

2
2eje.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

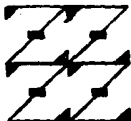
EVALUACION DE PROPIEDADES TERMOFISICAS Y
DE TRANSPORTE VIA CONTRIBUCION DE GRUPOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :

AMARO LARA MARIA NANCY
JUAREZ HERRERA GRACIELA
CRUZ ZEPEDA GABRIEL

ASESOR:
ING. JOSE ANTONIO GONZALEZ HERNANDEZ



LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



VNIVERSIDAD NACIONAL
AYUNTAMIENTO DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

SRES.
MARIA NANCY AMARO LARA,
GRACIELA JUAREZ HERRERA y
GABRIEL CRUZ ZEPEDA,
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la jefatura a su cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. FAUSTINO NIJANGOS SANTIAGO
VOCAL: M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO
SECRETARIO: ING. JOSE ANTONIO GONZALEZ HERNANDEZ
SUPLENTE: FIS. CARLOS MARTINEZ GOMEZ
SUPLENTE: ING. FLORA ANTOR HERNANDEZ

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 2 de septiembre de 1993


M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO
JEFE DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

Im

Para tí, Padre, que aunque no me pudiste esperar, sé que siempre estuviste y estarás con mígo, gracias por haberme dado lo mejor de tí.

Gracias, Madre, por todo el cariño, ternura y apoyo que me has brindado durante toda la carrera de la vida .

A mi esposo e hijo por brindarme amor, comprensión y un apoyo incondicional para seguir adelante.

Para mis hermanos, familia de mi esposo y amigos, por su paciencia y ayuda en todo momento, y en especial, a mi suegra que con sus emotivas palabras, siempre fueron un aliciente para no truncar mi carrera.

Con amor para todos:

NANCY.

A MIS PADRES
POR SU ENORME APOYO RECIBIDO
A LO LARGO DE TODA MI VIDA Y
POR NO DEJARME DECAER EN LOS
MOMENTOS MAS DIFICILES, DAN-
DOME TODO SU AMOR, EJEMPLO Y
COMPRESION PARA SALIR ADE-
LANTE Y LOGRAR LAS METAS MAS
IMPORTANTES DE MI VIDA.

A MIS HERMANOS
POR SU APOYO Y COMPRESION -
EN MI LUCHA POR SALIR ADELAN-
TE.

A MI FUTURO ESPOSO
POR SU AMOR Y COMPRESION MOS-
TRADO A LO LARGO DE NUESTRA -
RELACION Y POR SU APOYO ALEN-
TADOR EN SALIR ADELANTE.

A NUESTRO ASESOR
ING. J. ANTONIO GONZALEZ.
POR SU ORIENTACION Y APOYO DI-
DACTICO PARA LA REALIZACION DE
ESTE TRABAJO Y POR SU PACIENCIA
EN EL TERMINO DEL MISMO.

A NUESTROS MAESTROS
POR LA EDUCACION FORMATIVA -
PROFESIONAL QUE NOS IMPULSO A
SER PERSISTENTES EN CONSEGUIR
EL OBJETIVO PRINCIPAL.

A MIS AMIGOS
PORQUE A LO LARGO DE CONOCERNOS
ME HAN DEMOSTRADO SER PERSONAS
CONFIABLES Y SINCERAS Y PORQUE
AUNQUE EL DESTINO NOS LLEVE POR
SENDEROS DIFERENTES, SIEMPRE -
EXISTIRA UN MOMENTO PARA REAFIR-
MAR NUESTRA AMISTAD.

GRACIAS A TODOS

GRACIELA

Doy todo mi agradecimiento a mis padres, Guadalupe y Jesús, ya que a ellos les debo todo, siempre mostrándome su cariño, comprensión y apoyo que han sido fundamentales en mi vida. Es por ellos y para ellos a quienes dedico este trabajo.

A mis hermanos, Mario, Víctor, Jesús, Sabino, Alejandro, Matilde y Carmen, quienes son mi ejemplo a seguir por el camino de la honradez y el trabajo.

A todos mis amigos, a quienes tengo la fortuna de seguir tratando y frecuentando, y a los que lamentablemente ya no he podido hallarme nuevamente con ellos, pero que tengo la certeza de que se encuentran bien.

A mis compañeras, Nancy y Graciela, por su gran carácter y ánimo de superación.

Gracias a todos.

Gabriel Cruz Zepeda.

**EVALUACION DE PROPIEDADES
TERMOFISICAS Y DE TRANSPORTE
VIA CONTRIBUCION DE GRUPOS**

AMARO LARA MARIA NANCY
JUAREZ HERRERA GRACIELA
CRUZ ZEPEDA GABRIEL

I N D I C E

	PAGINA
RESUMEN.....	I
INTRODUCCION Y OBJETIVOS	II
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	1
CAPITULO 2	
PROPIEDADES FISICAS	6
2.1 Propiedades criticas.....	7
2.2 Presión de vapor	33
2.3 Temperatura normal de ebullición	45
2.4 Límite de falmabilidad	59
2.5 Tensión superficial	62
CAPITULO 3	
PROPIEDADES TERMODINAMICAS	66
3.1 Capacidad calorífica	67
3.2 Calor de formación estándar	89
3.2.8 Estimación del calor de combustión	121
3.3 Entropía de formación estándar	137
3.5 Energía libre de formación	142
3.6 Coeficiente de actividad	153
CAPITULO 4	
PROPIEDADES DE TRANSPORTE	161
4.1 Viscosidad	162
4.2 Conductividad térmica	180

CAPITULO 5	
OTRAS APLICACIONES DEL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS .	195
5.1 Coeficientes viriales	198
5.2 Fracciones del petróleo	203
CAPITULO 6	
EVALUACION DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS	208
CAPITULO 7	
DISCUSION DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .	227
BIBLIOGRAFIA	231
APENDICE A	236

RESUMEN

Se hace una extensa revisión de los diversos métodos que se han desarrollado para estimar propiedades físicas, termodinámicas y de transporte por medio de métodos de contribución de grupos y se muestra como en base a la estructura molecular de algún compuesto en particular, es posible determinar la propiedad deseada.

En el capítulo 1 se mencionan algunos aspectos teóricos fundamentales en el desarrollo del método de contribución de grupos. En los capítulos 2, 3 y 4 se presentan los diferentes métodos que se tienen para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, respectivamente. En el capítulo 5 se muestra como el método de contribución de grupos no solamente es aplicable en el cálculo específico de alguna propiedad, sino que también puede ser utilizado en el cálculo de parámetros que se utilicen en el cálculo de propiedades.

Mediante un programa de cómputo, el cual involucra la mayoría de los métodos que se describen, se hace la evaluación para diversos compuestos de las distintas propiedades que se describen en los capítulos respectivos. Se presenta la forma general del programa de cómputo realizado y su utilización, así como el listado del programa principal y los discos de computadora para los usuarios interesados.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

La evaluación de propiedades para algún compuesto determinado, en ocasiones parecería una tarea bastante laboriosa cuando los datos no se encuentran reportados en la literatura. Se puede proceder a utilizar diversas correlaciones para evaluar la propiedad deseada, sin embargo, en muchos casos no se tienen los parámetros suficientes cuando el compuesto resulta ser poco usual. También, se puede recurrir de manera experimental, pero esto resulta, generalmente incosteable y se emplearía demasiado tiempo en ello.

Un método simple y eficiente para generación de valores de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, es el método de contribución de grupos el cual es ampliamente utilizado cuando los valores no se encuentran reportados en la literatura. El método de contribución de grupos es una herramienta útil para realizar diseños preliminares o cuando se requiere una aproximación de un valor de cierta propiedad.

En este trabajo se analizan diversas formas de evaluación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte en base al método de contribución de grupos, presentando varias opciones que se han desarrollado para la evaluación de tales propiedades, siendo posible, entonces, realizar comparaciones entre ellos y observar las limitaciones que se presentan. Para lograr esto se han fijado los siguientes objetivos:

- 1.- Analizar las diferentes formas de evaluación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte via métodos de contribución de grupos.
- 2.- Comparar los métodos de contribución de grupos para la evaluación de propiedades físicas, termodinámicas y de

transporte con los valores reportados en la literatura.

- 3.- Desarrollar un paquete de cómputo para evaluar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de los diversos métodos de contribución de grupos.
- 4.- Evaluar el alcance y limitaciones de los métodos de contribución de grupos para estimar las distintas propiedades.

Los métodos de contribución de grupos son herramientas de gran importancia ya que con estos es posible estimar las propiedades ya mencionadas de manera sencilla, estos métodos se caracterizan por ser empíricos, en los que es necesario conocer la estructura molecular, observando los grupos funcionales que la constituyen y sumando las correcciones necesarias que se deban hacer. La teoría básica del método es abordada brevemente en el Capítulo 1.

A través de los capítulos que se presentan, se puede advertir la constante evolución que el método de contribución de grupos ha sufrido, y que, por ejemplo, para propiedades físicas -Capítulo 2- y propiedades termodinámicas -Capítulo 3- se ha tenido el mayor número de métodos, en tanto que para las propiedades de transporte, tratadas en el Capítulo 4, aún se encuentra poco explorado e incluso para evaluar coeficientes de difusión no se tienen métodos reportados.

El método de contribución de grupos puede ser un auxiliar en la determinación de algunos parámetros para posteriormente determinar alguna propiedad termodinámica, en el Capítulo 5 se presentan otras aplicaciones del método.

La evaluación de métodos de contribución de grupos es, en general, sencilla, pero puede requerir de un mayor número de parámetros a medida que el compuesto es más complejo, lo que

podría llevar a cálculos, aparentemente, tediosos. Para facilitar dichos cálculos, se desarrollará un paquete de cómputo en el que se encuentren involucradas varias opciones para que, una vez conociendo los grupos y las correcciones que cada autor propone, se pueda evaluar la propiedad deseada.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1 GENERALIDADES.

El método de contribución de grupos, se basa fundamentalmente en que cada parte de la molécula (átomo, enlace, grupo funcional, etc.) tendrá alguna contribución, para alguna propiedad en siendo ésta contribución constante e independiente del resto de la molécula, por lo que la suma de las contribuciones de los elementos, determinarán la propiedad. J. L. Franklin ¹⁰ propuso que si P es alguna propiedad cualquiera, la determinación de P se dará por:

$$P = \left\{ \sum_{L} \text{Contribuciones de las estructuras moleculares} \right\} + \left\{ \text{correcciones necesarias} \right\} + \left\{ \text{correcciones por simetría} \right\} \quad (1.1)$$

En la ecuación (1.1) las contribuciones de las estructuras moleculares, como ya se mencionó, se refieren a la contribución que algún elemento de la molécula aporta a una propiedad del compuesto; el término de correcciones necesarias se refiere a ciertas correcciones que deben de realizarse al estimar la propiedad, estas correcciones suelen ser, por lo general, correcciones por la presencia de algún doble o triple enlace, o dobles y triples enlaces conjugados que suelen aparecer en un solo compuesto, también suelen hacerse correcciones por la presencia de isómeros de las moléculas, correcciones por ramificaciones existentes, correcciones por la formación de anillos (aromáticos o no-aromáticos), etc.

Las contribuciones simétricas están dadas por el término σ , donde σ es el número de simetría. Este número de simetría representa el número total de orientaciones de los

átomos (o grupos) idénticos que en una molécula puede asumir por rotaciones alrededor de algún eje, o por rotaciones dentro de molécula misma. Con frecuencia σ se separa en dos partes σ_{ext} y σ_{int} , por lo que

$$\sigma = \sigma_{ext} \sigma_{int} \quad (1.2)$$

Por ejemplo, el propano tiene dos grupos terminales $-CH_3$, cada uno tiene un triple eje de simetría. La rotación de estos grupos internos produce $\sigma_{int} = (3)(3)$ como el núcleo de permutaciones. También, la molécula tiene un doble eje de simetría, así, $\sigma_{ext} = 2$. Entonces $\sigma = (2)(3)^2 = 18$.

Al estimar alguna propiedad, no siempre será necesario el introducir los términos de correcciones necesarias o de correcciones por simetría ya que, por ejemplo, las correcciones por simetría no se toman en cuenta para el cálculo de la capacidad calorífica o para el cálculo de la entalpía. Cada método desarrollado por los distintos autores, aunque se evalúe la misma propiedad, tiene sus propias características y habrá de tomarse en cuenta las correcciones, que para cada método y cada caso, sean necesarias realizar.

Aunque el método de contribución de grupos es empírico, se han desarrollado algunas reglas de sumas de grupos que cumplen con lo establecido por la ecuación (1.1). Benson y Buss (4) presentaron una buena discusión de reglas de suma y las clasificaron de una manera jerárquica. Una de estas reglas es la que denominan como "ley determinativa" la cual nos dice que siendo P la propiedad molecular para la reacción:



$P \rightarrow 0$, si la separación entre R y S se hace más grande comparada con sus dimensiones. Es decir, que la influencia del elemento vecino se reduce rápidamente con la distancia en una molécula.

Otra regla se le denomina "aproximación de orden cero" la cual se refiere a la suma de las propiedades atómicas, es decir, las propiedades de cualquier molécula depende solamente del número de cada tipo de átomo presente en la molécula y es independiente de sus enlaces internos.

La "aproximación de primer orden" denota la suma de los enlaces. Esta aproximación es para "permitir" a alguna estructura molecular N, hacerse de un átomo sencillo (tal como O, S) o un átomo sustituido parcialmente (tal como CH₂, NH, CO). Esta suposición funciona de manera precisa con compuestos de cadenas rectas (sin ramificaciones) pero presenta menor precisión con compuestos ramificados.

Finalmente, se tiene la "aproximación de segundo orden", la cual se refiere a la suma de los grupos, en la que se define como "grupo" a un átomo polivalente junto con sus ligandos, al menos uno de los cuales debe también ser polivalente. Así, este esquema está restringido para compuestos que tienen al menos dos átomos polivalentes. El esquema de suma de grupos puede sólo distinguirse entre isómeros cuando se presenta isomerismo a partir de diferencias en los grupos de las moléculas, como en el caso de n-butano e isobutano.

No todos los métodos presentados en este texto se basan en las reglas mencionadas, sin embargo, muchos de los métodos que se describirán se apegan (implícita o explícitamente) a las suposiciones de Benson y Buss, particularmente a la aproximación

de segundo orden ya que esta presenta mejores resultados con los grupos ramificados, compuestos cíclicos (aromáticos y no aromáticos). Para aplicar la aproximación de orden cero en compuestos cíclicos, sería necesario dividir el anillo para explicar la aditividad de los átomos que lo constituyen, siendo esto imposible pues este tipo de estructuras deben de considerarse como entidades irreducibles en cuyas propiedades no se podrá suponer la suma de los átomos. La aproximación de primer orden tiene la limitante de que se tendrá menor precisión con compuestos que forman anillos y en compuestos ramificados.

La construcción de correlaciones de contribución de grupo es muy variada, ya que, se utilizan desde métodos gráficos, y en otros casos se agregan grupos en los cuales se manifiesta un comportamiento determinado en los que pueda observarse alguna tendencia.

La aplicación del método de contribución de grupos es, por lo general, para compuestos en estado ideal, sin embargo, también se aplica, en algunos casos, para compuestos no ideales.

En los Capítulos siguientes se presentan varios métodos de contribución de grupos para evaluar las propiedades físicas termofísicas y de transporte de diversos compuestos. Los métodos presentados, son desarrollados por varios autores y se presentan respetando su simbología y términos que utilizan.

C A P I T U L O 2

PROPIEDADES FISICAS

- 1.- PROPIEDADES CRITICAS
- 2.- PRESION DE VAPOR
- 3.- TEMPERATURA NORMAL DE EBULLICION
- 4.- LIMITE DE FLAMABILIDAD
- 5.- TENSION SUPERFICIAL

2 PROPIEDADES FISICAS

Se inicia este estudio con la descripción de la evaluación de propiedades físicas, por constituir, en algunos casos, los métodos más simples, pero también por ser en donde el método de contribución de grupos, encuentra el mayor número de opciones de cálculo en la búsqueda de propiedades para compuestos, ya sea hidrocarburos o no hidrocarburos.

Para la evaluación de propiedades físicas, por lo general y al igual que para otras propiedades, lo que se necesita principalmente es la estructura molecular, ya que el método de contribución de grupos es realmente en lo que se basa. Aunque cabe señalar que en algunos modelos de este método, además de la estructura molecular, requieren de algún otro factor para poder evaluarse la propiedad en estudio.

Los métodos de contribución de grupos son empíricos y las correlaciones que se emplean son especialmente utilizadas para consideraciones de diseño preliminar donde no es económicamente factible realizar mediciones experimentales.

Por lo tanto, en este capítulo se desarrolla el método en forma general para cada una de las propiedades físicas que aquí se mencionan. Las propiedades físicas que se incluyen en este capítulo son las propiedades críticas, presión de vapor, punto normal de ebullición, límite de flamabilidad y tensión superficial.

En el capítulo 5 se presentan a manera de resumen, los diferentes métodos que se presentan en este capítulo, teniendo presente a que tipo de compuestos aplican y bajo qué condiciones.

