

84 29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**PROGRAMAS SOBRE ECUACIONES DE
ESTADO DE APLICACION INDUSTRIAL
PARA AYUDA A ESTUDIANTES DE
INGENIERIA QUIMICA**

FALLA DE ORIGEN

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

RICARDO PEREZ MIRANDA

MEXICO, D. F.

JUNIO 1990.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

1.-	Introducción.....	1
2.-	Ecuaciones de Estado. Historia.	
2.1	Generalidades.....	4
2.2	Ecuación del Gas Ideal.....	7
2.3	Principio de estados correspondientes.....	12
3.-	Ecuación de Van der Waals.....	16
3.1	Solución numérica a la ecuación de VDW.....	20
3.2	Ecuación de Berthelot.....	25
3.3	Ecuación de Dieterici.....	26
4.-	Ecuación Virial.....	29
4.1	Segundo coeficiente virial.....	30
4.2	Tercer coeficiente virial.....	33
5.-	Ecuaciones multiconstantes.	
5.1	Ecuación de Beattie-Bridgeman.....	40
5.2	Ecuación de Benedict-Webb-Rubin.....	42
5.3	Ecuación de Lee-Kesler.....	47
5.4	Ecuación de Lee-Erbar-Edmister.....	52

6.- Ecuación de Redlich-Kwong.	
6.1 Ecuación Original.....	56
6.2 Modificaciones.....	62
6.3 Ecuación de Peng-Robinson.....	71
6.4 Ecuación de Barner-Adler.....	76
7.- Resultados y Recomendaciones.....	82
8.- Apendices.....	90
9.- Bibliografía.....	93

INTRODUCCION

Las ecuaciones de estado son una herramienta muy poderosa para el cálculo de propiedades termodinámicas de componentes puros o bien de mezclas. Estas pueden ser usadas para la fase líquida, la fase gaseosa y en algunos casos para sistemas con ambas fases.

Para definir un sistema termodinámico es necesario conocer las propiedades termodinámicas de todos los compuestos involucrados. Una metodología ideal para la estimación de estas propiedades deberá proveer datos confiables para sustancias puras y mezclas a cualquier temperatura y presión, deberá indicar el estado físico en que se encuentra y requerir el menor número de datos de entrada.

Muy pocos de los métodos cumplen con todos estos requisitos y en algunos casos práctico el método general mas adecuado puede no ser el mejor para un caso determinado.

Cuando se involucran muchas etapas en la metodología, o muchos componentes en el sistema termodinámico, el sistema de ecuaciones resultante es tan grande que una solución analítica rigurosa no puede ser fácilmente obtenida por métodos manuales y entonces se requiere de una computadora. Sin embargo, si solo se involucran 2 ó 3 compuestos o

ECUACIONES DE ESTADO

- 2 -

cuando no es necesaria una solución muy rigurosa, los métodos gráficos son una buena alternativa. Estos métodos gráficos son construidos a partir de la obtención experimental de datos de equilibrio o bien de datos de composición obtenidos de ecuaciones termodinámicas analíticas.

A partir de datos experimentales existen ya una serie de estudios de donde se pueden obtener las propiedades termodinámicas para la mayoría de los compuestos puros. Por ejemplo para estimar el comportamiento volumétrico de gases puros, existen gráficas del factor de compresibilidad a partir de las propiedades críticas.

Sin embargo, para mezclas multicomponentes, las representaciones gráficas de las propiedades no pueden ser usadas, por lo que se ve la necesidad de usar procedimientos analíticos por medio de una computadora ya que las propiedades de una mezcla dependen de la temperatura, presión y composición, y estas ecuaciones tienden a ser mas complejas.

Normalmente la Ingeniería Química trabaja con mezclas en vez de componentes puros, pero son pocos los métodos para la estimación de propiedades de mezcla que han mezcla". Por el contrario, los métodos emplean parámetros de componentes puros que pueden existir solos o ser parte de la mezcla

ECUACIONES DE ESTADO

- 1 -

para luego aplicarles ciertas "reglas de mezclado" y poder así obtener los datos de la mezcla.

Al hablar de ecuaciones de estado, nos damos cuenta que existe una gran cantidad de información que podemos obtener de libros de termodinámica, artículos etc., sin embargo desde el comienzo de la termodinámica en 1662 con la ley de Boyle han surgido infinidad de ecuaciones que representan el comportamiento de los gases y líquidos, muchas de las cuales solo se han publicado mediante artículos, con excepción de aquellas que han destacado y que son las que se mencionan en la mayoría de los libros.

El objeto del presente trabajo es el de hacer un estudio de las ecuaciones de estado que han tenido una mayor influencia en el desarrollo de la termodinámica presentando la parte teórica de éstas y mostrando una de las formas de aplicarla que en nuestro caso es en el cálculo del volumen específico por medio de un programa para computadoras personales (PC) en lenguaje BASIC (GW-BASIC) de tal forma que al lector le sirvan para comprender más fácilmente el uso de ecuaciones de estado.

ECUACIONES DE ESTADO

GENERALIDADES:

Para el diseño de equipos de separación así como en simulación de procesos es necesario obtener datos de entalpías, densidades, y mediciones de propiedades en el equilibrio de fases así como todas las propiedades internas de un fluido. La termodinámica clásica nos da una forma consistente de obtener estas cantidades mediante relaciones de P-v-T que son llamadas comúnmente Ecuaciones de Estado.

En el pasado, el uso de las ecuaciones de estado en simulación de procesos fue restringido por su limitado rango de aplicación, pero los avances recientes y la gran cantidad de investigaciones en el área promete un incremento en su uso para el futuro.

A pesar de el gran número de ecuaciones de estado que se han propuesto, solamente unas cuantas son apropiadas para cálculos de diseño prácticos. En todas las ecuaciones de estado prácticas, existe la constante universal de los gases "R" y en todos los casos excepto en 2 las ecuaciones involucran constantes que son particulares para cada componente.

Los factores mas importantes que deben considerarse para elegir una ecuación de estado son tanto el rango de condiciones como los componentes, la eficiencia computacional y la disponibilidad de los parámetros involucrados. Ninguna ecuación se mantiene firme con respecto a todos estos parámetros, pero algunos autores ⁽³⁾ consideran que las ecuaciones que mejor describen todos los factores requeridos son:

- Ecuación Original de Redlich-Kwong
- Ecuación de Soave (Modificación de R-K)
- Ecuación de Peng-Robinson.

La ecuación original de Redlich-Kwong es probablemente la mejor ecuación simple generalizada para mezclas en la fase de vapor. Las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson son comúnmente usadas para describir los valores de las constantes de equilibrio (K), y entalpías de sistemas que contienen sustancias no polares y ligeramente polares.

Las ecuaciones de estado pueden ser aplicadas a mezclas utilizando las "Reglas de Mezclado" para combinar las constantes de sustancias puras, obteniendo así, constantes de la mezcla.

ECUACIONES DE ESTADO

Las 2 ecuaciones que no involucran constantes particulares para cada sustancia son la ecuación del Gas Ideal y la ecuación Generalizada del Gas Ideal (Estados Correspondientes).

ECUACIONES DE ESTADO

- 7 -

ECUACION DEL GAS IDEAL:

Para la deducción de la Ecuación del Gas Ideal se tomaron en cuenta entre otras las siguientes suposiciones:

- Las moléculas son puntuales, o sea que no ocupan volumen.

- Las fuerzas de interacción entre moléculas no se consideran.

- No existe pérdida de energía debida a los choques entre moléculas.

En 1662, R. Boyle observó que existía una relación entre el volumen y la presión si se mantenía la temperatura constante, esto es:

$$P V = f(T)$$

o sea que, el volumen que ocupa un gas es inversamente proporcional a la presión que actúa sobre él

$$v \propto \frac{1}{P}$$

$$v = \frac{C_1}{P}$$

ECUACIONES DE ESTADO

En 1810, J. Charles y J. Gay Lussac mantuvieron la presión constante y observaron una relación directa entre el Volumen y la temperatura, que expresado en forma matemática queda:

$$v \propto T \qquad v = C_2 T$$

En 1811, Avogadro estableció que "A volúmenes iguales de diferentes gases en las mismas condiciones de temperatura y presión deberán existir el mismo número de moléculas." y encontró que en condiciones normales es de 6.2217 E23 moléculas/mol.

Expresado en forma matemática:

$$v \propto n \qquad v = C_3 n$$

Uniendo estas 3 Leyes fundamentales se obtiene:

$$v = v (P, T, n)$$

Derivando parcialmente con respecto a cada una de las variables:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_{P,T} dn$$

ECUACIONES DE ESTADO

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{C_1}{P}\right)_{T,n} = -\frac{C_1}{P^2} \quad \text{Ley de Boyle}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial}{\partial T} T C_2\right)_{P,n} = C_2 \quad \text{Ley de Gay Lussac}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial}{\partial n} n C_3\right)_{P,T} = C_3 \quad \text{Ley de Avogadro}$$

De aquí que:

$$dv = -\frac{C_1}{P^2} dP + C_2 dT + C_3 dn$$

Sustituyendo las constantes

$$dv = -v \frac{dP}{P} + v \frac{dT}{T} + v \frac{dn}{n}$$

$$dv = \left(-\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}\right)v$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 10 -

Integrando.

$$\ln v = - \ln P + \ln T + \ln n + \ln C$$

$$v = \frac{n C T}{P} \dots\dots (1)$$

ECUACION DEL GAS IDEAL.

Para conocer la constante C, se partió de datos experimentales: a 1 atmósfera de presión y a 0 grados centígrados el volumen ocupado por 1 mol de gas es 22.4 lts.

$$C = \frac{P v}{n T} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ lts}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082 \text{ lt-atm/mol K}$$

A esta constante se le llamó R, la Constante universal de los Gases.

La ecuación del Gas Ideal es apropiada generalmente para presiones hasta de una atmósfera, pues en datos experimentales se ha observado que a 50 PSIAS se pueden encontrar desviaciones hasta de un 10%.

ECUACIONES DE ESTADO

- 11 -

Cuando el vapor no es un gas ideal, la creación de una ecuación de estado apropiada resulta ser mas difícil porque se presenta la necesidad de tomar en cuenta las interacciones intermoleculares.

PRINCIPIO DE ESTADOS CORRESPONDIENTES.

Se conoce como Punto Crítico de una sustancia a las condiciones únicas de temperatura, presión y volumen en las que la fase líquida y la fase vapor de esta sustancia son idénticas. A dichas condiciones se les conoce como propiedades Críticas (P_c, T_c, v_c). De estas propiedades críticas se puede obtener las propiedades reducidas:

$$T_r = T / T_c$$

$$P_r = P / P_c$$

$$v_r = v / v_c$$

Cuando se tienen distintos gases a las mismas condiciones de temperatura y presión reducidas se dice que se encuentran en "Estados Correspondientes". Dicho principio postula que todos los fluidos en estados correspondientes tendrán el mismo volumen reducido.

El Principio de Estados Correspondientes, que está basado en la similitud del comportamiento molecular particularmente en el punto crítico, puede ser usado para obtener el Factor de Compresibilidad "Z" como una función de la temperatura reducida, la presión reducida y algún tercer parámetro.

ECUACIONES DE ESTADO

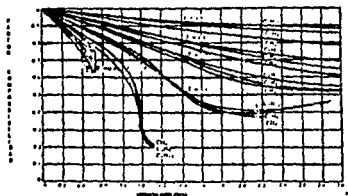
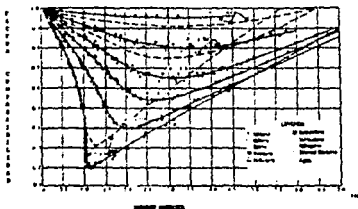
- 13 -

Esto es:

$$Z = f (Pr, Tr, \text{Tercer parámetro})$$

$$Z = \frac{P \cdot v}{n R T}$$

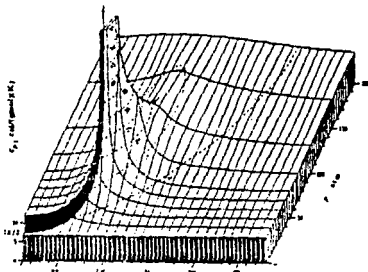
El Factor de compresibilidad Z es una expresión de la desviación del comportamiento ideal de un gas.



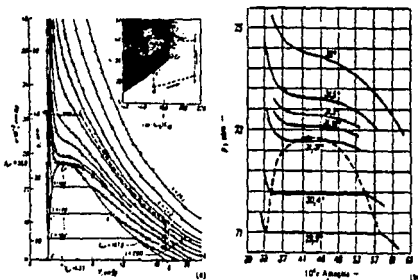
ECUACIONES DE ESTADO

- 14 -

El volumen residual $Dv = RT/P$ es una medida de la desviación de la idealidad y es una forma de expresar una de las propiedades de las sustancias reales. Las isotermas del gas ideal son hipérbolas rectangulares, sin embargo en los gases reales existe una desviación en la vecindad del punto crítico.



Superficie Cp-T-P del aire en la vecindad del punto crítico, 37.2 atm, 132.9 K.



Isotermias isopértinoides: (a) Diagrama de fases del benceno en la región de dos-fases y la homogénea. Cénica del punto crítico: la hincapión de la fase vapor a la fase líquida puede ser homogénea o bien homogénea. (b) Diagrama de fases del dióxido de carbono en la vecindad del punto crítico, 72.8 atm, y 42.7 (E-4) Amagat o 84 μmol .

ECUACIONES DE ESTADO

- 15 -

De la misma forma que la presión, la temperatura y el volumen, se puede encontrar un Factor de Compresibilidad Crítico, que en general para la mayor parte de los gases fluctúa entre:

$$0.2 \leq Z_c \leq 0.31$$

A partir de este momento los científicos se preocuparon por mejorar las ecuaciones que representaban el comportamiento tanto de gases como de líquidos, y fue en 1873 cuando J.D. Van der Waals propuso una ecuación de estado cúbica en el volumen, en la cual considera ya las fuerzas de atracción y repulsión así como el tamaño de la molécula infinitesimal.

EQUACION DE VAN DER WAALS

La ecuación propuesta por Van der Waals es la siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T$$

El término 'b' es una corrección al valor del volumen de la molécula para tomar en cuenta el tamaño finito, y el término a/v^2 es una corrección que fue incluida para tener en cuenta las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas.

Las constantes de la Ecuación de Van der Waals se pueden calcular a partir de las siguientes relaciones:

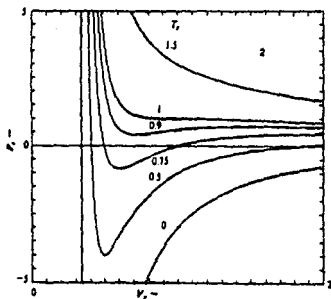
$$a = \frac{27}{64} R^2 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^2$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} = \frac{V_c}{3}$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 17 -

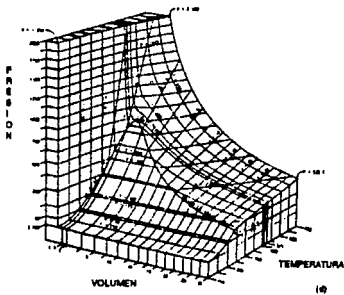
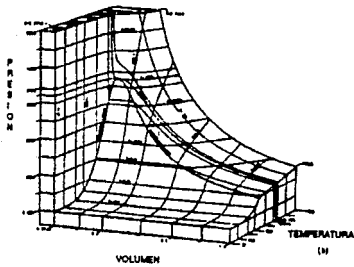
Esta ecuación representa particularmente bien los datos P-v-T experimentales solo en presiones muy bajas, rango en el cual la Ecuación del gas Ideal también es aplicable. Donde tiene una disertación es en el rango de continuidad de los estados gas y líquido.



Isotermas de la forma reducida de la Ecuación de Van der Waals.
 $P_r = Tr(2V_r - 1) - 3/V_r$.

ECUACIONES DE ESTADO

- 18 -



B) Diagrama de fases del agua y el vapor.
D) Comportamiento del etano de acuerdo a la Ecuación de Estado de Van der Waals.

ECUACIONES DE ESTADO

- 18 -

En el año de 1989 Lorentz y Berthelot propusieron una serie de reglas de mezclado para la ecuación de Van der Waals incrementando grandemente la utilidad de esta ecuación ya que con esto su uso no solo se restringía a componentes puros. Estas reglas se definen por:

$$a = \left(\sum y_i (a_i)^{1/2} \right)^2$$

$$b = \sum y_i b_i$$

Otra forma de lograr esta aproximación es con el uso de las propiedades pseudocríticas ya que los datos críticos de una mezcla difícilmente han sido evaluados. Esto es:

$$P_{pc} = \sum y_i P_{c_i}$$

$$T_{pc} = \sum y_i T_{c_i}$$

$$V_{pc} = \sum y_i V_{c_i}$$

Algunas reglas de mezclado de las propiedades Pseudocríticas están dadas por la siguiente tabla:

PROPIEDAD	KAY (1938)	PPAUSNITZ GUN (1958)	LORENTZ BERTHELOT
Tc	$\sum y_i T_{c_i}$	$\sum y_i T_{c_i}$	$(1-k_1) (T_{c_1} T_{c_2})^{.5}$
Vc	$\sum y_i V_{c_i}$	$\sum y_i V_{c_i}$	$(V_{c_1}^{1/3} + V_{c_2}^{1/3})^3 / 8$
Zc	$\sum y_i Z_{c_i}$	$\sum y_i Z_{c_i}$	$0.5 (Z_{c_1} + Z_{c_2}) = 0.291 - 0.08w$
W	$\sum y_i W_i$	$\sum y_i W_i$	$0.5 (W_1 + W_2)$
Pc	$\sum y_i P_{c_i}$	$Z_c R T_c / V_c$	$Z_c R T_c / V_c$

ECUACIONES DE ESTADO

- 20 -

Los parámetros de cruce k_{ij} están dados por la tabla de la ecuación de Redlich-Kwong.

