

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias Químicas

22

**PREDICCIÓN DE VISCOSIDADES DE GASES
A BAJAS DENSIDADES**

T E S I S

Que para obtener el Título de

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

ARMANDO

OLIVARES

FUENTES

ARTURO

MOSCO

SALINAS

México, D. F.

1977



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" PREDICION DE VISCOSIDADES DE GASES
A BAJAS DENSIDADES " (MANCOMUNADA)

OLIVARES FUENTES ARMANDO

MOSCO SALINAS ARTURO

INGENIERIA QUIMICA

1977

PRESIDENTE PROF. MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ

VOCAL PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO

SECRETARIO PROF. FRANCISCO BARNES DE CASTRO

1er. SUPLENTE PROF. ERNESTO ZELLER EPSEN

2do. SUPLENTE PROF. CARITINO MORENO PADILLA

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, C.U.

ASESOR :

Francisco Barnes de Castro.

SUSTENTANTES :

Armando Olivares Fuentes.

Arturo Mosco Salinas .

" Porque el conocimiento nos
haga, no más astutos -para
la proxima vez-, sino más
sabios -para siempre-."

J. BURCKHARDT.

Deseamos hacer patente nuestro agradecimiento al Dr. Francisco Barnes de Castro por las ideas, observaciones y sugerencias que se sirvió prestarnos para la realización de este trabajo.

Así mismo agradecemos sinceramente al M.C. Caritino Moreno Padilla su valiosa ayuda prestada, así como el tiempo que nos dedicó durante la realización del trabajo de computación requerido.

I N D I C E

C O N T E N I D O .-	P A G I N A
Introducción	3
CAPITULO I : Generalidades	7
I. 1.- Conceptos basicos de la teoría cinéti-- ca de los gases.	8
I. 2.- Fenómeno de fricción interna en fluidos....	15
CAPITULO II : "Modelos ya propuestos para la predic ción de viscosidades".	21
II. 1.- Antecedentes.	21
II. 2.- Modelos de predicción ya propuestos pa ra gases no polares.	25
II. 3.- Modelos de predicción ya propuestos para gases polares.	32
CAPITULO III : "Desarrollo y resultados del nuevo - modelo propuesto para la predicción de viscosi- dades de gases a bajas densidades"	42
a).- Presentación del nuevo modelo para la pre- dicción de viscosidades de gases a bajas densi- dades.	63

CONTENIDO .-

PAGINA

b).- Tabla general de resultados (ERP) que <u>pre</u> sentan los gases no polares	65'
c).- Tabla general de resultados (ERP) que <u>pre</u> sentan los gases polares	65"
CAPITULO IV : "Predicción del comportamiento de -- viscosidades de mezclas de gases"	66
a).- Tabla general de resultados (errores <u>prom</u> dios) obtenidos para mezclas binarias	74'
CAPITULO V : "Conclusiones"	75
CAPITULO VI : "Apéndice"	79
a).- Apéndice -A-, presentación de los resulta dos obtenidos para el capítulo III.	79
b).- Apéndice -B-, presentación de las fuentes de referencia de datos y relaciones matemáti-- cas que se utilizaron	114
CAPITULO VII : "Bibliografía"	126
INDICE	140

I N T R O D U C C I O N

El descubrimiento de relaciones exactas para las propiedades de transporte de gases está recibiendo considerable interés, como resultado de las demandas ocasionadas por los modernos avances de la tecnología.

Dicha importancia radica principalmente en aquellos cálculos que a partir de estas relaciones, junto con otros factores, se llevan a cabo, ya sea para el cálculo de operaciones unitarias, para el diseño de equipo y procesos, o bien para reafirmar y satisfacer bases teóricas en la investigación fisicoquímica.

En este tipo de cálculos es importante contar con valores confiables de las propiedades de transporte de numerosos gases. Por tal motivo, algunos investigadores han enfocado su interés hacia este problema y han propuesto modificaciones o correlaciones completas para las propiedades de transporte de gases.

De las propiedades de transporte, la viscosidad parece ser la mayor fuente de información de determinadas propiedades para gases, dado que no es afectada en forma significativa por los grados de libertad internos y muy precisas mediciones de ella pueden ser hechas.

Las investigaciones realizadas acerca del cálculo de viscosidades ha dado lugar a varias correlaciones y modelos matemáticos.

El propósito de esta tesis es el de desarrollar una serie de correlaciones, en las que se ajusten ciertos parámetros, para obtener un modelo matemático por medio del cual se puedan predecir las viscosidades de gases a bajas densidades, así como determinar la predicción del comportamiento de viscosidades de mezclas de gases.

Se pretende que el modelo que se propone sea general, ya que debe ser válido para la gran variedad de gases que se usan, que tenga la suficiente exactitud para tener la confianza de que los cálculos que se realicen representen la realidad física, además de que esté convenientemente expresado en términos simples.

Para la realización de dicho modelo se ha partido de el hecho de considerar datos experimentales de un cierto número de gases (cincuenta y seis), siendo estos polares y no polares, todos ellos referidos a bajas densidades (a presiones menores de cinco atmósferas) debido a que se ha comprobado que existen desviaciones apreciables a densidades mayores.

La selección de datos se hizo en base a aquellos encontrados en la literatura, referidos a bajas densidades, siendo total

mente experimentales, obtenidos a partir de una variedad de técnicas confiables de laboratorio.

Se ha puesto un cierto interés en presentar y seleccionar todos los datos de viscosidades experimentales, dentro de un rango de temperaturas relativamente bajas hasta aquéllas en las cuales algunos gases empiezan a sufrir disociación o bien descomposición térmica.

Teniendo así la información requerida se procede a analizar las generalidades y principios de algunos modelos matemáticos, ya propuestos por varios autores, para la predicción de las viscosidades. Dichos modelos de predicción se correlacionan en un programa de computación, el cual es alimentado a la computadora Burroughs, que se encuentra en el Centro de Servicios de Computo de Ciudad Universitaria.

Una vez que es hecha la exposición de los diferentes modelos y se analizaron los méritos y deméritos que cada autor presenta en sus respectivos modelos, se procede al planteamiento de aquéllas bases que conducen a obtener un nuevo modelo general para la predicción de viscosidades.

Dicho planteamiento también se hace en base al desarrollo de un programa de computación, el cual permite correlacionar un cierto número de gases, y a partir de ésto obtener tres constantes que ajusten el modelo en cuestión, observando como varían di

chas constantes en función del factor acéntrico. Se analiza el comportamiento del modelo tanto para gases no polares como para polares.

Como paso siguiente se desarrolla un nuevo programa de computación, en el cual se usan datos experimentales, para que explique e interprete como se comportaría un modelo de predicción de viscosidades de mezclas gaseosas, también referidas a bajas densidades, el cual se desarrollará en función de las mismas variables que se usaron en el modelo general para gases puros.

En todos los casos y específicamente para cada gas, se hará un análisis de los resultados obtenidos y en función de este análisis se sacaran las conclusiones.

Todos los datos utilizados, aquéllos que se obtuvieron por medio del uso de la computadora y los que se tomaron de la bibliografía referida, se incluyen en el apéndice de este trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES

CAPITULO I

GENERALIDADES

En todo este trabajo la discusión estará limitada a los flujos newtonianos⁶⁶, ésto es, aquéllos fluidos en los cuales la viscosidad es independiente ya sea de la magnitud del esfuerzo cortante o del gradiente de velocidad (velocidad de corte). Los fluidos newtonianos incluyen líquidos puros, mezclas, gases puros y mezclas gaseosas. Los fluidos no newtonianos están caracterizados por el hecho de que la viscosidad no es independiente del esfuerzo cortante o velocidad de corte y están agrupados en tres tipos de flujo: pseudoplásticos, dilatantes y plásticos.

Debido a que las bases que se utilizaron para el desarrollo de las correlaciones, que nos llevan a obtener un modelo experimental para la predicción de las viscosidades, se plantearon a partir de la teoría cinética de los gases, empezará este capítulo con la explicación de algunos conceptos básicos de la misma, los cuales son necesarios para poder entender lo que es la viscosidad y cuál es el procedimiento que se sigue para llegar a plantear un modelo de predicción.

1.- CONCEPTOS BASICOS DE LA TEORIA CINETICA DE LOS GASES.

Una de las ecuaciones básicas de la teoría cinética de los gases es la ecuación de Clausius⁵, de acuerdo a la cual la presión de un gas esta dada por :

$$P = \frac{2}{3} (\overline{m w_0^2} / 2) n \quad (I-1)$$

donde P es la presión en dinas/cm

$\frac{\overline{m w_0^2}}{2}$ es la energía cinética total de las moléculas contenidas en un cm^3 , en ergs

m es la masa de una molécula, en gramos

w_0 es la velocidad molecular, en cm/seg

n es el número de moléculas en un cm^3 .

La ecuación de estado para una mol de un gas perfecto es :

$$P V = R T \quad (I-2)$$

que se puede representar como :

$$P V = N_0 k T$$

donde V es el volumen ocupado por una mol de el gas, en cm^3

N_0 es el número de moléculas en una mol de el gas, y el -cual corresponde al número de Avogadro :

$$N_0 = 6\ 023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

k es la constante de Boltzman .-

$$k = \frac{8.31 \times 10^7}{6.02 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-16}$$

y T es la temperatura absoluta en °K.

A partir de las ecuaciones I-1 y I-2 se puede obtener la ecuación de Boltzman :

$$\left(\overline{mw^2/2}\right) = 2/3 kT \quad (I-3)$$

se puede deducir de esta ecuación que la energía cinética media traslacional de las moléculas de un gas, en movimiento al azar, es proporcional a la temperatura absoluta del gas.

También podría decirse que la raíz cuadrada de la velocidad al cuadrado media $(\overline{w^2})^{1/2}$ de las moléculas es :

$$\left(\overline{w^2}\right)^{1/2} = \left(3kT/m\right)^{1/2} = \left(3kTN_0/M\right)^{1/2} = \left(3RT/M\right)^{1/2} \quad (I-4)$$

donde M es el peso molecular, en gramos/mol.

Por ejemplo, para nitrógeno a una temperatura de 17 °C la raíz cuadrada de la velocidad al cuadrado media es :

$$\left(\overline{w^2}\right)^{1/2} = \left(3 \times 8.31 \times 10^7 \times 290 / 2\right)^{1/2} = 5 \times 10^4 \text{ cm / seg.}$$

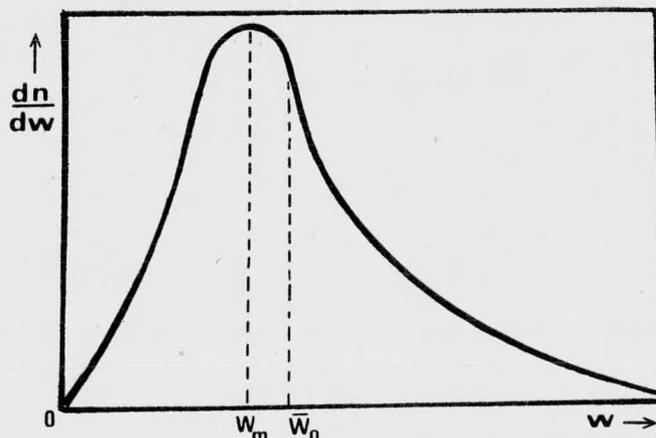
Para el hidrógeno, haciendo el cálculo de manera similar, el valor es mas o menos : $(\overline{w^2})^{1/2} = 1.8000 \text{ m / seg.}$. Estos son por supuesto valores promedio.

Las moléculas individuales en un sistema gaseoso están, en cualquier instante, moviéndose todas a diferentes velocidades, - algunas más rápido que otras.

De acuerdo a Maxwell (1860), un sistema conteniendo moléculas con velocidades que caen dentro del rango de w_0 hasta $w_0 + dw_0$ está dado por :

$$dn = (4/\pi) \left[n (w_0^2/w_m^2) e^{-w_0^2/w_m^2} \right] (dw_0/w_m) \quad (I-5)$$

En dicha ecuación w_m es el valor más probable de la velocidad de las moléculas en el sistema dado, el cual corresponde al máximo de la curva de Maxwell, ésta nos representa la relación entre dn/dw_0 y w_0 , esto es, entre la variación del número de moléculas con velocidad w_0 y la velocidad misma. La curva de Maxwell se representaría de la siguiente manera :



La velocidad molecular más probable w_m no es igual a la raíz cuadrada de la velocidad cuadrada media $(\bar{w}_0^2)^{1/2}$, sino un po

co menor :

$$w_m = 2kT/m = 2RT/M \quad (I-6)$$

En adición a las velocidades (w_m) y $(\bar{w}_0^2)^{1/2}$, es necesario conocer el valor de la velocidad media aritmética \bar{w}_0 de las moléculas en el sistema :

$$\bar{w}_0 = (8kT/\pi m)^{1/2} = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (I-7)$$

Los grandes valores de las raíces de las velocidades cuadradas medias $(\bar{w}_0^2)^{1/2}$, obtenidas en los ejemplos anteriores, podrían parecer a simple vista que son incompatibles con el hecho conocido de que las velocidades de el proceso de transferencia son comparativamente pequeñas. La razón de esta discrepancia se deduce del hecho de que a presiones normales, las velocidades a las cuales el fenómeno de transporte tiene lugar están limitadas por - colisiones intermoleculares.

Aunque cada molécula puede moverse a una considerable velocidad entre dos colisiones sucesivas, a cada colisión cambia su dirección con el resultado de que se mueve en una manera irregular y al azar, algunas veces en una dirección y algunas en otra, y la distancia viajada resultante, medida a lo largo de una línea recta, puede, aún después de un largo período de tiempo, ser muy pequeña.

La cantidad que caracteriza el movimiento al azar de las mo

lécúlas de un gas es la trayectoria libre media, esto es, la distancia promedio que recorre una molécula entre dos sucesivas colisiones. La teoría cinética de los gases produce la siguiente expresión para la trayectoria libre media \bar{l} de una molécula :

$$\bar{l} = (1/2)^{1/2} \pi \sigma^2 n = 0.707 / n \sigma^2 \pi \quad (I-8)$$

donde σ es el diámetro efectivo de la molécula

n es el número de moléculas por unidad de volumen.

Puesto que la densidad esta dada por $\rho = m n$, donde m es la masa de una molécula y la presión puede escribirse como --

$P = n k T$; la trayectoria libre media \bar{l} puede ser tambien expresada en la forma :

$$\bar{l} = m / 2^{0.5} \pi \sigma \rho \quad (I-9)$$

$$P \bar{l} = k T / 2^{0.5} \pi \sigma$$

donde k es la constante de Boltzman. Es conveniente hacer notar que la trayectoria libre media de una molécula es muy pequeña.

Transformando la ecuación I-8 se encuentra que Z^0 , el número de colisiones moléculares que ocurren por unidad de tiempo en una unidad de volumen, esta dada por la siguiente expresión :

$$z^0 = (\sqrt{2}/2) (\pi \sigma^2 n^2 w_0) \quad (I-10)$$

Se puede deducir de ésta ecuación que el número de colisiones moleculares, que tienen lugar por unidad de tiempo en un volumen dado, es proporcional al cuadrado del número de moléculas encerradas dentro de este volumen.

En las descripciones anteriores se hace la consideración de que las moléculas son esferas rígidas. En la práctica se puede comprobar que las moléculas tienden a repelerse unas a otras -- cuando la distancia entre ellas es muy pequeña y tienden a atraerse cuando las separaciones entre las mismas son muy grandes.

Debido a la existencia de las fuerzas de atracción dos moléculas que en ausencia de éstas hubieran seguido trayectorias rectilíneas y no hubiesen chocado, pueden hacerlo puesto que como resultado de su atracción mutua se produce una curvatura en sus trayectorias. El resultado de este fenómeno es que las colisiones intermoleculares ocurren más frecuente de lo que sería esperado sobre la base de consideraciones geométricas y de que la trayectoria libre de las moléculas es más pequeña.

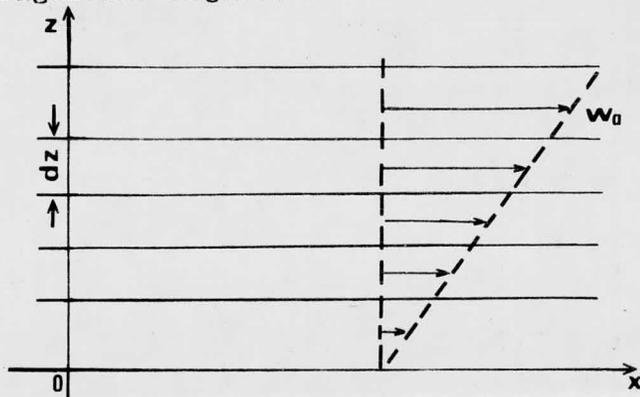
El efecto neto es de esta manera equivalente a un incremento en el diámetro molecular. El efecto es más pronunciado a bajas temperaturas, puesto que la velocidad promedio de las moléculas es entonces comparativamente pequeña y la curvatura produci-

da por las fuerzas de atracción es apreciable.

