	0.9266	1.052	1.001
2.00	0.9674	0.9115	1.030	0.9801
2.10	0.9509	0.9020	1.012	0.9620
2.20	0.9371	0.8911	0.9968	0.9501
2.30	0.9253	0.8823	0.9843	0.9505
2.40	0.9150	0.8742	0.9737	0.9420
2.50	0.9060	0.8671	0.9644	0.9346
2.60	0.8981	0.8618	0.9565	0.9113
2.70	0.8909	0.8584	0.9470	0.8941
2.80	0.8843	0.8561	0.9371	0.8807
2.90	0.8781	0.8548	0.9268	0.8693
3.00	0.8723	0.8543	0.9163	0.8590
3.10	0.8669	0.8546	0.9056	0.8496
3.20	0.8619	0.8556	0.8946	0.8416
3.30	0.8572	0.8572	0.8837	0.8377
3.40	0.8528	0.8593	0.8730	0.8310
3.50	0.8487	0.8614	0.8626	0.8248

$\alpha = 0.04$

T*	$Q^{(1,0)}$	$Q^{(2,0)}$	$Q^{(3,0)}$	$Q^{(4,0)}$
0.60	1.440	1.326	1.576	1.476
0.70	1.387	1.273	1.514	1.413
0.80	1.342	1.228	1.460	1.359
0.90	1.302	1.191	1.412	1.313
1.00	1.267	1.160	1.371	1.275
1.10	1.237	1.133	1.335	1.242
1.20	1.211	1.111	1.303	1.214
1.30	1.187	1.091	1.275	1.190
1.40	1.166	1.075	1.250	1.169
1.50	1.148	1.060	1.228	1.150
1.60	1.090	1.016	1.161	1.095
1.70	1.050	0.9857	1.114	1.059
1.80	1.021	0.9641	1.081	1.032
1.90	0.9987	0.9473	1.056	1.013
2.00	0.9809	0.9341	1.032	0.9908
2.10	0.9663	0.9230	1.020	0.9819
2.20	0.9540	0.9136	1.006	0.9732
2.30	0.9436	0.9055	0.9949	0.9642
2.40	0.9345	0.8984	0.9852	0.9565
2.50	0.9263	0.8920	0.9768	0.9498
2.60	0.9199	0.8772	0.9518	0.9235
2.70	0.9147	0.8573	0.9317	0.9151
2.80	0.9106	0.8466	0.9220	0.9099
2.90	0.9071	0.8475	0.9118	0.8945
3.00	0.9041	0.8497	0.9005	0.8894
3.10	0.9018	0.8520	0.8957	0.8792
3.20	0.9003	0.8568	0.8891	0.8728
3.30	0.8994	0.8613	0.8811	0.8668
3.40	0.8992	0.8663	0.8776	0.8609
3.50	0.8994	0.8714	0.8723	0.8547

$\alpha = 0.05$

T*	$Q^{(1,0)}$	$Q^{(2,0)}$	$Q^{(3,0)}$	$Q^{(4,0)}$
0.60	1.436	1.257	1.457	1.387
0.70	1.389	1.220	1.414	1.343
0.80	1.348	1.188	1.376	1.305
0.90	1.310	1.161	1.343	1.272
1.00	1.275	1.138	1.313	1.243
1.10	1.193	1.118	1.287	1.218
1.20	1.174	1.101	1.263	1.196
1.30	1.157	1.086	1.242	1.176
1.40	1.141	1.072	1.223	1.158
1.50	1.127	1.060	1.205	1.142
1.60	1.082	1.024	1.149	1.093
1.70	1.050	0.9975	1.109	1.060
1.80	1.026	0.9786	1.079	1.037
1.90	1.007	0.9611	1.057	1.010
2.00	0.9923	0.9456	1.040	1.006
2.10	0.9799	0.9319	1.026	0.9940
2.20	0.9694	0.9190	1.014	0.9854
2.30	0.9605	0.9081	1.004	0.9776
2.40	0.9528	0.9020	0.9958	0.9709
2.50	0.9460	0.9006	0.9885	0.9649
2.60	0.9401	0.8997	0.9823	0.9601
2.70	0.9351	0.8974	0.9761	0.9563
2.80	0.9304	0.8974	0.9711	0.9533
2.90	0.8992	0.8778	0.9399	0.9242
3.00	0.8902	0.8701	0.9312	0.9169
3.10	0.8828	0.8637	0.9243	0.9109
3.20	0.8763	0.8582	0.9184	0.9055
3.30	0.8710	0.8543	0.9132	0.9006
3.40	0.8662	0.8508	0.9086	0.8958
3.50	0.8619	0.8476	0.9042	0.8908
3.60	0.8579	0.8445	0.8999	0.8853

$\alpha = 0.06$

T*	$Q^{(1,0)}$	$Q^{(2,0)}$	$Q^{(3,0)}$	$Q^{(4,0)}$
0.60	1.318	1.139	1.420	1.274
0.70	1.237	1.065	1.322	1.181
0.80	1.170	1.008	1.253	1.107
0.90	1.115	0.9627	1.189	1.047
1.00	1.068	0.9206	1.129	0.9983
1.10	1.029	0.8974	1.081	0.9583
1.20	0.9939	0.8755	1.040	0.9284
1.30	0.9675	0.8537	1.005	0.8990
1.40	0.9451	0.8371	0.9747	0.8771
1.50	0.9219	0.8241	0.9487	0.8582
1.60	0.8902	0.7844	0.8709	0.8059
1.70	0.8214	0.7014	0.8260	0.7555
1.80	0.7651	0.7167	0.7970	0.7504
1.90	0.7170	0.7367	0.7772	0.7434
2.00	0.6735	0.7294	0.7622	0.7342
2.10	0.6332	0.7239	0.7511	0.7274
2.20	0.5958	0.7187	0.7425	0.7223
2.30	0.5608	0.7164	0.7368	0.7183
2.40	0.5283	0.7137	0.7304	0.7151
2.50	0.4981	0.7115	0.7241	0.7123
2.60	0.4700	0.7050	0.7148	0.7058
2.70	0.4441	0.7022	0.7085	0.7021
2.80	0.4204	0.7000	0.7047	0.6996
2.90	0.3986	0.6986	0.7022	0.6981
3.00	0.3784	0.6975	0.7005	0.6976
3.10	0.3596	0.6966	0.6992	0.6970
3.20	0.3421	0.6959	0.6981	0.6965
3.30	0.3258	0.6953	0.6973	0.6960
3.40	0.3107	0.6947	0.6965	0.6954
3.50	0.2967	0.6941	0.6955	0.6949