2.1. PROPIEDADES CRÍTICAS.

Las propiedades críticas son parámetros muy importantes en muchos cálculos que involucran equilibrio de fases y propiedades térmicas. Estas propiedades son difíciles de medir experimentalmente, además para compuestos que contienen un alto número de ligaduras simples, el problema de la descomposición térmica es un gran obstáculo para medir propiedades críticas (T_c , P_c , V_c , Z_c). Por eso es que los métodos de predicción son importantes y en muchos casos son los únicos medios para que estas propiedades puedan ser determinadas.

2.1.1. J. Charles Forman y George Thodos usen.

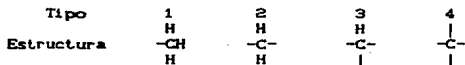
Estos autores muestran un método para determinar presiones y temperaturas críticas de hidrocarburos, el cual se desarrolla por el cálculo de las constantes de van der Waals, a y b , para hidrocarburos en los cuales se incluyen alifáticos, nafténicos y aromáticos. Con estas constantes las temperaturas y presiones se calculan directamente, teniendo en consideración la estructura molecular del hidrocarburo. Esta aproximación se hace posible a través de la asignación de contribución de grupos a diferentes tipos de átomos de carbono, los cuales son combinados para producir las constantes de van der Waals representativas de la estructura molecular del hidrocarburo.

Las constantes de van der Waals, a y b , se emplean como cantidades básicas fundamentales con las cuales las temperaturas y presiones críticas se calculan con las siguientes relaciones

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (2.1.1)$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2.1.2)$$

HIDROCARBUROS ALIFATICOS SATURADOS. Las parafinas presentan el grupo de hidrocarburos más largo, para los cuales se tienen disponibles datos experimentales y consecuentemente se utilizan como base de estudio para las series alifáticas. Para las series alifáticas saturadas, cuatro tipos diferentes de átomos de carbono son posibles:



y pueden ser reconocidos por el número de enlaces carbono-carbono.

La base del análisis fué el establecimiento de valores de constantes de contribución-grupo de $\Delta a^{2/3}$ y $\Delta b^{3/4}$. Cuyos exponentes se establecen en base a un análisis dimensional.

Casi todos los hidrocarburos isoméricos disponibles contienen tipos de carbono 3 o 4, pero no ambos.

Los valores de contribuciones de grupo para $\Delta a^{2/3}$ y $\Delta b^{3/4}$ se tienen para hidrocarburos parafínicos hasta $n=15$ y se presentan en la Tabla 2.1 para los cuatro tipos de átomos de carbono.

El procedimiento adoptado falla al intentar diferenciar entre isómeros que contienen los mismos tipos de átomos de carbono pero su arreglo estructural es diferente.

Con el fin de explicar éstas diferencias de isómeros, las constantes de van der Waals, se dividen dentro de las correspondientes constantes, resultando valores críticos para producir los factores isoméricos definidos por las expresiones siguientes:

$$a_{\text{actual}}^{2/3} = f_a a_{\text{grupo}}^{2/3} \quad (2.1.3)$$

$$b_{\text{actual}}^{3/4} = f_b b_{\text{grupo}}^{3/4} \quad (2.1.4)$$

Para correlacionar los factores isoméricos f_a y f_b , la relación del número de Wiener W_i/W_n se usa como la variable correlacionada. El número de Wiener "W" se define como la suma de las distancias entre cualquiera de los dos átomos de carbono en la molécula en términos de enlaces carbono-carbono. Este es calculado multiplicando el número de átomos de carbono de un lado de cada enlace carbono-carbono por el número de átomos de carbono del otro lado del enlace carbono-carbono en la molécula.

La relación del número de Wiener W_i/W_n se define como el cociente del número de Wiener del hidrocarburo isomérico y la correspondiente parafina normal (que es, con el mismo número de átomos de carbono).

La variación de "f" y W_i/W_n se expresa para cada grupo conteniendo el mismo número de cadenas-lados constituyentes. Las relaciones se expresan como sigue:

$$f_a = -\frac{1}{3} - [W_i/W_n + 2 + 0.087m + 0.0045 \sum_k^m (k-1)] \quad (2.1.5)$$

$$f_b = -\frac{1}{2} - [W_i/W_n + 1 + 0.101m - 0.005m^2] \quad (2.1.6)$$

en donde: m es el número de ramificaciones y $k = 1, 2, \dots, m$.

HIDROCARBUROS ALIFATICOS NO SATURADOS. Para estos hidrocarburos se utilizan unas contribuciones de diferencias. Así, estas diferencias representan el traslado de un hidrógeno de cada dos átomos de carbono adyacentes para producir el correspondiente encadenamiento olefinico y el traslado de dos hidrógenos de cada dos carbonos adyacentes para producir el enlace triple acetilínico.

Las contribuciones de diferencias $\Delta\alpha^{2/3}$ y $\Delta\beta^{3/4}$ se caracterizan por el tipo de átomos de carbono saturados que existen antes de la introducción del enlace no saturado; por ejemplo, la contribución de diferencia para el establecimiento del enlace doble en el etileno es designado como $1 \leftrightarrow 1$, puesto que

ambos átomos de carbono de la parafina correspondiente, etano, es del tipo 1. Del mismo modo, el enlace doble en 1-buteno y otro en el extremo de la cadena de olefinas se designa como 2 - 1. Otros tipos de diferencias de contribuciones son 2-2, 3-1, 3-2 y 3-3.

Para la introducción de un segundo enlace doble para las diolefinas formadas necesitaron la definición de un tipo de átomo de carbono para explicar adyacencia existente y no la saturación conjugada. La designación del siguiente tipo de átomo de carbono es:

Tipo	Estructura.
3u	H =C-

Por lo tanto para obtener las constantes de van der Waals para hidrocarburos alifáticos no saturados, se utiliza el método de los alifáticos saturados y además una contribución extra de diferencias que se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. CONTRIBUCIONES DE GRUPO $\Delta a^{2/3}$ Y $\Delta b^{3/4}$ PARA LOS HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS SATURADOS.

n	Tipo-1		Tipo-2		Tipo-3		Tipo-4	
	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta a^{3/4}$
1								
2	15.577	11.453						
3	15.216	11.453	13.678	6.262				
4	15.035	11.453	13.678	6.262				
5	14.927	11.453	13.678	6.262	11.169	0.866	6.161	-4.937
6	14.854	11.453	13.678	6.262	10.270	0.101	4.980	-6.670
7	14.803	11.453	13.678	6.262	9.614	-0.460	4.123	-7.909
8	14.764	11.453	13.678	6.262	9.122	-0.660	3.480	-8.637
9	14.734	11.453	13.678	6.262	8.739	-1.207	2.279	-9.559
10	14.710	11.453	13.678	6.262	8.433	-1.469	2.579	-10.337
11	14.690	11.453	13.678	6.262	8.182	-1.683	2.252	-10.160

Tabla 2.1. (Continuación)

n	Tipo-1		Tipo-2		Tipo-3		Tipo-4	
	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
12	14.074	11.453	13.678	6.262	7.974	-1.862	1.979	-11.004
13	14.060	11.453	13.678	6.262	7.797	-2.012	1.748	-11.337
14	14.048	11.453	13.678	6.262	7.648	-2.142	1.550	-11.623
15	14.038	11.453	13.678	6.262	7.514	-2.254	1.379	-11.870

Tabla 2.2. CONTRIBUCIONES DE DIFERENCIA PARA EL CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VAN DER WAALS DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS NO-SATURADOS.

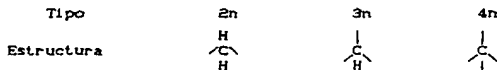
Primeros dobles enlaces	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
1-1	-3.608	-2.021
2-1	-3.154	-1.895
2-2	-2.951	-2.009
3-1	-1.518	-1.706
3-2	- 828	-1.820
3-3	- 540	-1.930
Segundos dobles enlaces		
3-1	- 828	-4.259
3-2	- 406	-1.343
3u-1	-1.332	-1.745
3u-2	-1.324	-1.862
3u-3	-1.315	-1.979
3u+2-1	-1.067	-1.399
3u+2-1	- 910	-1.485
Triple enlace		
1-1	-4.259	-3.680
1-2	-1.931	-3.006
2-2	-1.331	-3.422

NOTA: La flecha apunta desde el átomo de carbono involucrado en la formación de enlaces no saturados y hacia el tipo de átomos de carbono adyacentes a él (solamente para ser utilizados en sistemas conjugados).

HIDROCARBUROS NAFTENICOS. Las contribuciones de grupo $\Delta a^{2/3}$ y $\Delta b^{3/4}$ para los carbonos en anillos nafténicos se desarrollan de datos de ciclopentanos y ciclohexanos.

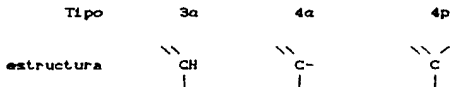
Los valores de $\Delta a^{2/3}=2058$ y $\Delta b^{3/4}=9.073$ fueron necesarios para duplicar las constantes de van der Waals derivadas de valores criticos. Por lo tanto estos valores contribuyen a la formación de anillos nafténicos y se les designa como contribuciones de anillos nafténicos.

La notación para incluir los átomos de carbono presentes en anillos nafténicos, es como sigue:



Los valores de contribución de grupo se dan en la Tabla 2.3. Y para obtener las constantes de van der Waals, tambien se utiliza el análisis del primer tipo de hidrocarburos, incluyendo, además, contribuciones de anillo nafténico y contribuciones de posición como son cis y trans.

HIDROCARBUROS AROMATICOS. El mismo tipo de análisis se hace e incluyen dos tipos de carbonos para aromáticos y uno para polinucleares aromáticos, que son los siguientes:



Para este tipo de hidrocarburos tambien se toman en cuenta contribuciones de posición y para obtener las constantes de van der

Waals, se utilizan contribuciones de grupo según el tipo de estructura, contribuciones de posición y contribuciones de grupo de la Tabla 2.1. Las contribuciones de grupo según el tipo de estructura y contribuciones de posición se encuentran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3 CONTRIBUCIONES DE GRUPO Y DE POSICIÓN, $\Delta a^{2/3}$ Y $\Delta b^{3/4}$ PARA N ANILLOS NAFTENICOS.







A. Contribuciones de grupo por tipo de estructura.	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
2n 	12335	5.338
3n 	9910	0.023
4n 	2066	-8.094
Contribución anillo nafténico	2658	9.073
B. Contribuciones por posición		
cis-1,2	-427	-0.866
-1,3	-2525	-1.463
trans-1,2	-2525	-1.943
-1,3	-4195	-2.491

Tabla 2.4 CONTRIBUCIONES GRUPO Y DE POSICIÓN, $\Delta a^{2/3}$ Y $\Delta b^{3/4}$ PARA ANILLOS AROMATICOS.

A. Contribuciones de grupo por tipo de estructura.	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
3n 	11616	5.991
4n 	11144	1.013
4n 	11561	1.634
B. Contribuciones por posición		
1-2	-830	-1.253
1-3	-1597	-0.806
1-1	155	0.212
1-5	279	0.254
1-6	489	0.525

Las desviaciones obtenidas en este método son muy pequeñas us, por lo tanto, el método es capaz de producir contantes

críticas aceptables, para la obtención de temperatura y presión crítica via contribución de grupos por medio de las constantes de van der Waals.

NOTACION.

a	constante de presión de van der Waals $[\text{cm}^3/\text{g-mol}]^2\text{atm}$
b	constante de volumen de van der Waals $[\text{cm}^3/\text{g-mol}]$
fa	factor isomérico para la constante de presión de van der Waals.
fb	factor isomérico para la constante de volumen de van der Waals
m	número de cadenas secundarias en parafinas isoméricas
n	número total de átomos de carbono en el hidrocarburo
Pc	presión crítica [atm]
R	cte. gas ideal 82.055 $[(\text{atm})(\text{cm}^3)/(\text{g-mol K})]$
Tc	temperatura crítica [K]
Wi	número de Wiener para parafinas isoméricas
Wn	número de Wiener para parafinas normales
	Subíndices para tipos de átomos de carbono
a	para carbonos en anillos aromáticos
n	para carbonos en anillos nafténicos
p	para carbonos de puente polinucleares aromáticos
u	para hidrocarburos alifáticos no saturados

2.1.2 Leonard I. Stiel y George Thodos (1962)

El presente método, propuesto por Leonard I. Stiel y George Thodos para puntos normales de ebullición y constantes críticas de hidrocarburos alifáticos saturados se basa en el método desarrollado por Wiener (36) y Platt (36) quienes proponen la ecuación 2.1.7. para el punto normal de ebullición.

$$T_b = a \frac{W}{N^2} + bp + c \quad (2.1.7)$$

El número de polaridad "p", se define como el número de pares de átomos de carbono los cuales son separados por tres enlaces carbono-carbono. El número "path W" se define como la suma de los productos del número de átomos de carbono laterales de cada enlace carbono-carbono de la molécula, multiplicado por aquellos del otro lado.

Para parafinas normales las variables estructurales son:

$$p_n = N - 3 \quad (2.1.8)$$

y

$$W_n = \frac{1}{6}(N-1)(N)(N+1) \quad (2.1.9)$$

N es el número de átomos de carbono en el hidrocarburo.

El punto normal de ebullición de un hidrocarburo alifático isomérico, T_{b_i} , se relaciona con el punto normal de ebullición de la correspondiente parafina normal T_{b_n} como sigue:

$$T_{b_n} - T_{b_i} = a\left(-\frac{W_n - W_i}{N^2}\right) + b(p_n - p_i) \quad (2.1.10)$$

La relación resultante para el punto de ebullición normal de cualquier hidrocarburo alifático saturado isomérico es:

$$T_{b_i} = T_{b_n} - 96.52 \Delta C W / N^2 - 5.45 \Delta p \quad (2.1.11)$$

Para el punto normal de ebullición de la parafina normal

$$T_{b_n} = 1209.59 - \frac{1162.91}{1 + 0.074189N^{0.85}} \quad (2.1.12)$$

Para los puntos normales de ebullición, las desviaciones más grandes son para los hidrocarburos más pesados.

La relación obtenida para la diferencia entre la temperatura crítica de una parafina normal y un hidrocarburo alifático isomérico que contienen el mismo número de átomos de carbono es:

$$\Delta T_c = 100.25 \Delta(W/N^2) + 0.61 \Delta p \quad (2.1.13)$$

La relación resultante para la temperatura crítica de una parafina normal puede expresarse así:

$$T_{c_n} = 2321.7 \frac{W_n}{N^2} - 363.17 p_n - 680.98 \quad (2.1.14)$$

Igualmente para la presión crítica

$$\Delta P_c = -0.007 \Delta \left(\frac{W}{N^2} \right) + 0.283 \Delta p \quad (2.1.15)$$

$$P_{c_n} = 47.30 p_n - 294.64 \frac{W_n}{N^2} + 174.21 \quad (2.1.16)$$

Para volúmenes críticos. El recíproco del volumen crítico $1/V_c$ se utiliza para obtener una correlación para esta propiedad.

$$\Delta(1/V_c) = 2.84 \times 10^{-4} \Delta p - 5.604 \times 10^{-4} \Delta(W/N^2) \quad (2.1.17)$$

$$y \quad 1/V_{c_n} = 0.011719 p_n - 0.070896 \frac{W_n}{N^2} + 0.036497 \quad (2.1.18)$$

Para el factor de compresibilidad crítica. Al igual que para el volumen crítico, el recíproco del factor de compresibilidad se emplea en el desarrollo de la ecuación (2.1.19).

$$\Delta(1/Z_c) = 0.0533 \Delta \left(\frac{W}{N^2} \right) + 0.00951 \Delta p \quad (2.1.19)$$

$$y \quad 1/Z_{c_n} = 2.9375 + 0.1769 p_n + 1.421 \frac{W_n}{N^2} \quad (2.1.20)$$

Este método es capaz de producir valores confiables de las constantes críticas de cualquier hidrocarburo alifático saturado, con tan sólo conocer la estructura molecular, cuando se tienen temperaturas normales de ebullición bajos la confiabilidad del método es mayor.

NOTACION:

- a,b constantes de la ecuación (2.1.7)
c constante de la ecuación (2.1.7) para un grupo isomérico dado.
N número de átomos de carbono en el hidrocarburo.
p número de polaridad
Tb punto normal de ebullición, K
Vc volumen crítico, [cm³/gmol]
W número "path"
Zc factor de compresibilidad crítico.

2.1.3. Alessandro Vetere. (1970).

Este autor realiza una correlación basada en contribuciones de suma de grupos para estimar Vc a partir del conocimiento de la estructura química y su peso molecular (27):

$$V_c = 33 + \left(\sum_i \Delta V_i M_i \right)^{1.028} \quad (2.1.21)$$

donde M_i es el peso molecular del grupo estructural que se está considerando. Las contribuciones de grupos para ΔV_i se presentan en la Tabla 2.5.

Los aspectos o formas estructurales predominan por encima de otros factores, puesto que las diferentes contribuciones de grupos son asociados con el mismo grupo funcional, dependiendo de su

posición en la molécula.

Este método funciona para toda clase de compuestos excepto aquellos que contienen cetonas, éteres, nitrógeno y azufre, con los cuales se conduciría a errores más grandes.