Todas las ecuaciones presentadas anteriormente fueron derivadas a partir de la teoría cinética de los gases, en su forma elemental, y junto con las consideraciones teóricas anotadas forman una base suficiente para el entendimiento de los mecanismos de transporte.

I. 2.- FENOMENO DE FRICCIÓN INTERNA EN FLUIDOS .

Para entender el fenómeno de fricción interna en fluidos es conveniente imaginar una serie de capas paralelas muy delgadas, de fluidos moviéndose en la dirección del eje-x (como puede verse en la siguiente figura)⁵.



En este sistema cada capa sucesiva estará moviéndose ligeramente más rápido que la capa inmediatamente inferior y ligeramente más despacio que la capa superior.

Se puede suponer que el espesor de cada una de las capas es igual a dz , y que la velocidad de cada capa que excede a la capa inferior esta dada por una cantidad

En términos de la figura anterior, se tiene que el gradiente de velocidad es dw_0/dz y que la velocidad del fluido varía ligeramente a lo largo del eje-z (este eje es perpendicular a la dirección del movimiento del fluido).

Si se aplica una fuerza R para que actúe a lo largo del eje- x , se incrementará la velocidad de movimiento de las capas superiores y acelerará el movimiento de las capas situadas por debajo, puesto que estas capas tenderán a ser obstaculizadas a todo lo largo por las capas situadas por encima de ellas; las capas más inferiores, por otro lado, tienden a retardar el movimiento de las capas superiores. La magnitud de las fuerzas de interacción entre dos capas adyacentes es proporcional a la magnitud del área de contacto entre ellas.

La tendencia de una capa de fluido para obstaculizar capas adyacentes a lo largo de ella, nos conduce al fenómeno de fricción interna (viscosidad). De acuerdo a Newton :

$$R = - \mu A (d w_0 / d Z) \quad (I-11)$$

Esta ecuación establece que la fuerza R o fricción interna es proporcional al área A de contacto entre dos capas, moviéndose cada una de ellas sobre otra, al gradiente de velocidad definido por la relación $d w_0 / d Z$ y al coeficiente μ , este último es muchas veces referido como coeficiente de fricción interna, coeficiente dinámico de viscosidad y algunas veces como viscosidad dinámica o simplemente viscosidad.

El signo negativo en la ecuación I-11 indica que las fuer--

zas viscosas actúan en dirección opuesta a la dirección del movimiento del fluido.

Maxwell explicó el fenómeno de fricción interna en términos de la teoría cinética de los gases. De acuerdo a Maxwell el movimiento de las moléculas de un gas, en una capa dada, es obtenida según sea la magnitud de la velocidad de flujo w_0 , la cual está dirigida a lo largo del eje-x en un movimiento al azar y en todas las direcciones. Habrá entonces moléculas moviéndose hacia atrás y hacia adelante a lo largo del eje-z (perpendicular a la línea de flujo), si bien no existe flujo neto en esta dirección.

Debido a esos movimientos al azar las moléculas estarán pasando continuamente desde cualquier capa dada a aquella que se está moviendo menos rápido, la cual está situada por debajo de ella.

En promedio el momentum de esas moléculas, medido a lo largo de la dirección de flujo, es más grande que el de las moléculas de la capa inferior. Cuando aquellas moléculas sufren una colisión con las que se encuentran en la capa más lenta, les transfieren su exceso de momentum a estas últimas de tal manera que éstas tienden a acelerar la capa donde se encuentran éstas. Inversamente, moléculas que se mueven hacia arriba desde las capas inferiores a las capas superiores tienden a retardar el movimiento de éstas a lo largo del eje-x.

El resultado neto del movimiento al azar de las moléculas es el de retardar a las más rápidas que fluyen hacia la capa superior y acelerar las más lentas que se están moviendo hacia la capa inferior, como si una fuerza friccionante existiera entre las dos capas de fluido y estuviera moviéndose una sobre cada otra.

Las moléculas que salen de las capas superiores en una dirección hacia abajo tienen un componente x , comparativamente grande, de velocidad, el cual es convertido en la capa más inferior en un movimiento al azar de las moléculas, teniéndose como resultado que parte de la energía de flujo es convertida en energía térmica.

Se puede deducir de la ecuación I-11, que la viscosidad es numéricamente igual a la fuerza que actúa, por unidad de área de contacto, entre dos capas moviéndose cada una sobre la otra cuando el gradiente de velocidad es la unidad.

Puesto que la relación que existe entre la fuerza que actúa tangencialmente a la superficie y la magnitud del área de superficie tiene el carácter de un esfuerzo cortante, la viscosidad puede ser definida como el esfuerzo cortante por unidad de gradiente de velocidad.

En el sistema c.g.s. las unidades de la viscosidad son :

$$(g \cdot cm / seg)(cm) / (cm \cdot cm / seg) = g / cm \cdot seg$$

Debido a que dicha unidad, llamada poise (símbolo P), es demasiado grande, por conveniencia y práctica la viscosidad es usualmente expresada en unidades más pequeñas tales como : centipoise (cP), milipoise (mP), o micropoise (MP). Los siguientes factores de conversión se pueden aplicar a la conversión de las unidades de la viscosidad :

$$\begin{aligned} 1 \text{ Poise} &= 1.000 \times 10^2 \text{ cp} \\ &= 1.000 \times 10^6 \text{ MP} \\ &= 6.72 \times 10^{-7} \text{ lb masa/ft seg} \\ &= 242.00 \text{ lb masa/ft hr} \\ &= 2.09 \times 10^{-3} \text{ lb fuerza-seg/ft} \\ &= 360.00 \text{ Kg masa/m hr} \end{aligned}$$

Como resumen se puede decir que la ecuación que ilustra perfectamente el mecanismo de transporte de momentum es la ley de Newton para la viscosidad⁴, y que está dada por :

$$\mu = (1/3)(nm \bar{w}_0) = (1/3) \rho w_0 \quad (I-12)$$

la notación para esta ecuación es la misma que la de las ecuaciones anteriores, y dicha ecuación fue desarrollada por Maxwell en el año de 1860.

Consideraciones simplificadas y basadas sobre la teoría ciné

tica de los gases, a partir de las ecuaciones I-7 , I-8 , y I-12 conducen a la ecuación para la viscosidad de un gas:

$$\mu = \left[\frac{2}{3} \pi^{3/2} \right] \left[\frac{mkT^{1/2}}{\sigma^2} \right]$$

la cual representa una expresión cualitativamente correcta para la viscosidad de un gas, compuesto de esferas rígidas, a bajas densidades⁴.

C A P I T U L O I I

"MODELOS YA PROPUESTOS PARA LA PREDICCIÓN DE VISCOSIDADES"

C A P I T U L O I I

"MODELOS YA PROPUESTOS PARA LA PREDICCIÓN DE VISCOSIDADES"

II. 1.- ANTECEDENTES :

Las viscosidades a bajas densidades, para un gran número de gases puros, son presentadas en una variedad de referencias. -- Cuando no se encuentran disponibles datos de viscosidades experimentales o bien no se pueden obtener de esa manera , se pueden obtener a partir de métodos empíricos, haciendo uso de otros datos sobre la sustancia dada³³.

Esos metodos empíricos están dados por relaciones y/o modelos matemáticos, desarrollados por diferentes investigadores, basándose en la teoría cinética de los gases y auxiliándose de la mecánica estadística y de aproximaciones empíricas.

La teoría cinética de gases a bajas densidades fué propuesta en el año de 1880 por Boltzman. En el año de 1911, Enskog publicó dos artículos relacionados con un gas simple y una mezcla.

En 1913, Chapman determinó el coeficiente de viscosidad para un gas Maxwelliano, cosa que generalizó en 1917. En ese mismo año Enskog determinó f de la ecuación integrodiferencial de -

Boltzman, siendo este una modificación del propuesto por Hilbert en el año de 1912. Enskog y Chapman resolvieron la ecuación integrodiferencial mediante la introducción de los polinomios de Sonin.

En el trabajo de Chapman-Enskog se considera que las moléculas pueden ser representadas por esferas rígidas, simétricamente iguales y rodeadas por un campo de fuerzas de atracción²⁸. Es a partir de dicho trabajo que se han obtenido expresiones para los coeficientes de transporte, en términos de la energía potencial de interacción entre un par de moléculas en el gas. Esta energía potencial Ψ está relacionada con la fuerza de interacción F por medio de la expresión :

$$F = - d\Psi / dr \quad (\text{II-1})$$

en la cual r es la distancia entre las moléculas.

La forma funcional exacta de $\Psi(r)$ no es conocida. Afortunadamente, considerables investigadores³³ han demostrado que una buena función del potencial de energía es el potencial de Lennard-Jones :

$$\Psi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (\text{II-2})$$

donde σ es el diámetro característico de la molécula (diámetro de colisión)

ϵ es la energía característica de interacción entre las

moléculas (la energía máxima de atracción entre un par de moléculas).

De acuerdo a este modelo, la energía de atracción es proporcional al inverso de la sexta potencia de la separación molecular y la repulsión es proporcional al inverso de la decimo segunda potencia.

Cuando los valores de σ y ϵ no son conocidos se puede estimar, a partir de las propiedades del fluido referidas a su punto crítico, por medio de relaciones empíricas⁴, tales como:

$$\epsilon/k = 0.77 T_c \quad ; \quad \sigma = 0.841 V_c^{1/3}$$

en las cuales ϵ/k y T_c están en $^{\circ}K$, σ está en angstroms, V_c está en $cm^3 \text{ g-mole}^{-1}$ y P_c está en atmósferas.

Se ha demostrado que la ecuación de Lennard-Jones es ampliamente útil para determinar las propiedades de transporte de varios gases que estén compuestos por moléculas no polares.

La energía de interacción entre dos moléculas polares es usualmente representada por el potencial de Stockmayer⁵⁹, el cual puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\Psi(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - A \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right] \quad (\text{II-3})$$

$$A = (\mu_1^2 / 4 \epsilon \sigma^3) g(\theta_1 \theta_2 \phi) = \frac{1}{4} \mu_1^2 g(\theta_1 \theta_2 \phi)$$

$$g(\theta_1 \theta_2 \phi) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi$$

donde μ_1 es el momento dipolo de las moléculas que están interaccionando.

$\theta_1 \theta_2$ son los ángulos de inclinación de los dipolos a la línea que está uniendo a las moléculas.

Para cuando $\mu_1 \rightarrow 0$ la ecuación II-3 se reduce al conocido potencial de Lennard-Jones para moléculas no polares¹⁸.

Para entender lo que es el momento dipolo se hará la siguiente notación: considerese una partícula teniendo dos cargas eléctricas de la misma magnitud e pero de signo opuesto, colocadas a una distancia l de separación. Tal partícula tiene un par eléctrico o momento dipolo permanente μ_1 , definido por.-

$$\mu_1 = e l$$

Moléculas asimétricas poseen dipolos permanentes, los cuales resultan debido a una irregular distribución espacial de las cargas electrónicas alrededor del núcleo cargado positivamente. Moléculas simétricas, como argón o metano, tienen un momento dipolo de cero y esas moléculas que tienen muy poca asimetría generalmente tienen momentos dipolos pequeños⁶⁴.

II. 2.- MODELOS DE PREDICCIÓN YA PROPUESTOS PARA GASES NO POLARES.

Los métodos más confiables para estimar la viscosidad de un gas a bajas densidades, en la ausencia de datos experimentales, se desarrollarán a continuación :

A.- De acuerdo a Hirschfelder, Bird y Spots³³ el valor de la viscosidad para un gas no polar a bajas densidades es dado por la siguiente ecuación:

$$\mu \times 10^7 = 226.93 \frac{M T^{0.5}}{\sigma^2} \Omega^{2,2} \quad (\text{II-4})$$

donde μ es la viscosidad dentro del rango en el cual no depende de la presión, g/cm seg.

M es el peso molecular, g/mole.

T es la temperatura, °K

σ es un diámetro característico de la molécula (diámetro de colisión), en angströms.

$\Omega^{2,2}$ es una función de la variable adimensional $T^* = kT/\epsilon$, y valores numéricos de esta función están anotados en la tabla vi del apéndice B.

Estos autores calcularon las integrales de colisión empleando el modelo del potencial de Lennard-Jones y ajustaron parámetros de fuerza para los datos experimentales de viscosidad. En este --

método se encuentra buena exactitud y confiabilidad para gases no polares cuando se conoce σ y ϵ . Solo presenta cuestionable seguridad cuando dicha ecuación se aplica a gases para los cuales tales datos no se encuentran disponibles.

B.- Bromley y Wilke⁵, basandose en la ecuación II-4 a la cual hacen modificaciones, presentan su modelo en la siguiente forma :

$$\mu = \text{CONSTANT} \times f_1 (kT/\epsilon) \quad (\text{II-5})$$

para un gas dado la constante en la ecuación II-5 esta dada por :

$$\text{CONSTANT} = 5/16 \sigma (M\epsilon / N\pi)$$

y la función f_1 (tabla VII del apendice B) esta relacionada a la integral de colisión Ω^{22} , por medio de la relación :

$$f_1 (kT/\epsilon) = (1/\Omega^{22}) (kT/\epsilon)^{1/2}$$

Bromley y Wilke reescribieron su ecuación en términos de la temperatura reducida y los parametros críticos. Estos autores obtuvieron su ecuación por la sustitución de valores aproximados de las constantes de fuerza, como :

$$f_1 (kT/\epsilon) \approx f_1 (1.33 Tr)$$

donde Tr es la temperatura reducida. En la tabla VII del apéndice B se muestra esta dependencia en base a $kT/\epsilon \approx 1.33 Tr = T^*$

Como resultado de esas sustituciones, se obtiene su ecuación para gases no polares :

$$\mu = 0.00333 (M T_c)^{1/2} V_c^{-2/3} f_1 (1.33) T_r \quad (\text{II-6})$$

donde M es el peso molecular, g/mole.

T_c es la temperatura crítica, °K.

T_r es la temperatura reducida,

V_c es el volumen crítico, cm³/g mole.

La ecuación anterior puede ser aplicada sobre un amplio rango de temperaturas y el error promedio de las estimaciones llevadas a cabo por medio de la misma es del orden del 4.5 %.

C.- Scheibel⁵ ha propuesto una forma explícita para la función $f_1(T^*)$, la cual tiene lugar en la ecuación II-6. En la cual demuestra que a temperaturas reducidas, T_r , más grandes que 0.3 esta función puede ser calculada con suficiente seguridad a partir de la ecuación:

$$f_1 (kT/\epsilon) = 1.58 T_r^{0.645} - \frac{0.261}{(1.9 T_r)^{0.9 \log (1.9 T_r)}} \quad (\text{II-7})$$

si se sustituye esta en la ecuación II-5 se obtiene su ecuación para gases no polares :

$$\mu = 32.5 T_r^{0.645} \frac{M T_c^{0.5}}{V_c^{0.667}} - \frac{8.7}{(1.9 T_r)^{0.9 \log (1.9 T_r)}} \quad (\text{II-8})$$

La seguridad de las estimaciones llevadas a cabo por medio de la última ecuación es del mismo orden que la de la ecuación II-5, y el error promedio viene a ser del 4.4 %.

D.- Licht y Stechert^{5,71} fundamentan su modelo a partir de la ecuación de Sutherland, de tal manera que ellos escriben :

$$\mu / \mu_c = (1 + S_r / T_r + S_r) T_r^{3/2} \quad \text{II-9}$$

donde μ_c es la viscosidad a la temperatura crítica, pero bajo la presión de una atmósfera; S_r representa la relación S / T_c donde S es la constante de Sutherland.

Para una variedad de gases (excepto para hidrógeno y helio) Licht y Stechert encontraron que S_r tiene valores entre el rango de 0.6 y 1.0, y que la relación μ / μ_c es del todo insensible a esa variación en S_r . Ellos encontraron además que μ_c podría ser expresada aproximadamente por :

$$\mu_c = (3.5 \times 10^{-4}) M^{1/2} P_c^{2/3} T_c^{-1/6} \quad \text{II-10}$$

donde μ_c esta en centipoises y P_c representa la presión crítica en atmósferas. Tomando para S_r un valor promedio de 0.8 y combinando las ecuaciones II-9 y II-10, estos autores obtuvieron :

$$\mu = 0.000630 (M^{1/3} P_c^{2/3} / T_c^{-1/6}) (T_r^{3/2} / T_r + 0.8) \quad \text{II-11}$$

En esa ecuación la notación es la misma que en las anteriores y presenta un error promedio del 4.7 %. Se podrá notar que la ecuación hace posible el cálculo de la viscosidad de un gas - partiendo solamente del conocimiento de sus parámetros críticos; es en esto en lo que se asemeja a la ecuación de Bromley Wilke⁶⁶.