SOLUCION NUMERICA DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS.

La ecuación de Van der Waals así como la mayoría de las ecuaciones de estado cúbicas se puede resolver matemáticamente por el método de Newton-Raphson ⁽²⁴⁾ de una manera rápida y así poder encontrar las raíces reales de la ecuación. Para esto se usa la ecuación expresada en potencias del volumen. Esto es:

$$v^3 - (b + v_i) v^2 + A v - A b = 0$$

donde: $A = a / P$ $v_i = R T / P$

El algoritmo para esta ecuación quedará:

- 1.- Introducción de datos
- 2.- Calcular las constantes
- 3.- Suponer valor inicial de 'v' (la Raiz)
- 4.- Calcular la función del volumen.
- 5.- Calcular la derivada.
- 6.- Evaluar 'v nueva'
- 7.- Comparar 'v nueva' con 'v'
- 8.- Si no pasa el rango permitido de error regresar al punto 4.

ECUACIONES DE ESTADO

- 21 -

- 9.- Imprimir resultado (1a Raíz).
- 10.- Suponer valor inicial de 'v' (2a Raíz)
- 11.- De la misma forma encontrar la 2a Raíz.
- 12.- Evaluar la 3a raíz a partir de las constantes.

Si se trata de mezclas lo primero es calcular las constantes de la mezcla de la siguiente manera:

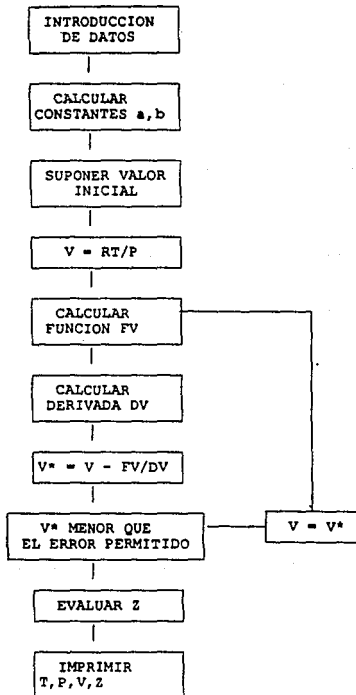
- 1.- Introducir los datos críticos de cada uno de los componentes
- 2.- Evaluar ' a_1 ' y ' b_1 '
- 3.- Con las reglas de mezclado encontrar ' a ' y ' b '

El siguiente diagrama de bloques representa en general a todas las ecuaciones de estado cúbicas utilizando el método de convergencia de Newton-Raphson.

ECUACIONES DE ESTADO

- 22 -

ALGORITMO GENERAL PARA ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS



ECUACIONES DE ESTADO

- 21 -

El programa en basic es el siguiente:

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : VDW
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 PRINT
90 PRINT
100 PRINT "          ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS"
110 PRINT
120 PRINT
130 PRINT "  OPCIONES:"
140 PRINT
150 PRINT "  1.- Componentes Puros"
160 PRINT "  2.- Mezclas"
170 PRINT
180 PRINT
190 INPUT "          opcion=>";OP
200 IF OP = 1 THEN 380
210 IF OP <> 2 THEN 190
220 PRINT
230 INPUT "Numero de componentes: ";N
240 PRINT
250 FOR I=1 TO N
260 PRINT "Componente ";I
270 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC(I)
280 INPUT "  Temperatura Critica : (K) ";TC(I)
290 INPUT "  Fraccion mol          : (yi) ";Y(I)
300 PRINT
310 A(I)= 27*R^2*TC(I)^2/64/PC(I)
320 B(I)= R*TC(I)/8/PC(I)
330 A=A+Y(I)*A(I)^(.5)
340 B=B+Y(I)*B(I)
350 NEXT I
360 A=A^2
370 GOTO 430
380 PRINT
390 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC
400 INPUT "  Temperatura Critica : (K) ";TC
410 A=27*R^2*TC^2/64/PC
420 B= R*TC/8/PC
430 PRINT
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 24 -

```

440 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
450 INPUT "Temperatura : (K) ";T
460 REM
470 REM CALCULO DE CONSTANTES
480 REM
490 VI=R*T/P
500 AM=A/P
510 REM
520 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' 1a RAIZ
530 V=VI
540 GOSUB 730
550 V1=VNEW
560 REM SUPONE VALOR INICIAL DE 'V' 2a RAIZ
570 V=.1*VI
580 GOSUB 730
590 V2=VNEW
600 V3=(B+VI)-V1-V2
610 REM
620 PRINT
630 PRINT "RESULTADOS : "
640 PRINT
650 PRINT "          Vol (m3/mol)          z"
660 PRINT
670 PRINT USING "RAIZ 1          ##.####          #.####";V1;P*V1/R/T
680 PRINT USING "RAIZ 2          ##.####          #.####";V2;P*V2/R/T
690 PRINT USING "RAIZ 3          ##.####          #.####";V3;P*V3/R/T
700 PRINT
710 GOTO 830
720 REM
730 REM COMENZAMOS ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
740 REM
750 NN=NN+1
760 FV=V^3-(B+VI)*V^2+AM*V-AM*B
770 DV=3*V^2-2*V*(B+VI)+AM
780 VNEW=V-FV/DV
790 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN RETURN
800 IF NN>=50 THEN BEEP;VNEW=0;PRINT;PRINT"NO CONVERGE. MAS DE 5
0 ITERACIONES":RETURN
810 V=VNEW
820 GOTO 750
830 INPUT "Otras Condiciones (s/n)";OP$
840 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0;GOTO 430
850 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 830
860 END

```

ECUACION DE BERTHELOT

A partir de 1889 aparecieron algunas modificaciones de la ecuación de Van der Waals, por ejemplo, Berthelot introdujo la temperatura en el término de atracción.

$$\left(P + \frac{a}{T v^2} \right) (v - b) = R T$$

donde: $a = \frac{27}{64} \frac{R^2}{P_c} T_c^3$ $b = \frac{9}{128} \frac{R T_c}{P_c}$

Para la solución numérica de la ecuación de Berthelot se puede hacer lo mismo que en la ecuación de Van der Waals puesto que si la expresamos en potencias del volumen queda de la misma forma solo con un cambio en las constantes. Esto es:

$$v^3 - (b + v_i) v^2 + A v - A b = 0$$

donde $A = a / (T P)$ $v_i = R T / P$

Usando el mismo procedimiento para mezclas, podemos usar el mismo programa que el de Van der Waals con las siguientes modificaciones:

```

310 A(I)=27*R^2*TC(I)^3/64/PC(I)
320 B(I)=R*TC(I)*9/128/PC(I)
410 A=27*R^2*TC^3/64/PC
420 B=R*TC*9/128/PC
500 AM=A/(T*P)
    
```

ECUACION DE DIETERICI

En ese mismo año, Dieterici propuso una ecuación exponencial con 2 constantes.

$$P = \frac{R T}{(v - b)} \exp \left(-\frac{a}{R T v} \right)$$

$$a = 4 \frac{R^2 T_c^2}{P_c e^2} \quad b = \frac{R T_c}{P_c e^2}$$

$$e = 2.718$$

Esta ecuación no resultó tan buena pues no es aplicable a la fase líquida y es menos cercana en la fase vapor que la ecuación de Van der Waals. A temperatura ambiente la ec. de Berthelot es generalmente superior a la de Dieterici en un rango de 0 a 200 atm. en la mayoría de los casos, pero a presiones mayores las ecuaciones de Van der Waals y Dieterici dan mejores resultados.

Para la solución numérica de esta ecuación aplicaremos el método de convergencia de la siguiente manera: Igualando a cero la ecuación la llamamos 'F' y la derivamos implícitamente con respecto al volumen obteniendo una ecuación 'D' así podemos aplicar el método Newton-Raphson para encontrar la raíz de la ecuación.

$$F = R T \exp\left(\frac{-a}{RTv}\right) - P (v - b) = 0$$

$$D = \frac{a}{v^2} \exp\left(\frac{-a}{RTv}\right) - P$$

El programa en Basic es el siguiente:

```

10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : DIETER
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE DIETERICI ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 E=2.718
90 PRINT
100 PRINT
110 PRINT "          ECUACION DE ESTADO DE DIETERICI"
120 PRINT
130 PRINT
140 PRINT "  OPCIONES:"
150 PRINT
160 PRINT "  1.- Componentes Puros"
170 PRINT "  2.- Mezclas"
180 PRINT
190 PRINT
200 INPUT "          opcion=>";OP
210 IF OP = 1 THEN 390
220 IF OP <> 2 THEN 200
230 PRINT
240 INPUT "Numero de componentes: ";N
250 PRINT
260 FOR I=1 TO N
270 PRINT "Componente ";I
280 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC(I)
290 INPUT "  Temperatura Critica : (K) ";TC(I)
300 INPUT "  Fraccion mol          : (yi) ";Y(I)
310 PRINT
320 A(I)= 4*R^2*TC(I)^2/PC(I)/E^2
330 B(I)= R*TC(I)/E^2/PC(I)
340 A=A+Y(I)*A(I)^(.5)
350 B=B+Y(I)*B(I)
360 NEXT I
370 A=A^2
380 GOTO 440
390 PRINT
400 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC
410 INPUT "  Temperatura Critica : (K) ";TC
420 A=4*R^2*TC^2/PC/E^2
430 B= R*TC/E^2/PC

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 26 -

```

440 PRINT
450 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
460 INPUT "Temperatura : (K) ";T
470 REM
480 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V'
490 V=R*T/P
500 REM
510 REM COMENZAMOS ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
520 REM
530 NN=NN+1
540 FV=R*T*EXP(-A/(R*T*V))-P*(V-B)
550 DV=A/V^2*EXP(-λ/(R*T*V))-P
560 VNEW=V-FV/DV
570 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN 640
580 IF NN>=50 THEN 610
590 V=VNEW
600 GOTO 530
610 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
620 PRINT
630 GOTO 710
640 REM
650 PRINT
660 PRINT "RESULTADOS : "
670 PRINT
680 PRINT USING "Vol(m3/mol)          #.#####";V
690 PRINT USING "z                    #.#####";P*V/R/T
700 PRINT
710 INPUT "Otras Condiciones (s/n):";OP$
720 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN 440
730 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 710
740 END

```


ECUACION VIRIAL

Esta ecuación fue propuesta por Kamerlingh Onnes en el año de 1901, la cual está derivada de la teoría de la mecánica estadística, y es la única ecuación que tiene bases firmes en la teoría pues las demás ecuaciones de estado son de carácter mas bien empírico.

En su forma explícita para la presión está representada por la siguiente ecuación:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTB}{v^2} + \frac{RTC}{v^3} + \dots$$

O bien si sustituimos

$$z = \frac{pv}{RT}$$

tenemos:

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

En donde los coeficientes B, C, ... son llamados segundo coeficiente virial, tercer coeficiente virial, ... respectivamente y son funciones exclusivamente de la temperatura para un fluido puro.

ECUACIONES DE ESTADO

- 10 -

La teoría de la mecánica estadística propone un significado físico a los coeficientes viriales. Esto es para la expansión en $1/v$ el término B/v se genera debido a las interacciones entre 2 moléculas, que son la más comunes. El término c/v^2 se genera debido a la interacción de 3 moléculas y así sucesivamente. Como la probabilidad de un choque entre 2 moléculas es mucho mayor que la de un choque entre tres moléculas y todavía mayor al de uno entre cuatro, las contribuciones a Z debidas a términos de moléculas de un orden superior desciende con gran rapidez.

2o COEFICIENTE VIRIAL

Para el cálculo del 2º coeficiente virial, Mc Glashan y Potter obtuvieron datos experimentales para Metano, Argón, Kriptón y Xenon y encontraron la siguiente correlación empírica:

$$\frac{B}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2}$$

Esta ecuación da una buena representación del 2º coeficiente virial para moléculas pequeñas y no-polares. Una extensión de esta ecuación para alcanos-normales y alfa-olefinas hasta de 8 átomos de carbono fue propuesta por estos mismos investigadores en conjunto con Wormald:

$$\frac{B}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0.694 \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2} - 0.0375 (n-1) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{-4.5}$$

donde n es el número de átomos de carbono. Para alfa-olefinas de n > 4 se tiene que hacer una corrección en el volumen crítico:

$$v_c = 25.07 + 50.38 n + 0.479 n^2$$

Pitzer, Curl y Tsonopoulos proponen otra forma de calcular el segundo coeficiente virial apoyados en la teoría de estados correspondientes. Esta correlación es la más usada y está basada en el factor acéntrico de Pitzer que se define como:

$$w = - \log_{10} \left(\frac{P_s}{P_c} \right) \quad \text{v/Tc} = 0.7$$

donde P_s es la presión de saturación del vapor. Según Pitzer, el factor acéntrico es una medida de la desviación del potencial intermolecular con respecto a una molécula esférica simple.

La ecuación que proponen es la siguiente:

$$\frac{B}{R T_c} = F_0 \left(\frac{T}{T_c} \right) + w F_1 \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 32 -

donde:

$$F0 \left(\frac{T}{T_c} \right) = 0.1445 - \frac{0.330}{Tr} - \frac{0.1385}{Tr^2} - \frac{0.0121}{Tr^3} - \frac{0.000607}{Tr^4}$$

$$F1 \left(\frac{T}{T_c} \right) = 0.0637 + \frac{0.331}{Tr^2} - \frac{0.423}{Tr^3} - \frac{0.008}{Tr^4}$$

Cuando queremos extender la correlación de Pitzer, Curl y Tsonopoulos a mezclas de fluidos normales, debemos de tener cuidado con los parámetros de cruce. Podemos usar la siguiente ecuación:

$$B_{\text{mezcla}} = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$$

y para los parámetros de cruce:

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{(0.291 - 0.08 W) R T_{c_{ij}}}{1/8 (v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})^3}$$

$$v_{c_i} = (0.291 - 0.08 W) R T_{c_i} / P_{c_i}$$

$$W = 1/2 (w_i + w_j)$$

Como ya se había mencionado, la aportación del tercer coeficiente virial, así como de los coeficientes siguientes, para el cálculo de Z es muy pequeña. Por esta razón existen muy pocas referencias para el cálculo de este coeficiente, además se sabe que a temperaturas inferiores a la temperatura crítica el tercer coeficiente virial para un fluido puro es solo de interés teórico pues a estas temperaturas, la condensación siempre ocurre a densidades suficientemente bajas que permite que la ecuación virial se trunque en el 2º coeficiente virial.

Un método para calcular el 3er coeficiente virial es el propuesto por Church para gases no polares.

$$\frac{C_3}{v^2} = F_c \left(\frac{T}{T_c}, d \right)$$

$$F_c = (0.232 Tr^{-0.25} + 0.468 Tr^{-3}) [1 - \exp(1 - 1.89 Tr^2)] + \\ d \exp [-2.49 + 2.30 Tr - 2.70 Tr^2]$$

donde d solo es un parámetro importante en la vecindad de $Tr=1$

ECUACIONES DE ESTADO

- 34 -

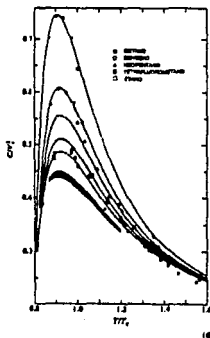
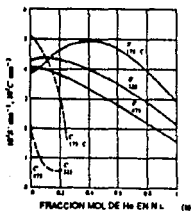
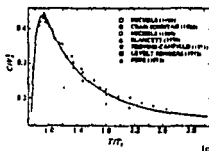
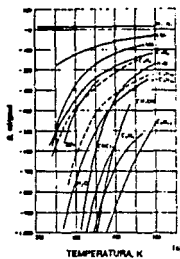
De otra forma si utilizamos la teoría de los estados correspondientes tenemos las siguientes ecuaciones para calcular el tercer coeficiente virial:

$$\frac{C_3}{v^2} = c_1 + \frac{c_2}{Tr} + \frac{c_3}{Tr^2} + \left(c_4 + \frac{c_5}{Tr} + \frac{c_6}{Tr^2} \right) \exp\left(\frac{-Tr}{10}\right) + \left(c_7 + \frac{c_8}{Tr} \right) \left[1 - \exp\left(\frac{-10}{Tr}\right) \right]$$

y las constantes c_k están relacionadas con el factor acéntrico w por la siguiente ecuación:

$$c_k = Ak_1 + Ak_2 w + ak_3 w^2 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, 8)$$

El valor de las 24 constantes se pueden obtener en el artículo de Pope, G.A., P.S. Chappellear, y R. Kobayashi del volumen 59 de la revista J. Chem. Phys. de 1973.



Datos de coeficientes viriales: (a) Segundo coeficiente virial de algunas sustancias como función de la temperatura. (b) Segundo y tercer coeficiente virial de la mezcla He-H₂. (c) Tercer coeficiente virial de la mezcla He-H₂. (d) Tercer coeficiente virial de algunos gases.

ECUACIONES DE ESTADO

- 36 -

La forma mas sencilla de calcular el 3er. coeficiente virial para gases no-polares es por medio de la analogía que hizo Orbey & Vera del modelo de Pitzer en 1983, esto es:

$$C = \left(\frac{R T_c}{P_c} \right)^3 (C_0 + w C_1)$$

$$C_0 = 0.01407 + 0.02432 / Tr^{2.8} - 0.00313 / Tr^{10.5}$$

$$C_1 = -0.02676 + 0.01770 / Tr^{2.8} + 0.040 / Tr^3 - 0.003 / Tr^6 \\ - 0.00228 / Tr^{10.5}$$

Para calcular el tercer coeficiente virial de una mezcla es muy difícil predecir los parámetros de cruce, sin embargo Orentliche propone una aproximación que es probablemente la mas usada:

$$C_{ijk} = [C_i C_j C_k]^{1/3}$$

Para la resolución numérica de la ecuación virial utilizaremos el método de Pitzer para evaluar el 2o coeficiente virial y el método de Orbey y Vera para el 3er coeficiente. Esto es:

ECUACIONES DE ESTADO

- 37 -

- 1.- Introducir constantes.
- 2.- Calcular F_0 y F_1 .
- 3.- Obtener el segundo coeficiente virial.
- 4.- Calcular C_0 y C_1 .
- 5.- Obtener el tercer coeficiente virial.
- 6.- Iterar con el método Newton Raphson para encontrar 'v'.

Para mezclas se deben usar los parámetros pseudocríticos.

El programa en basic es el siguiente:

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : VIRIAL
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE VIRIAL ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 PRINT
90 PRINT
100 PRINT "          ECUACION DE ESTADO VIRIAL"
110 PRINT
120 PRINT
130 PRINT "  OPCIONES:"
140 PRINT
150 PRINT "  1.- Componentes Puros"
160 PRINT "  2.- Mezclas"
170 PRINT
180 PRINT
190 INPUT "          opcion=>";OP
200 IF OP = 2 THEN 400
210 IF OP <> 1 THEN 190
220 PRINT
230 INPUT "  Presion Critica   : (atm)";PC
240 INPUT "  Temperatura Critica : (K)  ";TC
250 INPUT "  Factor Acentrico   :      ";W
260 PRINT
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 38 -