$\alpha = 0.07$

TABLA (C.6) INTEGRALES DE COLISION PARA CALCULOS LOS COEFICIENTES DE

TRANSPORTE PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO

$$(EXP-6). \quad Z^{(1,S)}(T^*) = [T^*(1 - \frac{6}{\alpha})]^{1/3} (\sigma/r_m)^2 \Omega^{(1,S)*}(T^*)$$

n = 12

T^*	$Z^{(1,1)}$	$Z^{(1,2)}$	$Z^{(1,3)}$	$Z^{(1,4)}$	$Z^{(1,5)}$	$Z^{(1,6)}$
0.	1.1870	1.0551	0.9672	0.9027	0.8572	1.1178
0.1	1.1911	1.0523	0.9584	0.8883	0.8320	1.1079
0.2	1.1662	1.0142	0.0925	0.8113	0.7338	1.0704
0.3	1.1243	0.9515	0.8232	0.7239	0.6475	1.0161
0.4	1.0750	0.8900	0.7597	0.6667	0.6005	0.9641
0.5	1.0282	0.8402	0.7160	0.6328	0.5764	0.9194
0.6	0.9873	0.8025	0.6870	0.6131	0.5643	0.8828
0.7	0.9530	0.7745	0.6679	0.6019	0.5589	0.8536
0.8	0.9248	0.7538	0.6555	0.5939	0.5572	0.8305
0.9	0.9016	0.7387	0.6475	0.5930	0.5576	0.8125
1.0	0.8825	0.7272	0.6425	0.5923	0.5593	0.7985
1.2	0.8541	0.7130	0.6385	0.5942	0.5646	0.7793
1.4	0.8350	0.7058	0.6388	0.5985	0.5711	0.7684
1.6	0.8221	0.7028	0.6414	0.6039	0.5779	0.7625
1.8	0.8135	0.7025	0.6451	0.6096	0.5845	0.7601
2.0	0.8080	0.7037	0.6496	0.6155	0.5910	0.7600
2.5	0.8023	0.7104	0.6616	0.6296	0.6059	0.7654
3.0	0.8031	0.7195	0.6735	0.6425	0.6180	0.7746
3.5	0.8070	0.7288	0.6847	0.6541	0.6305	0.7853
4	0.8126	0.7382	0.6950	0.6644	0.6404	0.7963
5	0.8253	0.7556	0.7129	0.6819	0.6572	0.8174
6	0.8384	0.7700	0.7280	0.6962	0.6705	0.8364
7	0.8509	0.7842	0.7409	0.7081	0.6817	0.8533
8	0.8623	0.7961	0.7520	0.7185	0.6912	0.8680
9	0.8730	0.8067	0.7618	0.7272	0.6993	0.8813
10	0.8829	0.8160	0.7702	0.7351	0.7066	0.8929
12	0.9002	0.8322	0.7848	0.7485	0.7189	0.9133
14	0.9150	0.8457	0.7969	0.7594	0.7292	0.9301
16	0.9280	0.8572	0.8074	0.7690	0.7380	0.9444
18	0.9394	0.8674	0.8164	0.7773	0.7459	0.9568
20	0.9497	0.8762	0.8245	0.7846	0.7530	0.9680
25	0.9710	0.8951	0.8415	0.8007	0.7682	0.9910
30	0.9885	0.9103	0.8555	0.8138	0.7808	1.0094
35	1.0032	0.9232	0.8674	0.8253	0.7921	1.0250
40	1.0157	0.9346	0.8781	0.8355	0.8021	1.0385
45	1.0270	0.9446	0.8876	0.8450	0.8114	1.0508
50	1.0371	0.9538	0.8965	0.8535	0.8199	1.0614
60	1.0549	0.9701	0.9123	0.8691	0.8355	1.0807
70	1.0700	0.9846	0.9264	0.8827	0.8495	1.0978
80	1.0834	0.9973	0.9388	0.8957	0.8622	1.1129
90	1.0959	1.0091	0.9504	0.9074	0.8743	1.1265
100	1.1071	1.0201	0.9615	0.9184	0.8853	1.1391
200	1.1906	1.1038	1.0462	1.0049	0.9729	1.2356

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

$\alpha = 12$						
T^*	$Z^{(2, 2)}$	$Z^{(2, 3)}$	$Z^{(2, 4)}$	$Z^{(2, 5)}$	$Z^{(2, 6)}$	$Z^{(2, 7)}$
0	1.1947	1.0951	1.0221	0.9706	0.9193	1.0927
0.1	1.1983	1.1002	1.0291	0.9750	0.9323	1.1062
0.2	1.2098	1.1094	1.0401	0.9770	0.9188	1.1119
0.3	1.2065	1.0936	0.9978	0.9129	0.8381	1.0843
0.4	1.1799	1.0471	0.9367	0.8453	0.7711	1.0360
0.5	1.1421	0.9974	0.8835	0.7953	0.7280	0.9870
0.6	1.1028	0.9538	0.8428	0.7614	0.7017	0.9450
0.7	1.0667	0.9185	0.8133	0.7391	0.6862	0.9111
0.8	1.0352	0.8907	0.7923	0.7249	0.6775	0.8847
0.9	1.0084	0.8692	0.7775	0.7160	0.6731	0.8642
1.0	0.9859	0.8528	0.7673	0.7108	0.6716	0.8488
1.2	0.9520	0.8309	0.7561	0.7075	0.6736	0.8282
1.4	0.9290	0.8189	0.7525	0.7093	0.6790	0.8170
1.6	0.9137	0.8130	0.7531	0.7139	0.6860	0.8120
1.8	0.9039	0.8111	0.7560	0.7198	0.6936	0.8107
2.0	0.8978	0.8116	0.7604	0.7263	0.7014	0.8119
2.5	0.8930	0.8189	0.7742	0.7435	0.7202	0.8207
3.0	0.8963	0.8300	0.7891	0.7600	0.7374	0.8331
3.5	0.9033	0.8423	0.8035	0.7752	0.7529	0.8466
4	0.9122	0.8546	0.8171	0.7892	0.7668	0.8599
5	0.9313	0.8778	0.8415	0.8135	0.7906	0.8849
6	0.9503	0.8987	0.8623	0.8339	0.8105	0.9072
7	0.9681	0.9172	0.8806	0.8516	0.8275	0.9269
8	0.9845	0.9339	0.8967	0.8670	0.8424	0.9445
9	0.9995	0.9488	0.9110	0.8808	0.8559	0.9602
10	1.0133	0.9624	0.9241	0.8935	0.8678	0.9745
12	1.0381	0.9862	0.9469	0.9153	0.8891	0.9998
14	1.0598	1.0068	0.9664	0.9341	0.9073	1.0213
16	1.0788	1.0248	0.9838	0.9508	0.9236	1.0404
18	1.0958	1.0409	0.9993	0.9658	0.9383	1.0575
20	1.1113	1.0557	1.0134	0.9796	0.9516	1.0731
25	1.1448	1.0875	1.0441	1.0095	0.9812	1.1070
30	1.1729	1.1145	1.0703	1.0353	1.0067	1.1357
35	1.1976	1.1382	1.0935	1.0582	1.0294	1.1608
40	1.2193	1.1593	1.1143	1.0787	1.0499	1.1832
45	1.2393	1.1786	1.1332	1.0976	1.0688	1.2041
50	1.2573	1.1962	1.1509	1.1152	1.0863	1.2228
60	1.2901	1.2283	1.1826	1.1469	1.1180	1.2572
70	1.3189	1.2571	1.2113	1.1756	1.1468	1.2878
80	1.3451	1.2828	1.2370	1.2014	1.1730	1.3157
90	1.3690	1.3068	1.2609	1.2257	1.1973	1.3413
100	1.3915	1.3292	1.2835	1.2481	1.2198	1.3649
200	1.5600	1.4988	1.4547	1.4208	1.3939	1.5470