E.- Falkovskii .- Asumiendo que la densidad de un gas es proporcional a su peso molecular M, que la velocidad molecular es inversamente proporcional a M, que la trayectoria libre media está relacionada con el diametro de la molécula por la ecuación I-8 , y que el diámetro molecular puede ser reducido a partir de sus constantes críticas, usando la ecuación de Van der Waals, Falkovskii estableció :

$$\mu = 1286 \times 10^{-4} M^{1/2} P_c^{2/3} T_r \quad (\text{II-12})$$

La formula presentada por Falkovskii es más simple que las discutidas anteriormente y es casi tan exacta como ellas. Presenta un error promedio del 5.0 %

F.- L. Stiel y G. Thodos⁷¹. Para gases puros a bajas densidades, Stiel y Thodos, utilizando un análisis dimensional, demuestran que la viscosidad es una función única de la temperatura reducida, T_r , y los parámetros ξ y Z_c , de la siguiente manera :

$$\mu (T_c^{1/6} / M^{1/2} P_c^{2/3}) = \beta Z_c^m T_r^n$$

donde Z_c está dada por: $Z_c = P_c V_c / R T_c$. Por conveniencia - el grupo $T_c^{1/6} / M^{0.5} P_c^{2/3}$ se refiere como ξ . Este grupo es una constante característica para cada gas y es el mismo grupo sugerido por Kamerlingh Onnes y después utilizado por Licht y Ste -- chert.

Stiel y Thodod al hacer su análisis dimensional encuentran que la viscosidad, μ , es una función no solo de la temperatura reducida, sino también de Z_c . Sin embargo al comparar las viscosidades de varios gases no polares, encuentran que $\mu \xi$ es independiente de Z_c y que este producto es una función de la temperatura reducida solamente.

Con la excepción del hidrogeno y el helio, su estudio basado en cincuenta gases incluyendo gases monoatómicos, diatómicos y poliatómicos producen una simple relación, la cual puede ser expresada como ecuación en la forma siguiente:

Para cuando se tiene $Tr \leq 1.5$:

$$\mu \xi = 34.0 \times 10^{-5} Tr^{0.94} \quad (\text{II-13})$$

y cuando se tiene $Tr > 1.5$ la viscosidad se expresa como:

$$\mu \xi = 17.78 \times 10^{-5} (4.58 Tr - 1.67)^{5/8}$$

Como ya se dijo esas ecuaciones son aplicables para todos los gases no polares a bajas densidades con la excepción del hi--

drogeno y helio. La conducta anormal de estos dos gases resulta a partir de sus significantes desviaciones cuánticas⁵³.

El modelo de Stiel y Thodos presenta una desviación promedio del 1.8 %.

II. 3.- MODELOS DE PREDICCIÓN YA PROPUESTOS PARA GASES POLARES.

Son pocas las correlaciones que se han establecido para el coeficiente de μ de gases polares, ya que es un poco difícil - establecer parámetros que nos indiquen el efecto de la polaridad de las moléculas del gas³⁵. Además, muchas moléculas polares forman uniones de hidrógeno, y para tales moléculas la magnitud y - localización del momento dipolo no son suficientes para indicar su carácter polar⁷⁷.

A .- La ecuación de Licht y Stechert desarrollada en 1944, que en la sección anterior ya se anotó (ec. II-11), da buenos resultados para gases ligeramente polares a temperaturas moderadas, pero para otros varios gases polares los resultados son pobres - particularmente aquellos que exhiben uniones de hidrógeno, tales como agua, amoníaco y alcoholes⁷².

B .- Las ecuaciones de: Hirschfelder, Bird y Spots (ec II-4), Scheibel (ec. II-8) y Falkovskii (ec. II-12), como ya también se indicó en la sección anterior, fueron derivadas para moléculas que no poseían polaridad, sin embargo esas ecuaciones han sido aplicadas con un cierto grado de exactitud a gases ligeramente polares, pero fallan cuando se quieren obtener viscosidades para gases altamente polares.

C.- Bromley y Wilke, usando las relaciones aproximadas de $\epsilon/k = 0.75 T_c$ y $\sigma = 0.833 V_c^{1/3}$, modificaron la ecuación II-4 para obtener la siguiente relación para predecir viscosidades de gases a presiones moderadas y la cual es aplicable a gases polares :

$$\mu = 0.000423 M^{0.5} P_c^{2/3} T^{-1/6} ; f_1 (1.33 Tr) \quad (\text{II-14})$$

la notación en esta ecuación es la misma que la de las ecuaciones enumeradas anteriormente y el error promedio⁵ que presenta es del orden del 4.5 %, aunque en algunos casos llega hasta el 15 % .

Monchick y Mason⁵⁹ recientemente han calculado integrales de colisión para la aplicación de la ecuación de Hirschfelder, Bird y Spots (ec. II-4) a todos los gases polares, utilizando un potencial más realista. Las integrales de colisión fueron calculadas a partir del potencial de Stockmayer (ec. II-3) y fueron promediadas en base a todas las orientaciones posibles, asumiendo que todos los valores de $g(\Theta, \Phi)$ fueran igualmente posibles.

La integral de colisión resultante se encontró nuevamente que es función de la temperatura normalizada y del modulo dipolo reducido, \mathcal{J} , siendo $\mathcal{J} = \mu_1^2 / 2 \sigma^2 \epsilon$

Monchick y Mason concluyen que el uso del potencial de Stockmayer para gases polares da tan buenos resultados para ga--

ses polares como el uso del potencial de Lennard-Jones lo da para gases no polares⁷².

Sin embargo ellos indican que su aproximación no es aplicable a gases que exhiben uniones de hidrógeno, tales como agua y amoníaco, esto ha sido una desventaja que requiere a la vez: datos confiables de viscosidad para establecer las constantes de fuerza ϵ/k y σ , y un valor confiable del momento dipolo, antes de que la viscosidad de un gas polar sea calculada.

D.- Stiel y Thodos⁷² también establecen una relación para gases polares, para lo cual basan su trabajo en las consideraciones de Monchick y Mason, además consideran que las variables que influyen en las viscosidades de estos gases son: la temperatura, peso molecular, las constantes críticas y las propiedades eléctricas de la molécula.

Si se considera que la interacción dipolo-dipolo es la fuerza electrostática dominante entre las moléculas y que el efecto de las propiedades eléctricas restantes, tales como el momento cuadrupolo y la polaridad, se refleja en las constantes críticas, entonces el momento dipolo puede ser usado como la única variable que representa las propiedades eléctricas.

Sin embargo, puesto que el momento dipolo no es verdaderamente representativo de todas las fuerzas intermoleculares, tales como las uniones de hidrógeno, además de que es dependiente

de la temperatura, Stiel y Thodos creen conveniente utilizar en su lugar una variable diferente, la cual sea más representativa de la verdadera naturaleza electrostática de las moléculas y para la cual ya existen datos confiables.

Bird y Brock indican que varias correlaciones han recibido considerable interés en los últimos tiempos, en las cuales el factor de compresibilidad crítico es utilizado en el lugar de las propiedades eléctricas del gas.

En vista de esas consideraciones Stiel y Thodos establecen que Z_c es una variable muy apropiada, en la cual las contribuciones electrostáticas se reflejan. Estos investigadores aplican un análisis dimensional a sus variables y así encuentran la relación :

$$\mu \xi = \beta Z_c^m T_r^n \quad (\text{II-15})$$

donde $Z_c = P_c V_c / R T_c$ y $\xi = T_c^{1/6} / M^{0.5} P_c^{2/3}$. El grupo ξ es una constante característica para cada gas.

Stiel y Thodos usando datos experimentales, de treinta y tres gases polares, establecen la dependencia del parámetro de viscosidad sobre Z_c y T_r . En un anterior estudio⁷¹, para gases no polares, ellos encontraron que el parámetro de viscosidad es independiente de Z_c , sin embargo cuando el parámetro de viscosidad se graficó contra la temperatura reducida la curva resultante muestra que para gases polares sí es dependiente de Z_c .

Para determinar el exponente de Z_c , en la ecuación II-15 se graficaron valores de Z_c contra valores de $Tr = 0.6, 0.8, \text{ y } 1.0$; en la grafica obtenida se observo que el exponente de Z_c fue el mismo para todos aquellos gases que exhiben fuertes uniones de hidrógeno, y este exponente se estableció que es $-5/4$. Similarmente se determinó que para todos los gases polares restantes el exponente de Z_c es aproximadamente $-2/3$.

Para establecer la dependencia de $\mu \xi$ sobre Tr , para los gases que exhiben uniones de hidrógeno, se graficaron valores de $(\mu E) Z_c^{5/4}$ contra valores de Tr y como resultado se obtiene una sola curva; Stiel y Thodos representan ésta, para $Tr \leq 2.0$, por medio de la siguiente relación:

$$\mu E Z_c^{5/4} = [755 Tr - 055] \times 10^{-5} \quad (\text{II-16})$$

Aunque la curva resultante, de la grafica, podria extenderse hasta $Tr = 3.0$, la ecuación II-16 ha sido restringida a temperaturas reducidas de $Tr \leq 2.0$, ya que para altas temperaturas solo se dispone de datos experimentales del agua y los efectos de la ionización sobre la viscosidad de los gases, a esas temperaturas altas, no es conocida aún⁷².

Para los demás gases polares, el producto $(\mu E) Z_c^{5/4}$ fué graficado contra la temperatura reducida; nuevamente se obtuvo una sola curva. La relación que representa a la curva obtenida se

expresa analíticamente como :

$$\mu \xi z_c^{2/3} = (1.90 T_r - 0.29)^{4/5} \times 10^4 \quad (\text{II-17})$$

puesto que $\xi = T_c^{1/6} / M^{0.5} P_c^{2/3}$, si se substituye este valor en la ecuación II-17, ésta nos queda de la siguiente forma:

$$\mu = 188.8 \times 10^{-5} \left[(M T_c)^{1/2} / V_c^{2/3} \right] \left[1.90 T_r - 0.29 \right]^{4/5} \quad (\text{II-18})$$

la notación es la misma que en las ecuaciones anteriores. La desviación promedio⁵ a partir de los valores determinados experimentalmente son 1.5 y 2.6 % para las ecuaciones (II - 17) y (II - 18) respectivamente.

En las secciones del presente capítulo se hizo un análisis breve de los modelos de predicción de viscosidades que presentan diferentes autores. Una cosa importante que se podrá observar en esos planteamientos es la discrepancia que existe cuando se hace la presentación del por ciento de desviación de las viscosidades calculadas en comparación con las experimentales.

Se puede decir que dichas discrepancias son originadas, en principio, por las diferentes variables que utiliza cada autor. Sin embargo, visto lo anterior de una manera más general se observara que las discrepancias se deben a que esos porcentos de desviación estan en base a las viscosidades de un cierto número de gases, los cuales algunas veces son diferentes para cada autor. Además de que no todos los autores definen sus límites de operación y comparación dentro del mismo rango.

Para poder tener una visión más amplia y concreta del comportamiento de los modelos presentados anteriormente, como objetivo de este capítulo, se hará una comparación de las viscosidades calculadas por medio de aquéllos con las viscosidades experimentales referidas en la literatura. Estas últimas se encuentran dentro de una gran variedad de rangos de presión y temperatura.

Dentro de toda esa variedad de datos experimentales, solo se tomarán en cuenta los referidos a bajas densidades.

Lo anterior como resultado de que el mejor ajuste de viscosidades se obtiene a bajas densidades y a que se ha demostrado experimentalmente que las isotermas de viscosidad graficadas contra la densidad son casi curvas paralelas, cuya distancia que las separa depende de la temperatura solamente³⁵.

Dicho de otra manera, si la viscosidad es graficada contra la densidad, las isotermas a diferentes temperaturas no se interceptaran y la variación $(\delta\mu/\delta T)_\rho$ permanecerá prácticamente constante sobre el rango total de densidades⁷⁶.

Es así que las mediciones de viscosidades, hechas por varios grupos independientes de autores utilizando una variedad de técnicas, permiten seleccionar las viscosidades experimentales dentro de rangos homogéneos. Además, debido a que las fuentes de error en los valores de la viscosidad han sido ocasionados principalmente por las diferencias de presión, para poder tener una satisfacción general en dicha selección se tomara como referencia un rango de presión promedio de una atmósfera y un rango de temperaturas que va desde los 80 °K hasta los 2 000 °K .

Es importante hacer notar que el rango de temperaturas no es cubierto por todos los gases seleccionados, ya que este caso es determinado por el número de datos experimentales que presenta cada gas.

Los datos de viscosidad seleccionados corresponden a una variedad de gases, los cuales se pueden agrupar en: simples, complejos, inertes, diatómicos, alcoholes, hidrocarburos, incluyendo los normales hasta nonano, isoparafinas, olefinas, acetilenos, aromáticos y acetona.

En la literatura original esos datos fueron medidos usando una variedad de técnicas, las más comunes de ellas son: el método del flujo capilar y el método del disco oscilante. Otras técnicas que han sido usadas con menos extensión son: el método del cilindro rotatorio y el método de observación de un cuerpo a partir de la caída libre, comunmente de una gota de aceite a través del gas.

Para el interesado los aparatos y procedimientos experimentales de dichas mediciones estan descritos en detalle en la bibliografia citada en este trabajo.

Aunque los datos experimentales de viscosidad se tomaron de los aportados por las diferentes técnicas enumeradas anteriormente, no hay razon para suponer que no son seguras y es razonable esperar que los resultados de los investigadores en diferentes laboratorios, usando una variedad de métodos, concuerden dentro de sus límites⁵⁴.

Los gases seleccionados son 56 : siendo 44 no polares y los 12 restantes polares, todos ellos junto con su fuente de re-

ferencia se encuentran listados en la tabla I del apéndice B.

Una vez que se tienen los instrumentos necesarios para poder realizar el cálculo de viscosidades, se procede a realizar un programa de computación en el que se incluyen todos los modelos propuestos ya presentados para la predicción de viscosidades, obteniéndose de esa manera valores de viscosidad para cada dato de temperatura.

Para tener una base de comparación de los datos obtenidos se calcula, también para cada dato de temperatura, un porcentaje de error de la viscosidad calculada, siempre referido a la viscosidad experimental. Se puede decir que por medio del porcentaje de error se tiene una idea de cual es el rango de las viscosidades calculadas en su variación respecto a la experimental. Este cálculo se hace para cada dato de temperatura que presente cada gas y para cada uno de los 56 que se están considerando, el resultado de todos estos cálculos se encuentran presentados en una tabla general, la cual se encuentra al final del capítulo III.

El cálculo del porcentaje de error se hace a partir de la ecuación que presentan Reid y Sheerwood⁶⁶ y su desarrollo de cálculo se encuentra en la tabla III del apéndice B.

C A P I T U L O I I I

" DESARROLLO Y RESULTADOS DE EL NUEVO MODELO PROPUESTO PARA LA
PREDICION DE VISCOSIDADES DE GASES A BAJAS DENSIDADES "

C A P I T U L O I I I

" DESARROLLO Y RESULTADOS DEL NUEVO MODELO PROPUESTO PARA LA PREDICCIÓN DE VISCOSIDADES DE GASES A BAJAS DENSIDADES "

Es muy necesario, como se puede comprobar a partir de los - resultados obtenidos en el capítulo anterior, disponer de un modelo de predicción de viscosidades que absorba, lo mejor posible las discrepancias que presentan los modelos anteriores, con la - condición de que dicho modelo sea general, debido a la gran va-- riedad de datos que se están manejando, que sea sencillo, pero - que presente buena exactitud en los resultados que se obtengan - por medio de él.

III. 1.- DESARROLLO DEL MODELO DE PREDICCIÓN.

El trabajo de Chapman-Enskog para la viscosidad de gases a bajas densidades ha sido comparado extensivamente en una varie-- dad de experimentos. Tales comparaciones involucran no solo la teoría de la mecánica estadística , sino también el potencial in-- termolecular para el sistema. El modelo simple de la interac--- ción entre esferas rígidas produce esencialmente la correcta -- dependencia de la temperatura sobre la viscosidad a bajas densi-

dades, a moderadas y grandes temperaturas reducidas. La razón es clara: la transferencia de momentum efectivo en una colisión binaria ocurre en un gran ángulo disperso, el cual a tales temperaturas involucra predominantemente las fuerzas repulsivas de la molécula⁴⁹.