```

270 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
280 INPUT "Temperatura : (K) ";T
290 PRINT
300 REM CALCULO DE CONSTANTES
310 TR=T/TC
320 F0=.1445-.33/TR-.1385/TR^2-.0121/TR^3-.000607/TR^8
330 F1=.0637+.331/TR^2-.423/TR^3-8.000001E-03/TR^8
340 B=R*TC/PC*(F0+W*F1)
350 VI=R*T/P
360 C0=.01407+.02432/TR^(2.8)-.00313/TR^(10.5)
370 C1=-.02676+.0177/TR^(2.8)+.04/TR^3-.003/TR^6-.00228/TR^(10.5)
380 C=(R*TC)^2/PC*(C0+W*C1)
390 GOTO 890
400 REM MEZCLAS
410 PRINT
420 INPUT "Numero de componentes: ";N
430 PRINT
440 FOR I=1 TO N
450 PRINT "Componente ";I
460 INPUT " Presion Critica : (atm)";PC(I)
470 INPUT " Temperatura Critica : (K) ";TC(I)
480 INPUT " Fraccion mol : (yi) ";Y(I)
490 INPUT " Factor Acentrico : ";W(I)
500 PRINT
510 NEXT I
520 PRINT
530 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
540 INPUT "Temperatura : (K) ";T
550 B=0:C=0
560 REM
570 FOR I=1 TO N
580 FOR J=1 TO N
590 TCIJ=(TC(I)*TC(J))^5
600 VCI=(.291-.08*W(I))*R*TC(I)/PC(I)
610 VCJ=(.291-.08*W(J))*R*TC(J)/PC(J)
620 WIJ=.5*(W(I)+W(J))
630 PCIJ=(.291-.08*WIJ)*R*TCIJ/(1/8*(VCI^(1/3)+VCJ^(1/3))^3)
640 TR=T/TCIJ
650 F0=.1445-.33/TR-.1385/TR^2-.0121/TR^3-.000607/TR^8
660 F1=.0637+.331/TR^2-.423/TR^3-8.000001E-03/TR^8
670 BIJ=R*TCIJ/PCIJ*(F0+WIJ*F1)
680 B=B+Y(I)*Y(J)*BIJ
690 FOR K=1 TO N
700 TR=T/TC(I)
710 C0=.01407+.02432/TR^(2.8)-.00313/TR^(10.5)
720 C1=-.02676+.0177/TR^(2.8)+.04/TR^3-.003/TR^6-.00228/TR^(10.5)
730 CI=(R*TC(I))^2/PC(I)*(C0+W(I)*C1)
740 TR=T/TC(J)
750 C0=.01407+.02432/TR^(2.8)-.00313/TR^(10.5)
760 C1=-.02676+.0177/TR^(2.8)+.04/TR^3-.003/TR^6-.00228/TR^(10.5)

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 39 -

```

770 CJ=(R*TC(J))^2/PC(J)*(CO+W(J)*C1)
780 TR=T/TC(K)
790 CO=.01407+.02432/TR^(2.8)-.00313/TR^(10.5)
800 C1=-.02676+.0177/TR^(2.8)+.04/TR^3-.003/TR^6-.00228/TR^(10.5)
810 CK=(R*TC(K))^2/PC(K)*(CO+W(K)*C1)
820 CIJK=(CI*CJ*CK)^(1/3)
830 C=C+Y(I)*Y(J)*Y(K)*CIJK
840 NEXT K
850 NEXT J
860 NEXT I
870 VI=R*T/P
880 REM
890 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' 1a RAIZ
900 V=VI
910 GOSUB 1100
920 V1=VNEW
930 REM SUPONE VALOR INICIAL DE 'V' 2a RAIZ
940 V=.01*VI
950 GOSUB 1100
960 V2=VNEW
970 V3=VI-V1-V2
980 REM
990 PRINT
1000 PRINT "RESULTADOS :")
1010 PRINT
1020 PRINT "          Vol (m3/mol)          Z"
1030 PRINT
1040 PRINT USING "RAIZ 1          ##.####          #.####";V1;P*V1/R/T
1050 PRINT USING "RAIZ 2          ##.####          #.####";V2;P*V2/R/T
1060 PRINT USING "RAIZ 3          ##.####          #.####";V3;P*V3/R/T
1070 PRINT
1080 GOTO 1210
1090 REM
1100 REM ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
1110 REM
1120 NN=NN+1
1130 FV=V^3-V^2*VI-V*B*VI-VI*C
1140 DV=3*V^2-2*V*VI-B*VI
1150 VNEW=V-FV/DV
1160 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN NN=0:RETURN
1170 IF NN>=500 THEN 1200
1180 V=VNEW
1190 GOTO 1120
1200 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
1210 PRINT
1220 PRINT "Otras Condiciones (s/n):"OP$="s"
1230 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0:IF OP=1 THEN 260 ELSE 520
1240 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 1220
1250 END

```

ECUACIONES MULTICONSTANTES

ECUACION DE BEATIE BRIDGEMAN

Una de las ecuaciones multiconstantes mas notable es la propuesta en 1927 por Beattie-Bridgeman que es la base de las ecuaciones de orden superior modernas.

$$P v^2 = R T \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{v T} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

Esta ecuación consta de cinco constantes que son específicas para cada gas y es capaz de representar muy aproximadamente los datos P-v-T en regiones donde falla la ecuación de Van der Waals. Puede ser usada donde la densidad es inferior a 0.8 veces la densidad crítica. Sin embargo la ecuación es muy pobre en volúmenes menores al crítico, lo que significa que no se ajusta a la fase líquida, además de ser una ecuación particular pues necesita tener constantes de cada compuesto.

Las constantes de la ecuación de Beattie-Bridgeman para algunos gases están dadas por la siguiente tabla:

GAS	A ₀	a	B ₀	b	10 ^{a-4} C
He	0.0216	0.05984	0.014	0	0.004
Ne	0.2125	0.21960	0.0206	0	0.101
Ar	1.2907	0.02328	0.03931	0	5.990
H ₂	0.1975	-0.00506	0.02096	-0.04359	0.050
N ₂	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	4.200
O ₂	1.4911	0.02562	0.04624	0.004208	4.800
Aire	1.3012	0.01931	0.04611	-0.01101	4.340
CO ₂	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.000
CH ₄	2.2769	0.01855	0.05587	-0.01587	12.920
(C ₂ H ₅) ₂ O	31.278	0.12426	0.45446	0.11954	33.330

(Extraído de la referencia 4)

Reacomodando esta ecuación podemos presentarla de la siguiente forma.

ECUACIONES DE ESTADO

- 41 -

$$F = -P + RT/v + (Bo RT - Ao - \frac{R \cdot C}{T^2})/v^2 + (Ao a - \frac{Bo b RT}{T^2})/v^3$$
$$+ \frac{R Bo b c}{T^2 v^4} = 0$$

Derivando obtenemos:

$$D = -RT/v^2 - 2(Bo RT - Ao - \frac{R \cdot C}{T^2})/v^3 - 3(Ao a - \frac{Bo b RT}{T^2})/v^4$$
$$- \frac{4 R Bo b c}{T^2 v^5} = 0$$

Con estas ecuaciones iteramos para encontrar la raíz de la ecuación. El programa en Basic es el siguiente:

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : BEATIE
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE BEATIE BRIDGEMAN ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 E=2.718
90 PRINT
100 PRINT
110 PRINT "          ECUACION DE ESTADO DE BEATIE-BRIDGEMAN"
120 PRINT
130 PRINT
140 INPUT "      A0 = ";A0
150 INPUT "      B0 = ";B0
160 INPUT "      A = ";A
170 INPUT "      B = ";B
180 INPUT "      C = ";C
190 PRINT
200 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
210 INPUT "Temperatura : (K) ";T
220 REM
230 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V'
240 V=R*T/P
250 REM
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 42 -

```
260 REM COMENZAMOS ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
270 REM
280 NN=NN+1
290 FV=-P+R*T/V*(B0*R*T-A0-C0/T^2)/V^2+(A0*A-B0*B*R*T-
B0*C*R/T^2)/V^3+R*B0*B*C/T^2/V^4
300 DV=-R*T/V^2-2*(B0*R*T-A0-C0/T^2)/V^3-3*(A0*A-B0*B*R*T-
B0*C*R/T^2)/V^4-4*R*B0*B*C/T^2/V^5
310 VNEW=V-FV/DV
320 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN 390
330 IF NN>=50 THEN 360
340 V=VNEW
350 GOTO 280
360 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
370 PRINT
380 GOTO 450
390 REM
400 PRINT
410 PRINT "RESULTADOS : "
420 PRINT
430 PRINT USING "Vol (m3/mol)          0.0000";V
440 PRINT USING "Z                    0.0000";P*V/R/T
450 PRINT
460 INPUT "Otras Condiciones (s/n):";OPS
470 IF OPS="s" OR OPS="S" THEN 190
480 IF OPS<>"n" AND OPS<>"N" THEN 460
490 END
```

ECUACION DE BENEDICT-WEBB-RUBIN

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin es otra de las famosas ecuaciones multicomponentes propuestas ya que describe muy bien los valores termodinámicos y datos volumétricos tanto en el líquido como en el vapor, de hidrocarburos ligeros y sus mezclas. La ecuación propuesta por Benedict-Webb-Rubin en 1940 es la siguiente:

ECUACIONES DE ESTADO

- 43 -

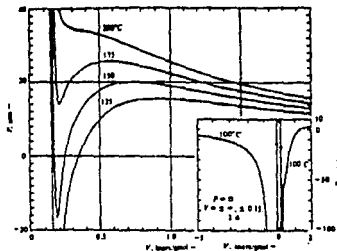
$$P = RT/v + (BoRT - Ao - Co/T^2)/v^2 + (bRT-a)/v^3 + a \text{ ALFA}/v^6 \\ + c (1 + \text{GAMA}/v^2)/(T^2 v^3) \exp (- \text{GAMA}/v^2)$$

Es una ecuación de 8 constantes y al igual que la ecuación de Beattie-Bridgeman es aplicable en casos donde no se cumple la ecuación de Van der Waals y puede usarse donde la densidad es inferior a 1.2 veces la densidad crítica.

Existen en la actualidad varias tabulaciones de las constantes de esta ecuación ya que algunos autores se han dedicado a desarrollar métodos y criterios para la obtención de éstas. Entre otros se encuentran los datos de Cooper-Goldfrank, los de Johnson-Collier por mencionar algunos. Se debe tener precaución de no mezclar constantes de diferentes tabulaciones para un fluido específico. Para valores inferiores del punto de ebullición se recomienda utilizar Co en función de la temperatura y para este caso se tienen los datos de Orye.

Para mezclas, existen una serie de reglas originales que son:

$$\begin{aligned} B_0 &= \sum x_i B_{0i} & a &= \left(\sum x_i (a_i)^{1/3} \right)^3 \\ A_0 &= \left(\sum x_i (A_{0i})^{1/2} \right)^2 & b &= \left(\sum x_i (b_i)^{1/3} \right)^3 \\ C_0 &= \left(\sum x_i (C_{0i})^{1/2} \right)^2 & c &= \left(\sum x_i (c_i)^{1/3} \right)^3 \\ \text{gama} &= \left(\sum x_i (\text{gama}_i)^{1/2} \right)^2 \end{aligned}$$



Isotermas del n-Parafina con la Ecuación de Estado de Benedict-Webb-Rubin.

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin tiene la misma desventaja que la ecuación de Beattie-Bridgeman de necesitar constantes particulares para cada compuesto.

En esta ecuación en lugar de obtener la ecuación como potencias del volumen únicamente la igualaremos a cero y la derivaremos implícitamente con respecto al volumen, obteniendo las siguientes ecuaciones:

$$f(v) = -P + RT/v + (BoRT - Ao - Co/T^2)/v^2 + (b RT - a)/v^3 + a \alpha/v^6 + c/t^2 v^3 (1 + \gamma/v^2) \exp(-\gamma/v^2)$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 43 -

Derivando:

$$f'(v) = -RT/v^2 - 2(B_0RT - A_0 - C_0/t^2)/v^3 - 3(bRT - a)/v^4 - \\ 6a \text{ alfa}/v^7 + c/(T^2v^3) (1 + \text{gama}/v^2) \exp(-\text{gama}/v^2) (2\text{gama}/v^3) \\ + \exp(-\text{gama}/v^2) [C/(T^2v^3) (-2\text{gama}/v^3) - (1+\text{gama}/v^2) 3C/(T^2v^4)]$$

De la misma forma que en la ecuación de Beattie Bridgeman encontramos la raíz de la ecuación. El programa en basic es el siguiente.

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : BWR
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE BENEDICT-WEBB-RUBIN ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 E=2.718
90 PRINT
100 PRINT
110 PRINT " ECUACION DE ESTADO DE BENEDICT-WEBB-RUBIN"
120 PRINT
130 PRINT
140 PRINT " OPCIONES:"
150 PRINT
160 PRINT " 1.- Componentes Puros"
170 PRINT " 2.- Mezclas"
180 PRINT
190 PRINT
200 INPUT " opcion=>";OP
210 IF OP = 1 THEN 550
220 IF OP <> 2 THEN 200
230 PRINT
240 INPUT "Numero de componentes: ";N
250 PRINT
260 FOR I=1 TO N
270 PRINT "Constantes del Componente ";I
280 INPUT " A0 = ";A0(I)
290 INPUT " B0 = ";B0(I)
300 INPUT " C0 = ";C0(I)
310 INPUT " GAMA = ";GAMA(I)
320 INPUT " A = ";A(I)
330 INPUT " B = ";B(I)
340 INPUT " C = ";C(I)
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 44 -

```

350 INPUT " ALFA = ";ALFA(I)
360 INPUT " Fraccion mol : (xi) ";X(I)
370 PRINT
380 A0=A0+A0(I)^.5*X(I)
390 B0=B0+B0(I)^.5*X(I)
400 C0=C0+C0(I)^.5*X(I)
410 GAMA=GAMA+GAMA(I)^.5*X(I)
420 A=A+A(I)^.5*X(I)
430 B=B+B(I)^.5*X(I)
440 C=C+C(I)^.5*X(I)
450 ALFA=ALFA+ALFA(I)^.5*X(I)
460 NEXT I
470 A0=A0^2
480 C0=C0^2
490 GAMA=GAMA^2
500 A=A^3
510 B=B^3
520 C=C^3
530 ALFA=ALFA^3
540 GOTO 640
550 PRINT
560 INPUT " AG = ";A0
570 INPUT " B0 = ";B0
580 INPUT " C0 = ";C0
590 INPUT " GAMA = ";GAMA
600 INPUT " A = ";A
610 INPUT " B = ";B
620 INPUT " C = ";C
630 INPUT " ALFA = ";ALFA
640 PRINT
650 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
660 INPUT "Temperatura : (K) ";T
670 REM
680 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V'
690 V=R*T/P
700 REM
710 REM COMENZAMOS ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
720 REM
730 NN=NN+1
740 FV=-P+R*T/V+(B0*R*T-A0-C0/T^2)/V^2+(B*R*T-
A)/V^3+A*ALFA/V^6+C/T^2/V^3*(1+GAMA/V^2)*EXP(-GAMA/V^2)
750 D1=EXP(-GAMA/V^2)*(C/T^2/V^3*(-2*GAMA/V^3)+(1-GAMA/V^2)*(-3*
C/T^2/V^4))
760 DV=-R*T/V^2-2*(B0*R*T-A0-C0/T^2)/V^3-3*(B*R*T-A)/V^4-6*A*ALFA/V^7
+C/T^2/V^3*(1+GAMA/V^2)*EXP(-GAMA/V^2)*(2*GAMA/V^3)+D1
770 VNEW=V-FV/DV
780 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN 850
790 IF NN>=50 THEN 820
800 V=VNEW
810 GOTO 730
820 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
830 PRINT

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 47 -