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

$\alpha = 13$						
T°	$Z^{(1,1)}$	$Z^{(1,2)}$	$Z^{(1,3)}$	$Z^{(1,4)}$	$Z^{(1,5)}$	$Z^{(1,6)}$
0	1.1870	1.0551	0.9672	0.9027	0.8572	1.1178
0.1	1.1813	1.0447	0.9528	0.8846	0.8305	1.1020
0.2	1.1618	1.0150	0.9084	0.8217	0.7479	1.0718
0.3	1.1275	0.9619	0.8389	0.7429	0.6681	1.0250
0.4	1.0851	0.9071	0.7807	0.6983	0.6236	0.9787
0.5	1.0436	0.8617	0.7400	0.6575	0.6011	0.9383
0.6	1.0068	0.8268	0.7129	0.6393	0.5904	0.9048
0.7	0.9756	0.8009	0.6953	0.6294	0.5862	0.8780
0.8	0.9498	0.7818	0.6841	0.6244	0.5855	0.8569
0.9	0.9285	0.7678	0.6772	0.6226	0.5871	0.8405
1.0	0.9112	0.7577	0.6732	0.6229	0.5897	0.8279
1.2	0.8854	0.7454	0.6710	0.6266	0.5970	0.8111
1.4	0.8684	0.7400	0.6729	0.6326	0.6052	0.8022
1.6	0.8573	0.7386	0.6770	0.6395	0.6136	0.7981
1.8	0.8503	0.7396	0.6823	0.6468	0.6219	0.7974
2.0	0.8461	0.7421	0.6881	0.6542	0.6299	0.7987
2.5	0.8436	0.7519	0.7032	0.6715	0.6483	0.8073
3.0	0.8472	0.7637	0.7181	0.6875	0.6643	0.8193
3.5	0.8535	0.7757	0.7320	0.7017	0.6785	0.8323
4	0.8614	0.7874	0.7446	0.7145	0.6910	0.8454
5	0.8782	0.8091	0.7671	0.7365	0.7121	0.8700
6	0.8950	0.8282	0.7862	0.7547	0.7296	0.8922
7	0.9107	0.8451	0.8024	0.7702	0.7441	0.9118
8	0.9253	0.8601	0.8166	0.7836	0.7568	0.9294
9	0.9389	0.8734	0.8292	0.7954	0.7678	0.9453
10	0.9514	0.8855	0.8404	0.8059	0.7777	0.9596
12	0.9736	0.9065	0.8599	0.8240	0.7948	0.9847
14	0.9927	0.9245	0.8765	0.8394	0.8094	1.0063
16	1.0096	0.9399	0.8907	0.8528	0.8223	1.0250
18	1.0247	0.9537	0.9034	0.8648	0.8337	1.0417
20	1.0384	0.9659	0.9147	0.8754	0.8440	1.0569
25	1.0674	0.9922	0.9392	0.8987	0.8664	1.0895
30	1.0913	1.0139	0.9596	0.9184	0.8855	1.1166
35	1.1118	1.0328	0.9775	0.9357	0.9027	1.1403
40	1.1296	1.0492	0.9933	0.9510	0.9179	1.1616
45	1.1456	1.0643	1.0076	0.9651	0.9318	1.1806
50	1.1602	1.0778	1.0208	0.9783	0.9447	1.1983
60	1.1861	1.1023	1.0447	1.0017	0.9682	1.2297
70	1.2087	1.1239	1.0659	1.0230	0.9894	1.2577
80	1.2287	1.1431	1.0849	1.0422	1.0089	1.2830
90	1.2469	1.1608	1.1025	1.0598	1.0267	1.3063
100	1.2639	1.1774	1.1193	1.0762	1.0434	1.3277
200	1.3892	1.3027	1.2456	1.2042	1.1723	1.4915