Tabla 2.5. CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA EL VOLUMEN CRÍTICO MOLECULAR

Grupo funcional	ΔV_i
Aumento no-cíclico:	
-CH ₃ , -CH ₂ -, $\begin{array}{c} \\ -CH- \\ \end{array}$, $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$ en cadena lineal	3.360
-CH ₃ , -CH ₂ -, $\begin{array}{c} \\ -CH- \\ \end{array}$, $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$ en ramificación	2.888
=CH ₂	2.940
$\begin{array}{c} \\ =CH \\ \end{array}$	2.940
$\begin{array}{c} \\ =C- \\ \end{array}$	2.940
=C=	2.908
≡CH	2.648
≡C-	2.648
Aumento de anillos:	
-CH ₂ -, $\begin{array}{c} \\ -CH- \\ \end{array}$, $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	2.813
$\begin{array}{c} \\ =CH \\ \end{array}$, $\begin{array}{c} \\ =C- \\ \end{array}$, =C=	2.538

Tabla 2.5. (Continuación)

Aumentos de halógenos:	
F	0.770
Cl	1.237
Br	0.899
I	0.702
Aumentos de oxígeno:	
-OH (alcoholes)	0.704
-OH (fenoles)	1.553
-O- (no cíclico)	1.075
-O- (en anillos)	0.790
-O- (epóxidos)	0.710
-C=O (no-cíclico)	1.765
-C=O (cíclico)	(1.500)
HC=O (aldehído)	(2.333)
-COOH (ácido)	1.052
-COO- (éster)	1.607
Aumentos de nitrógeno:	
-NH ₂	2.184
-NH (no cíclico)	2.333
-NH (cíclico)	1.736
-N- (no cíclico)	1.793
-N- (cíclico)	1.883
-CN	2.784
-NO ₂	1.559
Aumentos de azufre	
-SH	1.537
-S- (no cíclico)	0.561
-S- (cíclico)	

Los valores de ΔV_i se sustituyen en la ecuación (2.1.21) para calcular V_c .

2.1.4. R. F. Fedors (1970)

Con la utilización de la estructura química y el peso molecular del compuesto, R. F. Fedors propone la ecuación (2.1.22) para obtener el volumen crítico, y además afirma que es posible estimar V_c utilizando una combinación de 18 contribuciones estructurales. Estas contribuciones se dan en la Tabla 2.6.

$$V_c = 28.6 + \sum V_i \quad (2.1.22)$$

Comparado con el método propuesto por Vetere (sección 2.1.3) los resultados no varían mucho ya que con estos métodos, los errores promedio son casi los mismos (47), un ejemplo de esto se puede observar en las Tablas de resultados del Capítulo 6.

El método de Fedors aplica favorablemente a compuestos polares.

Tabla 2.6. CONTRIBUCIONES ATOMICAS Y ESTRUCTURALES PARA EL VOLUMEN CRITICO

Atomo	V_i	[cm ³ /mol]	Forma estructural	V_i [cm ³ /mol]
C	34.428		anillo 3-miembros	-15.824
H	9.172		anillo 4-miembros	-17.247
O	20.281		anillo 5-miembros	-39.128
O (alcoholes)	18.000		anillo 6-miembros	-39.508
N	48.855		doble enlace	5.028
N (aminas)	47.422		triple enlace	0.7973
F	22.242		cada anillo adicional	
Cl	52.801		unido directamente a	
Br	71.774		o otro anillo (tales	
I	96.402		como, bifenol, nafta-	
S	50.866		leno, etc.)	35.524

2.1.5. K. M. Klincewicz y R. C. Reid. (1964).

Además de desarrollar un método de estimación de propiedades críticas, estos autores, realizan una breve revisión de algunos métodos de contribuciones de grupo para T_c , P_c y V_c , haciendo una evaluación de ellos.

Para el desarrollo de una correlación se utilizan métodos de regresión lineal para valorizar y optimizar los coeficientes y contribuciones de grupo utilizando un número de funciones objetivo que involucren T_c , P_c o V_c . De esta manera, se prueba rápidamente un número de funciones objetivo, seleccionando subestructuras de contribución de grupos, variables auxiliares, etc.

Para esta técnica se presume que alguna propiedad, Q , de alguna sustancia, es una función de la estructura de la molécula, por ejemplo, el número y tipo de subestructura a cada una de las cuales le es asignado un valor numérico. El concepto también lo utilizan para estimar volúmenes molares de líquidos puros a su punto normal de ebullición, y en este caso, a las propiedades críticas T_c , P_c y V_c .

Las contribuciones de grupo se relacionan con una agrupación particular de átomos, en una atmósfera en donde se involucra a otros átomos. En este trabajo se realizan estimaciones del mismo tipo que las realizadas por Benson ⁽⁶⁾ en el que por ejemplo, para cada átomo de carbono se debe especificar el tipo y número de átomos adyacentes.

Para la estimación de propiedades críticas normalmente se proponen simples grupos de moléculas, en las cuales se debe incluir términos de corrección para poder permitir conjugaciones, sustituciones y otras entidades de estructura especiales.

La estimación de las propiedades críticas o de alguna función de la propiedad, se denota como Q, y los métodos de contribución de grupos se pueden expresar como sigue:

$$Q = a + \sum_{j=1}^M n_j \Delta_j + b \left[\sum_{j=1}^M n_j \Delta_j \right]^2 \quad (2.1.23)$$

en donde: Δ_j : Contribución para el grupo j
 n_j : Número de grupos j
 M : Número total de diferentes tipos de grupos

Q, a y b se muestran para varios métodos en la Tabla 2.7.

Del análisis que Klincewicz y Reid realizan de modelos de otros autores, se puede resumir de la siguiente manera. Las técnicas de Lydersen y Ambrose son las más exactas y las contribuciones de grupo para éstos se muestran en las Tablas 2.8 y 2.9. El método de Fedors para temperatura crítica, no requiere de la temperatura del punto de ebullición, sin embargo, esto, en algunos casos representa una ventaja. Los valores para los grupos de este último se muestran en la Tabla 2.10.

Tabla 2.7.

Autor	Función Q	a	b
<u>Temperatura Crítica</u>			
Fedors (1982)	$10^{T_c/333}$	0	0
Lydersen (1953)	T_b/T_c	0.567	-1
Ambrose (1980)	$T_b/(T_c - T_c)$	1.242†	0
<u>Presión crítica</u>			
Lydersen (1953)	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.33	0
Ambrose (1979)	$(MW/P_c)^{1/2}$	0.339†	0
<u>Volumen crítico</u>			
Fedors (1979)	V_c	26.8	0
Vetere (1976)	$(V_c - 33)^{0.9728}$	0	0
Lydersen (1953)	V_c	40	0
Ambrose (1979)	V_c	40	0

†Para perfluorinados o sin fluorocarbonos monohalogenados, cambia "a" a 1.570 para T_c y 1.000 para P_c .

Tabla 2.8. CONTRIBUCIONES DE GRUPO DE LYDERSEN*

GRUPOS:	Valores para Δ_j		
	T_c	P_c	V_c
-CH ₃ , -CH ₃ -	0.020	0.226	55.0
-CH ₂ - (Canillo)	0.013	0.183	44.5
>CH-	0.012	0.209	51.0
>CH- (Canillo)	0.012	0.191	48.0
>C<	0.000	0.209	41.0
>C< (Canillo)	-0.007	0.153	31.0
=CH ₂ , =CH-	0.018	0.197	45.0
=CH- (Canillo)	0.011	0.153	37.0
>C=, =C=	0.000	0.197	38.0
>C= (Canillo)	0.011	0.153	38.0
=CH, =C-	0.005	0.152	38.0
-F	0.018	0.223	18.0
-Cl	0.017	0.328	49.0
-Br	0.010	0.500	70.0
-I	0.012	0.830	95.0
-O-	0.021	0.180	20.0
-O- (Canillo)	0.014	0.120	8.0
-OH (alcoholes)	0.062	0.060	18.0
-OH (fenoles)	0.035	-0.020	3.0
>CO	0.040	0.290	50.0
>CO (Canillo)	0.033	0.200	50.0
-CHO	0.048	0.330	73.0
-CO-O-	0.047	0.470	80.0
-COOH	0.085	0.400	80.0
-NH ₂	0.031	0.094	28.0
>NH	0.031	0.134	37.0
>NH (Canillo)	0.024	0.090	27.0
>N-	0.014	0.170	42.0
>N- (Canillo)	0.007	0.130	32.0
>CN	0.080	0.380	80.0
-SH, -S-	0.015	0.270	55.0
-S- (Canillo)	0.008	0.240	45.0
=S	0.003	0.240	47.0
-NO ₂	0.005	0.420	78.0
>Si<	0.030	0.540	--
>B-	0.030	--	--

* Los enlaces libres son adheridos para átomos que no tienen hidrógeno.

Tabla 2.9. CONTRIBUCIONES DE GRUPO DE AMBROSE.⁶

Grupos:	Valores para Δ_j		
	T_c	P_c	V_c
Átomos de carbono en grupos alquilo	0.138	0.226	55.1
correcciones:			
>CH- (por cada uno)	-0.043	-0.008	-8.0
>C< (por cada uno)	-0.120	-0.030	-17.0
enlaces dobles (no aromáticos)	-0.050	-0.065	-20.0
enlaces triples	-0.200	-0.170	-40.0
núm. delta Platt ⁴ , multiplicado por	-0.023	-0.026	--
Grupos funcionales alifáticos:			
-O-	0.138	0.160	20.0
>CO	0.220	0.282	50.0
-CHO	0.220	0.220	55.0
-COOH	0.578	0.450	90.0
-CO-O-OC-	1.156	0.900	160.0
-CO-O-	0.330	0.470	60.0
-NO ₂	0.370	0.420	78.0
-NH ₂	0.208	0.095	30.0
-NH-	0.208	0.135	30.0
>N-	0.088	0.170	30.0
CN-	0.423	0.360	60.0
-S-	0.105	0.270	55.0
-SH	0.090	0.270	55.0
-SiH ₃	0.200	0.450	110.0
-Si(CH ₃) ₂	0.496	--	--
-F	0.055	0.223	14.0
-Cl	0.055	0.318	45.0
-Br	0.055	0.500	57.0
-I	0.055	--	90.0
Correcciones para halógenos en compuestos alifáticos:			
F esta presente	0.125	--	--
F esta ausente, pero Cl, Br, I están presentes	0.055	--	--
Alcoholes alifáticos	nota 3	nota 4	15.0
Incrementos para compuestos con anillo (son listados sólo cuando difieren de los valores alifáticos):			
-CH ₂ -	0.090	0.182	44.5
>CH (en anillo fundido)	0.030	0.182	44.5
doble enlace	-0.030	--	-15.0
-O-	0.090	--	10.0
-NH-	0.090	--	--
-S-	0.090	--	30.0

Tabla 2.9. (Continuación).

	Valores para Δ_j		
	Tc	Pc	Vc
Compuestos aromáticos:			
Benceno	0.448	0.924	nota 5
Piridina	0.448	0.850	
C ₆ H ₆ (fundido como naftaleno)	0.220	0.515	
-F	0.060	0.183	
-Cl	0.060	0.318	
-Br	0.060	0.600	
-I	0.060	0.850	
-OH	0.108	-0.025	
Correcciones para sustituciones de no halogenados:			
primero	0.010	0.000	
cada subsecuente	0.030	0.020	
conteniendo pares orto -OH	-0.060	-0.050	
conteniendo pares orto pero sin -OH	-0.040	-0.050	
Compuestos alifáticos altamente fluorinados:			
-CF ₂ , -CF ₃ , >CF-	0.200	0.550	
-CF ₂ , >CF- (anillo)	0.140	0.420	
>CF- (en anillo fundido)	0.030	--	
-H (monosustitución)	-0.090	-0.390	
doble enlace (no en el anillo)	-0.190	-0.500	
doble enlace (en anillo)	-0.030	--	
(otros incrementos como en compuestos no fluorinados).			

¹ Los enlaces libres son unidos a átomos no hidrogenados.

² El número de delta Platt se define como el número de Platt (cíclico) menos el número de Platt (del n-alcano), donde el número de Platt es el número de pares de átomos de carbono separados tres enlaces. Esta corrección es utilizada solamente para alcanos ramificados.

³ Incluye alcoholes nafténicos y glicoles pero no alcoholes aromáticos, tal como el xileno.

⁴ Primero determina el hidrocarb. difer., ejem. sustituir -CH₃ por cada -OH. Calcular EAr para este compuesto. Restar 0.138 por cada -OH sust. Añadiendo lo siguiente $0.87-0.11n+0.003n^2$ donde $n=(Tc/Alcohol, K-314)/19.2$, las excepciones incluyen al metanol (EAr=0), etanol (EAr=0.930) y alcoholes cuyos valores de n excedan de 10.

⁵ Determina el hidrocarb. diferente, como en la nota 3. Calcular EAr y restar 0.226 por cada -OH sust., sumar $0.10-0.013n$, n es igual que en 3.

⁶ Cuando se estimen volúmenes críticos de sustancias aromáticas, utilizar valores de grupos alquilo.

Tabla 2.10. CONTRIBUCIONES DE GRUPO DE FIEDORS PARA T_c*

	Valores Δj
-CH ₃	1.79
-CH ₂ -	1.34
>CH-	0.45
(excepto para pares adyacentes de >CH-, en tal caso para cada uno)	0.76
>C<	-0.22
=CH ₂	1.59
=CH-	1.40
>C=	0.89
≡CH	1.79
≡C-	2.48
=C=	1.03
-CO-OH	10.72
-CO-O-OC- (anhidrido)	7.95
-CO-O-	5.32
-O-OC-CO-O- (oxalato)	8.25
-CO-	5.36
-O-	1.58
-O- (aromático)	2.68
-OH	5.63
-OH (aromático)	9.65
-CHO	5.49
-C≡N	8.49
-C≡N (aromático)	9.38
-NH ₂	4.56
-NH ₂ (aromático)	9.20
-NH-	3.04
-NH- (aromático)	7.64
>N-	0.89
>N- (aromático)	4.74
-N=	4.51
-S-S-	8.83
-S-	4.91
-SH	5.36
-F	2.10
-F (aromático)	0.45
-F (perfluorinado)	0.54
-Cl	4.20
-Cl (disustituido)	3.71
-Cl (trisustituido)	3.17
-Br	5.58
-I	8.04
-I (aromático)	10.77
Anillo de tres miembros	0.45
Anillo de cinco miembros	2.23
Anillo de seis miembros	2.68
Heteroátomos en anillos	0.45
Sust. en carbonos en un enlace doble (no aromático)	0.58
Sustitución orto en un anillo bencénico	1.16
Conjugación por un enlace doble	0.13

*Enlaces libres adheridos a átomos no hidrogenados

Con el método propuesto por los autores, se selecciona una subserie de propiedades críticas, recopiladas por Ambrose (2), en donde se realiza una selección de grupos atómicos. Se hace una lista de pruebas, en donde por consiguiente es importante tener en cuenta las estructuras, llevándose a cabo un análisis estadístico para que finalmente se obtengan los grupos seleccionados, los cuales se presentan en la Tabla 2.11.

La forma general de la ecuación de correlación es:

$$Q = \alpha_1 + \alpha_2 * MW + \alpha_3 * A + \alpha_4 * T_b + \alpha_5 * (MW)^{-1} + \alpha_6 \sum_{j=1}^M n_j \Delta_j \quad (2.1.24)$$

donde Q es la propiedad crítica estimada o alguna función de esta propiedad. Para esta ecuación la medida de la selección del ajuste de datos que utilizan, es el cuadrado del coeficiente de regresión múltiple. Posteriormente se tienen las correlaciones que resultaron ser las más precisas para propiedades críticas.

$$T_c = 45.4 - 0.77 * MW + 1.55 * T_b + \sum_{j=1}^{35} n_j \Delta_j \quad (2.1.25)$$

$$(MW/P_c)^{1/2} = 0.33 + 0.010 * MW + \sum_{j=1}^{35} n_j \Delta_j \quad (2.1.26)$$

$$V_c = 25.2 + 2.80 * MW + \sum_{j=1}^{35} n_j \Delta_j \quad (2.1.27)$$

donde las unidades son Kelvins, bar, cm^3/mol y para MW son g/mol y las contribuciones para Δ_j se dan en la Tabla 2.11.

En resumen, se emplean métodos de contribuciones de grupo para estimar las propiedades críticas T_c , P_c y V_c . Los autores ensayaron diversas funciones de propiedad (Q) y utilizaron métodos de regresión lineal adecuadas para determinar los coeficientes y valores de contribución de grupos, obteniéndose, por lo general, buenos resultados.

Tabla 2.11. CONTRIBUCIONES DE GRUPO PROPUESTAS POR EL ANALISIS DE REGRESION REALIZADO POR KLINGEWICZ Y REID

	Valores para Δ		
	Tc	Pc	Vc
-CHs	-2.433	0.026	16.2
-CHz-	0.353	-0.015	16.1
-CHz- (anillo)	4.253	-0.046	8.2
>CH-	6.266	-0.083	12.1
>CH- (anillo)	-0.335	-0.027	7.4
>C<	16.416	-0.136	8.95
>C< (anillo)	12.435	-0.111	-6.6
=CHz	-0.991	-0.015	13.9
=CH-	3.786	-0.050	9.8
=CH- (anillo)	3.373	-0.066	5.1
>C=, =C=	7.166	-0.067	2.7
>C= (anillo)	5.623	-0.089	0.2
=CH	-4.561	-0.056	7.5
=C-	7.341	-0.112	3.0
-OH	-28.930	-0.190	-24.0
-O-	5.389	-0.143	-26.1
-O- (anillo)	7.127	-0.116	-36.6
>CO, -CHO	4.332	-0.196	-6.7
-COOH	-25.085	-0.251	-37.0
-CO-O-	8.890	-0.277	-28.2
-NHz	-4.153	-0.127	-0.1
>NH	2.005	-0.180	53.7
>NH (anillo)	2.773	-0.172	-6.0
>N-	12.253	-0.163	-0.7
=N- (anillo)	8.239	-0.104	-18.4
-CN	-10.361	-0.064	12.0
-SH	28.529	-0.303	-27.7
-S-	23.905	-0.311	-27.3
-S- (anillo)	31.537	-0.208	-61.9
-F	5.191	-0.057	-34.1
-Cl	18.353	-0.244	-47.4
-Br	53.456	-0.692	-148.1
-I	94.186	-1.051	-270.6
-XCX (X = halógeno)*	-1.770	0.032	0.8
-NOz	11.709	-0.325	-39.2

* El número posible de interacciones pares de átomos halógenos adheridos al mismo carbono, ejem., -CHFz conteniendo un XCX, mientras que -CCLs contiene tres valores XCX.