Una forma muy representativa de tales interacciones lo presenta el potencial de Lennard-Jones (12-6), que es un gran avance en el modelo de la esfera rígida.

Debido a que algunos autores sugieren que la viscosidad de los gases inertes sigue el principio de los estados correspondientes⁶⁸, se revisarán algunas notas de este principio para sentar las bases que hagan posible extenderlo a gases más complejos y de ahí partir al establecimiento de el modelo de predicción general.

La teoría clásica (o macroscópica) de los estados correspondientes fué derivada por Van der Waals, sobre su bien conocida ecuación de estado. Se ha demostrado, sin embargo, que dicha derivación no está estrictamente ligada a ecuaciones particulares, sino que puede ser aplicada a cualquier ecuación de estado conteniendo dos constantes arbitrarias en adición a la constante de los gases R ⁶⁴.

A partir del principio de continuidad para la fase gaseosa, Van der Waals demostró que en el punto crítico existe la rela---

ción :

$$(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2) = 0 \quad (\text{III-1})$$

Esa relación condujo a Van der Waals a establecer que para las variables, V (volumen), T (temperatura), y P (presión), existe una función universal f tal que:

$$f(V/V_c, T/T_c, P/P_c) = 0 \quad (\text{III-2})$$

La relación anterior conduce directamente al teorema de los estados correspondientes, el cual forma la base de muchas correlaciones en las que las propiedades termodinámicas o de transporte reducidas se relacionan a la temperatura y presión reducidas.

La teoría clásica de los estados correspondientes esta basada sobre propiedades matemáticas de la ecuación de estado macroscópica. En cambio la teoría molecular (microscópica) de los estados correspondientes se basa sobre propiedades matemáticas de la función energía potencial.⁷³

La variable independiente en esa función potencial viene a serlo la distancia entre las moléculas. Cuando dicha variable se hace adimensional, la función potencial puede reescribirse en una forma general, de tal manera que el potencial, adimensional, es una función universal (f) de la distancia de separación,-

adimensional, entre las moléculas:

$$\Psi / \epsilon_i = f(r / \sigma_i) \quad (\text{III-3})$$

donde ϵ_i es un parámetro de energía y σ_i es un parámetro de distancia característico de la interacción entre dos moléculas - de especie

Respecto a la ecuación III-3 se puede decir que, si las moléculas interaccionan con un potencial esféricamente simétrico (dos parámetros), si los grados de libertad internos de las moléculas no contribuyen al transporte de momentum y energía, y si el movimiento de traslación de las moléculas puede ser descrito a partir de la mecánica clásica, las propiedades de transporte en su forma adimensional serán una función universal de las variables de estado reducidas³⁰.

La ecuación III-3 expresa la teoría microscópica de los estados correspondientes, la cual es análoga a la teoría macroscópica de los estados correspondientes, expresada por la ecuación -- III-2. Para relacionar numéricamente las dos teorías anteriores, es deseable establecer una conexión entre los parámetros de una teoría y los de la otra.

En la teoría microscópica existen dos parámetros independientes, un parámetro de energía y un parámetro de distancia. En la teoría macroscópica existen tres: V_c , T_c , y P_c , pero solamente dos de éstos son independientes, puesto que, de acuerdo a la teo

ría, el factor de compresibilidad en el punto crítico es el mismo para todos los flúidos, y es una función única de la temperatura reducida y presión reducida.

Puesto que la temperatura crítica es una medición de la energía cinética del flúido a un estado característico, es de esperarse que exista una simple proporcionalidad entre el parámetro de energía ϵ_i y la temperatura crítica T_c . Para moléculas simples no polares, en el caso en que la función generalizada f es reemplazada por un potencial molecular que contenga dos parámetros característicos, tal como el potencial de Lennard-Jones (12-6), se ha encontrado experimentalmente que existe la relación :

$$\epsilon/k = 0.77 T_c$$

Stiel y Thodos relacionan el parámetro de energía con el factor de compresibilidad de la siguiente forma :

$$\epsilon/k T_c = 65.3 Z_c^{18/5}$$

Tee, Gotoh y Stewart⁷³ han presentado relaciones similares entre las constantes de fuerza de Lennard-Jones y el factor acéntrico (w) :

$$\epsilon/k T_c = 1.0070 + 2.2450 w$$

Los parámetros ϵ_i y σ_i están directamente relacionados a las propiedades macroscópicas de la sustancia i , sin embargo - las propiedades macroscópicas usadas para establecer dicha relación no necesariamente tiene que ser propiedades críticas.

Una ventaja importante de la teoría molecular, relativa a - la teoría clásica de los estados correspondientes, es que permite el cálculo de otras propiedades macroscópicas (como las propiedades de transporte), en adición a las que pueden ser calculadas por medio de la termodinámica clásica a partir de una ecuación de estado.

La teoría de los estados correspondientes tal y como es expresada por la función del potencial generalizado (ec. III-3), es una teoría de dos parámetros y por lo tanto esta limitada a aquellas moléculas cuyas energías de interacción pueden ser adecuadamente descritas en términos de una función que use solamente dos parámetros. Tales moléculas son llamadas simples; estrictamente - hablando, solo los gases nobles mas pesados (argon, kriptón, xenon) son "simples" pero las propiedades de varios otros gases se aproximan estrechamente a la ecuación

Una molécula simple es aquella cuyo campo de fuerza tiene - un alto grado de simetría, lo cual es equivalente a decir que la energía potencial es determinada solamente por la distancia de - separación y no por la relativa orientación entre dos moléculas.

Moléculas no polares (o ligeramente polares), como metano - oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono, pueden entonces considerarse moléculas simples. Para moléculas mas complejas, sin embargo, es necesario introducir al menos un parámetro adicional - en la función potencial y de ese modo extender la teoría de los estados correspondientes, de tal manera que involucre tres parámetros.

Lo anterior puede ser hecho de varias formas, pero la más - conveniente para propósitos prácticos es el dividir las moléculas en diferentes grupos, cada grupo correspondera a un grado -- particular de desviación de la conducta molecula-simple. Entre -- los grupos posibles podemos anotar: un grupo adimensional que -- nos represente los efectos que presenta la forma de las moléculas, un grupo que muestre los efectos de las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo, y un grupo que represente los efectos cuánticos (los cuales presentan ciertas moléculas como hidrógeno y helio a bajas temperaturas).

Al extender la teoría de los estados correspondientes, la ecuación III-3 todavía se aplica, pero con el cambio de que la función generalizada f es ahora diferente para cada grupo que represente cierta desviación. Partiendo de consideraciones teóricas es factible anotar un solo grupo de los enumerados anteriormente, el cual represente el tercer parámetro a introducir, sin que se excluyan del todo los otros grupos y con la caracteristi-

ca de que aquél esté expresado en terminos de propiedades macroscópicas. Además es muy importante la consideración práctica de que un parámetro conveniente es aquel que puede ser fácilmente calculado a partir de datos disponibles y confiables.

Varios autores han expresado el tercer parámetro de diversas formas, sin embargo, a pesar de todo, el propuesto por Pitzer es el más útil debido a que es calculado a partir de datos experimentales, los cuales tienden a ser tan seguros como accesibles.

Pitzer al establecer el tercer parametro solo considera el grupo anotado para el efecto de la forma de las moléculas, al cual denomina w (factor acéntrico), que es una medición macroscópica del grado por el cual el campo de fuerza que rodea a una molécula se desvia de su simetría esférica.

La definición del factor acéntrico es arbitraria y su selección se hace por conveniencia. De tal manera que Pitzer utiliza sus resultados empíricos como una medición de la desviación en la conducta de los flúidos simples. Para tales flúidos ha sido observado que a una temperatura igual a $7/10$ de la crítica, la presión de saturación (P^s) dividida por la presión crítica (P_c) es dada por:

$$Pr = P^s / P_c = 1/10 \quad ; \quad T / T_c = 0.7$$

el factor acéntrico se define entonces a partir de la temperatu-

ra reducida :

$$Pr = f(Tr, w)$$

y la ecuación aproximada de Pitzer⁷³ se expresa de la siguiente forma :

$$\log Pr = \log Pr^0(Tr) + w \log Pr^1(Tr)$$

donde $\log Pr^0$ es el valor del fluido simple ($w=0$).

A una $Tr=0.7$ se tiene que: $\log Pr^0=1.00$ y el logaritmo de Pr^1 se definió como: $\log Pr^1 = -1.00$, de tal manera que la definición del tercer parámetro, llamado el factor acéntrico queda como :

$$w = -\log Pr \Big|_{Tr=0.7} - 1.000 \quad (\text{III-4})$$

siendo Pr la presión de saturación reducida igual a P^s / Pc

Una definición similar para el tercer parámetro, para fluidos no polares, en terminos de la presión de vapor, fué propuesto por Riedel. Asi mismo Guggenheim y Wormald también han propuesto una aproximación similar, en la cual el tercer parámetro viene a ser el número de átomos de carbono en un alcano normal, el cual se parece estrechamente a la sustancia dada⁷³.

El factor acéntrico es, esencialmente, cero para moléculas esféricas no polares, tales como los gases nobles, y para moléculas pequeñas altamente simétricas, tales como el metano. Para flúidos cuánticos (hidrógeno, helio y neon) se asume que el factor acéntrico tiene valor de cero. Para cuando se tienen flúidos más complejos el factor acéntrico toma valores mayores que cero, llegando hasta el rango de 0,5 .

Partiendo de las consideraciones anteriores, se hace posible el definir un modelo general para la predicción de viscosidades a bajas densidades. La dependencia de la temperatura y densidad sobre el coeficiente de viscosidad puede ser interpretado en términos de el balance entre las fuerzas intermoleculares y el movimiento térmico. A bajas densidades, donde las moléculas están a distancias relativamente grandes, la transferencia de momentum se puede explicar por la teoría de Chapman-Enskog, para fluidos con esferas rígidas²².

El trabajo de Chapman-Enskog es interpretado y presentado por Hirschfelder, Bird y Spots quienes presentan una de las ecuaciones más sencillas y completas para el cálculo de viscosidades:

$$\mu \times 10^7 = 26.693 (MT)^{0.5} / \sigma^2 \rho^{(22)} \quad (\text{III-5})$$

donde la viscosidad esta en centipoises y se representa como μ

La ecuación anterior junto con las consideraciones hechas por Lennard-Jones, específicamente en lo que respecta a su potencial, son la base para desarrollar el modelo de predicción que se propone.

La ecuación III-5 viene a comprobar, lo que se describió en las paginas anteriores, que dicha ecuación esta constituida por-

solo dos parametros, es decir que sería de la forma :

$$\mu = (a + b/T_r)$$

donde a y b son dos constantes específicas para cada gas y T_r es la temperatura reducida; su rango de aplicación se limita a - a los fluidos simples. Para extender y mejorar su aplicabilidad a moléculas mas complejas (polares y no polares), se introduce - un tercer parámetro que ajuste la ecuación en cuestion, el parámetro seleccionado es el propuesto por Pitzer, es decir el factor acéntrico. De tal manera que la ecuación tendría la forma:

$$\mu = a + (b_1 + b_2 \omega) / T_r \quad (\text{III-6})$$

donde a es una constante universal, b_1 y b_2 son dos constantes que relacionan la dependencia del factor acéntrico, el cual es ω una constante para cada sistema.

Entonces el paso a seguir en el desarrollo consiste en modificar la ecuación III-5 y reescribirla en términos de propiedades macroscópicas; puesto que existe la relación : $\sigma = 0.841 v_c^{1/3}$ se tiene que dicha ecuación queda de la siguiente forma:

$$\mu = 0.002669 (MT)^{0.5} / (0.841 v_c^{1/3})^2 \Omega^{2.2}$$

Los términos numericos se pueden reacomodar de tal manera que pueden ser expresados por una constante, llamada B , para obtener - entonces que :

$$\mu = B (M T)^{0.5} / V_c^{2/3} \Omega^{2.2} \quad (\text{III-7})$$

donde μ = viscosidad en μP

M = peso molecular, g/mole

T = temperatura, $^{\circ}K$

$\Omega^{2.2}$ = integral de colisión

V_c = volumen crítico, cm^3/g mol

constante numérica.

El volumen crítico es calculado por medio de la relación :

$$V_c = R T_c / P_c \quad (\text{III-8})$$

donde R = es la constante universal de los gases.-

$R = 82.06 \text{ (cm}^3\text{)(atm) / (g mol)(}^{\circ}\text{K)}$

T_c = temperatura crítica, $^{\circ}K$

P_c = presión crítica, atm.

el cálculo del V_c se realiza para todos los gases que se están considerando y los datos que se usan son valores experimentales.

Debido a que los cálculos de propiedades de transporte de los gases polares, los cuales requieren funciones potenciales --

con dependencia angular, han sido limitados probablemente debido a la dificultad de evaluar la integral de colisión ($\Omega^{2,2}$), y puesto que el modelo a desarrollar pretende abarcar el mayor número de gases (no polares y polares), se hace un ajuste partiendo de la ecuación III-6, en función de las integrales de colisión.

La función que representa el ajuste de una línea recta por mínimos cuadrados se representa como:

$$F = \sum (\Omega_0 - \Omega_1)^2$$

en donde Ω_0 es la integral de colisión experimental, derivada a partir de la ecuación base (ec. III-5), y a la que se llamará por conveniencia OEX . :

$$\Omega_0 = B (MT)^{0.5} / Vc^{2/3} \quad (\text{III-9})$$

con fines de ajuste OEX se corrige elevándolo a la potencia 3/2, y una vez corregido se le llama OC . En la ecuación III-9 todas las variables son datos experimentales.

La integral de colisión Ω_1 se puede expresar en función de la ecuación generalizada (ec. III-6) :

$$\Omega_1 = (a + b_1 T^{**} + b_2 w T^{**}) \quad (\text{III-10})$$

donde T^{**} representa el inverso de la temperatura reducida.

Entonces la ecuación de la línea recta queda de la siguiente manera :

$$F = \sum \left[O_c - (a + b_1 T^{**} + b_2 w T^{**}) \right]$$

Como paso siguiente se hace una derivación respecto a las constantes a , b_1 , b_2 , para poder encontrar así su valor :

$$(\partial F / \partial a) = -2 \sum (O_c - a - b_1 T^{**} - b_2 w T^{**}) = 0$$

$$(\partial F / \partial b_1) = -2 \sum (O_c - a - b_1 T^{**} - b_2 w T^{**}) T^{**} = 0$$

$$(\partial F / \partial b_2) = -2 \sum (O_c - a - b_1 T^{**} - b_2 w T^{**}) w T^{**} = 0$$

Realizando las sumatorias igualadas a cero se obtiene :

$$\sum O_c = Na + b_1 \sum T^{**} + b_2 \sum w T^{**}$$

$$\sum O_c T^{**} = a \sum T^{**} + b_1 \sum T^{**2} + b_2 \sum w T^{**2}$$

$$\sum O_c w T^{**} = a \sum T^{**} + b_1 \sum w T^{**2} + b_2 \sum w^2 T^{**2}$$

De tal manera que se obtienen tres ecuaciones con tres incógnitas; el medio más rápido para resolverlas es por el método del determinante, el cual para realizarlo de una manera más fácil se codifican las variables que se están usando :

$$O_c = \Omega^{3/2}$$

$$S G = \sum w T^{**2}$$

$$S A = \sum T^{**}$$

$$S H = \sum w^2 T^{**2}$$

$$S B = \sum T^{**2}$$

$$N D = N$$

$$S C = \sum O_c$$

$$A C = a$$

$$S D = \sum O_c T^{**}$$

$$B C 1 = b_1$$

$$S E = \sum w T^{**}$$

$$B C 2 = b_2$$

$$S F = \sum O_c w T^{**}$$

Entonces el determinante se resuelve de la siguiente manera :

$$\text{DELTA} = \begin{bmatrix} N D & S A & S E \\ S A & S B & S G \\ S E & S G & S H \end{bmatrix} = \left\{ \begin{array}{l} [(N D)(S B)(S A)] + [(S A)(S G)(S E)] \\ [(S A)(S G)(S E)] \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} [(S E)(S B)(S E)] \\ [(S A)(S A)(S H)] + [(S G)(S G)(N D)] \end{array} \right\}$$

$$A C = \frac{\begin{bmatrix} S C & S A & S E \\ S D & S B & S G \\ S F & S G & S H \end{bmatrix}}{\Delta T A} = \frac{\left\{ \begin{aligned} &[(S C)(B)(S H)] + [(S D)(S G)(S E)] + [(S A)(S G)(S E)] \\ &[(S F)(S B)(S E)] + [(S D)(S A)(S H)] + [(S G)(S G)(S C)] \end{aligned} \right\}}{\Delta T A}$$

$$B C 1 = \frac{\begin{bmatrix} N D & S C & S E \\ S A & S D & S G \\ S E & S F & S H \end{bmatrix}}{\Delta T A} = \frac{\left\{ \begin{aligned} &[(N D)(S D)(S H)] + [(S A)(S F)(S E)] + [(S C)(S G)(S E)] \\ &[(S E)(S D)(S E)] + [(S A)(S C)(S H)] + [(S F)(S G)(N D)] \end{aligned} \right\}}{\Delta T A}$$

$$BC2 = \frac{\begin{bmatrix} ND & SA & SG \\ SA & SB & SD \\ SE & SG & SF \end{bmatrix}}{\Delta A} = \frac{\left\{ \begin{aligned} &[(ND)(SB)(SF)] + [(SA)(SG)(SC)] + [(SA)(SD)(SE)] - \\ &[(SE)(SB)(SC)] + [(SA)(SA)(SF)] + [(SG)(SD)(ND)] \end{aligned} \right\}}{\Delta T A}$$

Las ecuaciones anteriores se resuelven por medio de un programa de computación, lo cual da una mayor exactitud. Una vez -- que son obtenidos los valores de las constantes (Ac, Bc₁, Bc₂) -- es posible entonces obtener el valor de Ω_1 , a la que se llama -- ra OC1, por medio de la ecuación :

$$\Omega_1 = AC + BC1(T_r) + BC2(w)(T_r) \quad \Rightarrow \quad OC1 \quad (III-11)$$

Esa OC1 calculada es corregida por la potencia 2/3, para fines de ajuste.