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

$\alpha = 13$						
T°	$Z^{(1, 2)}$	$Z^{(2, 3)}$	$Z^{(2, 4)}$	$Z^{(3, 5)}$	$Z^{(4, 6)}$	$Z^{(4, 7)}$
0	1.1947	1.0951	1.0221	0.9706	0.9193	1.0927
0.1	1.1985	1.0994	1.0269	0.9709	0.9265	1.0986
0.2	1.2052	1.1090	1.0376	0.9783	0.9247	1.1116
0.3	1.2056	1.0977	1.0077	0.9278	0.8562	1.0944
0.4	1.1862	1.0602	0.9549	0.8664	0.7934	1.0526
0.5	1.1549	1.0164	0.9059	0.8190	0.7519	1.0076
0.6	1.1207	0.9766	0.8676	0.7866	0.7267	0.9681
0.7	1.0882	0.9436	0.8395	0.7653	0.7120	0.9360
0.8	1.0594	0.9175	0.8196	0.7519	0.7043	0.9110
0.9	1.0346	0.8972	0.8057	0.7439	0.7009	0.8917
1.0	1.0138	0.8820	0.7965	0.7398	0.7005	0.8775
1.2	0.9824	0.8618	0.7870	0.7382	0.7044	0.8590
1.4	0.9613	0.8514	0.7850	0.7418	0.7118	0.8499
1.6	0.9475	0.8471	0.7871	0.7481	0.7206	0.8466
1.8	0.9391	0.8465	0.7916	0.7557	0.7299	0.8469
2.0	0.9344	0.8484	0.7976	0.7638	0.7392	0.8496
2.5	0.9327	0.8590	0.8148	0.7844	0.7615	0.8617
3.0	0.9388	0.8731	0.8326	0.8040	0.7817	0.8771
3.5	0.9485	0.8880	0.8497	0.8219	0.7998	0.8931
4	0.9597	0.9027	0.8658	0.8381	0.8161	0.9087
5	0.9831	0.9303	0.8944	0.8668	0.8443	0.9378
6	1.0058	0.9548	0.9191	0.8911	0.8679	0.9637
7	1.0270	0.9769	0.9408	0.9121	0.8885	0.9867
8	1.0464	0.9964	0.9600	0.9309	0.9066	1.0072
9	1.0643	1.0143	0.9773	0.9477	0.9230	1.0257
10	1.0809	1.0306	0.9929	0.9628	0.9377	1.0425
12	1.1105	1.0592	1.0207	0.9898	0.9641	1.0725
14	1.1363	1.0843	1.0449	1.0133	0.9871	1.0984
16	1.1595	1.1064	1.0662	1.0342	1.0076	1.1216
18	1.1801	1.1264	1.0857	1.0530	1.0262	1.1422
20	1.1991	1.1448	1.1033	1.0704	1.0432	1.1611
25	1.2406	1.1847	1.1423	1.1085	1.0812	1.2027
30	1.2758	1.2187	1.1757	1.1416	1.1138	1.2382
35	1.3066	1.2486	1.2052	1.1709	1.1430	1.2694
40	1.3344	1.2757	1.2320	1.1975	1.1694	1.2974
45	1.3595	1.3004	1.2565	1.2217	1.1937	1.3230
50	1.3826	1.3232	1.2792	1.2444	1.2165	1.3466
60	1.4243	1.3644	1.3202	1.2854	1.2577	1.3896
70	1.4615	1.4015	1.3569	1.3224	1.2945	1.4280
80	1.4951	1.4348	1.3906	1.3559	1.3282	1.4628
90	1.5262	1.4656	1.4215	1.3869	1.3595	1.4948
100	1.5546	1.4942	1.4500	1.4161	1.3885	1.5248
200	1.7718	1.7128	1.6699	1.6376	1.6114	1.7518

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

x = 14						
T°	Z ^(1, 1)	Z ^(1, 2)	Z ^(1, 3)	Z ^(1, 4)	Z ^(1, 5)	Z ^(1, 6)
0	1.1870	1.0551	0.9672	0.9027	0.8572	1.1178
0.1	1.1727	1.0382	0.9481	0.8814	0.8287	1.0987
0.2	1.1575	1.0146	0.9115	0.8281	0.7571	1.0729
0.3	1.1286	0.9684	0.8497	0.7566	0.6836	1.0308
0.4	1.0914	0.9191	0.7963	0.7069	0.6420	0.9891
0.5	1.0542	0.8776	0.7585	0.6773	0.6214	0.9524
0.6	1.0208	0.8455	0.7336	0.6608	0.6121	0.9218
0.7	0.9924	0.8217	0.7176	0.6521	0.6091	0.8974
0.8	0.9688	0.8042	0.7076	0.6483	0.6096	0.8781
0.9	0.9495	0.7917	0.7018	0.6476	0.6121	0.8633
1.0	0.9337	0.7827	0.6989	0.6488	0.6157	0.8519
1.2	0.9106	0.7724	0.6984	0.6542	0.6246	0.8373
1.4	0.8956	0.7686	0.7019	0.6617	0.6342	0.8300
1.6	0.8863	0.7687	0.7074	0.6700	0.6440	0.8273
1.8	0.8808	0.7710	0.7139	0.6784	0.6534	0.8277
2.0	0.8780	0.7747	0.7208	0.6868	0.6625	0.8300
2.5	0.8784	0.7871	0.7853	0.7068	0.6836	0.8406
3.0	0.8843	0.8011	0.7557	0.7252	0.7022	0.8545
3.5	0.8928	0.8152	0.7716	0.7416	0.7188	0.8692
4	0.9025	0.8288	0.7863	0.7565	0.7335	0.8840
5	0.9228	0.8539	0.8125	0.7824	0.7587	0.9121
6	0.9426	0.8764	0.8349	0.8042	0.7796	0.9376
7	0.9612	0.8962	0.8543	0.8229	0.7974	0.9605
8	0.9784	0.9140	0.8715	0.8391	0.8129	0.9812
9	0.9944	0.9300	0.8867	0.8536	0.8266	0.9999
10	1.0092	0.9445	0.9005	0.8666	0.8390	1.0169
12	1.0358	0.9701	0.9245	0.8893	0.8606	1.0468
14	1.0588	0.9918	0.9450	0.9086	0.8792	1.0726
16	1.0794	1.0110	0.9629	0.9255	0.8956	1.0953
18	1.0978	1.0280	0.9789	0.9408	0.9101	1.1137
20	1.1143	1.0436	0.9931	0.9546	0.9235	1.1339
25	1.1501	1.0766	1.0244	0.9844	0.9526	1.1737
30	1.1802	1.1044	1.0507	1.0097	0.9772	1.2070
35	1.2060	1.1281	1.0736	1.0320	0.9992	1.2359
40	1.2286	1.1494	1.0940	1.0520	1.0191	1.2615
45	1.2491	1.1685	1.1125	1.0703	1.0372	1.2848
50	1.2678	1.1862	1.1296	1.0871	1.0538	1.3063
60	1.3008	1.2176	1.1604	1.1179	1.0844	1.3446
70	1.3297	1.2455	1.1877	1.1450	1.1115	1.3789
80	1.3555	1.2708	1.2125	1.1699	1.1363	1.4095
90	1.3789	1.2938	1.2354	1.1926	1.1595	1.4377
100	1.4009	1.3150	1.2568	1.2141	1.1809	1.4637
200	1.5626	1.4758	1.4185	1.3768	1.3452	1.6611