NOTACION

- a y b constantes de la ecuación 2.1.23
 a_1, \dots, a_n constantes de la ecuación 2.1.24
 A número de átomos en la molécula
 MW peso molecular
 n parámetro en el método de Ambrose

2.1.6. I. C. Sanchez (1963)

Para este autor, las propiedades críticas están relacionadas, en cierta forma, con las constantes de fuerza de van der Waals y afirma que para un fluido, es posible mostrar que la temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico se pueden relacionar con ϵ_0 y σ_0 . Donde ϵ_0 y σ_0 son las constantes de fuerza que que caracterizan a las partes de atracción y repulsión del potencial. Por lo tanto, $T_c V_c^{2/3}$ y $P_c V_c^{5/3}$ son proporcionales a $\epsilon_0 \sigma_0^2$.

Cabe mencionar que lo anterior está ligado al soporte teórico en que se basa este modelo de contribución de grupos.

El soporte teórico en el que se basan para la linealidad de los productos $T_c V_c^{2/3}$ y $P_c V_c^{5/3}$ con número de carbonos n , es para los alcanos normales, los cuales dependen del modelo del fluido y similarmente para los demás compuestos orgánicos.

Por consiguiente la dependencia lineal de los valores $T_c V_c^{2/3}$ y $P_c V_c^{5/3}$ con el número de átomos de carbono, N y O , se estiman por métodos de contribuciones de grupos. En la Tabla 2.12 se dan los valores de las contribuciones de grupo Δ_i y δ_i para $T_c V_c^{2/3}$ y $P_c V_c^{5/3}$, respectivamente, y se aplican en las expresiones:

$$T_c V_c^{2/3} = \sum_i \Delta_i \quad (2.1.28)$$

Tabla 2.12. AUMENTOS DE CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA $TcVc^{2/3}$
y $PcVc^{3/3}$

Grupo	$\Delta_i \times 10^{-3}$ K (cm ³ /mol) ^{2/3}	$\delta_i \times 10^{-3}$ MN/m ² (cm ³ /mol) ^{5/3}
-CH ₃	4.41	9.93
-CH ₂	4.26	9.31
-CH	3.47	5.56
-C-	2.32	4.52
=CH ₂	3.67	6.62
=CH	3.82	8.82
=C-	4.00	5.66
=C=	4.30	8.84
≡CH triples enlaces	3.60	8.10
≡C- para C o N	4.27	8.94
-OH(alcohol alifático)	6.32	13.3
-OH(alcohol aromático)	3.20	4.69
-OH(ácido)	4.88	5.53
-O-(éter)	2.84	4.59
-O-(éster)	0.46	1.61
=O	5.25	11.6
-NH ₂	5.95	12.6
-NH	5.34	13.4
-N-	3.73	9.66
-N=	5.90	13.1
N≡	8.08	6.35
-C=O (cetona)	9.25	17.3
HC=O (aldehído)	9.07	20.4
-COOH (ácido)	14.1	22.8
-COO-(éster)	9.71	18.9
HCOO-(formate)	9.53	22.0
-CN (nitrilo)	12.38	16.3
-C ₆ H ₅ (fenil)	23.1	49.8

Algunos grupos comunes compuestos.

$$PcVc^{2/3} = \sum_i \delta_i \quad (2.1.29)$$

Observese que la relación de $PcVc^{2/3}$ con $TcVc^{2/3}$ es el factor de compresibilidad crítico, Z_c . Y se puede expresar de la siguiente manera:

$$Z_c = \frac{PcVc}{RTc} = \frac{\sum_i \delta_i / RTc}{Vc} \quad (2.1.30)$$

Tc se expresa en K, Pc en MN/m^2 y Vc en cm^3/mol .

Con mayor frecuencia, para algún compuesto, la temperatura crítica se conoce, más no su volumen crítico o presión crítica. Pero con el presente método de estimación, es posible calcular los volúmenes y presiones críticas, cuando sólo se conoce la temperatura crítica. Una ventaja que este método tiene sobre otros, es que no hace distinción entre grupos en compuestos cíclicos y no-cíclicos. El método aplica para compuestos orgánicos.

NOTACION:

- Δ_i contribución de grupo para $TcVc^{2/3}$
- δ_i contribución de grupo para $PcVc^{2/3}$
- n número de átomos de carbono en un alcano normal

2.1.7 Joseph W. Jalowka y Thomas E. Daubert uso.

Jalowka y Daubert desarrollaron un modelo de contribución de grupos para predecir presiones críticas y temperaturas críticas de hidrocarburos usando un modelo de segundo orden (ver Capítulo 1). Los átomos de carbono se designan como sigue: C, cualquier ligadura simple; Cd, carbono de doble ligadura; Cy carbono de

triple ligadura; Cb, un carbono de benceno (cualquier átomo de carbono que sea miembro de un anillo aromático); y Ca, un carbono alénico (átomo de carbono con 2 dobles ligaduras, =C=).

Los grupos definidos se utilizan como se describe a continuación.

Se lista primero el átomo de carbono central, seguido por una ligadura la cual indica que el átomo de carbono central está unido a los siguientes ligandos. Todos los ligandos monovalentes son entonces listados seguidos por otros ligandos polivalentes. Los paréntesis tienen lugar alrededor de ligandos sin unirse a algún otro. Un subíndice numérico indica cuántos de cada ligando está unido al átomo central de carbono.

Cualquier átomo de carbono que aparezca en un anillo alifático, se le considera equivalente a un carbono sin anillo. Algunas veces, un grupo con corrección de anillo se incluye para corregir posibles efectos de tensión en tales moléculas. Un grupo con corrección en "cis" se introduce para tener en cuenta la isomerización en compuestos alquenos. Para compuestos aromáticos, se incluye una corrección en orto y se asume que los efectos de meta o para son despreciables.

La expresión para la estimación de la temperatura crítica esta dada por la ecuación 2.1.31.

$$T_c = \alpha_i T_b - \sum n_i \Delta T \quad (2.1.31)$$

donde T_c es la temperatura crítica en Kelvins, T_b es el punto normal de ebullición en Kelvins, $\alpha_i = 1.808$ es adimensional, n_i es el número de veces del grupo i y $\sum \Delta T$ es la suma de temperaturas de aumentos de grupo en Kelvins. Los valores de ΔT para los grupos se dan en la Tabla 2.13.

Para la presión crítica, la ecuación es:

$$P_c = \frac{T_c^3}{T_b^2(\alpha_2 + \sum n_i \Delta p_i)} \quad (2.1.32)$$

donde P_c es la presión crítica en megapascuales, T_b es el punto normal de ebullición en Kelvins, $\alpha_2 = 43.387$ [K/mPa], n_i es el número de veces del grupo i , y $\sum \Delta p_i$ es la sumatoria de contribución de grupos de presión crítica en [K/mPa]. Los valores para las contribución de grupos de presión crítica se dan en la Tabla 2.14.

Posteriormente, Thomas E. Daubert y Roger Bartakovits se ampliaron el mismo método para hacerlo aplicable a compuestos orgánicos que contienen oxígeno, azufre y halógenos. Para esto se pueden utilizar las ecuaciones (2.1.31) y (2.1.32) y las Tablas 2.15 y 2.16.

En resumen, el modelo presentado en esta sección produce resultados satisfactorios para alquenos y compuestos aromáticos. La excepción son los alcanos.

2.2. PRESION DE VAPOR.

La presión que ejerce un vapor en equilibrio con un líquido se llama presión de vapor de este último.

La presión de vapor de un líquido depende de la capacidad de las moléculas de la superficie para superar el efecto de las fuerzas intermoleculares de atracción que las retiene en la superficie. Si estas moléculas tienen energías cinéticas suficientemente grandes, aquellas fuerzas serán superadas. Por consiguiente, la presión de vapor depende, o es función de la energía cinética. De la misma manera, la energía cinética es función de la temperatura y, por lo tanto, la presión de vapor debe ser una función de la temperatura.

Tabla 2.13 CONTRIBUCIONES DE GRUPO UTILIZADAS EN LA PREDICCIÓN DE LA TEMPERATURA CRÍTICA DE HIDROCARBUROS

grupos	Ar	grupos	Ar
C-CH ₃ (C), C-CH ₃ (Cb), C-CH ₃ (Cd), C-CH ₃ (Cl)	14.932	Cd-CH(C)	18.554
C-CH ₂ (C)s	19.931	Cd-(C)s	24.860
C-CH(C)s	18.807	Cd-CH(Cd)	18.991
C-(C) ₄	14.718	Cd-CH(Cb)	13.872
C-CH ₂ (Cd)(C)	19.953	Cl-H	17.707
C-CH(Cd)(C)s	19.585	Cl-C	13.022
C-CH ₂ (C)(Cl)	3.030	Cb-H	12.982
C-CH ₂ (C)(Cb)	17.481	Cb-C	24.394
C-CH ₂ (Cb)(C)s	8.450	Cb-Cb	17.669
C-(Cb)(C)s	5.340	Cb (anillo fundido)	17.810
C-CH ₂ (Cb)s	25.078	Ca	15.239
Cd-CH ₂	11.407	cis-alcano	-2.444
		orto-substitución	-6.988
Correcciones en anillos			
ciclopentano	-29.593	cicloheptano	-30.053
ciclohexano	-33.978	ciclooctano	-28.406
ciclobutano	-23.757	ciclononano	-8.326
ciclopentano	-22.000	ciclododecano	-8.041
ciclohexano	-30.810		

Tabla 2.14 CONTRIBUCIONES DE GRUPO UTILIZADOS EN LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN CRÍTICA PARA HIDROCARBUROS.

grupos	Ap	grupos	Ap
C-CH ₃ (C), C-CH ₃ (Cb), C-CH ₃ (Cd), C-CH ₃ (Cl)	65.441	Cd-CH(C)	40.880
C-CH ₂ (C)s	47.049	Cd-(C)s	28.953
C-CH(C)s	28.004	Cd-CH(Cd)	45.036
C-(C) ₄	5.811	Cd-CH(Cb)	42.041
C-CH ₂ (Cd)(C)	52.223	Cl-H	44.949
C-CH(Cd)(C)	30.689	Cl-C	31.597
C-CH ₂ (Cb)(C)	57.979	Cb-H	40.938
C-(Cb)(C)s	29.056	Cb-C	29.631
C-CH ₂ (Cb)s	20.585	Cb-Cb	-2.685
C-CH(Cb)(C)s	41.175	Cb (de anillo disuelto)	29.085
Cd-CH ₂	56.334	cis-alcano	-0.833
		orto-substitución	-4.078
Correcciones en anillos			
ciclobutano	7.598	ciclooctano	-8.466
ciclopentano	10.524	ciclononano	-53.269
ciclohexano	21.686	ciclododecano	-70.872
cicloheptano	-9.650		

Tabla 2.15. CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA LA PREDICCIÓN DE TEMPERATURA CRÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PROPUESTA POR DAUBERT Y BARTAKOVITS

Grupo	Δt	Grupo	Δt
Contribuciones que contienen oxígeno			
O-CH(CO)	93.051	C-(H)z(CO)	-11.130
O-CH(CCb)	25.093	C-(H)z(CO)(CO)	-11.167
O-CH(CCO)	73.708	C-(H)z(CO)(CO)	-5.793
O-(CO)z	75.719	C-(H)z(CO)z	-9.546
O-(CO)(CO)	41.291	C-(H)(CO)(CO)z	-24.308
O-(CO)(Cb)	55.809	C-(O)(CO)z	-15.344
O-(CO)(CO)	49.214	C-(H)z(CO)	-7.109
O-(Cb)z	10.829	C-(H)z(CO)(CO)	-2.599
CO-CH(CO)	75.710	C-(H)(CO)(CO)z	-3.811
CO-CH(CCb)z	28.161	Cd-CH(CO)	28.401
CO-CH(CO)	31.403	Cd-(CO)	28.049
CO-(CO)z	94.199	Cb-(CO)	29.181
CO-(CO)(CO)	54.520		
CO-(CO)(CO)	28.401		
CO-(CO)(CO)	122.236		
Contribuciones que contienen nitrógeno			
C-(N)(CH)z	-25.896	N-(Cb)(CH)z	4.218
C-(N)(CO)(CH)z	-25.169	N-(Cb)(CO)(CH)	49.046
C-(N)(CO)z(CH)	-36.614	N-(Cb)(CO)z	74.614
C-(N)(CO)z	-34.505	N-(Cb)z(CH)	17.491
N-(CO)(CH)z	77.950	N-(Cb)z(Cb)(CH)	14.103
N-(CO)z(CH)	119.625	Cb-(N)	58.398
N-(CO)z	146.657	Cb-(Cb)(Cb)(N)	17.816
		C-(CN)(CO)(CH)z	90.123
		Cb-(CN)	72.611

Tabla 2.15 (Continuación).

Grupo	Ar	Grupo	Ar
Contribuciones que contienen halógenos			
C-(F) ₂ CO	32.884	C-(Cl)(F) ₂	32.884
C-(F) ₂ CHCO	39.071	C-(Cl)CO(F) ₂	35.403
C-(F)(H) ₂ CO	35.071	C-(Cl)(Cl)CH ₂	38.690
C-(F) ₂ CO ₂	19.821	C-(Cl)(Cl)CH ₂	19.841
C-(F)(H)CO ₂	58.873	Cl-(F) ₂	24.703
C-(F)CO ₂	10.285	Cl-(Cl) ₂	46.143
C-(F) ₂ CClCO	41.065	Cl-(Br) ₂	68.988
C-(F)(Cl) ₂ CO	49.879	Cl-(F)CO	24.421
C-(F)(Cl)(Br)CO	54.866	Cl-(F)CH	15.285
C-(F) ₂ (Br)CO	45.430	Cl-(Cl)CH	34.484
C-(Cl) ₂ CO	71.401	Cl-(F)	20.699
C-(Cl) ₂ CHCO	83.973	Cl-(Cl)	34.599
C-(Cl)CH ₂ CO	38.690	Cl-(Br)	38.164
C-(Cl)CHCO ₂	45.602	Cl-(I)	47.699
C-(Br)CH ₂ CO	67.869		
C-(I)CH ₂ CO	55.312		
Contribuciones que contienen azufre			
C-(S)CH ₂	14.932	S-(C)CH	25.371
C-(S)CO(CH) ₂	22.486	S-(C) ₂	25.905
C-(S)CCOCH ₂	9.309	S-(C)CO	9.309
Cl-CH(CS)	8.555	S-(Cl) ₂	11.733
		S-(S)CO	7.350

Tabla 2.16 CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA LA PREDICCIÓN DE LA PRESIÓN CRÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PROPUESTA POR DAUBERT Y BARTAKOVITS.

Grupo	Δv	Grupo	Δv
Contribuciones que contienen oxígeno			
O-C(H)(C)	21.790	CO-CO(CO)	145.065
O-C(H)(Cb)	24.338	C-C(H)C(O)	62.353
O-C(H)(CO)	89.349	C-C(H)C(O)(C)	34.753
O-C(O)z	37.882	C-C(H)C(O)z	14.819
O-C(O)(Ca)	47.714	C-C(H)(O)(C)z	22.551
O-C(O)(Cb)	45.772	C-C(O)(C)z	-5.495
O-C(O)(CO)	73.202	C-C(H)C(CO)	-15.215
CO-C(H)(C)	25.821	C-C(H)C(CO)(C)	-41.098
CO-C(O)z	227.295	C-C(H)(CO)(C)z	-55.201
CO-C(O)(CO)	87.178	Cb-C(CO)	28.478
Contribuciones que contienen nitrógeno			
C-CN(H)z	-93.771	N-C(Cb)CHz	-3.789
C-CN(CO)CHz	-36.857	N-C(Cb)(C)(H)	-6.375
C-CN(CO)zCH	-85.395	N-C(Cb)(C)z	95.290
C-CN(CO)z	-78.104	N-C(Cb)CH	28.995
N-C(O)(H)z	132.408	Cb-CN	82.930
N-C(O)zCH	184.213	C-C(N)(C)CHz	175.804
N-C(O)z	253.098	Cb-C(N)	129.600
Contribuciones que contienen halógenos			
C-(F)C(Cl)	107.851	C-CCO(F)z	107.851
C-(F)C(H)(CO)	91.749	C-CCO(Cl)(H)z	112.477
C-(F)(H)z(C)	80.752	C-CCO(F)z	84.524
C-(F)C(C)z	47.138	Ca-(F)z	73.298
C-(F)(CO)z	-6.424	Ca-(Cl)z	72.221
C-(F)C(Cl)(CO)	121.473	Ca-(Br)z	206.927
C-(F)(Cl)z(C)	151.520	Ca-(F)(H)	36.822
C-(F)(Cl)(Br)(C)	176.218	Ca-(F)(Cl)	106.790
C-(F)z(Br)(C)	144.916	Ca.(Cl)(CH)	105.790
C-(Cl)z(CO)	203.701	Cb-(F)	48.399
C-(Cl)zCH(CO)	159.531	Cb-(Cl)	84.412
C-(Cl)(H)z(CO)	112.477	Cb-(Br)	126.345
C-(Br)(H)z(CO)	70.898	Cb-(I)	141.419
Contribuciones que contienen azufre			
C-CS(H)z	85.441	S-C(C)(H)	85.573
C-CS(CO)(H)z	44.159	S-C(O)z	72.818
Ca-(H)(CS)	75.202	S-C(O)z	-7.888

Se han desarrollado también algunos métodos de contribución de grupos para la determinación de la presión de vapor de líquidos puros y se describen a continuación.