La ecuación III-11 resumida junto con las anteriores, conduce a obtener un modelo de predicción de viscosidades, el cual se --

presenta como:

$$VIC = (OEX) (VI) / (OC1)^{2/3} \quad (III-12)$$

donde VIC es la viscosidad calculada.

VI es la viscosidad experimental.

Teniendo así esas ecuaciones, es posible comparar como se comportan: las integrales de colisión experimentales corregidas (OC), las integrales de colisión calculadas corregidas (OC1) y las integrales de colisión de Lennard-Jones (éstas se calcularon a partir de las tabuladas en la tabla vi del apéndice B ; dependen de la función $T^* = kT/\epsilon$ y para fines de cálculo se considera la proporción $T^* \approx 1.33 Tr$. Como consecuencia, también es posible probar que el modelo que se obtiene (ec. III-12) para el cálculo de viscosidades, es factible y de confiabilidad. Para tal efecto, las viscosidades que se calculan se comparan con las viscosidades experimentales (de todos y cada uno de los gases en cuestión), comprobándose así si el desarrollo que se hizo es correcto.

Las comparaciones se llevan a cabo con la ayuda de un programa de computación al que se alimentan todos los datos requeridos por las ecuaciones, siendo estos datos experimentales, los cuales son los mismos que se usaron en el capítulo II, en el que se describió el criterio para seleccionar esos datos, alimen --

tándose conjuntamente tanto gases no polares como polares.

Con los valores así obtenidos, a partir del programa de computación, se comprueba como se comportan las tres integrales de colisión específicas (OC, OC1, y OLJ), y en consecuencia cual es la desviación que presenta la ecuación III-12 para el cálculo de viscosidades. Dicho comportamiento y la desviación que presentan las viscosidades calculadas, sin embargo, no se ajustan del todo a los valores experimentales. Concluyéndose, entonces, que el modelo obtenido se debe rectificar para lograr así un cálculo más realístico.

Esa conclusión conduce a la necesidad de ajustar las cons--tantes Ac, BC1, BC2, y consecuentemente OC1, de tal manera que - el modelo que se propone sea más realístico y por lo tanto el valor de la VIC que se obtenga a partir de él sea compatible y no se desvie del valor de la viscosidad experimental.

Para realizar ese ajuste se lleva a cabo, entonces, dos correlaciones independientes, una para gases no polares y otra pa--ra gases polares.

La correlación para gases no polares se realiza consideran--do, de los 44 gases en cuestión, solo aquellos que son más representativos de dicha clase y con base en el criterio de seleccio--nar aquellos cuyas VIC ofrezcan un excelente comportamiento -- en relación a las viscosidades experimentales. Es así que los --

gases seleccionados son :

- | | | |
|---------------|-------------------|--------------|
| 1.- Argon | 6.- Etileno | 11.- Butano |
| 2.- Kripton | 7.- Etano | 12.- Benceno |
| 3.- Metano | 8.- Propano | 13.- Tolueno |
| 4.- Oxigeno | 9.- Ciclohexano | 14.- Heptano |
| 5.- Nitrogeno | 10.- Ciclopentano | 15.- Octano. |

Dicha correlación conduce a obtener las siguientes constantes :

$$AC = 0.12588$$
$$BC1 = 0.22881$$
$$BC2 = 0.02568,$$

es importante hacer notar que, al realizar el cálculo de las -- constantes, se probó como se comporta el modelo desarrollado (ec. III-13) introduciendo el factor Z_c , sin embargo, se comprueba que no existe ninguna dependencia con ese factor, por lo que lo que los valores que mejor ajustan son esos sin Z_c .

Para la correlación de los gases polares (se estan considerando 13 gases), el criterio para seleccionar los gases representativos es el mismo que para los no polares, de tal manera que solo se correlacionan los siguientes gases:

- | | |
|--------------|-------------------|
| 1.- Amoniaco | 5.- Etanol |
| 2.- Metanol | 6.- Cis-2-Buteno. |
| 3.- Butanol | |
| 4.- Propanol | |

y las constantes obtenidas a partir de ellos son :

$$AC = 0.18856$$

$$BC1 = 1.04710$$

$$BC2 = -0.16492$$

Aunque el factor Z_c presenta mucha incertidumbre debido a la manifestada experimentalmente al determinar el volumen crítico, en el cálculo de estas constantes, al contrario de lo que sucede en los gases no polares, introduciendo el factor Z_c en el modelo desarrollado (ec. III-8) se obtiene un mejor ajuste para los gases polares.

Una vez que se establecen las constantes: AC, BC1 y BC2, y que se hacen una serie de pruebas es posible presentar el modelo definitivo para la predicción de viscosidades a bajas densidades. Usando las ecuaciones III-9 y III-12, el modelo general queda de la siguiente forma:

$$VIC = B \left[MT \right]^{1/2} / \left[(Vc) (OC1) \right]^{2/3} \quad (\text{III-13})$$

donde B es una constante numérica igual a 32.704075

M es el peso molecular, g/mol

T es la temperatura, °K

Vc es el volumen crítico, cm³/g mol

$OC1$ es la omega calculada corregida (ec. III-11)

VIC es la viscosidad calculada y esta en micropoises.

El modelo general, ecuación III-13 , tiene aplicabilidad tanto para gases polares como para gases no polares, requiriendo únicamente las siguientes especificaciones :

a).- Para el cálculo de viscosidades de gases no polares, debe de usarse, en la evaluación de $OC1$, las siguientes constantes.-

$$AC = 0.12588 \quad ; \quad BC1 = 0.22881 \quad ; \quad BC2 = 0.02568$$

b).- El factor de compresibilidad crítico (Z_c) no interviene en el cálculo de las viscosidades para gases no polares.

c).- Para el cálculo de viscosidades de gases polares, debe de usarse, en la evaluación de $OC1$, las siguientes constantes.-

$$AC = 0.18856 \quad ; \quad BC1 = 1.04710 \quad ; \quad BC2 = -0.16492$$

d).- En el cálculo de viscosidades de gases polares si interviene el factor de compresibilidad crítico (Z_c), el cual se relaciona directamente al volumen crítico.

Con el objeto de comprobar la exactitud y confiabilidad que presenta el modelo general de predicción (ec. III-13) se realizan cálculos de viscosidades por medio de él, los cuales se llevan a cabo en una computadora, para gases polares y no polares. En esos cálculos se utilizan todos los datos experimentales de 56 gases, (en el capítulo II esta descrito cuales son los gases y el criterio que se siguió para su selección).

En la tabla I del apéndice B se encuentran los gases que se estan considerando en este estudio, asi como su fuente de referencia.

Es asi que por medio del programa de computación se obtienen valores de la viscosidad calculada para cada dato de temperatura experimental que se está considerando.

Aquí también, como un medio de observar la variación de la viscosidad calculada respecto a la experimental, se realiza el cálculo de un porciento de error, el cual sera el que en última instancia nos indique la validez y confiabilidad del modelo propuesto y desarrollado para la predicción de viscosidades a bajas densidades, ec. III-13 . Este porciento de error se calcula por medio de la formula que utilizan Reid y Sherwood⁶⁶; el método esta desarrollado en la tabla III del apéndice B.

En las hojas siguientes se presentan las tablas de resultados generales, para gases no polares y polares, en las que se pueden observar los porcientos de error relativos que presenta cada uno de los modelos estudiados al realizar el cálculo de viscosidades para cada gas considerado.

También todos los datos y resultados obtenidos para cada dato de temperatura que presenta cada uno de los 56 gases, cálculos a partir del modelo propuesto de predicción (ec. III-13): viscosidad experimental, viscosidad calculada y porciento de error, se encuentran listados en el apéndice A de este trabajo.

LISTADO DE EL ERROR RELATIVO QUE PRESENTA CADA GAS EN CADA MODELO DE PREDICCIÓN ESPECÍFICO : GASES NO-POLARES

G A S	HIRSCHFELDER	B- WILKE	SCHRIEFL	LICHT-STECHERT	FALKOVSKY	S - THODOS	MODELO III-13 (SIN 4c)	MODELO III-13 (CON 4c)
1.- Argon	0.367	0.5038	2.409	0.4243	2.183	0.3578	0.2011	0.2009
2.- Xenon	0.2509	0.3960	1.219	0.2744	1.362	0.2768	0.1811	0.1854
3.- Metano	0.2702	0.4496	2.745	0.1523	0.9508	0.2720	0.1358	0.1422
4.- Oxígeno	0.2345	1.397	0.3038	0.2763	2.646	0.3313	0.2152	0.2355
5.- Nitrógeno	0.2949	0.4657	1.842	0.3642	0.1179	0.2827	0.1027	0.2127
6.- Etileno	2.378	0.1569	1.592	0.1609	0.1861	0.3940	0.2324	0.2551
7.- Etano	0.3035	0.1349	0.8982	0.2062	0.4571	0.1039	0.10355	0.1092
8.- Propano	0.7083	0.2148	0.4655	0.3042	0.5356	0.1696	0.1686	0.2088
9.- Ciclohexano	1.066	0.3342	0.4405	0.2825	0.1756	0.1852	0.1778	0.2477
10.- Ciclopentano	0.9754	0.9252	0.8850	0.8739	0.3909	0.8348	0.10581	0.1566
11.- n-Butano	0.1034	0.1691	2.46	0.1877	0.2310	0.2077	0.1776	0.1750
12.- Benceno	0.9673	0.2287	0.5020	0.2405	0.7687	0.2398	0.2012	0.1760
13.- Tolueno	1.254	0.2368	0.6817	0.2319	0.7289	0.2776	0.2166	0.3081
14.- Heptano	1.7025	0.2985	0.8245	0.590	0.9841	0.8508	0.4206	0.5039
15.- Octano	1.989	1.582	1.06	0.7064	1.042	0.5985	0.591	0.6464
16.- Kriptón	0.2926	0.4359	1.787	0.3568	1.762	0.3312	0.2117	0.2076
17.- Helio	0.5352	2.902	3.157	2.861	6.429	1.4190	2.310	2.3210
18.- Hidrógeno	1.0891	3.0521	3.1210	1.1743	4.4821	1.0420	0.9095	0.9201
19.- Neón	0.3054	6.988	2.868	1.095	5.0239	0.4239	0.6593	0.6433
20.- CS ₂	1.2051	0.3769	0.6094	0.8818	1.4350	0.8269	0.4305	0.4478
21.- Hexano	1.7943	2.784	0.4579	0.2330	0.2676	0.3182	0.2601	0.3015
22.- Oxido Nitroso	0.1713	0.9222	0.2127	0.2127	0.5030	0.3500	0.1738	0.1990
23.- 1,3 - Butadieno	1.707	0.4967	1.398	0.5195	0.5031	0.6988	0.5558	0.5580
24.- neo-Pentano	0.9401	0.6241	0.4744	0.5397	0.6169	0.3123	0.3323	0.4937
25.- CCl ₄	0.6899	0.6590	1.124	0.6433	1.169	0.4365	0.4865	0.4248
26.- n-Pentano	1.450	0.2515	0.6996	0.2584	0.3307	0.2955	0.3155	0.3119
27.- 2,4, Dimetil Pentano	1.386	0.0376	0.3891	0.0841	0.3157	0.1644	0.2320	0.3584
28.- 2,2,4, Trimetil Pentano	1.7420	0.82101	0.43121	0.94201	0.4039	0.85201	0.3434	0.5701
29.- CO ₂	1.010	2.102	1.284	0.1871	1.287	0.1705	0.1342	0.3441
30.- Nonano	1.345	0.0889	2.470	1.441	2.137	1.252	1.139	1.320
31.- Ciclopropano	0.102	0.1718	1.006	0.3415	0.3088	0.1059	0.0867	0.9851
32.- SO ₂	1.522	1.094	0.666	0.1954	0.5194	0.3396	0.3396	0.3118
33.- SF ₆	0.2629	0.1281	1.173	1.121	1.893	0.9215	0.9189	0.9841
34.- Acetileno	1.012	0.4309	1.455	0.1550	0.2593	0.1646	0.1138	0.1025
35.- Aire	0.1718	0.0535	2.323	0.2009	2.702	0.2477	0.2684	0.2495
36.- Trans 2 Buteno	0.3584	0.4758	0.9384	0.2757	0.3041	0.0823	0.1009	0.2066
37.- Difenil Metano	2.300	1.013	2.02	0.2012	1.040	0.1591	0.1328	0.1438
38.- Difenil Eter	1.352	0.1254	2.680	0.6728	1.822	0.5567	0.4265	0.3333
39.- Cloroformo	0.6770	2.014	0.5566	0.6220	1.152	0.4329	0.4380	9.213
40.- Oxido Nitrico	0.7641	2.3410	0.7842	0.63211	1.9532	0.95831	0.6658	1.169
41.- CF ₄	0.3764	1.837	1.115	0.79180	2.824	1.583	1.685	1.904
42.- Cloruro de Metileno	0.5578	1.592	0.522	0.4424	0.8644	0.3294	0.3010	0.2184
43.- Acetato de Etilo	2.4370	0.3110	0.4941	0.2257	0.2120	0.4640	0.4866	0.2127
44.- Cloruro de Metilo	2.0370	0.3011	1.031	0.2337	0.1859	0.3859	0.3539	0.3212
ERROR RELATIVO PROMEDIO:	0.9934	0.9258	1.2790	0.6183	1.262	0.4774	0.3658	0.6664

LISTADO DE LOS ERRORES RELATIVOS QUE PRESENTA CADA GAS EN CADA MODELO DE PREDICCION ESPECIFICO : GASES - POLARES.

G A S	HIRSCHFELDER.	B - WILKE	SCHIEBEL	LICHT-STECH.	FALKOVSKY	S-THODOS	MODELO III-13 (CON Zc)	MODELO III-13 (SIN Zc)
1.- Metanol	5.413	2.504	1.291	2.577	2.211	0.3165	0.8219	1.4593
2.- Butanol	2.487	0.8230	0.3931	0.8610	0.5919	0.3630	0.6108	0.8942
3.- Propanol	3.068	0.9835	0.2008	1.051	0.5714	0.1517	0.3363	0.4847
4.- Etanol	3.613	1.411	0.778	1.492	1.643	0.4547	0.3639	0.3784
5.- Vapor de Agua	4.617	1.741	2.302	1.894	1.188	0.1887	0.1635	1.3430
6.- Isopropanol	3.166	5.726	0.8467	1.224	1.002	0.7493	0.8627	1.0649
7.- Amoniaco	4.052	1.664	1.186	1.771	1.254	0.8287	0.3585	0.68381
8.- Cis 2 Buteno	1.606	0.6065	0.9553	0.1719	0.1212	0.0500	0.1670	0.28298
9.- H ₂ S	1.718	0.3223	1.268	0.3748	0.4880	0.2315	0.1905	0.23222
10.- Acetona	3.370	0.3995	0.549	0.4559	0.1160	0.6010	0.9713	0.32274
11.- Dimetil Eter	0.5802	0.978	1.490	0.1299	0.1906	0.2616	0.1719	0.3435
12.- HF ₃	1.665	0.8347	1.136	0.6994	1.230	0.1408	2.930	3.2149
ERROR RELATIVO PROMEDIO :	2.945	1.425	1.032	1.0598	0.8339	0.3615	0.6621	0.8919

C A P I T U L O I V

"PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE VISCOSIDADES DE MEZCLAS DE GASES"

C A P I T U L O I V

"PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE VISCOSIDADES DE MEZCLAS DE GASES"

En el capítulo anterior se observó brevemente el papel que desempeña la teoría molecular en los estados correspondientes y se notó que una ventaja importante es que permite el cálculo de otras propiedades macroscópicas (propiedades de transporte). Sin embargo, la principal ventaja de dicha teoría es que puede ser fácilmente extendida a mezclas gaseosas.