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

n = 14						
T*	Z ^(1, 2)	Z ^(2, 3)	Z ^(3, 4)	Z ^(4, 5)	Z ^(5, 6)	Z ^(6, 7)
0	1.1947	1.0951	1.0221	0.9706	0.9193	1.0927
0.1	1.2017	1.1027	1.0301	0.9742	0.9296	1.0990
0.2	1.2090	1.1128	1.0416	0.9831	0.9309	1.1078
0.3	1.2109	1.1046	1.0168	0.9391	0.8695	1.0965
0.4	1.1947	1.0716	0.9690	0.8825	0.8109	1.0607
0.5	1.1670	1.0317	0.9235	0.8382	0.7718	1.0206
0.6	1.1359	0.9948	0.8878	0.8076	0.7481	0.9846
0.7	1.1060	0.9641	0.8615	0.7877	0.7346	0.9549
0.8	1.0794	0.9397	0.8428	0.7754	0.7277	0.9315
0.9	1.0564	0.9209	0.8300	0.7682	0.7249	0.9135
1.0	1.0370	0.9066	0.8215	0.7647	0.7250	0.9001
1.2	1.0078	0.8882	0.8132	0.7641	0.7299	0.8829
1.4	0.9885	0.8790	0.8122	0.7686	0.7380	0.8746
1.6	0.9761	0.8756	0.8151	0.7756	0.7476	0.8720
1.8	0.9688	0.8759	0.8205	0.7840	0.7580	0.8731
2.0	0.9649	0.8785	0.8271	0.7930	0.7683	0.8764
2.5	0.9651	0.8910	0.8464	0.8162	0.7937	0.8905
3.0	0.9729	0.9069	0.8666	0.8385	0.8172	0.9081
3.5	0.9844	0.9239	0.8862	0.8594	0.8384	0.9267
4	0.9973	0.9409	0.9048	0.8785	0.8575	0.9449
5	1.0244	0.9722	0.9324	0.9121	0.8908	0.9793
6	1.0507	1.0015	0.9675	0.9408	0.9188	1.0092
7	1.0755	1.0274	0.9882	0.9656	0.9428	1.0361
8	1.0982	1.0504	1.0154	0.9875	0.9639	1.0600
9	1.1192	1.0712	1.0357	1.0068	0.9827	1.0816
10	1.1385	1.0902	1.0539	1.0244	0.9996	1.1013
12	1.1731	1.1237	1.0859	1.0554	1.0293	1.1359
14	1.2034	1.1526	1.1136	1.0818	1.0550	1.1656
16	1.2302	1.1781	1.1379	1.1051	1.0777	1.1917
18	1.2540	1.2007	1.1596	1.1261	1.0980	1.2153
20	1.2758	1.2213	1.1792	1.1452	1.1168	1.2364
25	1.3229	1.2659	1.2222	1.1868	1.1576	1.2826
30	1.3622	1.3034	1.2583	1.2222	1.1925	1.3217
35	1.3963	1.3363	1.2902	1.2535	1.2231	1.3559
40	1.4266	1.3653	1.3185	1.2816	1.2510	1.3863
45	1.4543	1.3917	1.3445	1.3070	1.2766	1.4141
50	1.4793	1.4161	1.3684	1.3308	1.2999	1.4396
60	1.5239	1.4596	1.4115	1.3735	1.3427	1.4856
70	1.5636	1.4983	1.4497	1.4118	1.3806	1.5263
80	1.5990	1.5332	1.4846	1.4463	1.4156	1.5633
90	1.6314	1.5656	1.5165	1.4782	1.4474	1.5972
100	1.6612	1.5950	1.5461	1.5079	1.4771	1.6289
200	1.8858	1.8198	1.7713	1.7344	1.7043	1.8674

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

$\alpha = 15$						
T°	$Z^{(1, 1)}$	$Z^{(1, 2)}$	$Z^{(1, 3)}$	$Z^{(1, 4)}$	$Z^{(1, 5)}$	$Z^{(1, 6)}$
0	1.1870	1.0551	0.9672	0.9027	0.8572	1.1178
0.1	1.1722	1.0378	0.9477	0.8810	0.8385	1.1007
0.2	1.1577	1.0163	0.9153	0.8343	0.7655	1.0765
0.3	1.1320	0.9750	0.8594	0.7687	0.6970	1.0392
0.4	1.0984	0.9300	0.8099	0.7221	0.6579	1.0012
0.5	1.0645	0.8916	0.7747	0.6944	0.6388	0.9672
0.6	1.0337	0.8618	0.7514	0.6792	0.6306	0.9387
0.7	1.0075	0.8397	0.7367	0.6715	0.6285	0.9158
0.8	0.9857	0.8215	0.7278	0.6687	0.6299	0.8978
0.9	0.9678	0.8121	0.7230	0.6687	0.6333	0.8840
1.0	0.9533	0.8040	0.7208	0.6707	0.6378	0.8735
1.2	0.9323	0.7954	0.7218	0.6777	0.6484	0.8605
1.4	0.9191	0.7931	0.7266	0.6867	0.6596	0.8548
1.6	0.9112	0.7944	0.7335	0.6964	0.6708	0.8535
1.8	0.9070	0.7979	0.7412	0.7063	0.6817	0.8554
2.0	0.9054	0.8028	0.7494	0.7159	0.6921	0.8593
2.5	0.9083	0.8179	0.7699	0.7389	0.7160	0.8734
3.0	0.9167	0.8344	0.7896	0.7597	0.7372	0.8903
3.5	0.9273	0.8507	0.8078	0.7783	0.7558	0.9077
4	0.9389	0.8662	0.8245	0.7953	0.7725	0.9245
5	0.9627	0.8951	0.8541	0.8245	0.8012	0.9558
6	0.9856	0.9203	0.8796	0.8494	0.8250	0.9836
7	1.0069	0.9430	0.9017	0.8708	0.8458	1.0086
8	1.0268	0.9632	0.9214	0.8895	0.8638	1.0306
9	1.0449	0.9816	0.9390	0.9063	0.8800	1.0514
10	1.0619	0.9981	0.9549	0.9216	0.8946	1.0699
12	1.0922	1.0277	0.9829	0.9483	0.9205	1.1032
14	1.1188	1.0530	1.0070	0.9715	0.9428	1.1132
16	1.1426	1.0756	1.0284	0.9921	0.9628	1.1579
18	1.1640	1.0957	1.0475	1.0104	0.9805	1.1812
20	1.1834	1.1140	1.0648	1.0273	0.9970	1.2026
25	1.2257	1.1537	1.1029	1.0642	1.0333	1.2494
30	1.2614	1.1872	1.1353	1.0957	1.0642	1.2897
35	1.2923	1.2167	1.1637	1.1234	1.0920	1.3254
40	1.3199	1.2429	1.1890	1.1486	1.1169	1.3574
45	1.3446	1.2666	1.2123	1.1718	1.1397	1.3869
50	1.3675	1.2886	1.2339	1.1929	1.1609	1.4141
60	1.4083	1.3280	1.2726	1.2316	1.1996	1.4631
70	1.4443	1.3630	1.3073	1.2660	1.2340	1.5072
80	1.4766	1.3945	1.3389	1.2974	1.2654	1.5471
90	1.5059	1.4235	1.3675	1.3267	1.2946	1.5837
100	1.5331	1.4505	1.3945	1.3534	1.3217	1.6180
200	1.7372	1.6538	1.5991	1.5596	1.5291	1.8773