2.2.1. A. B. Macknick y J. M. Prausnitz (1976)

Estos autores se basan en la teoría cinética de fluidos y encuentran los parámetros de una ecuación de presión de vapor por el método de contribución de grupos. Los parámetros se obtienen a partir de la estructura molecular. La expresión que se obtiene para los hidrocarburos líquidos aplica en el rango de presión de 10 a 1500 mmHg.

Abrams (4) presenta una ecuación en la relaciona la presión con la temperatura absoluta, la ecuación se conoce como AMP (Abrams-Massaldi-Prausnitz).

$$\ln P = A + B/T + C(\ln T) + DT + ET^2 \quad (2.2.1)$$

en donde

$$A = \ln(R/V_w) + (s-1/2) \ln(E_0/R) - \ln[(s-1)!] + \ln \alpha$$

$$B = -E_0/R$$

$$C = 3/2 - s$$

$$D = (s-1)/(E_0/R)$$

$$E = \frac{(s-3)(s-1)}{2(E_0/R)^2}$$

A, B, C, D, E: son parámetros de la ecuación AMP. funciones de E_0/R , V_w y s

V_w : es el volumen real de van der Waals

E_0 : energía de vaporización del líquido hipotético a $T=0$

s : número de oscilaciones equivalente por molécula

R : constante de los gases ($82.05 \text{ cm}^3 \text{ atm}/\text{Cmol K}$), E_0/R en Kelvins

α : constante universal igual a 0.0900 cuando P se da en atm y T en K

P: presión de vapor en atmosferas

Para los tres parámetros fundamentales (V_w , s y E_o/R) tienen significado físico, el efecto de tamaño y forma, flexibilidad y fuerzas intermoleculares de las moléculas.

Los parámetros ANP a partir de contribuciones de grupos son los siguientes:

$$s = \sum_i u_i s_i$$
$$E_o/R = \sum_i u_i (e o_i / R)$$
$$V_w = \sum_i u_i v_{w_i}$$

en donde

s_i , $e o_i$ y v_{w_i} : son las contribuciones a partir de un grupo que contiene carbono tipo i
 u_i : número de grupos i por molécula

La Tabla 2.17 da las contribuciones para s y E_o/R por tipo de carbono. En cuanto a V_w , este se obtiene por la correlación de Bondi m .

Este método de contribución de grupos es más preciso a temperaturas cercanas al punto normal de ebullición.

En este análisis, no se toman en cuenta diferencias en las estructuras moleculares pequeñas. Las predicciones para compuestos altamente ramificados son menos confiables que para los compuestos cuyas moléculas contienen solamente, sustituciones simples en una cadena no-ramificada.

Tabla 2.17 CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA PRESION DE VAPOR, PARAMETROS s_i Y $co_i/R, K$.

grupo	s_i	$co_i/R, K$	v_v $cm^3/g-mol$
>CH ₂ nafténico	1.335	985.4	9.30
Canillo de 5 miembros)			
>CH ₂ nafténico	1.175	925.5	9.47
(Canillo de 6 miembros)			
>C(HR) nafténico	-1.281	-19.37	9.30
(Canillos de 5 miembros)			
>C(HR)	-1.458	-116.6	9.47
(Canillos de 6 miembros)			
>CH ₂ nafténico	1.170	914.7	9.39
>C(HR)	-1.038	98.46	9.39
>C(H, cond)	-1.565	-397.6	9.39
(nafténico condensado)			

2.2.2. Vlastimil Rozička Jr (1963).

Es una extensión del modelo anterior, sección 2.2.1, que incluye grupos con anillos nafténicos con cinco miembros y grupos nafténicos condensados.

Esta correlación permite la estimación de presiones de vapor para hidrocarburos parafínicos nafténicos, aromáticos y componentes que contienen nitrógeno o azufre, tales como aminas, trioles, piridina, etc.

Para presiones de vapor en la región de 10 - 1500 mmHg. Para grupos de anillos nafténicos, se determinan dos series de parámetros de grupo s_i y co_i a los cuales se les denomina parámetros específicos.

A una tercera serie de parámetros se les denomina parámetros comunes (10 anterior es para fracciones de petróleo y otras mezclas no definidas, en las cuales se define una molécula

Tabla 2.17A CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA LOS PARAMETROS DE PRESION DE VAPOR S Y $\epsilon_0/R, K$

Tipo de carbono	s_i	$\epsilon_i/R, K$	Datos de presión de vapor usados para obtener parámetros de grupo.
Alifático -CH ₃	2.390	1102.7	Parafinas normales, C ₅ -C ₆₀
Alifático -CH ₂	0.470	674.0	Parafinas normales, C ₅ -C ₆₀
Alifático $\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	-2.189	-372.9	Parafinas ramificadas, C ₁₀
Alifático $\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	-4.318	-1127.1	Parafinas ramificadas, C ₁₀
Aromático $\begin{array}{c} Ar \\ \diagup \\ C-H \\ \diagdown \\ Ar \end{array}$	1.175	930.5	Benceno
Aromático $\begin{array}{c} Ar \\ \diagup \\ C-R \\ \diagdown \\ Ar \end{array}$	-0.520	583.0	Aromáticos sustituidos
Aromático condensado $\begin{array}{c} Ar \\ \\ Ar-C-R \end{array}$	-0.774	583.0	Naftaleno, antraceno
Aromático condensado $\begin{array}{c} Ar \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ cond \quad cond \end{array}$	0.321	623.5	Pireno
Nafténico $\begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 \end{array}$	1.118	928.0	Ciclohexano
Nafténico $\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R \end{array}$	-1.930	-431.0	Ciclohexanos sustituidos

promedio, la cual representa un grupo particular de componentes).

Para obtener los parámetros s_i y $c_i R$ es necesario recurrir a la Tabla 2.17A, e identificar cuales utilizar, los específicos o los comunes.

2.2.3 Daisuke Hoshino, Xu-Rong Zhu, Kunio Nagahama y Mitsuho Hirata (1965)

Aunque en el presente trabajo se ha tratado de generalizar en los métodos mostrados, se presenta este método de contribución de grupos para estimar la presión de vapor de bencenos sustituidos, puesto que se considera que el benceno es un compuesto de mucha utilidad y que además no sólo es aplicable al benceno mismo sino que también a sus posibles ramificaciones, lo que convierte a este método aplicable a una gran variedad de compuestos bencénicos.

La ecuación de Antoine, en este método, se adapta para presiones de vapor, sus tres parámetros ajustables se determinan a partir de tres presiones específicas (1.33, 101.32 y 199.98 KPa).

Los valores de los incrementos de grupo y correcciones para los puntos de ebullición a 1.33, 101.32 y 199.98 KPa, se presentan en la Tabla 2.18.

Las ecuaciones que se utilizan son las siguientes:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.2.2)$$

TABLA 2.18 CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA EL CALCULO DE PUNTOS DE EBULLICION DE BENCENOS SUSTITUIDOS

ΔTl. K

Incremento ^a	1.33 KPa	101.32 KPa	199.98 KPa
-CH ₃	38.84	50.71	54.04
-CH ₂ - (a)	$\frac{n}{2}\{38.84-0.7(n-1)\}$	$\frac{n}{2}\{50.5-1.09(n-1)\}$	$\frac{n}{2}\{52-1.07(n-1)\}$
-CH ₂ - (b)	16.73	21.41	22.04
>CH-	-7.90	-11.97	-12.58
>C<	-29.25	-42.90	-45.90
=CH-	42.90	58.88	62.85
=C<	28.17	38.67	41.28
Correcciones por sustitución			
disustituídos			
posición 1,2	1.87	0.91	0.32
posición 1,3	-0.93	-2.83	-2.61
posición 1,4	-0.15	-1.78	-1.32
trisustituídos			
posición 1,2,3	3.39	0.73	0.20
posición 1,2,4	-0.32	-3.38	-4.45
posición 1,3,4	-0.71	-4.60	-5.10
posición 1,3,5	-2.98	-8.09	-9.15
tetrasustituídos			
posición 1,2,3,4	6.81	2.96	2.07
posición 1,2,3,5	1.81	-4.08	-5.53
posición 1,2,4,5	0.91	-5.29	-6.83

^aNota: (a) mono-n-alkilbenzeno; (b) otros diferentes de (a)

de donde:

$$C = \left[(T_3 - T_2) - T_3 \left\{ 1 - \frac{(\log P_3 - \log P_2)(T_2 - T_1)}{(\log P_2 - \log P_1)(T_3 - T_2)} \right\} \right] / \left[1 - \frac{(\log P_3 - \log P_2)(T_2 - T_1)}{(\log P_2 - \log P_1)(T_3 - T_2)} \right] \quad (2.2.3)$$

$$B = \frac{(\log P_3 - \log P_1)(T_1 + C)(T_3 + C)}{(T_3 - T_1)} \quad (2.2.4)$$

$$A = \log P_1 + \frac{B}{C + T_1} \quad (2.2.5)$$

en donde: P_1 , P_2 y P_3 son las presiones de vapor a las temperaturas T_1 , T_2 y T_3 respectivamente.

A, B y C, son las constantes de Antoine.

P, es la presión de vapor en KPa.

T, temperatura en K.

Para la evaluación del método, se suman las contribuciones de temperatura ΔT_i dados en la Tabla 2.18 para obtener:

$$T = \sum \Delta T_i \quad (2.2.6)$$

en donde:

ΔT_i , es el aumento del punto de ebullición del benceno sustituido.

Con el valor de T aplica a la ecuación (2.2.2) a las presiones de 1.33, 101.32 o 109.98.

El presente método, toma en cuenta la distinción de estructuras moleculares, así como, la posición de los sustituyentes. Los bencenos sustituidos contienen seis clases de

grupos funcionales: $-CH_3$, $-CH_2-$, $>CH-$, $>C<$, $=CH$ y $=C<$.

El método presentado, es útil para la predicción de presiones de vapor de bencenos sustituidos en el rango de 1.33 a 100.00 KPa. y también puede ser utilizado para obtener temperaturas de ebullición, aunque, éste último, sólo en tres presiones antes mencionadas.

2.3. TEMPERATURA DE EBULLICION.

La presión de vapor de una solución determina su punto de ebullición, puesto que este último se define como la temperatura a la que la presión de vapor de la solución es igual que la presión externa que se ejerce sobre dicha solución.

La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a 1 atm es la temperatura de ebullición normal del mismo, T_b .

A continuación se describe un modelo de contribución de grupos para la estimación de la temperatura normal de ebullición.

2.3.1. W. Y. Lay, D. H. Chen y R. N. Maddox usen.

El modelo de contribución de grupos desarrollado por los autores para predecir el punto normal de ebullición, sólo es necesario emplear la estructura molecular de los compuestos.

Chen y Maddox proponen un modelo no lineal de contribución de

grupos. Este modelo supone que cada contribución de grupo difiere a partir de la predicción de una relación constante r_c (relación de disminución) para que el total de n contribuciones se agregue a la suma parcial de los n términos de las series geométricas. Este modelo se emplea para compuestos en general.

Para alcanos normales, el modelo que predice los puntos normales de ebullición es:

$$T_b = a + bc(1-r_c^n)/(1-r_c) \quad (2.3.1)$$

donde: T_b es el punto normal de ebullición;

n número de átomos de carbono;

a , b y rc : son las constantes características donde el subíndice "c" indica un grupo carbono (metileno o metilo).

Para alcoholes:

$$T_b = (a + bc \frac{1-r_c^n}{1-r_c}) + (b_f + b_{fc} \frac{1-r_c^n}{1-r_c}) \quad (2.3.2)$$

donde:

b_f y b_{fc} : son constantes características del grupo funcional y T_b , a , bc , rc y n son las mismas que en la ecuación (2.3.1).

Para compuestos homogéneos multifuncionales, como glicoles y cloruros, se tiene:

$$T_b = (a + bc \frac{1-r_c^n}{1-r_c}) + (b_f + b_{fc} \frac{1-r_c^n}{1-r_c}) (\frac{1-r_f^m}{1-r_f}) \quad (2.3.3)$$

donde: r_f = relación de disminución del grupo funcional;

m = número particular del grupo funcional y T_b , a , bc , rc , n , b_f y b_{fc} se definen como en la ecuación (2.3.3).

Para compuestos heterogéneos multifuncionales

$$T_b = \left(\alpha + b_c \frac{1-r_c^n}{1-r_c} \right) + \sum_{i=1}^t (b_{fi} + b_{fio} \frac{1-r_c^n}{1-r_c}) \left(\frac{1-r_{fi}^m}{1-r_{fi}} \right) +$$

$$\sum_{i=1}^{j-1} \sum_{j=i+1}^t b_{fifj} \left(\frac{1-r_{fi}^{m_i}}{1-r_{fi}} \right) \left(\frac{1-r_{fj}^{m_j}}{1-r_{fj}} \right) \quad (2.3.4)$$

donde b_{fi} , r_{fi} y b_{fio} son constantes características de los grupos funcionales del i -ésimo tipo; m_i es el número de grupos funcionales del i -ésimo tipo; t es el número de tipos de grupos funcionales; b_{fifj} es el parámetro de interacción entre grupos funcionales del i -ésimo tipo y el j -ésimo tipo, $i < j$. Por ejemplo, para 2,3-dibromo-1-propanol, $t = 2$, $m_1 = 2$, $m_2 = 1$, $n = 3$, los grupos bromuro son designados como grupos funcionales tipo 1 y el grupo hidróxilo como grupo funcional tipo 2.

PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL PUNTO NORMAL DE EBULLICION.

I.- Se dibuja la estructura, mostrando la localización de átomos, grupos funcionales, asociaciones centrales y ramificaciones. Y por consiguiente se determina la cadena principal.

II.- Se calculan las contribuciones de grupo evaluando el lado derecho de la ecuación (2.3.4) y se obtienen los valores a a partir de las Tablas 2.10 y 2.20.

A partir de aquí, se derivan dos subprocedimientos que son los siguientes:

Tabla 2.19 CONSTANTES CARACTERISTICAS DE LOS GRUPOS FUNCIONALES^a
 PARA EL METODO DE TEMPERATURA DE EBULLICION

Serie	Grupo Funcional	bf	bfc	rf
Alcoholes	OH	179.75	-15.35	0.88
Eteres	O	72.83	-8.98	0.93
Cetonas	CC=O	126.18	-10.17	(0.83)
Acidos carboxilicos	CC=COH	235.91	-18.64	(0.84)
Aldehidos	CC=OH	119.29	-9.32	(0.34)
Esteres	CC=OO	124.51	-10.39	(0.83)
Aminas:				
primaria	NH ₂	109.52	-8.51	0.94
secundaria	NH	88.20	-7.27	(0.94)
terciaria	N	80.94	-4.51	0.95
Amidas:				
1	CC=ONH ₂	361.40	-35.80	(0.78)
2	CC=ONHR	325.41	-30.32	(0.78)
3	CC=ONRR'	278.30	-28.91	(0.83)
Nitrilos	CN	171.31	-12.57	(0.77)
Nitros	NO	222.34	-18.08	0.70
Tioles	SH	130.04	-8.73	(0.81)
Sulfuros	S	133.38	-7.47	(0.82)
Haluros:				
Fluoros	F	49.05	-3.42	0.83
Cloruros	Cl	108.14	-8.78	0.75
Bromuros	Br	135.23	-8.61	0.83
Ioduros	I	178.36	-9.79	0.77

^a a = 103.59; bc = 44.34; rc = 0.94 en este método. El valor de rf que se encuentra dentro del paréntesis es aproximado.