Aun así, el caso de una mezcla gaseosa es más complicado -- puesto que no solo se deben de considerar las interacciones que sufren las moléculas cuando son del mismo componente sino también las interacciones que sufren cuando son disimiles⁶⁴.

Consecuentemente esas propiedades que operen entre las moléculas de la mezcla gaseosa determinaran las propiedades de transporte, para este caso la viscosidad de la mezcla. Teniendo en cuenta esas consideraciones, métodos recientes para la predicción de viscosidades de mezclas gaseosas han sido presentadas en la literatura por: Brokaw; Cheung, Bromley y Wilke; Hirsghfelder y Curtiss; Stiel y Dean; Herning y Zipperer; Monchick y Mason; y Sutherland. El descubrimiento de esos métodos han sido largamen-

te asociados con la teoría de moléculas esféricas no polares, en el estado gaseoso diluido²⁹.

Para sistemas de mezclas gaseosas, compuestas por moléculas polares-no polares, Monchick y Mason, Bromley y Wilke modifican sus descubrimientos hechos para gases no polares y consideran la naturaleza del comportamiento polar en la mezcla. Debido a que no se encuentran suficientes datos experimentales para mezclas compuestas por moléculas polar-polar, este sistema no ha sido estudiado ampliamente.

En todos los modelos que presentan esos autores, sin embargo, existen discrepancias entre las mediciones de viscosidades llevadas a cabo para el mismo sistema. La discrepancia se debe principalmente a que las viscosidades deben de ser calculadas inicialmente para cada componente puro y, aunque estos datos son presumiblemente generales, la falta de ellos o su incierta confiabilidad impide realizar cálculos precisos cuando se trata de mezclas gaseosas.

En base a lo anterior y tomando en cuenta que los modelos que presentan los autores mencionados fueron desarrollados para sistemas específicos: no polar-no polar, no polar-polar; el objetivo de este capítulo es el de establecer el modelo que resulte en los cálculos de viscosidad más confiables, para un amplio rango de mezclas binarias a bajas densidades. Para ésto se hará uso de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, empleando -

el modelo general de predicción de viscosidades de gases puros - propuesto en el capítulo III, ya que presenta en casi todos los gases que se consideran un porcentaje de error menor al que presentan otros modelos de predicción.

Para verificar ese comportamiento se han seleccionado solo aquellos modelos que son más representativos de mezclas binarias a bajas densidades, los cuales son :

I.- Método de Hirschfelder, Curtis y Bird. Haciendo una extensión de la teoría de Chapman Enskog, estos autores, presentan el siguiente desarrollo a partir de la ecuación de flujo de momentum³³:

$$\mu = 1/3 \sum_i n_i \bar{w}_{0i} m_i \lambda_i$$

donde n_i es el número de moléculas i .

w_{0i} es la velocidad media de las moléculas

m_i es la masa de las moléculas

λ_i es la trayectoria libre media de las moléculas

Después de una serie de derivaciones presentan su ecuación para el cálculo de viscosidades de mezclas gaseosas:

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i \left\{ \mu_i / \left[\sum_{j=1}^n x_j [(m_i + m_j) / 2 m_j]^{1/2} (\sigma_{ij} / \sigma_{ii})^2 \right] \right\}$$

σ_{ij} es la distancia entre centros moleculares al momento de la colisión.

Se tiene que :

$$\sigma_{ii}^2 = \sigma_i^2 \Omega_i$$

$$\sigma_{ij}^2 = \left[(\sigma_i + \sigma_j) / 2 \right] \Omega_{ij}$$

la integral de colisión se define como :

$$\Omega_i = f(w_i, T / T_{ci})$$

$$\Omega_{ij} = f(w_{ij}, T / T_{cij})$$

donde

$$w_{ij} = 1/2 (w_i + w_j)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij})$$

el cálculo de k_{ij} se define en la tabla **V** del apéndice **B** .

II.- Método de Bromley Wilke⁵, estos autores se basan también en la teoría de Chapman Enskog, y presentan un modelo para viscosidades de mezclas binarias menos complejo :

$$\mu_m = \left\{ \mu_1 / [1 + (y_2 / y_1) \phi_{12}] \right\} + \left\{ \mu_2 / [1 + (y_1 / y_2) \phi_{21}] \right\}$$

donde μ_m es la viscosidad de la mezcla a baja densidad

μ_1, μ_2 son las viscosidades de los componentes puros

y_1, y_2 son la fracción mol de los componentes.

Además se tiene que :

$$\phi_{12} = \left[1 + (\mu_1/\mu_2)^{0.5} (M_2/M_1)^{1/4} \right]^2 / \sqrt{8} (1 + (M_1/M_2))^{0.5}$$

$$\phi_{21} = \left[1 + (\mu_2/\mu_1)^{0.5} (M_1/M_2)^{1/4} \right]^2 / \sqrt{8} (1 + (M_2/M_1))^{0.5}$$

donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los componentes.

Wilke realizó cálculos con datos de 17 sistemas, la viscosidad obtenida la compara con su respectiva experimental y reporta una desviación promedio de menos que 1 %, ⁵.

III.- Método de Dean y Stiel⁷⁵, estos autores desarrollan su método utilizando la referencia de una sustancia pura hipotética y encuentran entonces que las constantes críticas de la sustancia hipotética son las constantes pseudocríticas de la mezcla. Puesto que esas constantes pseudocríticas no se pueden establecer experimentalmente, ellos encuentran que el mejor modo para obtenerlas es el que proponen Prausnitz y Gunn, así presentan :

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{c_i}$$

$$Z_{cm} = \sum_i n_i Z_{c_i}$$

$$T_{cm} = \sum_i n_i T_{c_i}$$

entonces la presión pseudocrítica de la mezcla se calcula por la siguiente relación :

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

Una vez que establecen el método más apropiado para el cálculo de las constantes pseudocríticas presentan las siguientes relaciones para predecir las viscosidades, de mezclas gaseosas, a bajas densidades⁷⁵ :

$$\mu_{\xi} = 34.0 \times 10^{-5} T_r^{8/9} ; \quad T_r < 1.5$$

$$\mu_{\xi} = 166.8 \times 10^{-5} [0.1338 T_r - 0.0932]^{5/9} ; \quad T_r \geq 1.5$$

donde ξ para mezclas se expresa por la relación:

$$\xi = T_{cm}^{1/6} / [(\sum_i x_i M_i)^{0.5} P_{cm}^{2/3}]$$

IV.- Método de Herning y Zipperer, estos autores desarrollan un método para el cálculo de viscosidades de mezclas, el cual fué probado para un gran número de sustancias y presenta un error que nunca excede al 4 %, ⁵.

Su formula se escribe como :

$$\mu_m = \frac{x_1 \mu_1 (M_1 T_{c1})^{0.5} + x_2 \mu_2 (M_2 T_c)^{0.5}}{x_1 (M_1 T_{c1})^{0.5} + x_2 (M_2 T_c)^{0.5}}$$

donde μ_m es la viscosidad de la mezcla gaseosa

$\mu_1 \mu_2$ son las viscosidades de los componentes gaseosos puros en la mezcla.

$M_1 M_2$ son los pesos moleculares de los constituyentes en la mezcla.

$T_{c1} T_{c2}$ son las temperaturas críticas de los constituyentes en la mezcla.

V.- El método de Herning y Zipperer también se encuentra, reportado en la literatura, en una forma en la que no aparece la corrección por la temperatura crítica⁶⁶, es decir en la siguiente forma :

$$\mu_m = \left[\sum_{i=1} y_i \mu_i (M_i)^{0.5} \right] / \left[\sum_{i=1} y_i (M_i)^{0.5} \right]$$

en donde μ_m es la viscosidad de la mezcla

μ_i es la viscosidad del componente puro

y_i es la concentración de los componentes

M_i es el peso molecular,

esta relación tan simple presenta seguridad dentro del rango del 3 %, exceptuando las mezclas ricas en hidrógeno.

Una revisión exhaustiva condujo a obtener los datos de viscosidad experimentales, disponibles en la literatura, para mezclas gaseosas binarias a bajas densidades. Los componentes incluyen gases monoatómicos y diatómicos, hidrocarburos y dióxido de carbono; casi no se consideran mezclas conteniendo hidrógeno y helio puesto que estas sustancias poseen apreciables efectos cuánticos y la conducta de sus viscosidades aún no se puede predecir con exactitud en una mezcla binaria.

Todas estas mezclas consideradas están listadas en la tabla II del apéndice B, junto con la fuente de referencia de los datos experimentales.

Como paso siguiente se realizan los cálculos de viscosidad para cada una de las temperaturas que presentan los 13 sistemas que se están considerando, por medio de los cinco modelos que ya se describieron.

En la realización de los cálculos fué necesario hacer una clasificación de los sistemas de mezclas gaseosas que se están utilizando. Es necesario hacer la clasificación puesto que los modelos específicos para el cálculo de viscosidades, estudiados en este capítulo, no tienen la misma aplicación para cada uno de los sistemas considerados, además de que esto permitirá observar detalladamente el comportamiento de los mismos.

La clasificación queda entonces de la siguiente manera :

- 1.- Gas cuántico - Gas no polar.
- 2.- Gas cuántico - Gas polar.
- 3.- Gas no polar - Gas no polar.
- 4.- Gas no polar - Gas polar.

Al igual que en los capítulos anteriores se realiza el cálculo del por ciento de error para cada sistema, como medio de comparación de la viscosidad experimental respecto a la calculada, el cual se describe en la tabla III del apéndice B .

En la tabla siguiente solo se hara mención del error promedio que presenta cada sistema y el error promedio general de los mismos, de acuerdo a la clasificación mencionada anteriormente.

Analizando los errores de la siguiente tabla se podra comprobar que los modelos propuestos, aun cuando utilizan datos confiables para los componentes puros, presentan altos errores. Estas desviaciones no han sido satisfactoriamente explicadas, pero bien pueden deberse a una inadecuada corrección de las variables que presentan los modelos para mezclas gaseosas, o bien en última instancia pueden deberse a mediciones poco exactas de temperatura y concentración.

PRESENTACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS , (PORCIENTO DE ERROR) , OBTENIDOS PARA EL CAPITULO IV "MEZCLAS BINARIAS"

SISTEMA GASEOSO

	Hirschfelder.	H-Zipperer (sin Tc).	Bromley-Wilke.	H-Zipperer (con Tc).	Dean - Stiel
1.- <u>Quantico-No polar</u> :-					
SO ₂ - H ₂	51.611	53.592	47.942	55.996	8.769
He - Kr	33.300	20.639	12.040	12.134	8.030
He - N ₂	13.763	16.713	6.067	10.221	5.453
<u>% Promedio</u>	<u>32.891</u>	<u>30.315</u>	<u>22.016</u>	<u>26.117</u>	<u>7.417</u>
2.- <u>Quantico-Polar</u> :-					
NH ₃ - H ₂	32.956	9.415	3.1219	5.2335	8.614
<u>% Promedio</u>	<u>32.956</u>	<u>9.415</u>	<u>3.1219</u>	<u>5.2335</u>	<u>8.614</u>
3.- <u>No polar-No polar</u> :					
CH ₄ - Propano	12.318	22.081	13.047	19.910	2.850
SO ₂ - CO ₂	8.002	31.428	30.686	33.496	2.065
<u>% Promedio</u>	<u>10.160</u>	<u>26.754</u>	<u>21.864</u>	<u>26.703</u>	<u>2.457</u>
4.- <u>No polar-Polar</u> :-					
NH ₃ - Aire	19.697	3.353	5.522	9.162	15.830
H ₂ S - Aire	8.806	5.880	4.252	9.341	11.01
NH ₃ - N ₂	15.323	0.6537	9.860	4.758	12.430
NH ₃ - Ar	27.178	3.891	2.933	10.835	19.141
NH ₃ - O ₂	23.959	0.5368	8.656	5.326	13.602
NH ₃ - Etileno	1.776	2.155	9.658	2.034	11.262
<u>% Promedio</u>	<u>16.123</u>	<u>2.745</u>	<u>6.813</u>	<u>6.909</u>	<u>13.879</u>

CAPITULO V

CONCLUSIONES

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

1.- Para los 44 gases no polares incluidos en este estudio, de los siete modelos ya existentes para la predicción de viscosidades a bajas densidades se puede comprobar, según los errores relativos y errores relativos promedio que se presentan en la tabla general, página 65', que el modelo que mejor predice sus viscosidades es el de Stiel y Thodos, que presenta un error relativo promedio de: $E R P = 0.4774$

Siendo también el método de Stiel y Thodos, de los modelos ya existentes, el que mejor predice las viscosidades para los 12 gases polares que se estudian, presentando un error relativo promedio de: $E R P = 0.3615$

2.- El método propuesto para la predicción de viscosidades a bajas densidades (ec. III-13) se utilizó con sus variables específicas para los gases no polares y se comprueba que presenta un alto grado de confiabilidad, ya que tiene un $E R P$ de 0.3658 (tabla general - pag. 65'). Se puede decir que la magnitud de los ERP que presentan los modelos existentes le dan validez al modelo propuesto.

- 3.- La ecuación III-13 cuando se utilizo para los gases polares, - que se estan estudiando, presenta un $ERP = 0.6621$, tabla general - pag. 65", el cual es muy aceptable, sin embargo el modelo de Stiel y Thodos presenta un $ERP = 0.3615$ el cual es un poco más bajo. Aun así, analizando el error relativo individual que presenta cada gas, el modelo propuesto, ec. III-13, se comporta mejor para un número mayor de gases. Observandose que es el BF_3 el gas que presenta un mayor error relativo y por lo tanto el que arrastra el mayor error al calcular el ERP para el modelo propuesto.

Se puede decir que ambos metodos son capaces de predecir viscosidades a bajas densidades con un alto grado de confiabilidad.

- 4.- Para los gases no polares el modelo propuesto, ec. III-13, no muestra dependencia respecto al factor de compresibilidad - es decir respecto a Z_c .

Sin embargo cuando dicho modelo se utilizó para los gases polares se observa que estos si presentan dependencia respecto al factor de compresibilidad crítico, Z_c .

- 5.- Se recomienda usar el factor acéntrico en el modelo propuesto para la predicción de viscosidades, ya que debido a los altos valores que presenta para los flúidos polares se com

prueba que tiene una gran dependencia sobre este tipo de gases.

6.- Debido a los apreciables efectos cuanticos que presentan los siguientes gases: He, H₂ y Ne, se calcularon propiedades críticas específicas para los mismos, tabla IV del apéndice B. En los resultados, sin embargo, el He aun presenta considerables desviaciones, en el caso del H₂ y Ne la discrepancia no es ya tan marcada.

7.- En la mayoría de los gases puros estudiados se obtienen resultados bastante aceptables cuando se usa la ecuación III-13 tanto para gases polares como para gases no polares, por lo que es muy recomendable su uso.

8.- Analizando el comportamiento de los modelos para la predicción de viscosidades de mezclas, haciendo uso de los resultados obtenidos para gases puros a partir de la ec. III-13 y de acuerdo a la clasificación mencionada en el capítulo IV, se recomiendan los siguientes modelos de acuerdo a su porcentaje de error calculado :

a.- Para el sistema Gas cuantico - Gas no polar el modelo que presenta un mejor comportamiento es el de Dean Stiel con un error promedio de 7.417 %.

b.- Para el sistema Gas cuantico-Gas polar el modelo que --

ofrece un mejor comportamiento es el de Bromley Wilke que -
presenta un error promedio de 3.1219 %.

c.- Para el sistema Gas no polar- Gas no polar el modelo -
que ofrece un mejor comportamiento es el de Dean Stiel con
un error promedio de 2.475 %.

d.- Para el sistema Gas no polar - Gas polar el modelo que
ofrece un mejor comportamiento es el de Herning Zipperer, -
sin corrección de temperatura crítica, con un error prome--
dio de 2.745 %.