```
840 GOTO 910
850 REM
860 PRINT
870 PRINT "RESULTADOS : "
880 PRINT
890 PRINT USING "Vol (m3/mol)          0.####";V
900 PRINT USING "Z                    0.####";P*V/R/T
910 PRINT
920 INPUT "Otras Condiciones (s/n):";OP$
930 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0:GOTO 640
940 IF OP$("<"n" AND OP$("<"N" THEN 920
950 END
```

ECUACION DE LEE-KESLER

Puesto que no se contaba con un método general para el cálculo de las constantes y debido al éxito de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin se desarrollaron ecuaciones de generalización, como la de Lee-Kesler ⁽²³⁾ que tomando el principio de la ecuación original combinándolo con el factor acéntrico de Pitzer obtuvo la siguiente ecuación:

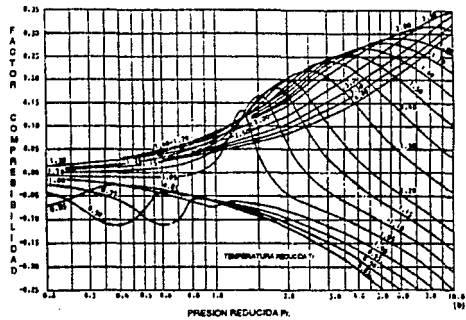
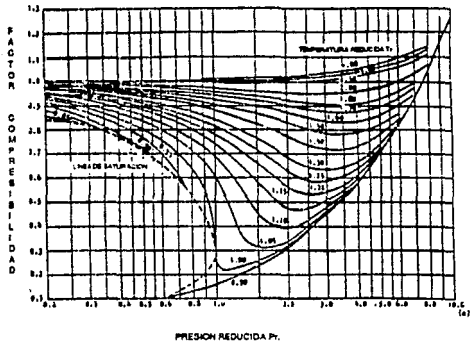
$$Z = Z_0 + \left(\frac{W}{W_R}\right) (Z_R - Z_0)$$

$$W = 0.3978$$

$$Z_R = \frac{P_r V_{R0}}{T_r}$$

$$Z_0 = \frac{P_r V_{R0}}{T_r}$$

ECUACIONES DE ESTADO



Factor de compresibilidad $Z = Z^R \cdot Z^T = Z^T$ basado en la Ecuación de Lee-Kesler. (a) Factor Z^R para fluidos simples. (b) Factor de corrección Z^T .

ECUACIONES DE ESTADO

- 48 -

La solución numérica de esta ecuación se hace bajo el siguiente procedimiento:

- Obtener $vr_{(0)}$ con las constantes de un fluido simple iterando la siguiente ecuación:

$$f(vr_{(0)}) = -\frac{Pr \cdot vr_{(0)}}{Tr} + 1 + \frac{B}{vr_{(0)}} + \frac{C}{vr_{(0)}^2} + \frac{D}{vr_{(0)}^5} \\ + \frac{C_4}{Tr^3 vr_{(0)}^2} [\beta + \frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}] \exp[-\frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}]$$

y su derivada:

$$f'(vr_{(0)}) = -\frac{Pr}{Tr} - \frac{b}{vr_{(0)}^2} - \frac{2C}{vr_{(0)}^3} - \frac{5D}{vr_{(0)}^6} - \frac{2C_4}{Tr^3 vr_{(0)}^3} [\beta + \frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}] \cdot \\ \exp[-\frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}] + \frac{C_4}{Tr^3 vr_{(0)}^2} \left[(\beta + \frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}) \exp(-\frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}) \frac{(2\gamma)}{vr_{(0)}^2} \frac{1}{vr_{(0)}^3} \right. \\ \left. + \exp(-\frac{\gamma}{vr_{(0)}^2}) \left(-\frac{2\gamma}{vr_{(0)}^3} \right) \right]$$

- Con las constantes de un fluido de referencia calcular $vr(r)$ con las mismas ecuaciones.

$$- \text{Calcular } Z_{(0)} = Pr \cdot vr_{(0)} / Tr$$

$$- \text{Calcular } Z_{(r)} = Pr \cdot vr_{(r)} / Tr$$

$$- \text{Obtenemos } Z = Z_{(0)} + (W/W_r) (Z_{(r)} - Z_{(0)})$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 48 -

- Calculamos $V = Z R T / P$

Las reglas de Mezclado para la ecuación de Lee-Kesler son parecidas a las de Pitzer-Curl-Tsonopoulos para la ecuación virial:

$$P_{cm} = \frac{(0.2905 - 0.085 W_m)}{v_{cm}} R T_{cm}$$

$$W_m = \sum y_i W_i$$

$$v_{c1} = \frac{(0.2905 - 0.085 W_m)}{P_{c1}} R T_{cm}$$

$$v_{cm} = 1/8 \sum \sum y_i y_j (v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3$$

$$T_{cm} = 1/8 v_{cm} \sum \sum y_i y_j (v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 (T_{c1} T_{c2})^{1/2}$$

Para aplicar estas reglas de mezclado se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Introducir los datos críticos de cada componente.
- Calcular el volumen crítico de cada componente.
- Calcular W_m
- Calcular el volumen crítico de la mezcla
- Calcular la temperatura crítica de la mezcla.
- Calcular la presión crítica de la mezcla.

El programa en basic queda de la siguiente manera:

ECUACIONES DE ESTADO

- 50 -

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : LEEKES
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE LEE KESLER ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 R=.08206
60 CLS
70 PRINT
80 PRINT
90 PRINT "          ECUACION DE ESTADO DE LEE-KESLER"
100 PRINT
110 PRINT
120 PRINT "  OPCIONES:"
130 PRINT
140 PRINT " 1.- Componentes Puros"
150 PRINT " 2.- Mezclas"
160 PRINT
170 PRINT
180 INPUT "          opcion=>";OP
190 IF OP = 1 THEN 460
200 IF OP <> 2 THEN 180
210 PRINT
220 INPUT "Numero de componentes: ";N
230 PRINT
240 FOR I=1 TO N
250 PRINT "Componente ";I
260 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC(I)
270 INPUT "  Temperatura Critica : (K)  ";TC(I)
280 INPUT "  Fraccion mol          : (yi) ";Y(I)
290 INPUT "  Factor Acentrico      :    ";W(I)
300 VC(I)={.2905-.095*W(I)}*R*TC(I)/PC(I)
310 W=W+Y(I)*W(I)
320 PRINT
330 NEXT I
340 FOR I=1 TO N
350 FOR J=1 TO N
360 VC=VC+(1/8)*Y(I)*Y(J)*{(VC(I)^(1/3)+VC(J)^(1/3))^3}
370 NEXT J
380 NEXT I
390 FOR I=1 TO N
400 FOR J=1 TO N
410 TC=TC+(1/8/VC)*Y(I)*Y(J)*{(VC(I)^(1/3)+VC(J)^(1/3))^3}*TC(I)*
TC(J)^(1/2)
420 NEXT J
430 NEXT I
440 PC={.291-.08*W}*R*TC/VC
450 GOTO 500
460 PRINT
470 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC
480 INPUT "  Temperatura Critica : (K)  ";TC
490 INPUT "  Factor Acentrico      :    ";W
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 31 -

```

500 PRINT
510 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
520 INPUT "Temperatura : (K) ";T
530 REM
540 REM CALCULO DE CONSTANTES
550 REM
560 TR=T/TC
570 PR=P/PC
580 VI=R*T/P
590 READ B1,B2,B3,B4,C1,C2,C3,C4,D1,D2,BETA,GAMA
600 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' PARA FLUIDO NORMAL
610 V=VI
620 GOSUB 730
630 VR0=VNEW
640 READ B1,B2,B3,B4,C1,C2,C3,C4,D1,D2,BETA,GAMA
650 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' PARA FLUIDO DE REFERENCIA
660 V=VI
670 GOSUB 730
680 VRR=VNEW
690 Z0=PR*VR0/TR
700 ZR=PR*VRR/TR
710 Z=Z0+(W/.3978)*(ZR-Z0)
720 GOTO 880
730 REM SUBROUTINA DE ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
740 REM
750 NN=NN+1
760 FV=-PR*V/TR+1+B/V+C/V^2+D/V^5+C4/TR^3/V^2*(BETA+GAMA/V^2)*EXP(-
GAMA/V^2)
770 FUN=C4/TR^3/V^2*((BETA+GAMA/V^2)*EXP(-GAMA/V^2)*(2*GAMA/V^3)+
EXP(-GAMA/V^2)*(-2*GAMA/V^3))
780 DV=-PR/TR-B/V^2-2*C/V^3-5*C/V^6-2*C4/TR^3/V^3*(BETA+GAMA/V^2)*
EXP(-GAMA/V^2)+FUN
790 VNEW=V-FV/DV
800 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN RETURN
810 IF NN>=50 THEN 840
820 V=VNEW
830 GOTO 750
840 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
850 PRINT
860 GOTO 960
870 REM
880 REM IMPRIME RESULTADOS
890 REM
900 PRINT
910 PRINT "RESULTADOS : "
920 PRINT
930 PRINT "Factor Compresibilidad :";Z
940 PRINT "Volumen (m3/mol) :";Z*R*T/P
950 PRINT
960 PRINT "Otras Condiciones (s/n):";OP$="s"
970 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0:RESTORE:GOTO 500
980 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 960

```



```

990 END
1000 REM *** CONSTANTES PARA UN FLUIDO SIMPLE ***
1010 DATA .1181193, .265728, .154790, .030323, .0236744
1020 DATA .0186984, 0, .042724, .155488E-4, .623689E-4, .65392, .060167
1030 REM *** CONSTANTES DE UN FLUIDO DE REFERENCIA ***
1040 DATA .2026579, .331511, .027655, .203488, .0313385
1050 DATA .0503618, .016901, .041577, .48736E-4, .0740336E-4, 1.226, .03754
    
```

ECUACION DE LEE-ERBAR-EDMISTER

Otra ecuación propuesta por Lee fue en conjunto con Erbar y Edmister [1] que es aplicable primariamente para sistemas de hidrocarburos así como la ecuación de Benedict-Webb-Rubin.

La ecuación de Lee-Erbar-Edmister está dada por:

$$P = \frac{P T}{(v - b)} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{bc}{v(v - b)(v + b)}$$

$$b = (0.086313 + 0.002 w) R T_c / P_c$$

$$a = \{ (0.246105 + 0.02869 w) - (0.037472 + 0.149687 w) T_r + (0.16406 + 0.023727 w) T_r^{-1} + (0.04937 + 0.132433 w) T_r^{-2} \} R^2 T_c^2 / P_c$$

$$c = \{ (0.451169 + 0.00948 w) T_r^{1/2} + (0.387082 + 0.078842 w) T_r^{-2} \} R^2 T_c^2 / P_c$$

Las reglas de mezclado para esta ecuación son las siguientes:

$$b_m = \sum y_i b_i$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 33 -

$$a_m = \sum y_i y_j \text{ALFA}_{i,j} (a_i a_j)^{1/2}$$

$$c_m = \sum y_i y_j \text{BETA}_{i,j} (c_i c_j)^{1/2}$$

$$\text{BETA}_{i,j} = \frac{[Tc_i + Tc_j]^{M1}}{2(Tc_i Tc_j)}$$

$$\text{ALFA}_{i,j} = \text{BETA}_{i,j}^{M2}$$

donde los valores de M1 y M2 están dados por las siguientes reglas:

M1 = -0.3	para Hidrógeno
M1 = 2.0	para CO ₂ , N ₂ o CH ₄ pero sin H ₂
M1 = 0	para el resto
M2 = -1.1	para Hidrógeno
M2 = -0.8	para CO ₂ pero sin H ₂
M2 = 0	para el resto

El programa en Basic es el siguiente:

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : LEE
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE LEE ERBAR EDMISTER ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 PRINT
90 PRINT
100 PRINT " ECUACION DE ESTADO DE LEE ERBAR EDMISTER"
110 PRINT
120 PRINT
130 PRINT " OPCIONES:"
140 PRINT
150 PRINT " 1.- Componentes Puros"
160 PRINT " 2.- Mezclas"
170 PRINT
180 PRINT
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 34 -

```

190 INPUT "          opcion=>";OP
200 IF OP = 1 THEN 580
210 IF OP <> 2 THEN 190
220 PRINT
230 INPUT "Numero de componentes: ";N
240 PRINT
250 FOR I=1 TO N
260 PRINT "Componente ";I
270 INPUT " Presion Critica      : (atm)";PC(I)
280 INPUT " Temperatura Critica  : (K)  ";TC(I)
290 INPUT " Freccion mol         : (yi) ";Y(I)
300 INPUT " Factor Acentrico     :      ";W(I)
310 PRINT
320 NEXT I
330 INPUT " M1 =";M1
340 INPUT " M2 =";M2
350 PRINT
360 INPUT "Presion de Trabajo  : (atm)";P
370 INPUT "Temperatura        : (K)  ";T
380 A=0:B=0:C=0
390 IF OP=1 THEN 650
400 PRINT
410 FOR I=1 TO N
420 BI=(.086313+.002*W(I))*R*TC(I)/PC(I)
430 B=B+BI*Y(I)
440 FOR J=1 TO N
450 BETAIJ=((TC(I)+TC(J))/2/(TC(I)*TC(J)))^M1
460 ALFAIJ=BETAIJ^M2
470 TP=T/TC(I)
480 AI=((.246104+.02869*W(I))-(.037472+.149689*W(I))*TR+{.16406+
.023727*W(I))*TR^(-1)+(.04937+.132433*W(I))*TR^(-2))*R^2*TC(I)^2/
PC(I)
490 CI=((.451169+9.479999E-03*W(I))*TR^(-1/2)+{.387082+.078842*W(I))*
TR^(-2))*R^2*TC(I)^2/PC(I)
500 TR=T/TC(J)
510 AJ=((.246104+.02869*W(J))-(.037472+.149689*W(J))*TR+{.16406+
.023727*W(J))*TR^(-1)+(.04937+.132433*W(J))*TR^(-2))*R^2*TC(J)^2/
PC(J)
520 CJ=((.451169+9.479999E-03*W(J))*TR^(-1/2)+{.387082+.078842*W(J))*
TR^(-2))*R^2*TC(J)^2/PC(J)
530 A=A+Y(I)*Y(J)*ALFAIJ*(AI*AJ)^.5
540 C=C+Y(I)*Y(J)*BETAIJ*(CI*CJ)^.5
550 NEXT J
560 NEXT I
570 GOTO 700
580 PRINT
590 INPUT " Presion Critica      : (atm)";PC
600 INPUT " Temperatura Critica  : (K)  ";TC
610 INPUT " Factor Acentrico     :      ";W
620 PRINT
630 INPUT "Presion de Trabajo  : (atm)";P
640 INPUT "Temperatura        : (K)  ";T

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 55 -

```

650 TR=T/TC
660 A=((.246104+.02869*W)-(.037472+.149689*W)*TR+(.16406+
.023727*W)*TR^(-1)+(.04937+.132433*W)*TR^(-2))*R^2*TC^2/PC
670 B=(.086313+.002*W)*R*TC/PC
680 C=((.451169+9.479999E-03*W)*TR^(-1/2)+(.387082+.078842*W)
*TR^(-2))*R^2*TC^2/PC
690 REM
700 REM CALCULO DE CONSTANTES
710 REM
720 VI=R*T/P
730 AM=A/P
740 BM=B*C/P
750 REM
760 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' 1a RAIZ
770 V=VI
780 GOSUB 990
790 V1=VNEW
800 REM SUPONE VALOR INICIAL DE 'V' 2a RAIZ
810 V=.01*VI
820 GOSUB 990
830 V2=VNEW
840 V3=V1-V1-V2
850 REM
860 PRINT
870 PRINT "RESULTADOS : "
880 PRINT
890 PRINT "          Vol (m3/mol)          Z"
900 PRINT
910 PRINT USING "RAIZ 1          #.####          #.####";V1;P*V1/R/T
920 PRINT USING "RAIZ 2          #.####          #.####";V2;P*V2/R/T
930 PRINT USING "RAIZ 3          #.####          #.####";V3;P*V3/R/T
940 PRINT
950 PRINT "Otras Condiciones (s/n):"OP$="s"
960 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0:GOTO 350
970 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 950
980 END
990 REM ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
1000 REM
1010 NN=NN+1
1020 FV=V^3-VI*V^2+V*(AM-B^2-VI*B)-AM*B-BM
1030 DV=3*V^2-2*V*VI+AM-B^2-VI*B
1040 VNEW=V-FV/DV
1050 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN RETURN
1060 IF NN>=50 THEN BEEP:VNEW=0:PRINT:PRINT "NO CONVERGE. MAS DE
50 ITERACIONES":RETURN
1070 V=VNEW
1080 GOTO 1010

```

ECUACION DE REDLICH-KWONG

ECUACION ORIGINAL

La mas famosa modificación de la ecuación de Van der Waals fue la ecuación propuesta en 1949 por Redlich-Kwong en la cual se cambia el término atractivo mientras que el término repulsivo se mantiene. Esta ecuación presenta mayores aplicaciones que la ecuación de Van der Waals en los fluidos gaseosos pero permanece inaplicable al estado liquido.

$$P = \frac{R T}{(v - b)} - \frac{a}{T^{0.5} v (v + b)}$$

donde: $a = 0.428748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$

$$b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

Esta ecuación combina simplicidad y precisión, sobre intervalos amplios de temperatura y presión. Es de naturaleza mas bien empirica y a servido como punto de partida para muchos investigadores, modificándola básicamente en la temperatura de tal forma que sea aplicable a ambos estados fisicos, compuestos polares y no polares con un mínimo de parámetros.

ECUACIONES DE ESTADO

- 37 -

La ecuación de Redlich-Kwong es cúbica en el volumen o en el factor de compresibilidad Z y puede ser expresada como:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B) Z - A B = 0$$

$$\text{donde : } A = \frac{0.42748 P_r}{T_r^{1.5}} = \frac{a P}{R^2 T^{1.5}}$$

$$B = \frac{0.08664 P_r}{T_r} = \frac{b P}{R T}$$

Esta ecuación ha sido incluida en varias compilaciones de ecuaciones recientes y algunos autores la consideran como la más adecuada para el cálculo de propiedades, sin embargo la ecuación de Redlich-Kwong no es del todo satisfactoria para la fase líquida.