Tabla 2.20 VALORES DE PARAMETROS DE INTERACCION ENTRE GRUPOS FUNCIONALES DIFERENTES*

Grupo B	Grupo A								
	OH	CC=O)OH	O	NH ₂	NH	CN	NO ₂	Cl	Br
OH									
CC=O)OH	C-28.53)								
O	-14.88	(-14.06)							
NH ₂	4.18	(-15.84)	(-5.02)						
NH	-4.26	(-13.97)	(-5.20)	(-5.87)					
CN	C-21.06)	(-40.83)	(-14.37)	(-17.73)	(-19.05)				
NO ₂	C-40.27)	(-53.17)	(-18.70)	(-23.10)	(-19.60)	(-51.26)			
Cl	-30.97	-27.26	-13.16	(-16.93)	(-14.02)	-9.66	-36.00		
Br	30.75	-31.71	-16.26	(-13.37)	(-11.38)	(-27.61)	-32.58	-23.66	O

* Los valores entre paréntesis son estimados

Tabla 2.21 CONSTANTES CARACTERISTICAS PARA CORRECCIONES DE POSICION DE GRUPOS FUNCIONALES.*

A. Grupos funcionales unidos a hidrógeno.

Grupo	σ_i	λ_i
OH	-19.60	-0.39
NH ₂	-14.75	-3.91
NH	---	7.40

B. Grupos funcionales no unidos a hidrógeno ("no-hidrógeno")

Grupo	λ_i	Grupo	λ_i	Grupo	λ_i
O	-3.13	SH	-5.10	Br	-3.90
O=CC	-14.70	CONR ₂ R ₂	3.51	I	-7.00
COO	-9.01	F	-9.01	NO ₂	-11.32

* $\sigma_i = -11.08$ para compuestos unidos a "no-hidrógenos"; ---: no aplica valor.

Tabla 2.23 CENTRO DE ASOCIACION DE COMPUESTOS ENLAZADOS A HIDROGENO

Serie	Centro de asociación
Alcoholes	COH
Aminas primarias	CNH ₂
Aminas secundarias	NH
Acidos carboxilicos	CC=O)OH
Amidas	CC=O)NH ₂ ; CC=O)NRH

III.-Compuestos sin enlaces de hidrógeno.

IV.- Compuestos con enlaces de hidrógeno.

III.-Compuestos sin enlazamiento-hidrógeno.

1.- Se calculan los efectos de posición de grupos funcionales, α_i , utilizando la ec. (2.3.5) y la Tabla 2.21; en donde

$$\alpha_i = \sum_{l=1}^l \sum_{j=1}^{m_l} \alpha_{ij} + \tau \text{Cor} \quad (2.3.5)$$

y

$$\alpha_{ij} = \lambda_i e_{ij} \quad [\text{o} = \lambda_i e_{ij}'] \quad (2.3.6)$$

$$e_{ij} = \frac{P_{ij}-2}{(MC+1)/2-2} \quad \text{si } P_{ij} \leq (MC+1)/2 \quad (2.3.7)$$

$$e_{ij}' = \frac{MC-P_{ij}-1}{(MC+1)/2-2} \quad \text{si } P_{ij} > (MC+1)/2 \quad (2.3.8)$$

donde λ_i es la constante característica del grupo funcional del i -ésimo tipo; τ , constante asociada con la composición de estructuras de los grupos funcionales; $e_{ij}' = 1 - e_{ij}$; MC es el número de grupos en la cadena principal; P_{ij} es la posición del j -ésimo grupo funcional del tipo i a lo largo de la cadena principal; $\text{Cor} = \sum_k m_k C_k = \frac{E(m_k)}{[(m_k-2)!2!]}$, número de composición donde m_k es el número de grupos funcionales coposicionados (de todos tipos) a la k -ésima posición de estructura de grupos funcionales; l y m_l se definen de la ec. (2.3.4). Ejemplo, el $\text{Cof} = 6$ para CCl_4 y CCl_2F_2 . El parámetro e_{ij} es la posición relativa del grupo funcional en el extremo-base de la cadena principal. Por ejemplo, el grupo carbonilo (en cetonas) y los grupos cloro (en cloruros) son grupos funcionales en el extremo base. En otras palabras, $e_{ij} = 0$ si el grupo funcional se localiza al final de la cadena principal (ejemplo, 1-cloroheptano), y $e_{ij} = 1$ si el grupo funcional se localiza al centro de la cadena principal (ejemplo,

4-cloroheptano). Si $MC = 3$ y $P_{ij} = 2$, $e_{ij} = 0$. Por otro lado el parámetro e'_{ij} es la posición relativa de un grupo funcional en la base-céntrica, tal como el grupo $-O-$ (en éteres) y el grupo $-N<$ (en aminas terciarias). Si $MC = 3$ y $P_{ij} = 2$, $e'_{ij} = 1$. Ejemplo, para determinar e'_{ij} para el n-butiléter, $MC = 7$, $P_{ii} = 3$, $e_{ij} = 0.8$ ($i=1, j=2$). Un ejemplo para considerar el cálculo de Cof, es el siguiente: para 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

$$\text{Cof} = \sum_{i=1}^z m_i C_z = \frac{3!}{2!1!} + \frac{2!}{2!0!} = 4$$

2.- Se calculan las correcciones por ramificaciones de la cadena principal utilizando la ec. (2.3.9) y la Tabla 2.22.

$$\alpha_b = \sum_{i=1}^{n_T} (\alpha e'_{Ti}) + \beta l_T^{4/2} + \gamma NE + \sum_{j=1}^{n_+} (\delta e_{+j}) + \epsilon l_{+j} \quad (2.3.9)$$

en donde:

e'_{Ti} y e_{+j} son las posiciones relativas centro-base del i -ésimo ramal vía-tres y el j -ésimo ramal vía-cuatro; l_{Ti} y l_{+j} son el número de grupos en el i -ésimo ramal vía-tres y el j -ésimo ramal vía-cuatro; n_T y n_+ es el número de ramales vía-tres y vía-cuatro; NE es la variable estructural por el efecto vecino; α , β , λ , δ , ϵ son constantes.

$$e'_{Ti} \text{ (ó } e_{+j}) = \frac{(MC+1)/2-P}{(MC+1)/2-2} \quad \text{si } P \leq (MC+1)/2$$

$$e'_{Ti} \text{ (ó } e_{+j}) = \frac{P-(MC+1)/2}{(MC+1)/2-2} \quad \text{si } P > (MC+1)/2$$

P = posición de la cadena ramificada, $P = P_{Ti}$ y $P = P_{+j}$ para cálculos de e'_{Ti} y e_{+j} respectivamente. Como en el

3-etil-4,4-dimetil-cloroheptano, $l_{T1} = 2$, $P_{T1} = 3$, $\epsilon_{T1}' = 0.5$, $MC=7$,
 $l_{T2} = P_{T2} = 5$, $\epsilon_{T2}' = 0.5$, $l_{v1} = 2$, $P_{v1} = 4$ y $\epsilon_{v1}' = 0$.

TABLA 2.22 EFECTOS VECINOS EMPLEADOS POR CHEN Y MADDOX EN EL MODELO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

Grupo estructural	No. de NE	Grupo estructural	No. de NE
$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \quad \\ R - C - C - R' \end{array} $	1	$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_3 \\ \quad \\ R - C - C - R' \\ \quad \\ R_2 \quad R_4 \end{array} $	4
$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_3 \\ \quad \\ R - C - C - R' \\ \\ R_2 \end{array} $	2	$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_3 \\ \quad \\ R - C - C - C - R' \\ \quad \\ R_2 \quad R_4 \end{array} $	2

3.- Se calculan las correcciones de anillos cíclicos (no aromáticos) utilizando la ecuación (2.3.10) y la Tabla 2.24.

$$a_c = a_r' + a_c' \quad (2.3.10)$$

donde

$$a_r' = a_r' + \sum_{j=1}^{n_c} f_{c_j} v_{c_j} C_j^{\oplus}$$

$$a_c' = \beta' \cdot NE + \lambda' \cdot C_0$$

C_j es el tamaño del anillo; n_c es el número de unidades de anillos cíclicos (no aromáticos, que pueden ser rotos o fundidos); NE es la variable estructural por efecto vecino en el anillo no aromático como se define en la Tabla 2.22. C_0 es el número de coposiciones de

estructuras; f_{c_j} es el grado de fusión para la j -ésima unidad cíclica; α'' , β'' , λ'' , ν_c y e son constantes características. Ejemplo $C_0 = 1$ para 1,1-dimetilciclohexano; $f_{c_1} = 2$ para el decahidronaftaleno; $C_1 = 6$, $C_0 = 1$, $f_{c_1} = 1$ y $NE = 1$ para el 1,1,3,4-terametilciclohexano.

4.- Se calculan las correcciones de anillos aromáticos, utilizando la ecuación 2.3.11 y la Tabla 2.24.

$$\alpha_a = \alpha_r' + \alpha_a' \quad (2.3.11)$$

donde

$$\alpha_r' = \alpha' \sum_{j=1}^{n_B} f_{b_j} \nu_b + \sum_{k=1}^{n_H} \alpha_k''' H_k$$

$$\alpha_a' = \beta' NE + \gamma' o + \delta' mt + \epsilon' p$$

n_B = número de unidades de hidrocarburos de anillo aromático.

f_{b_j} = grado de fusión para la j -ésima unidad cíclica aromática;

NE = efecto vecino en una estructura de anillo aromático; o , mt y

p = número de estructuras orto, meta y para; n_H = número de

anillos aromáticos heterocíclicos; H_k = número de anillos

aromáticos heterocíclicos del k -ésimo tipo (H_1 es para el anillo tiofeno o el furano, H_2 es para el anillo N -metilpirol); α' , β' ,

λ' , δ' , ϵ' , α_k''' y ν_b son constantes características. Por ejemplo

$f_{b_1} = 1$, $o = 1$, $mt = p = 0$ y $NE = 1$ para el 1,2-dimetilciclobenceno, y $f_{b_1} = 2$ para naftaleno.

5.- Se calcula la miscelánea de correcciones utilizando la ecuación (2.3.12) y la Tabla 2.24.

Correcciones estructurales incluyendo enlaces dobles y triples y correcciones cis y trans, las cuales son combinadas en

$$\alpha_m = \Gamma_1 d + \Gamma_2 d_c + mt + \phi_{cis} + \psi_{trans} \quad (2.3.12)$$

TABLA 2.24 CONSTANTES DE PREDICCIÓN POR CORRECCIONES DE
 RAMIFICACIÓN, EN ANILLOS NO AROMÁTICOS, AROMÁTICOS
 Y ESTRUCTURAS MISCELÁNEAS^a.

	Compuestos sin enlace hidrógeno		Compuestos con enlace hidrógeno			
	Hidrocarburos	Otros	OH	COOH	NH ₂	NH
α	-3.71	-0.60	2.50	0.07	1.16	5.57
β	-4.34	-11.44	-7.46	7.90	-10.80	-9.50
γ	3.95	4.10	-12.54	..	-9.87	..
δ	-5.81	1.92	6.29	-2.77	0.01	...
ϵ	-2.28	-15.05	-10.74	-8.63	-11.21	-10.91
α''	29.94	20.07	1.28	..	6.00	..
β''	1.46	(1.46)
λ''	-12.87	(-12.87)	(-16.00)	...	-16.00	...
e	-1.55	-0.38	0.90	...	-0.38	...
ν_c	3.32
α'	7.92	5.01	24.00	...	25.00	5.01
β'	15.80	2.45	0.00	...	25.00	15.00
γ'	-10.66	-6.51	-14.00	...	-10.28	(-10.00)
δ'	0.91	-5.24	-3.00	...	-7.28	(-7.00)
ϵ'	3.88	-7.69	-3.00	...	-10.28	(-10.00)
ν_a	1.94	2.50
Γ_1	-2.16	5.42
Γ_2	6.65
π	9.46

^a Los valores entre paréntesis son estimados. ...: Valores no aplicables.
 ...: Valores no disponibles. $\alpha_1'''' = -9.29$, $\alpha_2'''' = 41.76$ y $\alpha_3'''' = 66.17$.
 $\phi = 2.19$ para hidrocarburos aromáticos. -2.53 para hidrocarburos
 cíclicos no aromáticos y 10.42 para hidrocarburos alifáticos. No
 se dispone de los valores de ψ para no hidrocarburos.

donde: d = número de enlaces dobles
 t = número de enlaces triples
 d_c = número de enlaces dobles conjugados
 cis y trans = número de estructuras cis y trans
 $\Gamma_1, \Gamma_2, \pi, \phi, \psi$ = constantes características

6.- Se suman todas las correcciones estructurales.

7.- Se suman todas las contribuciones para obtener el punto normal de ebullición.

IV.- Compuestos con enlaces de hidrógeno.

1.- Se calculan los efectos de posición de grupos funcionales, α_{ht} , utilizando las ecuaciones (2.3.13) ó (2.3.14) y la Tabla 2.21. Si en el extremo-base los grupos funcionales enlazados con hidrógeno se mueven desde lo largo de la cadena principal a otra posición del lado de las cadenas secundarias, la corrección es

$$\alpha_{ht} = \sum_{i=1}^{l'} \sum_{j=1}^{m_i} (\sigma_i + \lambda_i \epsilon_{ij}) \quad (2.3.13)$$

Si los grupos funcionales de enlace de hidrógeno en el centro-base, se mueven desde la posición central, el efecto estará dado por

$$\alpha_{ht} = \sum_{i=1}^{l'} \sum_{j=1}^{m_i} \lambda_i \epsilon'_{ij} \quad (2.3.14)$$

donde σ_i y λ_i son constantes características del i -ésimo tipo del grupo funcional enlace-hidrógeno; l' es el número de enlaces de hidrógeno de los tipos de grupos funcionales; m_i es el número de enlaces de hidrógeno de los grupos funcionales; ϵ_{ij} y ϵ'_{ij} , se definen como en las ecuaciones (3.3.17) y (3.3.18). Por ejemplo,

en 1-hexanol, no se necesitan correcciones para el grupo OH. En 2-hexanol, $\epsilon_{it} = 0.67$ y $\alpha_{hf} = \sigma_i + 0.67\lambda_i$.

2.- Se calculan las correcciones de ramificación del lado de las cadenas. α_{hb} , utilizando las ecuaciones (2.3.15) y (2.3.16) y la Tabla 2.21.

$$\alpha_{hb,i} = \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_{rk}} (\alpha_i n_{rk_j} + \beta_i) l_{rk_j}^{1/2} + \gamma_i l_{co} + \sum_{k=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_{+k}} (\delta_i n_{+k_j} + \epsilon_i) l_{+k_j} \quad (2.3.15)$$

donde

$n_{rk_j} (o n_{+k_j}) = (Q_{k_j} - 1) / (SC_k - 2)$, posición relativa de la j-ésima ramificación a lo largo de la k-ésima corte de cadena.

$Q_{k_j} = a$ la j-ésima posición de la ramificación en la k-ésima corte de cadena.

l_{co} es el número de grupos del corte de cadena coposicionada con el grupo funcional enlazado con hidrógeno.

SC_k es el k-ésimo corte a lo largo de la cadena, el cual emerge desde la asociación central.

n_s es el número de cortes de cadena emergida de la asociación central.

$\alpha_i, \beta_i, \lambda_i, \delta_i$, y ϵ_i son las constantes características de la i-ésima asociación central;

l_{rk_j} y l_{+k_j} son las ramificaciones vía tres y vía cuatro en la cadena principal;

y

n_{rk} y n_{+k} son el número de ramales vía-tres y vía-cuatro, en el k-ésimo corte de cadena.

Las correcciones de ramificaciones para el compuesto íntegro con enlace de hidrógeno es:

$$a_{hb} = \sum_{i=1}^{n_A} a_{hb,i} n_A \quad (2.3.16)$$

donde: n_A = número de asociaciones centrales en el compuesto de interés.

En la Tabla 2.23 se muestran las asociaciones o enlazamientos centrales de compuestos con enlazamiento hidrógeno. Si $SC_k = 2$ y $Q_{kj} = 1$, n_{ykj} o n_{+kj} . Ejemplos, en 2-etilciclohexanol $SC_1 = 8$, $Q_{11} = 1$, $n_{111} = 0$; en 2,8-dimetil-3-heptanol, $SC_1 = 2$, $Q_{11} = 1$, $n_{111} = 0$, $SC_2 = 4$, $Q_{21} = 3$, $n_{211} = 1$; en 2,5,5-trimetil-3-etil-3-heptanol, $SC_1 = 7$, $P_{11} = 3$, $e_{11} = 0.8$, $l_{111} = 1$, $SC_2 = 2$, $Q_{21} = 1$, $n_{211} = 0$, $l_{211} = 2$, $SC_3 = 4$, $Q_{31} = 2$, $n_{311} = 0.5$, $l_{co} = 2$.

3.- Se calcula la corrección de anillo cíclico (no aromático) utilizando las ecuaciones (2.3.17) y (2.3.18) y en la Tabla 2.24.

El término de corrección para la i-ésima asociación central es:

$$a_{hc,i} = a_{hc,i}^* + a_{hc,i} \quad (2.3.17)$$

donde:

$$a_{hc,i}^* = a_i^* \sum_{j=1}^{n_c} f_{c_j} \nu_{cl}^j e_i^j$$

$a_{hc,i} = \lambda_i^* Co$; a_i^* , λ_i^* , ν_{cl} y e_i son constantes características. C_j , Co , f_{c_j} , n_c se definen en la ecuación (2.3.10).

Las correcciones en anillo (no aromático) para la totalidad del compuesto con enlace-hidrógeno es:

$$\alpha_{hc} = \sum_{i=1}^{n_A} \alpha_{hc,i} / n_A \quad (2.3.18)$$

4.- Se calculan las correcciones de anillos aromáticos utilizando las ecuaciones (2.3.18) y (2.3.20) y la Tabla 3.24.