9.- En base a los resultados obtenidos en el capítulo de mezclas
se puede decir que existe la necesidad de disponer de meto-
dos que hagan más confiable la predicción de viscosidades de
mezclas binarias a bajas densidades.

10.- Se espera que los resultados de este estudio, la predicción
de viscosidades a bajas densidades, sean de considerado uso
tanto para puntualizaciones practicas como para mejorar --
nuestro conocimiento de las propiedades entre las moléculas.

Asi mismo se tiene la confianza en que los resultados presen-
tados sirvan de base a otros trabajos, de tal manera que --
por medio de ellos se facilite la predicción de viscosidades
dentro de límites menos ristringidos que los que se estan -
considerando en este trabajo.

CAPITULO VI

APENDICE

A P E N D I C E " A "

Presentación de los resultados obtenidos para el capítulo - III, se presenta el nombre del gas y las siguientes variables :

Tc es la temperatura crítica, °K
Pc es la presión crítica, atm.
PM es el peso molecular del gas, g/mol.
CV es el volumen crítico, cm³/g mol.
w es el factor acéntrico.

Las columnas siguen el siguiente orden :

Temperatura, °K.

Temperatura Reducida

Viscosidad experimental, micropoises.

Viscosidad calculada, micropoises.

% de Error.



QUIMICA

HEXANO

TC = 50730 +03
 DM = 29900 +00
 CV = 8617000 +00
 W = 13920000 +00
 W = 29000000 +00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROR
20	60714	70900	60851	60619
25	60666	71400	71199	70940
30	60618	71900	71949	71747
35	60570	72400	72797	72545
40	60522	72900	73645	73343
45	60474	73400	74493	74141
50	60426	73900	75341	74939
55	60378	74400	76189	75737
60	60330	74900	77037	76535
65	60282	75400	77885	77333
70	60234	75900	78733	78131
75	60186	76400	79581	78929
80	60138	76900	80429	79727
85	60090	77400	81277	80525
90	60042	77900	82125	81323
95	59994	78400	82973	82121
100	59946	78900	83821	82919

2-4-DIMETIL PENTANO

TC = 52030 +03
 DM = 27400 +00
 CV = 1000000 +00
 W = 15500000 +04
 W = 30700000 +00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROR
20	65885	75100	73045	27358
25	66654	75900	73893	30046
30	67423	76700	74741	32734
35	68192	77500	75589	35422
40	68961	78300	76437	38110
45	69730	79100	77285	40798
50	70499	79900	78133	43486
55	71268	80700	78981	46174
60	72037	81500	79829	48862
65	72806	82300	80677	51550
70	73575	83100	81525	54238
75	74344	83900	82373	56926
80	75113	84700	83221	59614
85	75882	85500	84069	62302
90	76651	86300	84917	64990
95	77420	87100	85765	67678
100	78189	87900	86613	70366

2-2-4-TRIMETIL PENTANO

TC = 54340 +03
 DM = 25400 +00
 CV = 1140000 +00
 W = 31000000 +00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROR
20	65592	75800	72094	37719
25	66361	76600	72942	40407
30	67130	77400	73790	43095
35	67899	78200	74638	45783
40	68668	79000	75486	48471
45	69437	79800	76334	51159
50	70206	80600	77182	53847
55	70975	81400	78030	56535
60	71744	82200	78878	59223
65	72513	83000	79726	61911
70	73282	83800	80574	64599
75	74051	84600	81422	67287
80	74820	85400	82270	69975
85	75589	86200	83118	72663
90	76358	87000	83966	75351
95	77127	87800	84814	78039
100	77896	88600	85662	80727

DIFENIL METANO

TC = .77020E+03
 PC = .28200E+03
 PM = .16823E+03
 CV = .22411E+04
 W = .34800E+00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROP
.43800E+03	.54970E+00	.81100E+02	.77940E+02	.38945E+01
.44000E+03	.54800E+00	.90200E+02	.87350E+02	.13209E+01
.58100E+03	.54300E+00	.10490E+03	.10590E+03	.10202E+01
.63300E+03	.82770E+00	.11320E+03	.11210E+03	.90202E+00

HEPTANO

TC = .54620E+03
 PC = .27000E+03
 PM = .10020E+03
 CV = .40417E+04
 W = .35200E+00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROR
.33800E+03	.62000E+00	.71200E+02	.68100E+02	.42000E+01
.34000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.34200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.34400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.34600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.34800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.35000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.35200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.35400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.35600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.35800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.36000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.36200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.36400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.36600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.36800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.37000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.37200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.37400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.37600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.37800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.38000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.38200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.38400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.38600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.38800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.39000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.39200E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.39400E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.39600E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.39800E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01
.40000E+03	.62000E+00	.72400E+02	.71900E+02	.10000E+01

ACETATO DE ETILO

TC = .52330E+03
 PC = .37800E+03
 PM = .80100E+03
 CV = .11300E+04
 W = .36200E+00

GAS NO POLAR

TEMPERATURA	TEMP-REDU	VISCO-EXPE	VISCO-CAL	% DE ERROP
.39800E+03	.76056E+00	.10008E+03	.97004E+02	.33790E+01
.40000E+03	.89611E+00	.11000E+03	.10000E+03	.42000E+01
.40200E+03	.99043E+00	.12000E+03	.12000E+03	.51000E+01
.40400E+03	.11427E+01	.13000E+03	.14000E+03	.63000E+01

A P E N D I C E "B"

Presentación del listado de la fuente de referencia de todos aquellos datos utilizados, así como también de las relaciones matemáticas que se hicieron necesarias para realizar los cálculos correspondientes.

APENDICE "B" - TABLA I .

Listado de los gases estudiados en el capítulo II y III ;
La numeración indica la fuente de referencia, las mismas estan
dadas en la bibliografía de este trabajo.

GASES NO-POLARES :

<u>Nombre</u>	<u>Referencia</u>
1.- Aire	32,54,75,78.
2.- Argon	12,19,21,32,42,44,48,54,68,75.
3.- Helio	13,16,19,32,41,44,45,48,53,54.
4.- Hidrogeno	16,32,53,54.
5.- Neon	13,16,19,42,45,48,54,68,75.
6.- Kripton	12,14,19,42,44,54,68.
7.- Xenon	12,19,44,54,68.
8.- Metano	10,13,20,21,27,31,50,54.
9.- Oxigeno	25,32,54,
10.- Nitrogeno	12,19,23,26,32,41,45,48,54,75.
11.- Etileno	15,50.
12.- Etano	21,50,74.
13.- Disulfuro de Carbono	61,
14.- Propano	27,50.
15.- Cloruro de Metilo	3.

Continuación Tabla I .

<u>Nombre</u>	<u>Referencia</u>
16.- Oxido Nitroso	25,80.
17.- 1,3-Butadieno	50.
18.- Ciclohexano	51,74,80.
19.- Acetileno	61.
20.- Tetrafluoruro de Carbono	17,20,31.
21.- Ciclopentano	50,80.
22.- Neo pentano	17,50.
23.- n-Butano	9,28,50.
24.- Tetracloruro de Carbono	56.66.
25.- Cloruro de Metileno	66.
26.- Cloroformo	35.
27.- Benceno	51,61,80.
28.- Trans 2 Buteno	50.
29.- n-Pentano	50.
30.- Hexafluoruro de Azufre	17,20,26,31.
31.- Dioxido de Azufre	3,63,80.
32.- Tolueno	51,80.
33.- Hexano	50,74.
34.- 2,4-Dimetil Pentano	50.
35.- 2,2,4-Trimetil Pentano	50.
36.- Difenil Metano	52.
37.- Heptano	50,56

Continuación Tabla I .

<u>Nombre</u>	<u>Referencia</u>
38.- Acetato de Etilo	66.
39.- Octano	50,56.
40.- Dioxido de Carbono	15,32,43,48,54,61,80.
41.- Difenil Eter	52.
42.- Nonano	56.
43.- Ciclo Propano	17,50,80.
44.- Oxido Nitrico	26,32,80.

Continuación Tabla I.

GASES : POLARES

<u>Nombre</u>	<u>Referencia</u>
1.- Acido Sulfrídrico	3,35,63.
2.- Dimetil Eter	66.
3.- Cis 2 Buteno	50.
4.- Acetona	66.
5.- Vapor de Agua	1,47,70.
6.- Trifluoruro de Boro	17,26.
7.- Metanol	66,80.
8.- Butanol	66,80.
9.- Propanol	66,80.
10.- Etanol	66,80.
11.- Isopropanol	66.
12.- Amoniaco	2,3,63,80.

APENDICE "B" - TABLA II .

Listado de los gases de mezclas binarias estudiadas en el - capítulo IV ; La numeración indica la fuente de la cual se tomaron, las mismas estan dadas en la bibliografía de este trabajo.

<u>MEZCLA BINARIA GASEOSA</u>	<u>REFERENCIA</u>
1.- Amoniaco-Hidrógeno	29,60.
2.- Dioxido de Azufre-Dioxido de Carbono	3, 60.
3.- Amoniaco-Etileno	29.
4.- Nitrógeno-Heptano	11.
5.- Helio-Nitrógeno	37,41.
6.- Cloruro de Metilo-Dioxido de Carbono	3, 7.
7.- Argon-Neon	29.
8.- Amoniaco-Nitrógeno	60, 65.
9.- Acido Sulfidrico-Aire	60.
10.- Metano- Propano	27.
11.- Dioxido de Azufre-Hidrógeno	29,60.
12.- Amoniaco-Aire	60.
13.- Helio-Kripton	36,37.

APENDICE "B" - TABLA III.

DEFINICION DEL CALCULO DE ERRORES. -

1.- PORCIENTO DE ERROR :

Se calcula a partir de la expresión que presentan en su libro Reid y Sheerwood⁶⁶ .-

$$\% \text{ ERROR} = (\mu_{\text{cal}} - \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{exp}}) (100)$$

donde μ_{cal} es la viscosidad calculada

μ_{exp} es la viscosidad experimental,

este cálculo se realiza para cada dato experimental de temperatura que presenta cada gas estudiado (a cada dato de temperatura corresponde un dato de viscosidad).

2.- ERROR RELATIVO :

Este cálculo nos permite observar el arrastre de error que presenta cada uno de los gases en la totalidad de sus datos de temperatura :

$$\text{ERP} = \left[(\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{cal}})^2 / \text{ND} \right]^{0.5}$$

donde μ_{exp} es la viscosidad experimental

es la viscosidad calculada

es el numero de datos que presenta cada gas.

3.- ERROR RELATIVO PROMEDIO :

Se ha definido como una manera de poder observar el error - que presenta todo el conjunto de gases, tanto para polares como para no polares, en un modelo de predicción específico :

$$\text{ERR REL PROMEDIO} = \frac{\text{SUMA DE ERRORES RELATIVOS}}{\text{NUMERO DE SISTEMAS}}$$

APENDICE "B" - TABLA IV .

RELACIONES PARA LA CORRECCION DE LAS PROPIEDADES CRITICAS
DE LOS GASES CUANTICOS (H₂, He, y Ne) . ⁶⁴

$$T_c = T_c^0 / \left[1 + (C_1 / m T) \right]$$

$$P_c = P_c^0 / \left[1 + (C_2 / m T) \right]$$

donde T_c^0 y P_c^0 son la temperatura crítica y presión crítica clásicas.

C_1 y C_2 son dos constantes específicas para los gases cuánticos.

m es el peso molecular

T es la temperatura de referencia.

Se tiene entonces que :

<u>Gas</u>	<u>T⁰_c</u>	<u>P⁰_c</u>
Ne	45.5	26.9
He	10.47	6.67
H ₂	43.6	20.2

$$C_1 = 21.8 \quad ; \quad C_2 = 44.2$$

APENDICE "B" - TABLA V.

El parámetro de interacción entre dos moléculas similares , para el modelo de Hirschfelder, Curtis y Bird³³, en una mezcla gaseosa a bajas densidades puede calcularse de la siguiente manera :

$$T_{c_{ij}} = T_{c_i} T_{c_j}^{0.5} \left[\frac{\sigma_i \sigma_j}{\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^2} \right]^3$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{0.5} \frac{64 (T_{c_i} T_{c_j} / P_{c_i} P_{c_j})}{\left[(T_{c_i} / P_{c_i})^{1/3} + (T_{c_j} / P_{c_j})^{1/3} \right]^6}$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{0.5} \left[\frac{64 (T_{c_i} P_{c_j} / T_{c_j} P_{c_i})}{\left[(T_{c_i} P_{c_j} / T_{c_j} P_{c_i})^{1/3} + 1 \right]^6} \right]$$

TABLA VI - APENDICE B

T*	$\alpha^{1,1}$	$\alpha^{2,2}$	T*	$\alpha^{1,1}$	$\alpha^{2,2}$
0.30	2.662	2.765	2.50	0.9996	1.093
0.35	2.476	2.628	2.60	0.9878	1.081
0.40	2.318	2.492	2.70	0.9770	1.069
0.45	2.184	2.368	2.80	0.9672	1.048
0.50	2.066	2.257	3.00	0.9490	1.039
0.55	1.966	2.156	3.10	0.9406	1.030
0.60	1.877	2.065	3.20	0.9328	1.022
0.65	1.798	1.982	3.30	0.9256	1.014
0.70	1.729	1.908	3.40	0.9186	1.007
0.75	1.667	1.841	3.50	0.9120	0.9999
0.80	1.612	1.780	3.60	0.9058	0.9932
0.85	1.562	1.725	3.70	0.8998	0.9870
0.90	1.517	1.675	3.80	0.8942	0.9811
0.95	1.476	1.629	3.90	0.8888	0.9755
1.00	1.439	1.587	4.00	0.8836	0.9700
1.05	1.406	1.549	4.10	0.8788	0.9649
1.10	1.375	1.514	4.20	0.8740	0.9600
1.15	1.346	1.482	4.30	0.8694	0.9553
1.20	1.320	1.452	4.40	0.8652	0.9507
1.25	1.296	1.424	4.50	0.8610	0.9464
1.30	1.273	1.399	4.60	0.8568	0.9422
1.35	1.253	1.375	4.70	0.9530	0.9382
1.40	1.233	1.353	4.80	0.8492	0.9343
1.45	1.215	1.333	4.90	0.8456	0.9305
1.50	1.198	1.314	5.0	0.8422	0.9269
1.55	1.182	1.296	6.0	0.8124	0.8963
1.60	1.167	1.279	7.0	0.7896	0.8727
1.65	1.153	1.264	8.0	0.7712	0.8538
1.70	1.140	1.248	9.0	0.7556	0.8379
1.75	1.128	1.234	10.0	0.7424	0.8242
1.80	1.116	1.221	20.0	0.6640	0.7432
1.85	1.105	1.209	30.0	0.6232	0.7005
1.90	1.094	1.197	40.0	0.5960	0.6718
1.95	1.084	1.186	50.0	0.5756	0.6504
2.00	1.075	1.175	60.0	0.5596	0.6335
2.10	1.057	1.156	70.0	0.5464	0.6194
2.20	1.041	1.138	80.0	0.5352	0.6076
2.30	1.026	1.122	90.0	0.5256	0.5973
2.40	1.012	1.107	100.0	0.5170	0.5882

TABLA VII - APENDICE B

T*	f ₁	T*	f ₁	T*	f ₁
0.30	0.1969	1.65	1.0174	4.0	2.0719
0.35	0.2252	1.70	1.0453	4.1	2.1090
0.40	0.2540	1.75	1.0729	4.2	2.1457
0.45	0.2834	1.80	1.0999	4.3	2.1820
0.50	0.3134	1.85	1.1264	4.4	2.2180
0.55	0.3440	1.90	1.1529	4.5	2.2536
0.60	0.3751	1.95	1.1790	4.6	2.2888
0.65	0.4066	2.00	1.2048	4.7	2.3237
0.70	0.4384	2.1	1.2558	4.8	2.3583
0.75	0.4704	2.2	1.3057	4.9	2.3926
0.80	0.5025	2.3	1.3547	5.0	2.4264
0.85	0.5346	2.4	1.4028	6.0	2.751
0.90	0.5666	2.5	1.4501	7.0	3.053
0.95	0.5985	2.6	1.4962	8.0	3.337
1.00	0.6302	2.7	1.5417	9.0	3.607
1.05	0.6616	2.8	1.5861	10	3.866
1.10	0.6928	2.9	1.6298	20	6.063
1.15	0.7237	3.0	1.6728	30	7.880
1.20	0.7544	3.1	1.7154	40	9.488
1.25	0.7849	3.2	1.7573	50	10.958
1.30	0.8151	3.3	1.7983	60	12.324
1.35	0.8449	3.4	1.8388	70	13.615
1.40	0.8744	3.5	1.8789	80	14.839
1.45	0.9036	3.6	1.9186	90	16.010
1.50	0.9320	3.7	1.9576	100	17.137
1.55	0.9611	3.8	1.9962	200	26.80
1.60	0.9894	3.9	2.0343	400	41.90

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

C A P I T U L O VII

B I B L I O G R A F I A

- 1.- BARUA, A.K., and DAS GUPTA, A.
"Pressure Dependence of the Viscosity of Superheated Steam"
Trans Faraday Soc., 59, 2243-2247, 1963.
- 2.- BHATTACHARYYA, P.K., GHOSH, A.K., and BARUA, A.K.
"Dipole-Dipole interaction and Viscosity of Polar Gases"
The Journal Phys. (B), 3, 526-535, 1970.
- 3.- BHATTACHARYYA, P.K., and GHOSH, A.K.
"Viscosity of Polar-Quadrupolar Gas Mixtures"
The Journal of Chem. Phys. 52, 2719-2723, 1970.
- 4.- BIRD, R.B.
"Transport Phenomena"
Ed. J. Wiley, New York, (1960).
- 5.- BRETSZNAJDER, S.
"Prediction of Transport and other Physical Properties of -
Fluids"
Pergamon Press / Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
International Series of Monographs in Chemical Engineering,
(1971).