Chaudrón ⁽²⁰⁾ propuso en 1973 una modificación de la ecuación de Redlich-Kwong en ambas constantes "a" y "b" :

$$a = R^2 \frac{T_c^2}{P_c} [5.671855 + 0.741641/T_r - 0.710941/T_r^2 + w (16.679287 - 6.745479/T_r + 7.792903/T_r^2)]$$

$$b = R \frac{T_c}{P_c} (0.081958 + 0.007430 T_r - 0.007076 T_r^2 + w (0.035656 - 0.140878 T_r + 0.111599 T_r^2))$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 58 -

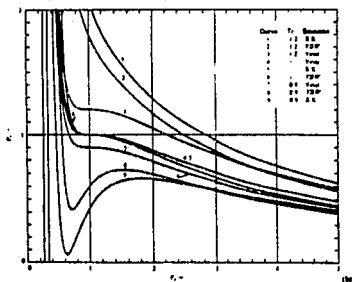
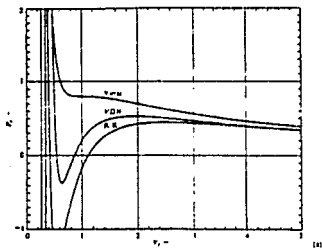
Se ha dicho que cuando estas constantes son usadas para calcular las propiedades volumetricas del liquido, vapor o estados supercriticos el promedio de la desviación es menor de 1.5% . Además es válida para sustancias no polares en un intervalo de temperatura reducida entre 0.65 y 1.5 .

En el caso de mezclas podemos usar para ambos casos las reglas de mezclado originales de Redlich-Kwong:

$$a = \sum \sum Y_i Y_j a_{ij}$$

$$b = \sum Y_i b_i$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5}$$



Gráficas de la forma reducida de las ecuaciones de Van der Waals, Viras y Redlich-Kwong a (a) $T_r = 0.8$ y, (b) $T_r = 0.8, 1.0$, y 1.2

ECUACIONES DE ESTADO

- 60 -

Otra forma de calcular los parámetros de cruce 'aij' es el deducido por Lorentz y Berthelot:

$$Zc_{1j} = 0.5 (Zc_1 + Zc_j)$$

$$vc_{1j}^{2.3} = 0.5 (vc_1^{1/3} + vc_j^{1/3})$$

$$Tc_{1j} = (1 - k_{1j}) (Tc_1 Tc_j)^{1/2}$$

$$Pc_{1j} = Zc_{1j} R Tc_{1j} / vc_{1j}$$

$$a_{1j} = 0.42748 R Tc_{1j}^{2.3} / Pc_{1j}$$

donde los valores de k_{ij} están dados por:

SISTEMA			SISTEMA (Tabla E.3 Walas)			
i	j	k _{ij} E2	i	j	k _{ij} E2	
Metano	Etileno	1	Propileno (Propano)	Propano	0	
	Etano	1		n-Butano	0	
	Propileno	2		Isobutano	0	
	Propano	2		n-Pentano	1	
	n-Butano	4		Isopentano	0	
	Isobutano	4		n-Hexano	-1	
	n-Pentano	6		Ciclohexano	-1	
	Isopentano	6		n-Heptano	-2	
	n-Hexano	9		n-Octano	-3	
	Ciclohexano	8		Benceno	2	
	n-Heptano	10		Tolueno	-2	
	n-Octano	-12				
	Benceno	-8				
	Tolueno	-8				
Etileno (o Etano)	Etano	0	n-Butano	Isobutano	0	
	Propileno	0	(o iso- butano)	n-Pentano	0	
	Propano	0		Isopentano	0	
	n-Butano	1		n-Hexano	0	
	Isobutano	1		Ciclohexano	0	
	n-Pentano	2		n-Heptano	0	
	Isopentano	2		n-Octano	-1	
	n-Hexano	3		Benceno	-1	
	Ciclohexano	3		Tolueno	-1	
	n-Heptano	4				
	n-Octano	-5		n-Pentano	iso-Pentano	0
	Benceno	3		(o isopent.)	n-Hexano	0
	Tolueno	-3			Ciclohexano	0
	Naftaleno	8			n-Heptano	0
				n-Octano	0	
				Benceno	-1	
				Tolueno	-1	

ECUACIONES DE ESTADO

- 41 -

(cont) SISTEMA			SISTEMA			
i	j	K _{ij} E ₂	i	j	K _{ij} E ₂	
n-hexano (o ciclo hexano)	n-Heptano	0	Nitrógeno	Metano	3	
	n-Octano	0		Etileno	4	
	Benceno	-1		Etano	5	
	Tolueno	1		Propileno	-7	
				Propano	-9	
				n-Butano	12	
n-Heptano	n-Octano	0		Argón	Metano	2
	Benceno	-1			Etileno	3
	Tolueno	-1			Etano	3
n-Octano	Benceno	-1			oxígeno	1
	Tolueno	-1			nitrógeno	0
Benceno	Tolueno	0		Tetrafloruro	Metano	7
				Metano	Nitrógeno	2
Dióxido Carbono	Metano	-5	Hidrógeno	Helio	-16	
	Etileno	6		Nitrógeno	0	
Etano	8	Argón		0		
Propileno	10	Metano		3		
Propano	11	Etano		-5		
n-Butano	16	Propano		-7		
iso-Butano	-16	n-Butano		-8		
n-Pentano	-18	iso-Butano		-8		
iso-Pentano	-18	n-Pentano		-9		
Naftaleno	24	iso-Pentano		-9		
		n-Hexano	10			
Sulfuro	Metano	5	Helio	Nitrógeno	16	
	Etileno	-5		Argón	5	
Hidrógeno	Etano	6		Metano	-46	
	Propileno	-7	Neón	Metano	28	
	Propano	8		Kriptón	20	
	n-Butano	-9		Kriptón	Metano	1
	iso-Butano	-9				
	n-Pentano	10				
	iso-Pentano	-10				
	Diox. Carb.	8				
	Acetileno	Metano	-5			
		Etileno	6			
		Etano	8			
Propileno		7				
Propano		9				
n-Butano		-10				
iso-Butano		-10				
n-Pentano		-11				
iso-Pentano	-11					

ECUACIONES DE ESTADO

- 42 -

MODIFICACIONES

Las modificaciones de la ecuación de Redlich-Kwong que tuvieron mas éxito fueron las que consideraron las constantes "a" y "b" como dependientes de la temperatura, y se pueden agrupar de la siguiente forma:

$$z = \frac{v}{(v - b)} - \frac{0.42748}{0.08664} \frac{b}{(v + b)} F$$

En donde "F" varia dependiendo de el autor de la modificación, como se muestra:

ORIGINAL R-K	$F = Tr^{-1.5}$
WILSON	$F = 1 + (1.57 + 1.62w) (Tr^{-1} - 1)$
BARNES-KING	$F = 1 + (0.9 + 1.21w) (Tr^{-1.5} - 1)$
SOAVE	$F = (1/Tr) [1 + m (1 + Tr^{0.5})]^2$ $m = 0.480 + 1.574 W - 0.176 w^2$

En 1964 Wilson propone una modificación de la ecuación de Redlich-Kwong en la cual introduce al parámetro "a" una dependencia con la temperatura, consiguiendo una mejoría en la predicción de las presiones de vapor para compuestos puros.

ECUACIONES DE ESTADO

. 61 .

En la ecuación de Wilson se pueden predecir entalpías tanto de compuestos polares como de no polares. La ecuación de Barnés-King es aplicable a mezclas de hidrocarburos.

A partir de la modificación de Wilson surge la mejor modificación de la ecuación de Redlich-Kwong que es sin duda alguna la Ecuación de Soave ⁽¹⁶⁾. Esta ecuación es de gran aplicación para predecir equilibrios líquido-vapor y datos de entalpías. esta ecuación es la más recomendable para hidrocarburos puros como vapores saturados a altas temperaturas.

Se han hecho algunos estudios comparativos entre ecuaciones de estado y la ecuación de Soave siempre ha destacado, como en el trabajo presentado por Tarakad-Danner ⁽²⁴⁾, siendo esta ecuación de las más sencillas en su manejo. La forma de esta ecuación ha llevado a varios autores a utilizarla como modelo para una diversidad de aplicaciones de la ecuaciones de estado.

Para aplicar la ecuación de Soave a algunas mezclas, se pueden usar las mismas reglas de mezclado que en la ecuación original de Redlich-Kwong con el siguiente parámetro de cruce:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5}$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 44 -

Para la ecuación de Soave los valores de k_{ij} están dados por la siguiente tabla:

Parámetros de interacción binaria para la Ec. de Soave

	H2S	CO2	N2	CO
H2S		0.102	0.14	
CO2	0.102		-0.022	-0.064
N2	0.14	-0.022		0.046
CO		-0.064	0.046	
Metano	0.085	0.0973	0.0319	0.03
Etano	0.0829	0.1346	0.0388	0
n-Propano	0.0931	0.1018	0.0807	0.02
2-Metilpropano	0.0523	0.1358	0.1357	
n-Butano	0.0609	0.1474	0.1007	
2-Metilbutano			0.1262	
n-Pentano	0.0697	0.1278		
n-Hexano			0.1444	
n-Heptano	0.0737	0.1136		
n-Octano				0.1
n-Nonano	0.0542			
n-Decano	0.0464	0.1377	0.1293	
Propileno		0.0914		
Ciclohexano		0.1087		
Isopropilciclohexano	0.0562	0.0562		0.01
Benceno		0.081	0.2131	
1,3,5-Trimetilbenceno	0.0282		0.02822	

En el año de 1978 Grabowski y Daubert ⁽¹⁵⁾ proponen valores un poco diferentes para las constantes de la ecuación de Soave, quedando:

$$m = 0.48508 + 1.55171 w - 0.15613 w^2$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 65 -

Esta serie de ecuaciones se agruparán en un solo programa ya que son de la misma estructura. Para dejar la ecuación general como potencias del volumen haremos la siguiente modificación:

$$Z = \frac{v}{(v - b)} - \frac{0.42748}{0.08664} \frac{b}{(v + b)} F$$

si $Z = P v / R T$

$$P = \frac{R T}{(v - b)} - \frac{a T_r}{T_c^{0.5} v(v + b)} F$$

Donde

$$A = \frac{a T_r}{P T_c^{0.5}} F$$

Y se obtendrá una ecuación en potencias del volumen que se podrá usar con un algoritmo muy parecido al usado para la ecuación de Van der Waals, esta ecuación es:

$$v^3 - v^2 v_i + v (A - b^2 - v_i b) - A b = 0$$

para el caso de la ecuación de Redlich-Kwong tenemos:

$$A = a / P T^{0.5}$$

Al extenderlo a mezclas se seguirá con la misma teoría original de Redlich-Kwong para poder aplicar el método a toda esta familia de ecuaciones:

ECUACIONES DE ESTADO

- 44 -

El algoritmo para este tipo de ecuaciones será:

- 1.- INTRODUCCION DE DATOS P , T , P_c , T_c , w
- 2.- CALCULO DE CONSTANTES "a", "b", "m"
- 3.- CALCULAR LA FUNCION "F"
- 4.- CALCULAR " A "
- 5.- SUPONER VALOR INICIAL DE 'v'
- 6.- CALCULAR LA FUNCION DEL VOLUMEN
- 7.- CALCULAR LA DERIVADA DEL VOLUMEN
- 8.- EVALUAR 'v NUEVA'
- 9.- COMPARAR 'v NUEVA' CON 'v'
- 10.- SI PASA EL RANGO PERMITIDO DE ERROR IMPRIMIR RESULTADOS
- 11.- REGRESAR AL PUNTO 5

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA: ECTIPRK
20 REM ECUACIONES DEL TIPO REDLICH KWONG
30 REM INTRODUCCION DE DATOS
40 REM
50 CLS
60 R=.08206
70 PRINT
80 PRINT
90 PRINT "          ECUACIONES DE ESTADO DEL TIPO REDLICH-KWONG"
100 PRINT
110 PRINT
120 PRINT "    OPCIONES:"
130 PRINT
140 PRINT " 1.- Ec. de Redlich-Kwong"
150 PRINT " 2.- Ec. de Chaudron"
160 PRINT " 3.- Ec. de Wilson"
170 PRINT " 4.- Ec. Barnes-King"
180 PRINT " 5.- Ec. de Soave"
190 PRINT " 6.- Ec. de Grabowski-Daubert"
200 PRINT
210 INPUT "          opcion=>";OP
220 IF OP<1 OR OP>6 THEN 210
230 PRINT
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 67 -

```
240 PRINT " A.- Componentes Puros"
250 PRINT " B.- Mezclas"
260 PRINT
270 PRINT
280 INPUT "          opcion=>";OPS
290 IF OPS = "A" THEN 510
300 IF OPS <> "B" THEN 280
310 PRINT
320 INPUT "Numero de componentes: ";N
330 PRINT
340 FOR I=1 TO N
350 PRINT "Componente ";I
360 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC(I)
370 INPUT "  Temperatura Critica : (K)  ";TC(I)
380 INPUT "  Fraccion mol          : (yi) ";Y(I)
390 IF OP<>1 THEN INPUT "  Factor Acentrico      :      ";W(I)
400 PRINT
410 NEXT I
420 IF OP<5 THEN 550
430 PRINT "Parametros de cruce:";PRINT
440 FOR I=1 TO N
450 FOR J=I+1 TO N
460 PRINT "  Componentes ";I;J
470 INPUT "  Kij = ";K(I,J)
480 PRINT
490 NEXT J,I
500 GOTC 550
510 PRINT
520 INPUT "  Presion Critica      : (atm)";PC
530 INPUT "  Temperatura Critica : (K)  ";TC
540 IF OP<>1 THEN INPUT "  Factor Acentrico      :      ";W
550 PRINT
560 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
570 INPUT "Temperatura      : (K)  ";T
580 AM=0;B=0
590 REM
600 REM CALCULO DE CONSTANTES
610 VI=R*T/P
620 ON OP GOTO 630,840,1070,1320,1570,1850
630 REM Definicion de las constantes para REDLICH-KWONG
640 IF OPS="B" THEN 710
650 TR=T/TC
660 A=.428748*R^2*TC^2.5/PC
670 B=.08664*R*TC/PC
680 F=TR^(-1.5)
690 AM=A*TR/P/TC^.5*F
700 GOTO 2140
710 FOR I=1 TO N
720 FOR J=1 TO N
730 AI=.428748*R^2*TC(I)^2.5/PC(I)
740 AJ=.428748*R^2*TC(J)^2.5/PC(J)
750 AMI=AI/P/T^.5
```


ECUACIONES DE ESTADO

- 68 -

```

760 AMJ=AJ/P/T^.5
770 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5
780 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
790 NEXT J
800 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
810 B=B+Y(I)*BI
820 NEXT I
830 GOTO 2140
840 REM definicion de las constantes para CHAUDRON
850 IF OPS="B" THEN 920
860 TR=T/TC
870 A=R^2*TC^2/PC*(5.674855+.741641/TR-.71094/TR^2+W*(16.679287-
6.745479/TR+7.792903/TR^2))
880 B=R*TC/PC*(8.195801E-02+.00743*TR-.007076*TR^2+W*(.035656-
.140878*TR+.111599*TR^2))
890 F=TR^(-1.5)
900 AM=A*TR/P/TC^.5*F
910 GOTO 2140
920 FOR I=1 TO N
930 FOR J=1 TO N
940 TR=T/TC(I)
950 AI=R^2*TC(I)^2/PC(I)*(5.674855+.741641/TR-.71094/TR^2+W(I)*
(16.679287-6.745479/TR+7.792903/TR^2))
960 TR=T/TC(J)
970 AJ=R^2*TC(J)^2/PC(J)*(5.674855+.741641/TR-.71094/TR^2+W(J)*
(16.679287-6.745479/TR+7.792903/TR^2))
980 AMI=AI/P/TC^.5
990 AMJ=AJ/P/TC^.5
1000 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5
1010 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
1020 NEXT J
1030 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
1040 B=B+Y(I)*BI
1050 NEXT I
1060 GOTO 2140
1070 REM Definicion de las constantes para WILSON
1080 IF OPS="B" THEN 1150
1090 TR=T/TC
1100 A=.428748*R^2*TC^2.5/PC
1110 B=.08664*R*TC/PC
1120 F=1+(1.57+1.62*W)^*(TR^(-1)-1)
1130 AM=A*TR/P/TC^.5*F
1140 GOTO 2140
1150 FOR I=1 TO N
1160 FOR J=1 TO N
1170 AI=.428748*R^2*TC(I)^2.5/PC(I)
1180 AJ=.428748*R^2*TC(J)^2.5/PC(J)
1190 TR=T/TC(I)
1200 F=(1+(1.57+1.62*W(I))*(TR^(-1)-1))
1210 AMI=AI*TR/P/TC(I)^.5*F
1220 TR=T/TC(J)
1230 F=(1+(1.57+1.62*W(J))*(TR^(-1)-1))

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 49 -

```

1240 AMJ=AJ*TR/P/TC(J)^.5*F
1250 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5
1260 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
1270 NEXT J
1280 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
1290 B=B+Y(I)*BI
1300 NEXT I
1310 GOTO 2140
1320 REM Definicion de las constantes para BARNES-KING
1330 IF OPS="B" THEN 1400
1340 TR=T/TC
1350 A=.428748*R^2*TC^2.5/PC
1360 B=.08664*R*TC/PC
1370 F=1+(.9+1.21*W)*(TR^(-1.5)-1)
1380 AM=A*TR/P/TC^.5*F
1390 GOTO 2140
1400 FOR I=1 TO N
1410 FOR J=1 TO N
1420 AI=.428748*R^2*TC(I)^2.5/PC(I)
1430 AJ=.428748*R^2*TC(J)^2.5/PC(J)
1440 TR=T/TC(I)
1450 F=1+(.9+1.21*W)*(TR^(-1.5)-1)
1460 AMI=AI*TR/P/TC(I)^.5*F
1470 TR=T/TC(J)
1480 F=1+(.9+1.21*W)*(TR^(-1.5)-1)
1490 AMJ=AJ*TR/P/TC(J)^.5*F
1500 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5
1510 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
1520 NEXT J
1530 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
1540 B=B+Y(I)*BI
1550 NEXT I
1560 GOTO 2140
1570 REM Definicion de las constantes para SOAVE
1580 IF OPS="B" THEN 1660
1590 TR=T/TC
1600 A=.428748*R^2*TC^2.5/PC
1610 B=.08664*R*TC/PC
1620 M=.48+1.574*W-.176*W^2
1630 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
1640 AM=A*TR/P/TC^.5*F
1650 GOTO 2140
1660 FOR I=1 TO N
1670 FOR J=1 TO N
1680 AI=.428748*R^2*TC(I)^2.5/PC(I)
1690 AJ=.428748*R^2*TC(J)^2.5/PC(J)
1700 TR=T/TC(I)
1710 M=.48+1.574*W(I)-.176*W(I)^2
1720 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
1730 AMI=AI*TR/P/TC(I)^.5*F
1740 TR=T/TC(J)
1750 M=.48+1.574*W(J)-.176*W(J)^2