La corrección con respecto a la *i*-ésima asociación central es:

$$\alpha_{ha,i} = \alpha_{hr,i} + \alpha_{ha,i} \quad (2.3.19)$$

donde:

$$\alpha_{ha,i} = \alpha_i' \sum_{j=1}^{n_B} f_{bj} \nu_{bj} + \sum_{k=1}^{n_h} \alpha_{ki}'' H_k$$

$$\alpha_{ha,i} = \beta_i' c + \lambda_i' o + \delta_i' mt + \epsilon_i' p$$

α_i' , β_i' , λ_i' , γ_i' , n_i' , ϵ_i' , ν_{bj} y α_{ki}'' son constantes características; *c* = conexión directa entre el grupo funcional con enlazamiento-hidrógeno y el hidrocarburo de los anillos aromáticos.

Las correcciones para el anillo aromático del compuesto completo enlace-hidrógeno es:

$$\alpha_{ha} = \sum_{i=1}^{n_A} \alpha_{ha,i} / n_A \quad (2.3.20)$$

donde n_A está definido en la ec. (2.3.16).

5.- Se suman todas las correcciones estructurales.

6.- Se suman las contribuciones de grupo y correcciones estructurales para obtener el punto normal de ebullición.

Resumiendo, en este método se toman en cuenta, la estructura

del compuesto, el tamaño, forma y efectos polares. Se aplica para compuestos con alto peso molecular que contienen grupos multifuncionales y estructuras complejas por consiguiente este método es preciso y puede ser desarrollado para otras propiedades físicas (50).

2.4 LIMITE DE FLAMABILIDAD

El punto de inflamación o temperatura de inflamación, mucho mas baja que la temperatura de combustión, es aquella en que al contacto de una llama, en un sólo punto, basta para provocar una inflamación el que se propaga por toda la masa, pudiendo llegar a ser explosiva. Si la proporción de gas o de aire es pequeña, la inflamación no se propaga.

Los límites de flamabilidad, es decir, las composiciones de la mezcla a las cuales ésta no es inflamable, depende, en parte, de las condiciones en que se determinan. Cuando se utiliza una fuente débil de encendido, ciertas mezclas pueden no inflamarse cerca de los límites.

Las variaciones normales de la presión atmosférica, no afectan apreciablemente los límites de flamabilidad.

Cualquier líquido volátil que despidiera vapores inflamables a la temperatura ambiente o por debajo de ella se considera peligroso desde el punto de vista de la prevención contra incendios y justifica medios especiales.

En los siguientes párrafos se trata del método de contribución de grupos para el cálculo del límite de flamabilidad.

2.4.1. Martin S., High y Ronald P. Danner (4627)

Los límites de flamabilidad son variables importantes a considerar cuando se diseñan procesos químicos que involucran materiales inflamables. Los límites de inflamación, ya sea superior o inferior, se reporta en porcentaje volumen del componente flamable a 298 K. Entendiéndose por límite de flamabilidad superior la concentración más alta de un material inflamable en una mezcla gaseosa con aire que podría propagar la flama en presencia de un medio de ignición. El límite de flamabilidad inferior está definido análogamente como la concentración más baja que podría propagar la flama.

Este método utiliza una ecuación en la cual se incluye la contribución de grupos y se trabaja en un paquete estadístico estándar para ver la significancia de los parámetros en una regresión matemática estándar. No tratada en esta descripción.

El método es aplicable a compuestos con anillos y a compuestos con cadenas rectas; pero no es aplicable a compuestos que contienen azufre.

Los límites de flamabilidad superior se consideran como regresiones lineales en las contribuciones, de manera que se pueda producir un límite de confianza adecuado.

PREDICCIÓN DEL LÍMITE DE FLAMABILIDAD SUPERIOR.

Se tienen pocos métodos disponibles para la predicción del límite de flamabilidad superior, entre ellos está el de Nuzdha et al. (55), Zabestakis (56), y Shebeko et al (57). El método de Zabestakis se basa en la cantidad estequiométrica del aire necesario para quemar completamente el componente flamable y el método de

Shebeko es un método de contribución de grupos pero ambos se portan como inexactos.

El presente método de contribución de grupos es más confiable para el cálculo del límite de flamabilidad superior y aplica a mayor número de compuestos con menos dificultad. La ecuación (2.4.1) se utiliza para el límite de flamabilidad superior teniendo en cuenta la estructura del compuesto.

$$\phi^u = \exp (3.817 - 0.2627N_c + 1.02 \times 10^{-2}N_c^2 + \sum_{i=1}^{24} h_i W_i) \quad (2.4.1)$$

donde:

h_i : contribución de grupo, Tabla 2.25

W_i : fracción de todos los grupos i en la molécula.

N_c : número de átomos de carbono en el compuesto.

$$W_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{24} n_i} \quad (2.4.2)$$

Con la forma lineal de la ecuación (2.4.1) se utilizan cálculos estadísticos estándar para analizar la significancia de los parámetros de regresión.

Límites de confianza para límites de flamabilidad superior.

Se consideran solamente parámetros lineales en las contribuciones, por lo que los métodos estadísticos estándar pueden aplicarse a los límites de confianza.

Los límites de flamabilidad de un gran número de compuestos, el 95% de los valores experimentales caerán dentro de los límites de confianza.

El valor del límite de flamabilidad puede ser utilizado para

un diseño conservador. En general, el más alto número de carbonos de los compuestos resulta en una mayor precisión en la predicción del límite de flamabilidad superior y tiene el más reducido rango de confianza.

TABLA 2.25 **CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA LÍMITES DE FLAMABILIDAD SUPERIOR**

i	Grupo	h _i	i	Grupo	h _i
1	CH ₄	-0.9307	13	Cl	-0.8153
2	CH ₃	-0.5228	14	2Cl	1.3110
3	CH ₂	0.0	15	3Cl	-2.0110
4	CH	0.0	16	F	0.0
5	H	-0.5628	17	2F	0.0
6	OH	0.0	18	3F	0.0
7	O	1.4580	19	n-Br	0.0
8	C=O	0.0	20	NH ₂	0.0
9	COOH	0.0	21	C=N	0.0
10	C=C	1.1180	22	N	0.0
11	C≡C	4.2750	23	NO ₂	0.0
12	C(O)=O	0.0	24	Anillo C ₆	0.0

2.5. TENSION SUPERFICIAL

Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares, la molécula en el interior del líquido está sujeta a fuerzas atractivas iguales en todas direcciones, mientras que la de la superficie sufre la atracción de otras moléculas en la superficie y de moléculas por debajo de ella. Las moléculas superficiales están sometidas a una fuerza neta que las atrae hacia el interior. Como consecuencia de esto, la superficie se encuentra bajo tensión y por

consiguiente las fuerzas debidas a esta tensión hacen que la muestra líquida adopte un área superficial mínima, estas fuerzas se denominan tensión superficial.

La tensión superficial es una medida del trabajo que se debe hacer para llevar una molécula del interior de un líquido a la superficie, es por eso que los líquidos con más fuerzas intermoleculares tienen una mayor tensión superficial.

La temperatura influye en la tensión superficial, ya que al aumentar ésta, la tensión superficial disminuye.

Así pues, la tensión superficial es el trabajo necesario para producir un aumento unitario del área superficial [erg/cm^2], o la fuerza que actúa sobre una unidad de longitud [dina/cm].

Se describe a continuación un método de contribución de grupos para la determinación de esta propiedad.

2.5.1. Nucleod-Sugden (4)

En este método, se tiene una relación entre la tensión superficial y las densidades del líquido y vapor, la cual se expresa como sigue:

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (2.5.1)$$

donde:

[P]: es un parámetro independiente de la temperatura y además depende de la estructura del compuesto. Los valores de este parámetro están dados en la Tabla 2.26.

σ : es la tensión superficial, esta dada en [dinas/cm]

ρ : es la densidad en (g-mol/cm³).

La relación (2.5.1) es muy sensible a los cambios de los valores de la densidad líquida y del parámetro.

Este método es utilizado para líquidos con enlaces de hidrógeno. El error es normalmente de un 5 a 10%.

Tabla 2.28 CONTRIBUCIONES ESTRUCTURALES PARA EL CALCULO DEL PARAMETRO (P). EN EL CALCULO DE TENSION SUPERFICIAL

Carbono-Hidrogeno	(P)
C	9.0
H	18.5
-CH ₃ -	55.5
-CH ₂ -	40.0*
-CH ₂ -CH(CH ₃)-	133.3
-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-	171.9
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-	211.7
-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	173.3
-CH ₂ -CH ₂ -CH(C(CH ₃) ₂)-	209.5
-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	170.4
-CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	207.5
-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(C(CH ₃) ₂)-	207.9
-CH ₂ -CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₂ -	243.5
-C(CH ₃) ₃ -	199.6
Grupos especiales	
-COO-	63.8
-COOH	73.8
-OH	29.8
-NH ₂	42.5
-O-	20.0
-NO ₂ (nitrito)	74.0
-NO ₂ (nitrato)	93.0
-CO(NH ₂)	91.7
*O (cetona)	
Tres átomos de carbono	22.3
Cuatro átomos de carbono	20.0
Cinco átomos de carbono	18.5
Seis átomos de carbono	17.3
-CHO	66.0
O (no anotado anteriormente)	20.0
N (no anotado anteriormente)	17.5
S	49.1
P	40.3
F	26.1
Cl	53.2
Br	68.0
I	90.3
Enlace etilénico:	
Terminal	19.1
Posición 2,3	17.7
Posición 3,4	15.3
Triple enlace	40.6
Anillo cerrado	
Tres miembros	12.5
Cuatro miembros	6.0
Cinco miembros	3.0
Seis miembros	0.8

* Si n > 12 en C-CH₂->n, aumenta el parámetro P a 40.3

CAPITULO 3

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

- 3.1 CAPACIDAD CALORIFICA
- 3.2 CALOR DE FORMACION ESTANDAR
- 3.3 CALOR DE COMBUSTION
- 3.4 ENTROPIA DE FORMACION ESTANDAR
- 3.5 ENERGIA LIBRE DE FORMACION
- 3.6 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En este capítulo se muestran los diversos métodos de contribuciones de grupo para la estimación de propiedades termodinámicas (C_p , ΔH_f° , S° y ΔG°) que se han desarrollado en los en los últimos años.

Los métodos presentados involucran la estimación del grupo basado en la estructura de la molécula. La forma de evaluación es, en esencia, la misma que se ha descrito en el capítulo anterior. Esto es, una vez teniendo la estructura molecular, se suman las contribuciones de los grupos involucrados, se suman además las contribuciones por correcciones que sean necesario realizar (por isomerismo, enlaces dobles o triples conjugados, etc.), y en el caso de la entropía y energía libre se hacen las correcciones por simetría molecular. Estas contribuciones se obtienen de las tablas correspondientes que se dan junto con la descripción de cada método que ha sido desarrollado por los diversos autores. Los diversos autores han formulado específicamente sus reglas para acompañar sus contribuciones de grupos, por lo que resulta imperativo que estas reglas sean seguidas para obtener estimaciones precisas.

Siempre es conveniente tener presente un claro concepto de la propiedad a evaluar, por lo que, se da una breve definición de las propiedades que se describen en este capítulo.

3.1.1 DEFINICION DE CAPACIDAD CALORIFICA. La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de esa sustancia 1 K. La cantidad calorífica puede depender de la temperatura. Con frecuencia se utilizan cantidades como la capacidad calorífica molar (capacidad calorífica por mol) y la capacidad calorífica específica (capacidad calorífica por unidad de masa), llamada algunas veces simplemente calor específico.

La razón dQ_v/dT del calor transferido desde el medio ambiente con relación al aumento de temperatura del sistema es C_v , la capacidad calorífica del sistema a volumen constante

$$C_v \equiv \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Como la energía del sistema es una propiedad extensiva de estado, la capacidad calorífica también lo es. La capacidad calorífica por mol, es una propiedad intensiva.

La capacidad calorífica de la mayoría de las sustancias no varía mucho para intervalos pequeños de temperatura (en tanto no se tenga un cambio de fase).

El calor transferido desde el medio ambiente con el aumento de temperatura del sistema es la razón dQ_p/dT que a presión constante es el C_p . Por consiguiente, se sabe que:

$$C_p \equiv \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

La capacidad calorífica para líquidos y sólidos es a menudo

pequeña y, excepto para trabajos de gran aproximación es suficiente tomar:

$$C_p = C_v$$

aunque hay algunas excepciones importantes a esta regla. La razón física para la igualdad aproximada de C_p y C_v es evidente. Los coeficientes de expansión térmica para los líquidos y los sólidos son muy pequeños, de manera que el cambio de volumen es muy pequeño al aumentar en un grado. Esto trae como consecuencia, que el trabajo producido por la expansión sea muy pequeño y se requiere poca energía para el pequeño aumento en la separación de las moléculas. Casi todo el calor transferido desde el medio ambiente se transforma en aumento de la energía del movimiento caótico y se manifiesta, por consiguiente, como un aumento de la temperatura casi de la misma magnitud que el de un proceso a volumen constante.

No es práctico medir directamente el C_v de líquido o sólido; el C_p es fácilmente medible, dada la facilidad de medir presiones en lugar de volúmenes.

A continuación se describen algunos métodos de contribución de grupos para la estimación de la capacidad calorífica.

3.1.2 Método de Mott Souders, C. S. Matthews y C. O. Hurd (1949)

Teóricamente este método se basa en la consideración de tres contribuciones: Contribuciones Rotacional de Traslación Externas de las moléculas; Contribuciones Vibracionales de estructuras de grupos tales como: $-CH_3$, $-CH_2-$, $-CH=$, etc.; y Contribuciones por Rotaciones Internas, que se presentan por la rotación de estos

grupos estructurales alrededor de los enlaces internos. El método aplica en el intervalo de temperatura de -100 a 1050 K y los datos que se presentan, en las correspondientes tablas, se tabulan a presión cero, siendo capaz de predecir las capacidades caloríficas y las entalpías para moléculas, incluso complejas.

Por este método, las contribuciones Vibracionales, de Rotaciones Internas y de Traslación Externa para capacidad calorífica y calor contenido (ΔH^0), se evalúan separadamente. Para calcular una capacidad calorífica o ΔH^0 deseada, se evalúa cada una de las tres contribuciones en turno; la suma dará el total de la capacidad calorífica o de calor contenido. La evaluación de las contribuciones consisten de lo siguiente:

a. CONTRIBUCION POR ROTACION TRASLACIONAL EXTERNA

Para moléculas poliatómicas no lineales y temperatura arriba de 100 K.

- a1). A presión constante la contribución a la capacidad calorífica es de $4R$ o 7.95 cal/Cgramo-mol K. Estas incluyen $\frac{1}{2}R$ para rotación externa, $\frac{1}{2}R$ para traslación y R para $C_p^0 - C_v^0$.
- a2). Para las moléculas lineales -excepto $H_2C=C_2H_2$ - es solamente R ya que la constante aditiva decrece a $3 \frac{1}{2}R$ o 6.95 cal/gmol K.
- a3). Las cantidades aditivas para la entalpía son igualmente $4RT$ y $3 \frac{1}{2}RT$. Los valores para $4RT$ se muestran en la Tabla 3.12.

b. CONTRIBUCIONES VIBRACIONALES

Este tipo de contribuciones para capacidad calorífica se

muestran en la Tabla 3.1 para varios grupos.

b1). El total de las capacidades caloríficas vibracionales se evalúa por la adición de las contribuciones de todos los grupos en la molécula.

b2). La presencia de un doble o triple enlace conjugado en una molécula, altera la contribución vibracional de éstos grupos. Las diferencias entre contribuciones conjugadas y no conjugadas se incluyen en la contribución por Rotación Interna (ver Tabla 3.1). Para el caso de triples ligaduras se dan las contribuciones debido al efecto conjugado, en este caso, la contribución por rotación interna inicia con cero.

d. CONTRIBUCION POR ROTACION INTERNA

Este tipo de contribución se da cuando se tiene una rotación alrededor de algún enlace simple en el cuál los grupos en ambos extremos del enlace tienen extensas energías.

d1). La proporción de adquisición de esta energía esta gobernada por los elementos de inercia de ambos grupos, el número mínimo de potencial y la barrera potencial que obstaculiza la rotación. La Tabla 3.1 muestra las contribuciones para la capacidad calorífica.

d2). Dos rotaciones en diferentes moléculas no dan la misma contribución, pero es claro que esto marcará una "característica" a seguir. Extrayendo un simple grupo esquemático de la molécula en consideración usualmente puede

indicar cuál característica rotacional debe ser elegida.

d3). Los tipos de rotación inercial que se utilizan para los cálculos se muestran en la Tabla 3.1 con números romanos que nos indican el tipo de rotación interna. Cuando la barrera potencial que restringe la rotación es muy frágil (500 cal/mol o menos), la contribución para la capacidad calorífica de una rotación interna es muy cercana a $\frac{1}{2}RT$ a todas las temperaturas superiores a 255 K. Un ejemplo de ello, es la rotación de un grupo metil en tolueno. Dado que las fuerzas restrictivas son muy bajas, debido a la amplia separación de los grupos rotacionales, este tipo de rotación es llamada "Libre" para distinguirlas de otras rotaciones "Restringidas".

d4). Una contribución por rotación interna puede efectuarse por cada enlace simple carbono-carbono pero no cuando existe un múltiple enlace en el extremo de la cadena. Así, $-C\equiv H$ no da

contribución, pero $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ sí.