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.6) CONTINUACION

$\alpha = 15$						
T°	$Z^{(2, 2)}$	$Z^{(2, 3)}$	$Z^{(2, 4)}$	$Z^{(2, 5)}$	$Z^{(2, 6)}$	$Z^{(2, 7)}$
0	1.1947	1.0951	1.0221	0.9706	0.9193	1.0927
0.1	1.2016	1.1025	1.0306	0.9736	0.9290	1.1061
0.2	1.2081	1.1114	1.0403	0.9828	0.9325	1.1150
0.3	1.2107	1.1061	1.0211	0.9465	0.8796	1.1029
0.4	1.1978	1.0783	0.9791	0.8952	0.8252	1.0705
0.5	1.1739	1.0426	0.9374	0.8536	0.7879	1.0333
0.6	1.1462	1.0088	0.9039	0.8247	0.7654	0.9996
0.7	1.1191	0.9803	0.8791	0.8060	0.7529	0.9718
0.8	1.0945	0.9575	0.8617	0.7946	0.7470	0.9499
0.9	1.0734	0.9400	0.8498	0.7883	0.7454	0.9331
1.0	1.0555	0.9268	0.8423	0.7858	0.7466	0.9209
1.2	1.0285	0.9102	0.8359	0.7872	0.7535	0.9057
1.4	1.0110	0.9027	0.8365	0.7936	0.7637	0.8992
1.6	1.0003	0.9009	0.8412	0.8024	0.7751	0.8982
1.8	0.9944	0.9027	0.8481	0.8124	0.7868	0.9007
2.0	0.9920	0.9067	0.8562	0.8227	0.7986	0.9054
2.5	0.9953	0.9223	0.8786	0.8488	0.8266	0.9222
3.0	1.0059	0.9409	0.9013	0.8734	0.8521	0.9419
3.5	1.0196	0.9602	0.9229	0.8960	0.8750	0.9622
4	1.0345	0.9790	0.9431	0.9169	0.8958	0.9819
5	1.0651	1.0139	0.9796	0.9533	0.9318	1.0187
6	1.0943	1.0452	1.0111	0.9844	0.9623	1.0514
7	1.1213	1.0733	1.0389	1.0115	0.9887	1.0805
8	1.1462	1.0985	1.0634	1.0356	1.0121	1.1064
9	1.1691	1.1212	1.0856	1.0570	1.0332	1.1300
10	1.1904	1.1421	1.1059	1.0766	1.0523	1.1515
12	1.2283	1.1791	1.1416	1.1115	1.0860	1.1895
14	1.2616	1.2111	1.1727	1.1416	1.1154	1.2225
16	1.2911	1.2397	1.2002	1.1683	1.1417	1.2518
18	1.3179	1.2655	1.2250	1.1925	1.1656	1.2781
20	1.3423	1.2887	1.2477	1.2148	1.1873	1.3020
25	1.3954	1.3399	1.2975	1.2634	1.2353	1.3544
30	1.4406	1.3835	1.3400	1.3054	1.2768	1.3992
35	1.4802	1.4219	1.3775	1.3425	1.3138	1.4382
40	1.5152	1.4561	1.4114	1.3759	1.3471	1.4737
45	1.5474	1.4874	1.4424	1.4067	1.3776	1.5057
50	1.5769	1.5163	1.4710	1.4352	1.4060	1.5353
60	1.6298	1.5684	1.5225	1.4865	1.4757	1.5889
70	1.6768	1.6150	1.5687	1.5326	1.5034	1.6365
80	1.7190	1.6569	1.6107	1.5747	1.5453	1.6797
90	1.7580	1.6952	1.6491	1.6132	1.5841	1.7194
100	1.7938	1.7312	1.6850	1.6489	1.6200	1.7562
200	2.0647	2.0026	1.9572	1.9227	1.8945	2.0351

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.7) LAS CANTIDADES $\bar{A}^*$, $\bar{B}^*$ y $\bar{C}^*$, PARA CALCULAR LAS
PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE MEZCLAS PARA EL MODELO
DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

T^*	$\bar{A}^*$	$\bar{B}^*$	$\bar{C}^*$
0.30	1.046	1.289	0.8475
0.35	1.062	1.296	0.8392
0.40	1.075	1.296	0.8329
0.45	1.084	1.289	0.8278
0.50	1.093	1.284	0.8251
0.55	1.097	1.275	0.8231
0.60	1.101	1.263	0.8224
0.65	1.102	1.254	0.8223
0.70	1.104	1.242	0.8233
0.75	1.105	1.233	0.8247
0.80	1.105	1.223	0.8265
0.85	1.105	1.216	0.8289
0.90	1.104	1.206	0.8315
0.95	1.103	1.200	0.8342
1.00	1.103	1.192	0.8367
1.05	1.102	1.183	0.8392
1.10	1.102	1.179	0.8417
1.15	1.101	1.172	0.8450
1.20	1.100	1.169	0.8475
1.25	1.099	1.163	0.8508
1.30	1.099	1.159	0.8525
1.35	1.098	1.156	0.8558
1.40	1.097	1.154	0.8583
1.45	1.097	1.148	0.8608
1.50	1.097	1.143	0.8632
1.55	1.096	1.140	0.8658
1.60	1.096	1.137	0.8683
1.65	1.096	1.137	0.8708
1.70	1.095	1.133	0.8725
1.75	1.094	1.129	0.8742
1.80	1.094	1.127	0.8767
1.85	1.094	1.126	0.8783
1.90	1.094	1.124	0.8800
1.95	1.094	1.122	0.8825
2.00	1.094	1.119	0.8842
2.10	1.094	1.116	0.8875
2.20	1.094	1.113	0.8908
2.30	1.094	1.110	0.8933
2.40	1.094	1.108	0.8967
2.50	1.094	1.106	0.8992
2.60	1.094	1.104	0.9017
2.70	1.094	1.103	0.9042
2.80	1.094	1.104	0.9067
2.90	1.095	1.102	0.9083