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 70 -

```

1760 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
1770 AMJ=AJ*TR/P/TC(J)^.5*F
1780 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5*(1-K(I,J))
1790 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
1800 NEXT J
1810 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
1820 B=B+Y(I)*BI
1830 NEXT I
1840 GOTO 2140
1850 REM Definición de las constantes para GRABOWSKI-DAUBERT
1860 IF OPS="B" THEN 1940
1870 TR=T/TC
1880 A=.428748*R^2*TC^2.5/PC
1890 B=.08664*R*TC/PC
1900 M=.48508+1.55171*W-.15613*W^2
1910 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
1920 AM=A*TR/P/TC^2.5*F
1930 GOTO 2140
1940 FOR I=1 TO N
1950 FOR J=1 TO N
1960 AI=.428748*R^2*TC(I)^2.5/PC(I)
1970 AJ=.428748*R^2*TC(J)^2.5/PC(J)
1980 TR=T/TC(I)
1990 M=.48508+1.55171*W(I)-.15613*W(I)^2
2000 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
2010 AMI=AI*TR/P/TC(I)^2.5*F
2020 TR=T/TC(J)
2030 M=.48508+1.55171*W(J)-.15613*W(J)^2
2040 F=(1/TR)*(1+M*(1-TR^(.5)))^2
2050 AMJ=AJ*TR/P/TC(J)^2.5*F
2060 AMIJ=(AMI*AMJ)^.5*(1-K(I,J))
2070 AM=AM+Y(I)*Y(J)*AMIJ
2080 NEXT J
2090 BI=.08664*R*TC(I)/PC(I)
2100 B=B+Y(I)*BI
2110 NEXT I
2120 GOTO 2140
2130 REM
2140 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' 1a RAIZ
2150 V=VI
2160 GOSUB 2350
2170 V1=VNEW
2180 REM SUPONE VALOR INICIAL DE 'V' 2a RAIZ
2190 V=.01*VI
2200 GOSUB 2350
2210 V2=VNEW
2220 V3=VI-V1-V2
2230 REM
2240 PRINT
2250 PRINT "RESULTADOS : "
2260 PRINT
2270 PRINT " Vol (m3/mol) 2"

```

ECUACIONES DE ESTADO

- 71 -

```
2280 PRINT
2290 PRINT USING "RAIZ 1      ##.####      ##.####";V1;P*V1/R/T
2300 PRINT USING "RAIZ 2      ##.####      ##.####";V2;P*V2/R/T
2310 PRINT USING "RAIZ 3      ##.####      ##.####";V3;P*V3/R/T
2320 PRINT
2330 GOTO 2450
2340 REM
2350 REM ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
2360 REM
2370 NN=NN+1
2380 FV=V^3-V^2*VI+(AM-B^2-B*VI)*V-AM*B
2390 DV=3*V^2-2*V*VI+AM-B^2-B*VI
2400 VNEW=V-FV/DV
2410 IF ABS(VNEW-V) <=.00001 THEN RETURN
2420 IF NN>=50 THEN BEEP;VNEW=0;PRINT:PRINT "NO CONVERGE. MAS DE 50
ITERACIONES":RETURN
2430 V=VNEW
2440 GOTO 2370
2450 INPUT "Otras Condiciones (s/n):";OPCS
2460 IF OPCS="s" OR OPCS="S" THEN NN=0;V1=0;V2=0;V3=0;GOTO 550
2470 IF OPCS<>"n" AND OPCS<>"N" THEN 2450
2480 END
```

ECUACION DE PENG ROBINSON

De la ecuación de Soave surge en 1976 una modificación que "muestra una mejor aproximación que la ecuación de Soave en la predicción de los volúmenes en la fase líquida y en sistemas próximos a la región crítica" según sus propios autores. La ecuación de Peng-Robinson ⁽¹⁸⁾ tiene las siguientes características: Sus parámetros pueden expresarse en términos de T_c , P_c , y factor acéntrico; el modelo se apega bastante en la vecindad del punto crítico y es aplicable para todos los procesos del gas natural.

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

ECUACIONES DE ESTADO

- 72 -

Esta ecuación también se puede escribir en potencias del volumen quedando:

$$v^3 + (b-v_i) v^2 + (a/P - 3b^2 - 2b v_i) v + b^3 + v_i b^2 - ab/P = 0$$

$$\text{donde: } a = 0.45724 \text{ alfa } R^2 T_c^2 P_c$$

$$b = 0.0778 R T_c P_c$$

$$\text{alfa} = [1 + k (1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$k = 0.37464 + 1.54226 w - 0.2699 w^2$$

$$v_i = R T/P$$

Las reglas de mezclado para la ecuación de Peng-Robinson son las usuales para las ecuaciones cúbicas, utilizando el siguiente parámetro de cruce:

$$a_{1j} = (1 - K_{1j}) (a_1 a_j)^{1/2}$$

donde los valores de K_{1j} , están dados por la siguiente tabla:

ECUACIONES DE ESTADO

- 13 -

(Datos de Katz & Firoozabadi 1978)

		Kij
Nitrógeno	HC	0.12
	HC	0.15
	HC	0.01
	HC	0.01
Metano	Etano	0
	Propano	0
	nC4	0.02
	nC5	0.02
	nC6	0.025
	nC7	0.025
	nC8	0.035
	nC9	0.035
	nC10	0.035
	nC20	0.054
	Benceno	0.06
Ciclohexano	0.03	

El algoritmo para esta ecuación es el mismo que se usó para la ecuación de Van der Waals y el programa es el siguiente:

```
10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : PENG
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE PENG ROBINSON ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 PRINT
90 PRINT
100 PRINT " ECUACION DE ESTADO DE PENG-ROBINSON"
110 PRINT
120 PRINT
130 PRINT " OPCIONES:"
140 PRINT
150 PRINT " 1.- Componentes Puros"
160 PRINT " 2.- Mezclas"
170 PRINT
180 PRINT
190 INPUT " opcion=>";OP
```

EQUACIONES DE ESTADO

```
200 IF OP = 1 THEN 410
210 IF OP <> 2 THEN 190
220 PRINT
230 INPUT "Numero de componentes: ";N
240 PRINT
250 FOR I=1 TO N
260 PRINT "Componente ";I
270 INPUT " Presion Critica : (atm)";PC(I)
280 INPUT " Temperatura Critica : (K) ";TC(I)
290 INPUT " Fraccion mol : (yi) ";Y(I)
300 INPUT " Factor Acentrico : ";W(I)
310 PRINT
320 NEXT I
330 PRINT "Parametros de cruce:";PRINT
340 FOR I=1 TO N
350 FOR J=I+1 TO N
360 PRINT " Componentes ";I;J
370 INPUT " Kij = ";K(I,J)
380 PRINT
390 NEXT J,I
400 GOTO 450
410 PRINT
420 INPUT " Presion Critica : (atm)";PC
430 INPUT " Temperatura Critica : (K) ";TC
440 INPUT " Factor Acentrico : ";W
450 PRINT
460 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
470 INPUT "Temperatura : (K) ";T
480 IF OP=1 THEN 690
490 FOR I=1 TO N
500 FOR J=1 TO N
510 KI=.37464+1.54226*W(I)-.2699*W(I)^2
520 TP=T/TC(I)
530 ALFAI=(1+KI*(1-TR^(1/2)))^2
540 AI=.45724*ALFAI*R^2*TC(I)^2/PC(I)
550 KJ=.37464+1.54226*W(J)-.2699*W(J)^2
560 TP=T/TC(J)
570 ALFAJ=(1+KJ*(1-TR^(1/2)))^2
580 AJ=.45724*ALFAJ*R^2*TC(J)^2/PC(J)
590 AIJ=(AI*AJ)^.5*(1-K(I,J))
600 A=A+Y(I)*Y(J)*AIJ
610 NEXT J
620 BI=.0778*R*TC(I)/PC(I)
630 B=B+Y(I)*BI
640 NEXT I
650 VI=R*T/P
660 AM=A/P
670 GOTO 800
680 REM
690 REM CALCULO DE CONSTANTES
700 REM
710 PRINT
```

ECUACIONES DE ESTADO

- 13 -

```

720 TR=T/TC
730 K=.37464+1.54226*W-.2699*W^2
740 ALFA=(1+K*(1-TR^(1/2)))^2
750 A=.45724*ALFA*R^2*TC^2/PC
760 B=.0778*R*TC/PC
770 VI=R*T/P
780 AM=A/P
790 REM
800 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V' 1a RAZI
810 V=VI
820 GOSUB 1010
830 V1=VNEW
840 REM SUPONE VALOR INICIAL DE 'V' 2a RAZI
850 V=.01*VI
860 GOSUB 1010
870 V2=VNEW
880 V3=V1-V1-V2
890 REM
900 PRINT
910 PRINT "RESULTADOS : "
920 PRINT
930 PRINT "          Vol (m3/mol)          Z"
940 PRINT
950 PRINT USING "RAIZ 1          ##.####          #.####";V1;P*V1/R/T
960 PRINT USING "RAIZ 2          ##.####          #.####";V2;P*V2/R/T
970 PRINT USING "RAIZ 3          ##.####          #.####";V3;P*V3/R/T
980 PRINT
990 GOTO 1110
1000 REM
1010 REM ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
1020 REM
1030 NN=NN+1
1040 FV=V^3+(B-VI)*V^2+(AM-3*B^2-2*B*VI)*V+B^3+VI*B^2-AM*B
1050 DV=3*V^2+2*V*(B-VI)+AM-3*B^2-2*B*VI
1060 VNEW=V-FV/DV
1070 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN NN=0:RETURN
1080 IF NN>=50 THEN BEEP;VNEW=0:PRINT:PRINT "NO CONVERGE. MAS DE 50
ITERACIONES":RETURN
1090 V=VNEW
1100 GOTO 1030
1110 INPUT "Otras Condiciones (s/n):";OP$
1120 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN NN=0:GOTO 450
1130 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 1110
1140 END

```


ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ECUACIONES DE ESTADO

- 14 -

ECUACION DE BARNER-ADLER

En el año de 1970 Barner-Adler propusieron una ecuación que se puede aplicar a vapores saturados o bien para el vapor ligeramente sobrecalentado. Esta ecuación se puede aplicar con bastante certeza a hidrocarburos en un rango de volumen reducido mayor de 0.6 y una temperatura reducida menor de 1.5.

La ecuación y constantes están dadas por:

$$P T \frac{v}{(v-b)} = \frac{a f_a}{v(v-b)} + \frac{c f_c}{v(v-b)^2} - \frac{d f_d}{v(v-b)^3} + \frac{e f_e}{v(v-b)^4}$$

donde

$$h = 1 - [(8/5)(0.3361 + 0.0713 w)]^{1/2}$$

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{4 P_c} (5h - 1) + (5/2)(1 - h)^2$$

$$b = \frac{R T_c}{4 P_c} (5h - 1)$$

$$c = \frac{5 R^2 T_c^3}{32 P_c^2} (1 - h)^3$$

$$d = \frac{R^4 T_c^4}{256 P_c^3} (1 - h)^4$$

$$e = \frac{R^3 T_c^4}{1024 P_c^4} (1 - h)^5$$

$$f_a = 1 - A(1 - 1/Tr)$$

$$f_c = 1 - C(1 - 1/Tr)$$

$$f_d = D_1 + D_2/Tr - D_3/Tr^2$$

$$f_e = E_1 + E_2/Tr^2 - E_3/Tr^4$$

$$A = \frac{0.304 + 3.716 w}{(5h - 1) + (5/2)(1 - h)^2}$$

ECUACIONES DE ESTADO

- 17 -

$$C = \frac{(32) (0.043 + 0.17 W)}{5 (1 - h)^3}$$

$$D1 = -(0.30 + 6.28W^2/3)$$

$$D2 = 1.89 + 13.59W^2/3$$

$$D3 = 0.59 + 7.31W^2/3$$

$$E1 = 0.23 - 2.58W^2/3$$

$$E2 = 1.25 + 8.99W^2/3$$

$$E3 = 0.48 + 6.41W^2/3$$

Para conocer los parámetros de la mezcla se pueden usar las siguientes ecuaciones:

$$T_{cm} = \sum \sum Y_i Y_j T_{c_{ij}}$$

$$v_{cm} = \sum \sum Y_i Y_j v_{c_{ij}}$$

$$T_{c_{ij}} = K_{ij} 0.5 (T_{c_i} + T_{c_j}) \quad v_{c_{ij}} = (0.5 (v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}))^3$$

$$Z_{cm} = 0.291 - 0.08 w_m$$

$$w_m = Y_j w_j$$

$$P_{cm} = R Z_{cm} T_{cm} / v_{cm}$$

ECUACIONES DE ESTADO

Los valores de k_{ij} están dados por la siguiente tabla:

COMPONENTE			COMPONENTE				
i	j	k_{ij}	i	j	k_{ij}		
Metano	Etileno	1.01	n o isobutano	Isobutano	1		
	Etano	1.03		n-Pentano	1		
	Propileno	1.06		Isopentano	1		
	Propano	1.07		n-Hexano	1.02		
	n-Butano	1.11		n-Heptano	1.03		
	Isobutano	1.11		Ciclohexano	1.01		
	n-Pentano	1.15					
	Isopentano	1.15		n o isopentano	Isobutano	1	
	n-Hexano	1.19			n-Hexano	1	
	n-Heptano	1.22			n-Heptano	1.01	
	Ciclohexano	1.16			n-Octano	1.02	
		Naftaleno		1.23		Ciclohexano	1
	Etileno	Etano		1	n-hexano	n-Heptano	1
		Propileno		1.02		n-Octano	1.01
Propano		1.02	Tolueno	0.98			
n-Butano		1.05					
Isobutano		1.05	Ciclohexano	n-Heptano	1		
n-Pentano		1.08		n-Octano	1		
Isopentano		1.08		Tolueno	0.99		
n-Hexano		1.11					
Ciclohexano		1.09	n-Heptano	n-Octano	1.01		
n-Heptano		1.13					
Benceno		1.07	Nitrógeno	Metano	0.97		
Naftaleno		1.15		Etileno	1.1		
				Etano	1.02		
				n-Butano	1.13		
		l-Pentano		1.13			
		l-Hexano		1.25			
		n-hexano		1.26			
		n-heptano	1.31				
		n-octano	1.34				
Etano	Propileno	1.01	Argon	oxígeno	0.99		
	Propano	1.01		nitrogeno	0.99		
	n-Butano	1.03					
	Isobutano	1.03	Dióxido de Carbono	Etileno	0.94		
	n-Pentano	1.05		Etano	0.92		
	Isopentano	1.05		Propileno	0.93		
	n-Hexano	1.08		Propano	0.93		
	n-Heptano	1.1		n-Butano	0.93		
	Ciclohexano	1.06		Naftaleno	1.07		
	Benceno	1.04					
Naftaleno	1.11						
Propileno	Propano	1					
	n-Butano	1.01					
	Isobutano	1.01					
	n-Pentano	1.02					
	Isopentano	1.03					
	Benceno	1.03					

ECUACIONES DE ESTADO

- 78 -

Propano	n-Butano	1.01		Acido	Metano	0.93
	Isobutano	1.01		Sulfúrico	Etano	0.92
	n-Pentano	1.01			Propano	0.92
	Isopentano	1.02			n-Pentano	0.96
	Benceno	1			Dióxido	
					de Carbono	0.92
Acido	Propano	0.88		Acetileno	Etileno	0.94
Clorhídrico					Etano	0.92
					Propileno	0.95
					Propano	0.94

Para la resolución numérica de esta ecuación se igualará la ecuación a cero y se derivará implícitamente con respecto al volumen para así aplicar el método Newton-Raphson

Esta ecuación expresada como potencias del volumen y su derivada con respecto al volumen queda de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v(v-b)^2} - \frac{d}{v(v-b)^3} + \frac{e}{v(v-b)^4}$$

$$v^5 - v^4(4b + vi) + v^3(6b^2 + 3vib + afa/P) - v^2(4b^3 + 3vib^2 + 3bafa/P + cfc/P) + v(b^4 + vib^3 + 3b^2afa/P + 2bcfc/P + dfd/P) - (b^3afa/P + b^2cfc/P + bdfd/P + efef/P) = 0$$

derivando:

$$5v^4 - 4v^3(4b + vi) + 3v^2(6b^2 + 3vib + afa/P) - 2v(4b^3 + 3vib^2 + 3bafa/P + cfc/P) + b^4 + vib^3 + 3b^2afa/P + 2bcfc/P + dfd/P = 0$$

Una vez obteniendo estas dos ecuaciones se puede utilizar el algoritmo general de las ecuaciones de estado.