- 6.- BREETVELD, J.D., DE PIPPO, R., and KESTIN, J.
"Viscosity and Binary Diffusion of Neon-Carbon Dioxide Mixtures at 20°C and 30°C."
The Journal of Chem. Phys., 45, 124-126, 1966.
- 7.- BROKAW, R.S.
"Approximate Formulas for the Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures - II. "
The Journal of Chem. Phys., 42, 1140-1146, 1965.
- 8.- BURNETT, D.
"Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures"
The Journal of Chem. Phys., 42, 2533-2540, 1965.
- 9.- CARMICHAEL, L.T., and SAGE, B.H.
"Viscosity of Hydrocarbons:- n-Butane"
Journal of Chem. Eng. Data, 8, 612-616, 1963.
- 10.- CARMICHAEL, L.T., BERRY, V., and SAGE, B.H.
"Viscosity of Hydrocarbons: Methane"
Journal of Chem., Eng., Data, 10, 57-61, 1965.
- 11.- CARMICHAEL, L.T, and SAGE, B.H.
"Viscosity and Thermal Conductivity of Nitrogen-nHeptane and Nitrogen-nOctane Mixtures"
A.I.Ch.E., Journal, 12, 559-562, 1966.
- 12.- CLARKE, A.G., and SMITH, E.B.
"Low Temperature Viscosities of Argon, Krypton, and Xenon"
The Journal of Chem. Phys., 48, 3988-3991, 1968.

- 13.- CLARKE, A.G., and SMITH, E.B.
"Low Temperature Viscosities and Intermolecular Forces of -
Simple Gases"
The Journal of Chem. Phys., 51, 4156-4161, 1969.
- 14.- CLIFFTON, D.G.
"Measurements of the Viscosity of Krypton"
The Journal of Chem. Phys., 38, 1123-1131, 1963.
- 15.- COMINGS, E.W., and EGLY, R.S.
"Viscosity of Ethylene and Carbon Dioxide under Pressure"
Industrial and Eng. Chem., 33, 1224-1229, 1941.
- 16.- COREMANS, VAN ITTERBEEK, and ZANDEERGEN.
"The Viscosity of Gaseous He, Ne, H₂, and D₂"
Physica, 24, 560-571, 1958.
- 17.- COUBREY Mc, J.C., and SINGH, N.M.
"Intermolecular Forces in Quasi-Spherical Molecules"
Trans Faraday Soc., 53, 877-883, 1957.
- 18.- DANON, F., and AMDUR, I.
"Averaged Potentials and the Viscosity of Dilute Polar --
Gases"
The Journal of Chem. Phys., 50, 4718-4725, 1969.
- 19.- DAWE, R.A., and SMITH, E.B.
"Viscosities of the Inert Gases at High Temperatures"
The Journal of Chem. Phys., 52, 693-703, 1970.

- 20.- DAWE, R.A., SMITH, E.B., and MAITLAND, G.C.
"High Temperature Viscosities and Intermolecular Forces of
Quasi-Spherical Molecules"
Trans Faraday Soc., 66, 1955-1965, 1970.
- 21.- DE ROCCO, A.G., and HALFORD, J.O.
"Intermolecular Potentials of Argon, Methane, and Ethane"
The Journal of Chem. Phys., 28, 1152-1154, 1958.
- 22.- DILLER, D.E.
"Viscosity of Hydrogen and Parahydrogen"
The Journal of Chem. Phys., 48, 2090-2100, 1965.
- 23.- DIPPIPO, R., KESTIN, J., and WHITELOW, J.H.
"A high-temperature Oscillating-Disk Viscometer"
Physica, 32, 2075-2080, 1966.
- 24.- DIPPIPO, R., KESTIN, J., and OGUCHI, K.
"Viscosity of three Binary Gaseous Mixtures"
The Journal of Chem. Phys., 46, 4758-4764, 1967.
- 25.- DOLAN, J.P., STARLING, K.E., and LEE, A.L.
"Liquid, Gas and Dense Fluid Viscosity of n-Butane"
Journal of Chem. Eng. Data, 8, 396-399, 1963.
- 26.- ELLIS, C.P., and RAW, C.J.
"High - Temperature Gas Viscosities : I . Nitrous Oxide and
Oxygen"
The Journal of Chem. Phys., 28, 1198-1200, 1958.

26.- ELLIS, C.P., and RAW, C.J.

"High - Temperature Gas Viscosities: II. Nitrogen, Nitric Oxide, Boron Trifluoride, Silicon Tetrafluoride and Sulfur Hexafluoride"

The Journal of Chem. Phys., 30, 574-576, 1959.

27.- GIDDINGS, J.G., KAO, J.T., and KOBAYASHI, R.

"Development of a High- Pressure Capillary Tube Viscometer and its Application to Methane, Propane, and their Mixtures in the Gaseous and Liquid Regions"

The Journal of Chem. Phys., 45, 578-586, 1966.

28.- GOLDMAN, K.

"Viscosity of Nitrogen at Low Temperatures"

Physica, 29, 499-516, 1963.

29.- HATTIKUDUR, U.R., and THODOS, G.

"Viscosity of Gas Mixtures at Normal Pressures: Binary --
Polar - Non polar Systems"

A.I.Ch.E. Journal, 17, 1220-1225, 1971.

30.- HANLEY, J.M., and Mc CARTY, R.D.

"Density Dependence of Experimental Transport Coefficients of Gases"

The Journal of Chem. Phys., 50, 857-870, 1969.

31.- HELLEMANS, J.M., KESTIN, J., and RO, S.T.

"The Viscosity of CH_4 , CF_4 , SF_6 , over a range of temperatures"

Physica, 65, 376 - 380, 1973.

- 32.- HILSENATH, J., and TOULOUKIAN, Y.S.
"The Viscosity, Thermal Conductivity, and Prandtl Number
for Air, O₂, N₂, NO, H₂, CO, CO₂, H₂O, He, and Ar."
Trans ASME, 76, 967-985, 1954.
- 33.- HIRSCHFELDER, J., CURTIS, F., and BIRD, R.
"Molecular Theory of Gases and Liquids"
Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, (2da. Ed.) 1964.
- 34.- IWASAKI, H., Kestin, J., and NAGASHIMA, A.
"Viscosity of Argon-Ammonia Mixtures"
The Journal of Chem. Phys., 40, 2988-2995, 1964.
- 35.- JOSHI, K.M., and SAXENA, S.G.
"Viscosity of Polar Gases"
Physica, 27, 329-336, 1961.
- 36.- KALELKAR, A.S., and KESTIN, J.
"Viscosity of He - Ar and He - Kr Binary Gaseous Mixtures
in the Temperature Range 25-720 °C,"
The Journal of Chem. Phys., 52, 4248-4261, 1970.
- 37.- KESTIN, J., KOBAYASHI, Y., and WOOD, R.T.
"The Viscosity of Four Binary, Gaseous Mixtures at 20° and
30 °C."
Physica, 32, 1065-1089, 1966.
- 38.- KESTIN, J., and LEIDENFROST, W.
"The Effect of Pressure on the Viscosity of N₂ - CO₂ --
Mixtures"
Physica, 25, 525-536, 1959.

- 39.- KESTIN, J., and LEINDENFROST, W.
"The Viscosity of Helium"
Physica, 25, 537-555, 1959.
- 40.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Reference Values of the Viscosity of Twelve Gases at 25^oC"
Trans Faraday Soc., 67, 2308-2313, 1971.
- 41.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Viscosity of the Binary Gaseous Mixture He-N₂."
The Journal of Chem. Phys., 56, 4036-4042, 1971.
- 42.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Viscosity of the Binary Gaseous Mixture Ne-Kr."
The Journal of Chem. Phys., 56, 4086-4091, 1971.
- 43.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Viscosity of Carbon Dioxide in the Temperature Range --
25 - 700 °C."
The Journal of Chem. Phys., 56, 4114-4118, 1972.
- 44.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Viscosity of the Noble Gases in the Temperature Range --
25 - 700 °C. "
The Journal of Chem. Phys., 56, 4119-4124, 1972.
- 45.- KESTIN, J., RO, S.T., and WAKEMAN, W.A.
"Viscosity of the Gaseous Mixtures He-Ne and Ne-N₂ in the -
Temperature Range 25 - 700 °C."
The Journal of Chem. Phys., 56, 5837-5842, 1972.

- 46.- KESTIN, J., WAKEMAN, W.A., and WATANABE, K.
"Viscosity, Thermal Conductivity of Ar-Ne and Ar-Kr Gaseous Mixtures in the Temperature Range 25-700 °C."
The Journal of Chem. Phys., 53, 3773-3780, 1970.
- 47.- KESTIN, J., and WANG, H.E.
"The Viscosity of Superheated Steam up to 270 °C."
Physica, 26, 575-584, 1960.
- 48.- KESTIN, J., and WHITELOW, J.H.
"A Relative Determination of the Viscosity of Several Gases by the Oscillating Disk Method."
- 49.- KIM, S.K., and ROSS, J.
"Viscosity of Moderately Dense Gases."
The Journal of Chem. Phys., 42, 263-271, 1965.
- 50.- LAMBERT, J.D., COTTON, K.J., ROBINSON, A.M., and YOUNG, A.
"Transport Properties of Gaseous Hydrocarbons."
Proc. Roy. Soc. (A), 231, 280-290, 1955.
- 51.- LOWRY, T.M., and NASINI, A.G.
"Molecular Dimensions of Organic Compounds"
Proc. Roy. Soc. (A), 123, 685-705, 1929.
- 52.- MACK, E., and HARE, W.A.
"The angle between the Oxygen Bonds by the Collision Area Method."
J. Amer. Chem. Soc., 54, 4272-4277, 1932.

- 53.- MASON, E.A., and RICE, W.E.
"The Intermolecular Potentials of Helium and Hydrogen."
The Journal of Chem. Phys., 22, 522-535, 1954.
- 54.- MAITLAND, G.C., and SMITH, E.B.
"Critical Reassessment of Viscosities of 11 Common Gases."
Journal of Chem. Eng. Data, 17, 150-155, 1972.
- 55.- MATHUR, G.P., and THODOS, G.
"The Viscosity of Dissociated and Undissociated Gases for
Temperatures up to 10 000 °K."
A.I.Ch.E., Journal, 9, 596-598, 1963.
- 56.- MELAVEN, R.M., and MACK, E.
"The Collision Areas and Shapes of Carbon Chain Molecules
in the Gaseous State: n-Heptane, n-Octane, n-Nonane."
J. Amer. Chem. Soc., 54, 889-906, 1932.
- 57.- MICHELS, A., BOTZEN, A., and SCHUURMAN, W.
"The Viscosity of Argon at Pressures up to 2000 Atmospheres"
Physica, 20, 1141-1148, 1954.
- 58.- MICHELS, A., BOTZEN, A., and SCHUURMAN, W.
"The viscosity of Carbon Dioxide between 0 - 75 °C and at
Pressures up to 2000 Atmospheres."
Physica, 23, 95-102, 1957.
- 59.- MONCHICK, L., and MASON, E. A.
"Transport Properties of Polar Gases"
The Journal of Chem. Phys., 35, 1676- 1697, 1961.

60.- MONCHICK, L., and MASON, E.A.

"Transport Properties of Polar Gas Mixtures"

The Journal of Chem. Phys., 36, 2746-2757, 1962.

61.- PAL, A.K., and BARUA, A.K.

"Viscosity of Some Quadrupolar Gases and Vapors"

The Journal of Chem. Phys., 48, 872-874, 1968.

62.- PAL, A.K., and BARUA, A.K.

"Viscosity of Binary Polar Gas Mixtures"

The Journal of Chem. Phys., 51, 828-831, 1969.

63.- PAL, A.K., and BARUA, A.K.

"Viscosity and Intermolecular Potentials of Hydrogen Sulphide, Sulphur Dioxide and Ammonia."

Trans Faraday Soc., 63, 341-346, 1967.

64.- PRAUNITZ, J.

"Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria."

Englenwood Cliffs, Ed. Prentice Hall.

International Sers. in the Physical and Chem. Eng. Sciences

65.- RAKSHIT, A.B., ROY, C.S., and BARUA, A.K.

"Viscosity of the Binary Gas Mixtures Argon-Methane and Argon- Ammonia."

The Journal of Chem. Phys., 59, 3633-3638, 1973.

66.- REID, R.C., and SHERWOOD, T.K.

"The Properties of Gases and Liquids."

Ed. Mc. Graw Hill, New York.

2nd. ed. 1966.

- 67.- RIETVELD, A.O., VAN ITTERBEEK, A., and VELDS, C.A.
"Viscosity of Binary Mixtures of Hydrogen Isotopes and Mix-
tures of He and Ne."
Physica, 25, 205-216, 1959.
- 68.- RIGBY, M., and SMITH, E.B.
"Viscosities of the Inert Gases."
Trans Faraday Soc., 62, 54-58, 1966.
- 69.- SINGH, Y., DEB, S.K., and BARUA, A.K.
"Dimerization and the Initial Pressure Dependence of the --
Viscosity of Polar Gases."
The Journal of Chem. Phys., 46, 4036-4040, 1967.
- 70.- SMITH, C.J.
"Study of The Viscous Properties of Water Vapour."
Proc. Roy. Soc., (A), 106, 83-96, 1924.
- 71.- STIEL, L.I., and THODOS, G.
"The Viscosity of Nonpolar Gases at Normal Pressures."
A.I.Ch.E. Journal, 7, 611-614, 1961.
- 72.- STIEL, L.I., and THODOS, G.
"The Viscosity of Polar Gases at Normal Pressures."
A.I.Ch.E. Journal, 8, 229-232, 1962.
- 73.- STIEL, L., and DEAN, E.D.
"The Viscosity of Non Polar Gas Mixtures at Moderate and -
High Pressures"
A.I.Ch.E. Journal, 11, 526-531, 1965.

74.- STEEL, L.I.

"Extensions of the Theorem of Corresponding States."
Industrial and Eng. Chem., 60, 50-60, 1968.

75.- STRUMPF, H.J., COLLINGS, A.F., and PRINGS, C.J.

"Viscosity of Xenon and Ethane in the Critical Region."
The Journal of Chem. Phys., 60, 3109-3123, 1974.

76.- TADASHI MAKITA

"The Viscosity of Argon, Nitrogen and Air at Pressures up
to 800 kg/cm²."

Review Phys. Chem. of Japan, 27, 16-21, 1957.

77.- TRAPPENIERS, N.J., BOTZEN, A., and VAN DEN BERG, H.R.

"The Viscosity of Ne between 25°C and 75°C at Pressures up
to 1800 atmospheres."

78.- TRAPPENIERS, N.J., BOTZEN, A. , and VAN DEN BERG, H.R.

"Corresponding States for the Viscosity of Noble Gases up
to High Densities."

Physica, 31, 1681-1691, 1965.

79.- WILLIAMS, F.A.

"Effect of Temperature on Viscosity of Air."

Proc. Roy. Soc., 40, 157-167, 1926.

80.- YAWS, C.L., HOPPER, J.R., KUO, C.H., and TURNBOUGH, A.C.

"Physical and Thermodynamics Properties - Monographs --
Series." (Serie de 17 Articulos)

Chem. Engineering, Junio 10, 1974 - Enero 1976.

81.- YOON, P., and THODOS, G.

"Viscosity of Nonpolar Gaseous Mixtures."

A.I.Ch.E. Journal, 16, 300-304, 1970.