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.7) CONTINUACION

T^*	$\bar{\lambda}^*$	$\bar{\mu}^*$	$\bar{c}^*$
3.00	1.095	1.101	0.9108
3.10	1.095	1.100	0.9125
3.20	1.096	1.096	0.9133
3.30	1.096	1.099	0.9158
3.40	1.096	1.096	0.9167
3.50	1.097	1.096	0.9183
3.60	1.097	1.095	0.9192
3.70	1.097	1.097	0.9208
3.80	1.097	1.093	0.9217
3.90	1.097	1.093	0.9225
4.00	1.098	1.095	0.9242
4.10	1.098	1.093	0.9250
4.20	1.098	1.093	0.9258
4.30	1.099	1.094	0.9267
4.40	1.099	1.094	0.9275
4.50	1.099	1.092	0.9283
4.60	1.100	1.091	0.9292
4.70	1.100	1.093	0.9300
4.80	1.100	1.095	0.9308
4.90	1.101	1.091	0.9308
5.00	1.101	1.092	0.9317
6.00	1.103	1.090	0.9375
7.00	1.105	1.092	0.9400
8.00	1.107	1.090	0.9425
9.00	1.109	1.091	0.9433
10.00	1.110	1.094	0.9450
20.00	1.119	1.095	0.9475
30.00	1.124	1.095	0.9483
40.00	1.127	1.095	0.9483
50.00	1.130	1.095	0.9483
60.00	1.132	1.096	0.9483
70.00	1.134	1.095	0.9483
80.00	1.135	1.095	0.9483
90.00	1.137	1.096	0.9483
100.00	1.138	1.095	0.9483
200.00	1.146	1.095	0.9483
300.00	1.151	1.095	0.9483
400.00	1.154	1.095	0.9483

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.8) LAS CANTIDADES $\bar{A}^*$, $\bar{B}^*$ y $\bar{C}^*$ PARA CALCULAR LAS PROPIEDADES DE MEZCLAS PARA EL MODELO DE POTENCIAL DE BUCKINGHAM MODIFICADO (EXP-6).

LA FUNCION $\bar{A}^*$

T^*	$z = 12$	$z = 13$	$z = 14$	$z = 15$
0	1.0065	1.0065	1.0065	1.0065
0.1	1.0060	1.0146	1.0247	1.0251
0.2	1.0374	1.0374	1.0445	1.0435
0.3	1.0731	1.0693	1.0729	1.0695
0.4	1.0976	1.0932	1.0946	1.0905
0.5	1.1108	1.1067	1.1070	1.1028
0.6	1.1170	1.1131	1.1128	1.1088
0.7	1.1193	1.1154	1.1145	1.1108
0.8	1.1194	1.1154	1.1142	1.1104
0.9	1.1185	1.1143	1.1126	1.1091
1.0	1.1173	1.1126	1.1106	1.1071
1.2	1.1146	1.1096	1.1067	1.1032
1.4	1.1126	1.1070	1.1037	1.1000
1.6	1.1114	1.1052	1.1013	1.0978
1.8	1.1111	1.1044	1.0999	1.0964
2.0	1.1111	1.1044	1.0990	1.0956
2.5	1.1130	1.1056	1.0987	1.0958
3.0	1.1161	1.1081	1.1002	1.0973
3.5	1.1193	1.1113	1.1026	1.0995
4	1.1226	1.1141	1.1050	1.1018
5	1.1284	1.1194	1.1101	1.1064
6	1.1335	1.1238	1.1147	1.1103
7	1.1377	1.1277	1.1189	1.1136
8	1.1417	1.1309	1.1224	1.1163
9	1.1449	1.1336	1.1255	1.1189
10	1.1477	1.1361	1.1281	1.1210
12	1.1532	1.1406	1.1326	1.1246
14	1.1583	1.1447	1.1366	1.1276
16	1.1625	1.1485	1.1397	1.1300
18	1.1665	1.1517	1.1423	1.1322
20	1.1702	1.1548	1.1449	1.1343
25	1.1790	1.1623	1.1502	1.1385
30	1.1865	1.1691	1.1542	1.1421
35	1.1938	1.1752	1.1578	1.1454
40	1.2005	1.1813	1.1612	1.1480
45	1.2067	1.1867	1.1643	1.1508
50	1.2123	1.1917	1.1668	1.1531
60	1.2230	1.2008	1.1715	1.1573
70	1.2326	1.2092	1.1759	1.1610
80	1.2416	1.2168	1.1796	1.1642
90	1.2492	1.2240	1.1831	1.1674
100	1.2569	1.2300	1.1858	1.1700
200	1.3103	1.2754	1.2068	1.1885

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.8) CONTINUACION
LA FUNCION $\bar{B}^*$

T^*	$\alpha = 12$	$\alpha = 13$	$\alpha = 14$	$\alpha = 15$
0	1.1851	1.1851	1.1851	1.1851
0.1	1.1988	1.1955	1.1926	1.1928
0.2	1.2528	1.2407	1.2328	1.2268
0.3	1.3028	1.2895	1.2788	1.2698
0.4	1.3127	1.3019	1.2922	1.2840
0.5	1.3003	1.2922	1.2844	1.2768
0.6	1.2808	1.2737	1.2668	1.2609
0.7	1.2601	1.2539	1.2476	1.2424
0.8	1.2403	1.2346	1.2289	1.2238
0.9	1.2239	1.2172	1.2125	1.2074
1.0	1.2079	1.2025	1.1973	1.1930
1.2	1.1837	1.1780	1.1733	1.1689
1.4	1.1662	1.1612	1.1561	1.1523
1.6	1.1536	1.1490	1.1440	1.1392
1.8	1.1458	1.1394	1.1347	1.1298
2.0	1.1387	1.1324	1.1279	1.1226
2.5	1.1288	1.1222	1.1174	1.1119
3.0	1.1250	1.1167	1.1113	1.1057
3.5	1.1217	1.1136	1.1084	1.1024
4	1.1211	1.1128	1.1067	1.1002
5	1.1225	1.1126	1.1048	1.0991
6	1.1242	1.1131	1.1059	1.0989
7	1.1252	1.1155	1.1067	1.1006
8	1.1278	1.1176	1.1079	1.1009
9	1.1298	1.1185	1.1094	1.1025
10	1.1317	1.1203	1.1103	1.1026
12	1.1351	1.1225	1.1127	1.1050
14	1.1376	1.1247	1.1135	1.1055
16	1.1384	1.1259	1.1149	1.1066
18	1.1405	1.1271	1.1153	1.1070
20	1.1404	1.1274	1.1178	1.1077
25	1.1426	1.1282	1.1176	1.1070
30	1.1426	1.1251	1.1178	1.1058
35	1.1427	1.1279	1.1162	1.1055
40	1.1427	1.1268	1.1159	1.1050
45	1.1418	1.1270	1.1148	1.1035
50	1.1407	1.1255	1.1142	1.1023
60	1.1388	1.1236	1.1119	1.1003
70	1.1378	1.1218	1.1106	1.0980
80	1.1365	1.1198	1.1096	1.0950
90	1.1350	1.1180	1.1077	1.0940
100	1.1331	1.1154	1.1049	1.0922
200	1.1206	1.1021	1.0911	1.0779