ECUACIONES DE ESTADO

- 78 -

```

10 REM NOMBRE DEL PROGRAMA : BARNER
20 REM *** ECUACION DE ESTADO DE BARNER-ADLER ***
30 REM
40 REM INTRODUCCION DE DATOS
50 REM
60 CLS
70 R=.08206
80 PRINT
90 PRINT
100 PRINT "
110 PRINT "
120 PRINT "
130 PRINT " OPCIONES:"
140 PRINT
150 PRINT " 1.- Componentes Puros"
160 PRINT " 2.- Mezclas"
170 PRINT
180 PRINT
190 INPUT " opcion=>";OP
200 IF OP = 1 THEN 550
210 IF OP <> 2 THEN 190
220 PRINT
230 INPUT "Numero de componentes: ";N
240 PRINT
250 FOR I=1 TO N
260 PRINT "Componente ";I
270 INPUT " Presion Critica : (atm)";PC(I)
280 INPUT " Temperatura Critica : (K) ";TC(I)
290 INPUT " Volumen Critico : (m3) ";VC(I)
300 INPUT " Factor Acentrico : ";W(I)
310 INPUT " Fraccion mol : (yi) ";Y(I)
320 PRINT
330 NEXT I
340 PRINT "Parametros de cruce:";PRINT
350 FOR I=1 TO N
360 FOR J=I+1 TO N
370 PRINT " COMPONENTES ";I;J
380 INPUT " Kij =";K(I,J)
390 PRINT
400 NEXT J
410 NEXT I
420 FOR I=1 TO N
430 FOR J=1 TO N
440 IF K(I,J)=0 THEN K(I,J)=1
450 TCIJ=K(I,J)*.5*(TC(I)+TC(J))
460 VCIJ=(.5*(VC(I)^(1/3)+VC(J)^(1/3)))^3
470 TC=TC+Y(I)*Y(J)*TCIJ
480 VC=VC+Y(I)*Y(J)*VCIJ
490 NEXT J
500 W=W+Y(I)*W(I)
510 NEXT I
520 ZC=.291-.08*W
530 PC=R*ZC*TC/VC
540 GOTO 590
550 PRINT
560 INPUT " Presion Critica : (atm)";PC

```

ECUACIONES DE ESTADO

```

570 INPUT "  Temperatura Critica : (K) ";TC
580 INPUT "  Factor Acentrico : ";W
590 PRINT
600 INPUT "Presion de Trabajo : (atm)";P
610 INPUT "Temperatura : (K) ";T
620 REM
630 REM CALCULO DE CONSTANTES
640 REM
650 H=1-((8/5)*(.3361+.0713*W))^5
660 A=R^2*TC^2/4/PC*(5*H-1)+(5/2)*(1-H)^2
670 E=R^5*TC^5/1024/PC^4*(1-H)^5
680 AM= (.904+3.716*W)/((5*H-1)+(5/2)*(1-H)^2)
690 CM=(32*(.043+.17*W))/(5*(1-H)^3)
700 D1=-(.3+6.28*W^2/3)
710 D2=1.89+13.59*W^2/3
720 D3=-.59+7.31*W^2/3
730 E1=-.23-2.58*W^2/3
740 E2=1.25+8.99*W^2/3
750 E3=-.48+6.41*W^2/3
760 TR=T/TC
770 FA=1-AM*(1-1/TR)
780 FC=1-CM*(1-1/TR)
790 FD=D1+D2/TR-D3/TR^2
800 FE=E1+E2/TR^2-E3/TR^4
810 VI=R*T/P
820 REM
830 REM SUPONEMOS VALOR INICIAL DE 'V'
840 V=VI
850 REM
860 REM COMENZAMOS ITERACION METODO NEWTON-RAPHSON
870 REM
880 NN=NN+1
890 FV=V^5-V^4*(4*B*VI)+V^3*(6*B^2+3*VI*B+A*FA/P)-V^2*(4*B^3+3*VI*
B^2+3*B*A*FA/P+C*FC/P)+V*(B^4+VI*B^3+3*B^2*A*FA/P+2*B*C*FC/P+D*FD/P)-
(B^3*A*FA/P+B^2*C*FC/P+B*D*FD/P+E*FE)
900 DV=5*V^4-4*V^3*(4*B*VI)+3*V^2*(6*B^2+3*VI*B+A*FA/P)-2*V*(4*B^3+
3*VI*B^2+3*B*A*FA/P+C*FC/P)+B^4+VI*B^3+3*B^2*A*FA/P+2*B*C*FC/P+D*FD/P
910 VNEW=V-FV/DV
920 IF ABS(VNEW-V)<=.00001 THEN 990
930 IF NN>=50 THEN 960
940 V=VNEW
950 GOTO 880
960 PRINT " NO CONVERGE. MAS DE 50 ITERACIONES"
970 PRINT
980 GOTO 1060
990 REM
1000 PRINT
1010 PRINT "RESULTADOS : "
1020 PRINT
1030 PRINT
1040 PRINT USING "VOLUMEN (m3/mol)          *.*.*.*";VNEW
1050 PRINT USING "FACTOR COMPRESIBILIDAD    *.*.*.*";P*VNEW/R/T
1060 PRINT
1070 INPUT "Otras Condiciones (s/n)";OP$
1080 IF OP$="s" OR OP$="S" THEN 590
1090 IF OP$<>"n" AND OP$<>"N" THEN 1070
1100 END

```


RESULTADOS Y RECOMENDACIONES

Para expresar los resultados obtenidos con el presente trabajo se elegirán 3 sustancias de las cuales se podrán obtener datos experimentales y se correrán los programas de cada una de las ecuaciones de estado aquí presentadas resumiendo los datos en tablas comparativas para poder discutir cada una de las ecuaciones y poder apreciar la que mas se apegas a la realidad.

A continuación se presentan los datos obtenidos para el n-Butano, Dióxido de carbono y Metano.

DATOS PARA:

DICHLORO DE CARBONO

Tc = 304.2 K

DATOS DE VOLUMEN ESPECIFICO Lt/gmol

Pc = 72.8 atm

w = 0.225

datos Exp. : Tabla 3-225 PERRY 6a Ed.

n = 44

Ecuación	T 300 K				T 450 K				T 800 K						
	P atm				P atm				P atm						
	0.99	4.93	19.74	39.48	0.99	4.93	9.87	29.61	49.35	0.99	4.93	9.87	19.74	39.48	98.69
Exp. m ³ /kg Lt/gmol	0.564	0.111	0.026	0.011	0.835	0.169	0.085	0.027	0.016	1.512	0.302	0.151	0.076	0.038	0.015
	24.812	4.866	1.122	0.484	38.937	7.440	3.740	1.206	0.708	66.506	13.306	6.657	3.331	1.668	0.673
VDU	24.841	4.883	1.135	0.490	37.362	7.428	3.686	1.191	0.692	66.507	13.292	6.640	3.314	1.652	0.656
Berth.	24.968	5.012	1.271	0.647	37.441	7.507	3.765	1.271	0.772	66.543	13.328	6.676	3.350	1.687	0.689
Dieter.	24.476	4.780	1.081	0.452	36.848	7.306	3.613	1.150	0.656	65.624	13.105	6.541	3.258	1.617	0.634
Virial	24.837	4.939	1.173	0.466	37.378	7.463	3.744	1.328	0.679	66.527	13.317	6.672	3.358	1.719	0.771
Beattie	24.866	4.889	1.144	0.515	37.386	7.453	3.711	1.217	0.718	66.548	13.332	6.680	3.354	1.690	0.689
BSR	24.820	4.863	1.114	0.476	37.374	7.441	3.699	1.205	0.707	66.524	13.300	6.657	3.332	1.669	0.674
L-K	24.945	4.990	1.251	0.631	---	7.484	3.742	1.248	0.750	---	13.304	6.652	3.326	1.663	0.665
L-E-E	24.823	4.867	1.126	0.509	37.378	7.445	3.704	1.212	0.717	66.431	13.315	6.664	3.338	1.376	0.680
B-K	24.824	4.867	1.118	0.482	37.365	7.432	3.690	1.196	0.698	66.515	13.299	6.647	3.322	1.659	0.663
Chaudron	24.778	4.818	1.058	0.373	37.347	7.413	3.671	1.174	0.677	66.528	13.313	6.662	3.336	1.675	0.681
Wilson	24.823	4.867	1.117	0.480	37.392	7.458	3.717	1.224	0.726	66.578	13.363	6.710	3.384	1.720	0.719
Barnes	24.823	4.866	1.117	0.481	37.376	7.443	3.701	1.208	0.710	66.534	13.319	6.667	3.341	1.678	0.681
Sovee	24.823	4.866	1.117	0.480	37.380	7.446	3.705	1.211	0.713	66.536	13.320	6.668	3.343	1.680	0.683
Grab.	24.823	4.866	1.117	0.480	37.380	7.446	3.705	1.211	0.713	66.536	13.320	6.669	3.343	1.680	0.683
P-E	24.811	4.853	1.105	0.469	37.365	7.434	3.695	1.200	0.703	66.527	13.312	6.660	3.334	1.672	0.675
B-A	24.865	4.908	1.162	0.531	37.383	7.449	3.707	1.212	0.712	66.509	13.294	6.642	3.316	1.653	0.655

Ecuaciones de Estado

DATOS PARA: METANO

$T_c = 190.6 \text{ K}$ DATOS DE VOLUMEN ESPECIFICO $Lt/gmol$

$P_c = 45.4 \text{ atm}$

$w = 0.007$

$M = 16$

datos Exp. : Tabla 3-257 PERRY 6a Ed.

Ecuación	T 250 K				T 350 K				T 450 K							
	P atm				P atm				P atm							
Exp	0.99	9.87	39.48	78.95	0.99	4.93	9.87	19.74	39.48	98.69	0.99	4.93	19.74	59.21	98.69	197.38
m^3/Kg	1.202	0.125	0.028	0.012	1.812	0.361	0.180	0.089	0.044	0.017	2.367	0.466	0.116	0.039	0.023	0.012
$Lt/gmol$	20.664	2.006	0.450	0.190	28.995	5.777	2.877	1.426	0.701	0.270	37.870	7.451	1.859	0.618	0.370	0.189
VDU	20.719	2.009	0.446	0.182	29.066	5.784	2.874	1.419	0.693	0.260	37.359	7.464	1.853	0.608	0.361	0.182
Berth.	28.811	2.102	0.543	0.284	29.126	5.844	2.934	1.479	0.751	0.315	37.441	7.507	1.895	0.648	0.398	0.211
Diater.	20.602	1.981	0.416	0.142	29.047	5.765	2.855	1.400	0.672	0.256	37.385	7.450	1.839	0.592	0.344	0.161
Virial	20.727	2.078	0.639	0.419	29.079	5.810	2.917	1.494	0.813	0.429	37.412	7.487	1.908	0.721	0.499	0.331
Bentley	20.732	2.024	0.465	0.209	29.079	5.797	2.897	1.433	0.707	0.275	37.411	7.477	1.866	0.621	0.374	---
BM	20.721	2.001	---	---	29.073	5.789	2.877	1.416	0.676	0.255	37.406	7.470	1.855	0.595	0.329	---
L-K	20.787	2.079	0.522	0.265	29.102	5.820	2.910	1.455	0.728	0.293	37.417	7.483	1.871	0.624	0.375	0.188
L-E-E	20.725	2.019	0.471	0.231	29.070	5.798	2.889	1.435	0.711	0.285	37.413	7.479	1.868	0.625	0.379	0.199
R-K	20.719	2.020	0.450	0.193	29.073	5.791	2.881	1.427	0.701	0.270	37.406	7.472	1.861	0.616	0.369	0.187
Chaudron	20.716	2.007	0.445	0.184	29.067	5.785	2.876	1.421	0.694	0.261	37.398	7.463	1.852	0.606	0.358	0.174
Wilson	20.725	2.016	0.458	0.201	29.091	5.809	2.899	1.445	0.719	0.287	37.434	7.499	1.888	0.642	0.393	0.208
Barnes	20.714	2.005	0.444	0.186	29.065	5.782	2.873	1.418	0.682	0.261	37.397	7.462	1.851	0.606	0.359	0.179
Soave	20.720	2.011	0.452	0.195	29.077	5.795	2.886	1.432	0.705	0.274	37.413	7.479	1.865	0.623	0.375	0.193
Grab.	20.720	2.011	0.452	0.195	29.078	5.795	2.886	1.432	0.706	0.274	37.413	7.479	1.868	0.623	0.375	0.193
P-R	20.707	1.999	0.440	0.185	29.065	5.783	2.874	1.420	0.695	0.265	37.402	7.468	1.857	0.613	0.366	0.185
B-A	20.711	1.999	0.429	0.184	29.055	5.773	2.863	1.407	0.678	0.242	37.384	7.450	1.817	0.588	0.339	0.174

DATOS PARA:

n-BUTANO

Tc = 425.2 K

Pc = 37.46 atm

w = 0.1954

M = 58

DATOS DE VOLUMEN ESPECIFICO Lt/gmol

datos Exp. Tabla 3-215 PERRY 4a Ed.

Ecuación	T 294.3 K			T 310.0 K					T 304 K					
	P atm			P atm					P atm					
	1.00	1.36	2.04	1.00	1.36	2.04	2.72	3.40	1.00	2.72	6.12	10.20	13.60	20.40
Exp.	6.451	4.680	3.043	6.847	4.981	3.256	2.390	1.867	8.780	3.149	1.334	0.753	0.530	0.290
ft ³ /lb	23.364	16.950	11.021	24.799	18.040	11.793	8.656	6.761	31.799	11.405	4.832	2.729	1.920	1.052
lt/gmol														
VOU	23.691	17.295	11.370	25.085	19.329	12.071	8.939	7.058	32.021	11.572	4.958	2.831	2.024	1.193
Berth.	24.265	17.872	11.953	25.627	19.874	12.621	9.494	7.618	32.447	12.002	5.368	3.205	2.492	1.700
Dieter	25.540	17.145	11.220	26.943	18.187	11.929	8.798	6.917	31.911	11.451	4.848	2.721	1.915	1.086
Virial	23.282	16.837	10.805	24.836	18.075	11.802	8.655	6.757	31.993	11.624	5.178	3.232	2.548	1.898
Beattie	23.651	17.255	11.329	25.054	18.298	12.040	8.908	7.027	32.025	11.577	4.966	3.042	2.040	1.223
sum	23.361	16.960	11.025	24.824	18.065	11.801	8.662	6.773	31.943	11.492	4.875	2.743	1.932	1.091
L-E	24.155	17.763	11.847	25.516	18.764	12.513	9.309	7.515	32.333	11.890	5.291	3.183	2.395	1.611
L-E-E	23.401	17.003	11.074	24.852	18.096	11.836	8.702	6.819	31.949	11.503	4.898	2.785	1.994	1.215
R-E	23.524	17.126	11.196	24.944	18.187	11.926	8.791	6.906	31.962	11.511	4.896	2.762	1.957	1.115
Chaudron	23.440	17.040	11.107	24.877	18.119	11.855	8.718	6.830	31.936	11.485	4.867	2.733	1.919	1.053
Wilson	23.481	17.082	11.150	24.905	18.147	11.885	8.748	6.862	31.950	11.499	4.883	2.752	1.941	1.090
Barnes	23.481	17.082	11.151	24.910	18.152	11.890	8.754	6.868	31.955	11.504	4.888	2.758	1.948	1.100
Soave	23.476	17.077	11.146	24.904	18.146	11.884	8.748	6.861	31.953	11.502	4.886	2.755	1.944	1.096
Grab.	23.476	17.077	11.146	24.904	18.146	11.884	8.748	6.861	31.953	11.502	4.886	2.755	1.944	1.096
P-a	23.446	17.067	11.116	24.873	18.115	11.853	8.717	6.831	31.918	11.408	4.853	2.722	1.912	1.066
B-A	23.940	17.547	11.626	25.324	18.570	12.316	9.189	7.312	32.215	11.769	5.164	3.049	2.255	1.459

ECUACIONES DE ESTADO

- 44 -

Para poder comparar cada una de las ecuaciones se usará un método que está basado en la distribución F. Se hará una prueba de un solo lado de tal forma que se tenga un criterio de comparación para definir cual ecuación se apega mas en una forma estadística.

Proponemos la siguiente hipótesis:

$$H_0: S_A = S_B^2 \quad H_a: S_A^2 > S_B^2$$

La prueba a usar es la siguiente:

$$S_A^2 / S_B^2 < F_1 \quad (N_A-1, N_B-1)$$

La decisión a tomar será: La hipótesis se acepta cuando la relación de varianzas es menor que el valor en tablas de F.

Para manejar nuestros datos, se evaluarán las diferencias entre el dato obtenido teóricamente (con la ecuación) y el dato experimental, luego se obtendrá la varianza muestral para cada ecuación tomando todos los datos de presión a las diferentes temperaturas y así poder comparar cada una de las ecuaciones con las otras. En el caso del dióxido de carbono se tiene la siguiente Tabla.