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.8) CONTINUACION

LA FUNCION $\bar{C}^*$

T^*	$\alpha = 12$	$\alpha = 13$	$\alpha = 14$	$\alpha = 15$
0	0.8889	0.8889	0.8889	0.8889
0.1	0.8835	0.8844	0.8853	0.8853
0.2	0.8697	0.8736	0.8765	0.8779
0.3	0.8463	0.8531	0.8581	0.8613
0.4	0.8279	0.8360	0.8421	0.8467
0.5	0.8172	0.8237	0.8325	0.8376
0.6	0.8128	0.8212	0.8283	0.8337
0.7	0.8127	0.8209	0.8280	0.8334
0.8	0.8151	0.8231	0.8301	0.8354
0.9	0.8193	0.8269	0.8338	0.8391
1.0	0.8240	0.8315	0.8383	0.8434
1.2	0.8348	0.8419	0.8482	0.8532
1.4	0.8451	0.8521	0.8582	0.8629
1.6	0.8549	0.8615	0.8673	0.8718
1.8	0.8636	0.8698	0.8753	0.8797
2.0	0.8709	0.8771	0.8823	0.8867
2.5	0.8855	0.8913	0.8961	0.9005
3.0	0.8959	0.9014	0.9059	0.9102
3.5	0.9031	0.9088	0.9131	0.9174
4	0.9084	0.9141	0.9183	0.9226
5	0.9155	0.9213	0.9253	0.9298
6	0.9195	0.9254	0.9298	0.9337
7	0.9216	0.9260	0.9324	0.9365
8	0.9232	0.9295	0.9342	0.9381
9	0.9241	0.9302	0.9352	0.9394
10	0.9242	0.9307	0.9359	0.9399
12	0.9245	0.9311	0.9366	0.9409
14	0.9243	0.9313	0.9367	0.9412
16	0.9237	0.9310	0.9366	0.9414
18	0.9234	0.9307	0.9364	0.9413
20	0.9226	0.9302	0.9366	0.9414
25	0.9218	0.9295	0.9361	0.9413
30	0.9209	0.9291	0.9358	0.9412
35	0.9203	0.9289	0.9354	0.9415
40	0.9202	0.9288	0.9355	0.9417
45	0.9198	0.9290	0.9355	0.9420
50	0.9197	0.9290	0.9356	0.9423
60	0.9196	0.9293	0.9360	0.9430
70	0.9202	0.9298	0.9367	0.9437
80	0.9205	0.9303	0.9375	0.9444
90	0.9208	0.9309	0.9381	0.9453
100	0.9214	0.9316	0.9387	0.9461
200	0.9271	0.9377	0.9445	0.9520

FUENTE: REF. (38)

TABLA (C.9) INTEGRAL DE COLISION $\Omega(2,2)^*$ PARA EL MODELO
DE POTENCIAL DE STOCKMAYER (PARA MOLECULAS POLARES)

kT ϵ	δ^*								
	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
1.0	1.5938	1.7578	1.9312	2.0806	2.1963	2.3025	2.4920	2.5916	2.6199
1.2	1.4568	1.5872	1.7302	1.8661	1.9881	2.1035	2.2749	2.3782	2.4257
1.4	1.3557	1.4622	1.5812	1.7026	1.8224	1.9395	2.0945	2.2051	2.2713
1.6	1.2800	1.3688	1.4689	1.5756	1.6878	1.8019	1.9430	2.0599	2.1413
1.8	1.2216	1.2965	1.3813	1.4739	1.5759	1.6843	1.8128	1.9339	2.0263
2.0	1.1751	1.2390	1.3112	1.3907	1.4817	1.5832	1.6999	1.8224	1.9217
2.2	1.1377	1.1923	1.2539	1.3220	1.4026	1.4957	1.6012	1.7232	1.8258
2.4	1.1066	1.1537	1.2063	1.2643	1.3349	1.4198	1.5155	1.6343	1.7373
2.6	1.0803	1.1212	1.1662	1.2155	1.2769	1.3517	1.4401	1.5544	1.6559
2.8	1.0579	1.0935	1.1321	1.1737	1.2270	1.2961	1.3738	1.4827	1.5812
3.0	1.0385	1.0696	1.1026	1.1377	1.1837	1.2456	1.3153	1.4182	1.5126
3.2	1.0214	1.0488	1.0769	1.1065	1.1460	1.2012	1.2636	1.3601	1.4499
3.4	1.0063	1.0304	1.0544	1.0792	1.1129	1.1621	1.2178	1.3078	1.3926
3.6	0.9928	1.0141	1.0345	1.0552	1.0852	1.1274	1.1770	1.2606	1.3401
3.8	0.9807	0.9996	1.0168	1.0339	1.0581	1.0965	1.1406	1.2179	1.2922
4.0	0.9696	0.9864	1.0009	1.0149	1.0351	1.0690	1.1081	1.1794	1.2485
5	0.9263	0.9359	0.9411	0.9446	0.9510	0.9674	0.9874	1.0334	1.0797
6	0.8960	0.9010	0.9014	0.8994	0.8980	0.9037	0.9118	0.9401	0.9694
7	0.8725	0.8750	0.8727	0.8677	0.8618	0.8609	0.8614	0.8777	0.8946
8	0.8536	0.8545	0.8507	0.8440	0.8356	0.8304	0.8260	0.8342	0.8422
9	0.8378	0.8376	0.8330	0.8254	0.8154	0.8077	0.8000	0.8028	0.8043
10	0.8242	0.8232	0.8183	0.8102	0.7994	0.7901	0.7802	0.7793	0.7760
11	0.8123	0.8108	0.8058	0.7975	0.7863	0.7760	0.7648	0.7613	0.7544
12	0.8017	0.7999	0.7948	0.7865	0.7752	0.7644	0.7523	0.7471	0.7376
13	0.7922	0.7902	0.7851	0.7769	0.7656	0.7546	0.7421	0.7356	0.7243
14	0.7836	0.7814	0.7765	0.7684	0.7572	0.7462	0.7334	0.7262	0.7134
15	0.7756	0.7734	0.7686	0.7606	0.7497	0.7388	0.7260	0.7182	0.7045
16	0.7683	0.7660	0.7613	0.7536	0.7429	0.7322	0.7195	0.7114	0.6971
32	0.6939	0.6924	0.6897	0.6846	0.6782	0.6717	0.6637	0.6569	0.6462
64	0.6262	0.6259	0.6231	0.6213	0.6181	0.6151	0.6114	0.6078	0.6033
128	0.5634	0.5638	0.5640	0.5612	0.5593	0.5579	0.5563	0.5547	0.5528
256	0.5056	0.5061	0.5065	0.5047	0.5035	0.5028	0.5021	0.5014	0.5006
512	0.4528	0.4533	0.4539	0.4527	0.4518	0.4515	0.4512	0.4508	0.4505

FUENTE: REF. (38)