TABLA DE DESVIACION CONTRA DATO EXPERIMENTAL

	T 300 K				T 450 K				T 800 K				VAR	GRADOS	LIBERTAD		
	P atm				P atm				P atm								
	0.99	4.93	19.74	39.48	0.99	4.93	9.87	29.61	49.35	0.99	4.93	9.87	19.74	39.48	98.69		
VDW	0.020	0.017	0.013	0.015	1.575	0.012	0.054	0.015	0.016	0.001	0.014	0.017	0.017	0.016	0.017	0.166	15
Berth.	0.156	0.146	0.149	0.163	1.496	0.067	0.025	0.065	0.064	0.037	0.022	0.019	0.019	0.019	0.016	0.157	15
Dieter.	0.336	0.086	0.041	0.032	2.089	0.134	0.127	0.056	0.052	0.882	0.201	0.116	0.073	0.051	0.039	0.358	15
Viriel	0.025	0.073	0.251	0.362	1.559	0.023	0.004	0.122	0.171	0.021	0.011	0.015	0.027	0.051	0.098	0.179	15
Beattie	0.034	0.023	0.022	0.031	1.551	0.013	0.029	0.011	0.010	0.042	0.026	0.023	0.023	0.022	0.016	0.161	15
Bur	0.008	0.003	0.008	0.009	1.563	0.001	0.041	0.001	0.001	0.018	0.003	0.090	0.001	0.001	0.001	0.163	15
L-K	0.133	0.124	0.129	0.147	xxx	0.044	0.002	0.042	0.042	xxx	0.002	0.005	0.005	0.005	0.008	0.005	13
L-E-E	0.011	0.001	0.004	0.025	1.559	0.005	0.036	0.006	0.009	0.075	0.009	0.007	0.007	0.292	0.007	0.168	15
R-K	0.012	0.001	0.004	0.002	1.572	0.008	0.050	0.010	0.010	0.009	0.007	0.010	0.009	0.009	0.010	0.165	15
Chaudron	0.034	0.048	0.064	0.112	1.590	0.027	0.269	0.030	0.031	0.022	0.007	0.005	0.005	0.007	0.008	0.175	15
Wilson	0.011	0.000	0.005	0.004	1.545	0.018	0.023	0.018	0.018	0.072	0.057	0.053	0.053	0.052	0.046	0.161	15
Barnes	0.011	0.000	0.005	0.003	1.561	0.003	0.039	0.002	0.002	0.028	0.013	0.010	0.010	0.010	0.008	0.163	15
Soave	0.011	0.000	0.005	0.004	1.557	0.006	0.035	0.005	0.005	0.030	0.014	0.011	0.012	0.012	0.010	0.162	15
Grab.	0.011	0.000	0.005	0.004	1.557	0.006	0.035	0.005	0.005	0.030	0.014	0.012	0.012	0.012	0.010	0.162	15
P-R	0.001	0.013	0.017	0.015	1.569	0.006	0.047	0.006	0.005	0.021	0.006	0.003	0.003	0.004	0.002	0.164	15
B-A	0.053	0.042	0.040	0.047	1.554	0.009	0.033	0.006	0.004	0.003	0.012	0.015	0.015	0.013	0.018	0.162	15

ECCUACIONES DE ESTADO

ECUACIONES DE ESTADO

- 87 -

En la columna derecha se tienen las varianzas muestrales para cada ecuación. Ahora se tiene que comparar una ecuación contra otra (sacando la relación de varianzas) y evaluar con el dato en tablas. Se debe tener en cuenta que la relación de varianzas siempre debe ser mayor que la unidad por lo que se tomará como muestra 'A' la ecuación que tenga la varianza mayor.

De aquí obtenemos la siguiente tabla:

TABLA DE RELACION DE VARIANZAS (s_1^2/s_2^2)

S1 / S2	VOW	Berth.	Dieter.	Virial	Beattie	BWR	L-K	L-E-E	R-K	Chudron	Wilson	Barnes	Soave	Grab.	P-R	B-A
VOW	1.000	1.059			1.030	1.017	32.357		1.005		1.033	1.019	1.025	1.025	1.009	1.025
Berth.		1.000					30.562									
Dieter.	2.158	2.285	1.000		1.996	2.223	2.195	57.825	2.127	2.169	2.046	2.229	2.200	2.211	2.211	2.177
Virial	1.081	1.145		1.000		1.114	1.100	34.981	1.065	1.087	1.025	1.117	1.102	1.108	1.108	1.091
Beattie					1.000		31.410					1.003				
BWR						1.013	1.000	31.813				1.016	1.002	1.007	1.007	1.008
L-K							1.000									
L-E-E	1.015	1.074			1.045	1.032	32.832	1.000	1.020		1.048	1.034	1.040	1.040	1.024	1.040
R-K					1.025	1.012	32.195		1.000		1.028	1.014	1.019	1.019	1.004	1.020
Chudron	1.055	1.117			1.087	1.073	34.135	1.040	1.060	1.000	1.050	1.075	1.081	1.081	1.064	1.082
Wilson							31.324				1.030					
Barnes							31.742				1.013	1.000	1.005	1.005		1.006
Soave							31.581				1.008	1.000	1.000			1.001
Grab.							31.581				1.008	1.000	1.000			1.001
P-R							32.074				1.024	1.010	1.016	1.016	1.000	1.016
B-A							31.559				1.007					1.000

ECUACIONES DE ESTADO

- 88 -

Para un grado de significancia de 0.9, el valor en tablas es alto con respecto a los valores que se obtuvieron, pero recurrir a un grado de significancia menor (por ej. de 0.75 del cual el valor en tablas es de 1.4263 para 15,15) nos llevaría al peligro de caer en el error de rechazar la hipótesis original aún cuando sea correcta.

Para un grado de significancia de 0.9 tenemos:

$$F_{(15,15)} = 1.9722$$

$$F_{(15,13)} = 2.0532$$

Revisando la tabla de relación de varianzas encontramos que en la prueba para todas las ecuaciones con la ecuación de Lee-Kesler, la hipótesis original se rechaza, por lo que se acepta la hipótesis alternativa y la varianza de la ecuación de Lee-Kesler será siempre menor, esto es, para los datos que se tomaron, la ecuación de Lee-Kesler se apegaba más a las demás.

Se tiene también el caso contrario, al comparar la ecuación de Dieterici con el resto de las ecuaciones, también se rechaza la hipótesis original por lo que la varianza en la ecuación de Dieterici es mayor que en las otras ecuaciones, esto es que Dieterici es menos exacta que el resto de las ecuaciones en los puntos observados.

ECUACIONES DE ESTADO

En los demás casos se acepta la hipótesis "original", lo que nos dice que las ecuaciones se apegan bastante bien al modelo experimental para el caso del dióxido de carbono.

ECUACIONES DE ESTADO

- 90 -

Otra de las ecuaciones que se debe notar es la ecuación virial. En esta se encuentra que a medida que aumenta la presión comienza a desviarse del resultado experimental, lo que comprueba que esta ecuación no es aplicable para gases altamente comprimidos como lo dice la teoría. Para un sistema donde $P/P_c < 0.5$ (T/T_c) la forma truncada en el segundo coeficiente virial de la ecuación es bastante aceptable sobretodo para la evaluación de fugacidades en la fase vapor.

Del resto de las ecuaciones cúbicas las mas destacadas son las de Soave y Peng-Robinson según el estudio hecho por Daubert (1979) donde compara estas ecuaciones con otros sistemas para el equilibrio L-V y concluye que estas 2 ecuaciones son equivalentes y generalmente superiores a métodos mas complejos. Además ambas ecuaciones son completamente computarizables lo que les incrementa su valor para poderlas utilizar en la industria.

ECUACIONES DE ESTADO

(Apendice B Smith-van Ness)

APENDICE

CONSTANTES CRITICAS Y FACTORES ACENTRICOS

Compuesto	Tc (K)	Pc (Atm)	Vc (cm ³ / gmol)	Zc	w
Metano	190.6	45.4	99	0.288	0.007
Etano	305.4	48.2	148	0.285	0.091
Propano	369.8	41.9	203	0.281	0.145
n-Butano	425.2	37.5	255	0.274	0.193
Isobutano	408.1	36	263	0.283	0.176
n-Pentano	469.6	33.3	304	0.262	0.251
Isopentano	460.4	33.4	306	0.273	0.227
Neopentano	433.8	31.6	303	0.269	0.197
n-Hexano	507.4	29.3	370	0.264	0.296
n-Heptano	540.2	27	432	0.263	0.351
n-Octano	568.8	24.5	492	0.259	0.394
Etileno	282.4	49.7	129	0.276	0.086
Propileno	365	45.6	181	0.275	0.148
1-Buteno	419.6	39.7	240	0.277	0.187
1-Penteno	464.7	40			0.245
Acetona	508.2	46.4	209	0.232	0.318
Acilonitrilo	547.9	47.7	173	0.184	0.321
Ac. Acético	594.5	57.1	171	0.2	0.45
Acetileno	308.3	60.6	113	0.271	0.184
Benceno	562.1	48.3	258	0.271	0.21
1,3-Butadieno	452	42.7	221	0.27	0.181
Ciclohexano	553.4	40.2	308	0.273	0.214
Clorobenceno	632.4	44.6	308	0.265	0.255
Cloruro de metilo	416.2	65.9	139	0.268	0.158
Diclorodifluorometano	384	40.7	217	0.279	0.158
Etanol	416.2	63	167	0.248	0.635
Eter dietilico	467.7	35.9	280	0.262	0.283
Metanol	512.6	79.9	118	0.224	0.556
Metil etil cetona	535.6	41	267	0.249	0.337
Oxido de etileno	469	71	140	0.259	0.157
Tolueno	591.7	40.6	316	0.264	0.257
Triclorofluorometano	471.2	43.5	248	0.279	0.295
Triclorotrifluorometano	487.2	33.7	304	0.257	0.249
Argón	150.8	48.1	74.9	0.291	0
Bromo	584	102	127	0.27	0.132
Cloro	417	76	124	0.275	0.074
Helio 4	5.2	2.24	57.3	0.301	0
Hidrogeno	33.2	12.8	65	0.305	0
Kriptón	209.4	54.3	91.2	0.287	0
Neón	44.4	27.2	41.7	0.311	0
Nitrogeno	126.2	33.5	89.5	0.29	0.04
Oxigeno	154.6	49.8	73.4	0.288	0.021
Xenon	289.7	48.6	118	0.286	0

ECUACIONES DE ESTADO

- 91 -

Agua	647.1	217.6	56	0.23	0.348
Ac. cianhidrico	455.8	53.2	139	0.197	0.399
Ac. clorhidrico	324.6	82	81	0.25	0.266
Ac. sulfurico	373.2	86.2	98.5	0.264	0.1
Amoniaco	405.6	11.3	72.5	0.242	0.25
Azufre 2	1314	116			0.07
Cloroformo	536.4	54	239	0.293	0.214
Dioxido de Azufre	430.8	77.8	122	0.268	0.273
Dioxido de Carbono	304.2	72.8	94	0.274	0.225
Disulfuro de Carbono	552	78	160	0.28	0.123
Hidrazina	655	145			0.337
Monoxido de Carbono	132.9	34.5	93.1	0.295	0.041
Oxido nitrico	180	64	58	0.25	0.6
Oxido nitroso	309.6	71.5	97.4	0.274	0.16
Tetracloruro Carbono	556.4	45	276	0.272	0.193
Trioxido de azufre	491	81	130	0.26	0.51

ECUACIONES DE ESTADO

- 32 -

(Tabla 2-6 Reid-Prussaitter-Sherwood)

CONTANTES DE LA ECUACION DE HERBERTY-HESS-RUSIN

Compuesto	a	Ac	b	Bo	C ₁ E	C ₂ E	alfa*E3	gamma*E2
Metano	0.00494	1.855	0.00330004	0.0026	0.002845	0.022237	0.124359	0.0
Etano	0.34516	4.15556	0.011107	0.3627724	0.032767	0.175552	0.243389	1.10
Propano	0.547	6.87225	0.0225	0.387373	0.129	0.02536	0.607175	2.2
n-Butano	1.48231	10.0647	0.0399593	0.174261	0.3164	0.395203	1.18132	3.4
Isobutano	1.52765	10.22164	0.1424501	0.137544	0.26001	0.866943	1.07400	3.4
n-Pentano	4.0740	12.7384	0.066812	0.156751	0.69417	1.17721	1.81	4.75
Isopentano	3.7562	12.7957	0.066812	0.150053	0.695	1.74632	1.7	4.63
1,2-Dimetilpropano	3.4055	12.5635	0.066812	0.17023	0.556	1.273	2	5
n-Hexano	7.11877	14.4373	0.109131	0.177813	1.51274	3.31855	2.01006	6.66849
iso-Hexano	7.4206	14.93	0.1215	0.1723	1.4	2.45	2.35	6.2
1-Metil pentano	5.5715	7.203	0.11224	0.001505	0.95556	2.2125	2.25	6.285
2,2-Dimetilbutano	10.160	1.842	0.14	0.13214	1.7483	3.3595	2.185	5.65
2,3-Dimetilbutano	6.8955	16.43	0.078	0.15	1.1366	2.5534	3.5940	7.5
n-Heptano	10.36475	17.4206	0.151254	0.159	2.47	6.74574	4.35611	9
1-Metilhexano	7.5854	14.31	0.14231	0.05423	1.3252	3.156	2.0255	7.446
1,2-Dimetilpentano	11.788	12.423	0.17721	0.20246	2.2586	5.1237	2.766	6.789
n-Octano	55.1589	-0.013156	0.056466	-2.32055	6.781821	-3.20437	2.31899	0
n-Decano	125.172	-0.035515	1.56701	-6.23155	0.0942856	0.1319	2.14658	0
Etileno	0.253	3.31853	0.0086	0.0556833	0.02712	0.13114	0.178	0.923
Propileno	0.774056	5.1122	0.0147939	0.0856647	0.102411	0.437182	0.455696	1.829
Isobutileno	1.6527	8.9525	0.0348156	0.116025	0.27492	0.17708	0.918089	2.35945
Propino	0.6970548	5.1075342	0.14422583	0.06884493	0.10946375	0.6427524	0.27363240	1.245167
Benceno	5.57	6.569792	0.017663	0.05020055	1.13848	3.42597	0.7001	2.93
acetato	0.10354029	3.7892819	0.0071958	0.05164612	0.00015753	0.1257089	0.04654177	1.9005156
Argon	0.0228258	0.523417	0.00215289	0.02228259	0.0019824	0.01314125	0.0355809	0.2338771
Dioxido de carbono	0.136814	2.73742	0.0041239	0.0499101	0.024910	0.152657	0.0047	0.5394
Monóxido de carbono	0.03665	1.34122	0.0263158	0.0545425	0.00204	0.0000002	0.135	0.6
Helio	-0.0005733	0.040942	-0.0000001	0.023661	-0.0000000	0.0000001	-0.0072673	0.075942
Nitrogeno	0.025102	1.05364	0.0023277	0.6407426	0.0072841	0.008059	0.1272	0.53
Oxido nitrico	-0.3502214	2.19572852	-0.0075315	0.06015500	-0.0125237	0.01795570	0.01626636	0.2
Oxido nitroso	0.16734177	2.544114	0.00510016	0.03945845	0.015516	0.14753968	0.6539433	0.48123418
Gaseoso	0.16269394	0.95085196	0.003580834	0.000000003	0.01782737	0.03264359	-0.0038270	3.01
Dixido de sulfuro	8.4160	2.12044	0.014653	0.026182	0.11335	0.79284	0.071955	0.59236

BIBLIOGRAFIA

- 1.- REID Robert C., FRAUSNITZ John M., SHEPHERD Thomas K.S.
"The properties of Gases & Liquids ". Third Ed. Mc Graw Hill (1977)
- 2.- BALZHISER Richard E., SAMUELS Michael R., ELIASSEN John D.
"Termodinámica para ingenieros". Prentice Hall.
- 3.- HENLEY Ernest J., SEADER J.D. "Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering". John Wiley & Sons.
- 4.- SMITH J.M., VAN NESS H.C., "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". Mc Graw Hill.
- 5.- WALAS Stanley M. "Phase Equilibria in Chemical Engineering" Butterworth Publishers. (1985)
- 6.- PERRY John H., CHILTON Cecil H., KIRKPATRICK Sidney D.
"Chemical Engineers' Handbook" 4th Edition. Mc Graw Hill (1963)
- 7.- Apuntes del III coloquio de Termodinámica experimental. Facultad de Química UNAM. Enero 1988.

ECUACIONES DE ESTADO

- 94 -

8.- PRAUSNITZ John M. "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria". Prentice Hall. (1969)

9.- COULL J.B., STUART E.B. "Equilibrium Thermodynamics". Wiley (1964)

10.- PRAUSNITZ John M. LICHTENTHALER Ruediger N. GOMEZ DE ACEVEDO Edmundo. "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria". Prentice Hall. (1986)

11.- SOAVE G. "Improvement of the VDW equation of state". Chem. Eng. Sci. vol 3 No 2 (1984)

12.- EAZUA R. Enrique. "Apuntes de termodinámica". Facultad de Química. UNAM. (1986)

13.- NIETO Ma. Gabriela. "Tesis Profesional de Ingeniero Químico". La Salle 1989.

14.- MORENO MOLINA Luis Felipe. "Tesis Profesional de Ingeniero Químico". Fac. Química UNAM.

15.- GRABOWSKI M.S., DAUBERT T.E. "A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbons systems. 2. Systems containing CO₂, H₂S, Ne and CO". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17,443 (1978).

ECUACIONES DE ESTADO

- 95 -

16.- SOAVE G. "Equilibrium calculations from a modified Redlich-Kwong equation of state". Chem. Eng. Sci. 27,1197 (1972).

17.- FERRY Robert H., DON GREEN. "Ferry's Chemical Engineers' Handbook". International Student Edition. 6th Edition. Mc Graw Hill (1987)

18.- PENG D.Y, ROBINSON D.E. "A new two-constant equation of state". Ind. Eng. Chem. Fundaments. 15,59, (1976)

19.- COOPER H.W. GOLDFRANK J.C. Hydrocarbon Process 46 (12), 144 (1967)

20.- CHAUDRON J. ASSELINEAT L. RENON H. Chem Eng. Sci. 28, 839-1991 (1973)

21.- KESLER M.G. LEE B.I. Hydrocarbon Process 55 (3), 153 (1976)

22.- LEE B.I. EDMISTER W.C. ERBAR J.H. Chemical Engineering Progress. 68 (9). 83 (1972)

23.- BOSTON John F. MATHIAS P.M. "Phase equilibria in a third-generation process simulator". Dep of Chem. Eng. & Energy Lab. Massachsets Institute of technology. Cambridge.

ECUACIONES DE ESTADO

- 56 -

24.- TARAKAD R.R. DANNER R.P. RICHE J. 22,409 (1978)