Las comparaciones que se hacen de éste método con valores teóricos reportados en la literatura y experimentales, muestran que la concordancia, en general, rara vez es de más de 3% y solamente se encuentra una diferencia de 1.3% en promedio (48).

Basándose en los mismos principios, éste método es posible aplicarlo en el cálculo de la entalpía, ΔH , como se muestra en la sección 3.2.3.

TABLA 3.1 CAPACIDAD CALORIFICA A PRESION CERO
CONTRIBUCIONES VIBACIONALES

TEMP K	PARAFINICOS			CICLOPARAFINICOS		AROMATICOS		ACETILENICOS		OLEFINICOS				
	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH	-C-	-CH ₂ - (S)	-CH ₃ - (S)	-C=	-C=	H ₂ C=	-C≡	H ₂ C=	HC=	-C=	=C=
116	0.02	0.33	0.06	2.12	0.39	0.57	INTERVALO	0.09	1.10	0.33	1.56	1.01	
144	0.06	0.66	1.51	3.42	0.53	0.80	DE	0.24	1.60	0.04	0.69	2.46	1.61	
200	0.29	1.35	2.97	5.50	1.00	1.49	LIQUIDOS	0.76	2.50	0.27	1.50	3.94	2.55	
255	0.77	2.14	4.10	7.19	1.71	2.10	1.41	4.37	1.37	3.13	0.74	2.30	4.90	3.27
311	1.47	3.04	5.10	8.36	2.50	3.11	2.10	4.23	1.90	3.53	1.30	3.93	5.60	3.77
366	2.33	3.96	6.05	9.20	3.50	4.09	2.76	5.43	2.33	3.03	2.06	3.74	6.20	4.12
421	3.20	4.07	6.09	10.01	4.41	5.05	3.30	5.00	2.67	4.07	2.74	4.36	6.64	4.37
477	4.06	5.76	7.65	10.61	5.25	5.93	3.96	6.26	2.90	4.26	3.37	4.91	7.02	4.50
533	4.09	6.34	8.34	11.09	6.02	6.74	4.46	6.60	3.20	4.42	3.94	5.40	7.34	4.52
589	5.60	7.22	8.84	11.48	6.74	7.46	4.90	6.90	3.42	4.55	4.47	5.92	7.63	4.64
644	6.39	7.87	9.47	11.01	7.30	8.11	5.20	7.15	3.61	4.67	4.96	6.34	7.00	4.93
700	7.04	8.47	9.93	12.00	7.97	8.70	5.64	7.36	3.79	4.77	5.41	6.71	8.09	5.00
755	7.59	8.82	10.31	12.30	8.50	9.24	5.96	7.55	3.95	4.86	5.02	7.03	8.27	5.12
811	8.20	9.50	10.71	12.49	8.99	9.74	6.26	7.71	4.11	4.94	6.20	7.32	8.43	5.19
866	8.83	9.93	11.04	12.64	9.43	10.10	6.52	7.81	4.26	5.01	6.56	7.50	8.56	5.27
922	9.24	10.33	11.34	12.70	9.84	10.50	6.75	7.96	4.40	5.07	6.00	7.93	8.60	5.33
977	9.82	10.71	11.60	12.90	10.22	10.95	6.97	8.06	4.53	5.13	7.19	8.05	8.79	5.39
1033	10.25	11.06	11.84	13.00	10.57	11.30	7.16	8.14	4.76	5.19	7.40	8.27	8.89	5.44
1089	10.63	11.37	12.04	13.09	10.89	11.61	7.34	8.20	4.70	5.23	7.75	8.46	8.90	5.45
1144	11.05	11.66	12.24	13.16	11.10	11.89	7.50	8.26	4.89	5.27	7.93	8.63	9.05	5.52
1200	11.50	11.93	12.42	13.22	11.43	12.15	7.65	8.30	5.09	5.32	8.21	8.70	9.12	5.56
1255	11.72	12.10	12.50	13.20	11.60	12.30	7.79	8.34	5.11	5.36	8.42	8.91	9.10	5.59
1311	12.01	12.40	12.73	13.33	11.93	12.60	7.92	8.30	5.20	5.40	8.62	9.04	9.24	5.61
1366	12.29	12.61	12.86	13.30	12.14	12.80	8.04	8.41	5.29	5.43	8.81	9.16	9.20	5.63
1477	12.30	12.97	13.10	13.45	12.52	13.15	8.26	8.47	5.45	5.40	9.14	9.37	9.36	5.60
1589	13.01	13.20	13.30	13.51	12.85	13.46	8.45	8.53	5.60	5.52	9.43	9.55	9.41	5.72
1700	13.39	13.55	13.47	13.57	13.14	13.71	8.59	8.59	5.72	5.56	9.67	9.69	9.46	5.74
1811	13.96	13.70	13.62	13.61	13.30	13.93	8.71	8.65	5.83	5.60	9.89	9.81	9.50	5.76
1922	14.17	13.90	13.74	13.64	13.59	14.11	8.82	8.69	5.93	5.64	10.00	9.92	9.55	5.78

Ciclo-
pentano

Ciclo-
hexano

Alifaticos

TABLA 3.1 (Continuación)

TEMP K	CONTRIBUCIONES ROTACIONALES INTERNAS										
	I	II	III	IV	Va	Vb	VI	VII	VIII	IX	X
	-CHC ₂ -H ₂ -	CH ₂ -CH ₂ -	R-CH	R-C-	R-CH=	R-CH=	=CH-CH=	=C=C=	R-C=	CH ₂ -CH ₂	1/RR
116	1.60	1.03	1.12	0.93	1.44	1.08	0.84	0.68	1.24	0.87	0.99
144	1.99	1.33	1.39	1.21	1.73	1.69	1.34	0.67	1.54	1.20	E
200	2.64	1.74	1.76	1.60	2.02	1.40	2.09	0.81	1.91	1.65	L
255	3.00	1.95	2.00	1.05	2.00	1.34	2.70	0.91	2.10	1.93	M
311	3.17	2.11	2.13	2.02	2.00	1.24	3.07	0.91	2.16	2.10	I
366	2.99	2.17	2.19	2.13	1.09	1.110	3.27	0.83	2.14	2.61	S
421	2.65	2.16	2.10	2.20	1.79	1.14	3.21	0.72	2.07	1.97	H
477	2.46	2.10	2.14	2.22	1.69	1.11	3.03	0.63	1.98	1.93	O
533	3.30	2.05	2.00	2.22	1.60	1.09	2.00	0.55	1.89	1.04	A
589	2.15	1.90	2.01	2.10	1.52	1.07	2.79	0.49	1.81	1.76	
644	2.02	1.90	1.93	2.13	1.45	1.06	2.56	0.44	1.72	1.69	C
700	1.90	1.82	1.05	2.00	1.40	1.05	2.44	0.39	1.63	1.62	U
755	1.00	1.74	1.76	2.02	1.36	1.04	2.33	0.36	1.50	1.56	A
811	1.72	1.60	1.71	1.95	1.32	1.04	2.23	0.34	1.53	1.50	L
866	1.64	1.63	1.60	1.09	1.20	1.03	2.14	0.35	1.40	1.45	Q
922	1.50	1.57	1.60	1.03	1.25	1.03	2.06	0.32	1.44	1.41	U
977	1.53	1.53	1.56	1.70	1.22	1.02	1.99	0.31	1.40	1.33	I
1033	1.40	1.40	1.51	1.73	1.20	1.02	1.93	0.30	1.36	1.34	E
1089	1.43	1.43	1.47	1.60	1.10	1.02	1.80	0.20	1.33	1.32	R
1144	1.40	1.40	1.43	1.64	1.16	1.02	1.83	0.27	1.31	1.29	T
1200	1.36	1.30	1.40	1.60	1.15	1.01	1.70	0.26	1.20	1.27	E
1255	1.53	1.33	1.56	1.70	1.22	1.02	1.99	0.31	1.40	1.30	H
1311	1.40	1.40	1.51	1.73	1.20	1.02	1.93	0.30	1.36	1.34	P
1366	1.27	1.30	1.33	1.49	1.11	1.01	1.66	0.23	0.21	1.22	E
1477	1.22	1.27	1.29	1.44	1.10	1.01	1.50	0.22	1.10	1.19	R
1509	1.10	1.24	1.25	1.39	1.09	1.01	1.52	0.21	1.16	1.16	A
1700	1.16	1.21	1.22	1.35	1.00	1.00	1.47	0.20	1.14	1.14	T
1811	1.15	1.10	1.20	1.34	1.00	1.00	1.42	0.19	1.12	1.12	U
1922	1.14	1.16	1.10	1.20	1.07	1.00	1.36	0.10	1.10	1.11	A
	n-butano		isobutano	propileno		1,3-butadieno	isobutileno				
		propano	neopentano	cis-2-buteno		diacetileno	etano		rotacion		libre

4
TABLA 3.1 (Continuacion)

TEMP K	CONTRIBUCIONES ROTACIONALES INTERNAS										
	I	II	III	IV	Va	Vb	VI	VII	VIII	IX	X
	-CH ₂ -H ₂ -	CH ₂ -CH ₂ -	R-CH	R-C-	R-CH=	R-CH=	=CH-CH=	=C=C-	R-C=	CH ₂ -CH ₂	1/2R
116	1.60	1.03	1.12	0.93	1.44	1.00	0.04	0.60	1.24	0.07	0.99
144	1.99	1.33	1.39	1.21	1.73	1.69	1.34	0.67	1.54	1.20	E
200	2.64	1.74	1.76	1.60	2.02	1.40	2.09	0.81	1.91	1.65	L
255	3.00	1.95	2.00	1.05	2.00	1.34	2.70	0.91	2.10	1.93	M
311	3.17	2.11	2.13	2.02	2.00	1.24	3.07	0.91	2.16	2.10	I
366	2.90	2.17	2.19	2.13	1.09	1.110	3.27	0.03	2.14	2.61	S
421	2.65	2.16	2.10	2.20	1.79	1.14	3.21	0.72	2.07	1.97	H
477	2.46	2.10	2.14	2.22	1.69	1.11	3.03	0.63	1.90	1.93	O
533	3.30	2.05	2.00	2.22	1.60	1.09	2.00	0.55	1.09	1.04	A
589	2.15	1.90	2.01	2.10	1.52	1.07	2.79	0.49	1.01	1.76	
644	2.02	1.90	1.93	2.13	1.45	1.06	2.56	0.44	1.72	1.69	C
700	1.90	1.02	1.05	2.00	1.40	1.05	2.44	0.39	1.63	1.62	U
755	1.00	1.74	1.76	2.02	1.36	1.04	2.33	0.36	1.50	1.56	A
811	1.72	1.60	1.71	1.95	1.32	1.04	2.23	0.34	1.53	1.50	L
866	1.64	1.63	1.60	1.09	1.20	1.03	2.14	0.35	1.40	1.45	Q
922	1.50	1.57	1.60	1.03	1.25	1.03	2.06	0.32	1.44	1.41	U
977	1.53	1.53	1.56	1.70	1.22	1.02	1.99	0.31	1.40	1.33	I
1033	1.40	1.40	1.51	1.73	1.20	1.02	1.93	0.30	1.36	1.34	E
1089	1.43	1.43	1.47	1.60	1.10	1.02	1.00	0.20	1.33	1.32	R
1144	1.40	1.40	1.43	1.64	1.16	1.02	1.03	0.27	1.31	1.29	T
1200	1.36	1.30	1.40	1.60	1.15	1.01	1.70	0.26	1.28	1.27	E
1255	1.53	1.53	1.56	1.70	1.22	1.02	1.99	0.31	1.40	1.30	H
1311	1.40	1.40	1.51	1.73	1.20	1.02	1.93	0.30	1.36	1.34	P
1366	1.27	1.30	1.33	1.49	1.11	1.01	1.66	0.23	0.21	1.22	E
1477	1.22	1.27	1.29	1.44	1.10	1.01	1.50	0.22	1.10	1.19	R
1509	1.10	1.24	1.25	1.39	1.09	1.01	1.52	0.21	1.16	1.16	A
1700	1.16	1.21	1.22	1.35	1.00	1.00	1.47	0.20	1.14	1.14	T
1011	1.15	1.10	1.20	1.34	1.00	1.00	1.42	0.19	1.12	1.12	U
1922	1.14	1.16	1.10	1.20	1.07	1.00	1.36	0.10	1.10	1.11	R
	n-butano		isobutano	propileno		1,3-butadieno	isobutileno				A
		propano	neopentano	cis-2-buteno	diacetileno	etano	rotacion				libre

3.1.3 Método de Sidney W. Benson y Jerry H. Buss. (1958).

Este método de contribución de grupos es aplicable para la estimación de C_p° , ΔH_f° , S_{298}° . Las contribuciones se dan sólo para átomos con valencia mayor que la unidad. Para cada grupo, el átomo clave es dado u obtenido pero seguido por una notación especificando los otros átomos enlazados a el átomo clave. Por ejemplo, C-(C)CH₃ se refiere a un átomo de carbono enlazado a otro carbono y tres hidrógenos, que es el -CH₃. Las contribuciones para éste método se muestran en la Tabla 3.2.

Para emplear éste método, es necesario estar al tanto con la notación utilizada, por ejemplo, Cd se refiere a un átomo de carbono el cual participa en un enlace doble con otro átomo de carbono, asumiendo tener la valencia de dos. Notas al final de las tablas definen términos los cuales no son inmediatamente obvios.

Además, Eigenmann et al. (1962) modificó varios valores de ΔH_f° . Shaw (1963) extendió el método para nitroaromáticos, O'Neal y Benson (1964) consideran compuestos policíclicos. Otras contribuciones, incluidas en la Tabla 3.2, han sido determinadas por Shell Development Co. (1965) y por Olson (1966).

En la Tabla 3.2. se incluye lo siguiente:

- Grupos de hidrocarburos
- Correcciones Next-Nearest-Neighbor (efecto del elemento vecino)
- Correcciones para compuestos con anillos
- Compuestos que contienen oxígeno
- Correcciones por tipos de anillo para compuestos que contienen oxígeno.
- Compuestos que contienen nitrógeno

Tabla 3.2 CONTRIBUCIONES DE GRUPO DE BENSON PARA PROPIEDADES DE GAS IDEAL

Grupo ^b	ΔH° Kcal/gmol	S° cal/gmol K	C_p , cal/g-mol K a:					
			300	400	500	600	800	1000
Grupos Hidrocarburos								
C-C(CH ₃) ₂	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-C(CH ₃) ₂ CH ₂	-4.95	9.42	5.50	6.95	8.25	9.35	11.07	12.34
C-C(CH ₃)CH ₂	-1.90	-12.07	4.54	6.00	7.17	8.05	9.31	10.05
C-C(CH ₃) ₂	0.50	-35.10	4.37	6.13	7.36	8.12	8.77	8.75
Cd-C(CH ₃) ₂	6.26	27.61	5.10	6.37	7.51	8.50	10.07	11.27
Cd-C(CH ₃)CH ₂	9.59	7.67	4.16	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45
Cd-C(CH ₃) ₂	10.34	-12.70	4.10	4.61	4.99	5.26	5.80	6.06
Cd-C(CH ₃)CH ₂	6.78	6.38	4.45	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99
Cd-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)	8.88	-14.60	(4.40)	(5.27)	(5.93)	(6.18)	(6.50)	(6.62)
Cd-C(CH ₃) ₂	4.60							
Cd-C(CH ₃)CH ₂	6.78	6.40	4.45	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99
Cd-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)	8.64	(-14.60)	(4.40)	(5.37)	(5.93)	(6.18)	(6.18)	(6.62)
Cd-C(CH ₃) ₂	8.00							
Cd-C(CH ₃)CH ₂	8.78	6.40	4.45	5.79	6.75	7.42	8.35	8.99
Cd-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)	8.56	...	4.40	5.37	5.93	6.18	6.50	6.62
C-C(CH ₃) ₂ CH ₂	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-C(CH ₃) ₂ CH ₂	-4.29	(10.20)	(4.70)	(6.80)	(8.40)	(9.60)	(11.30)	(12.60)
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)	1.16	...	3.57	5.08	7.51	8.37	9.00	9.02
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)	1.06	(-34.72)	(3.99)	(6.04)	(7.43)	(8.28)	(8.92)	(8.96)
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-4.76	9.8	5.12	6.66	6.32	9.49	11.22	12.48
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-1.48	(-11.70)	(4.16)	(5.91)	(7.31)	(8.19)	(9.46)	(10.19)
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)CH ₂	-1.24	...	3.74	5.65	7.32	8.30	9.54	10.31
C-C(CH ₃) ₂ CH ₂	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)CH ₂	-4.73	10.30	4.95	6.55	7.93	9.08	10.66	12.19
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-1.72	(-11.20)	(3.99)	(5.61)	(6.89)	(7.78)	(9.10)	(9.90)
C-C(CH ₃) ₂ CH ₂	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)CH ₂	-4.66	9.30	5.84	7.61	8.98	10.01	11.49	12.54
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	-0.98	(-12.20)	(4.88)	(6.65)	(7.90)	(8.75)	(9.73)	(10.25)
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	2.81	(-35.18)	(4.37)	(6.79)	(8.09)	(8.78)	(9.19)	(8.96)
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)CH ₂	-1.24	...	3.74	5.65	7.32	8.30	9.54	10.31
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	1.16	...	3.57	5.08	7.51	8.37	9.00	9.02
C-C(CH ₃) ₂ C(CH ₃)CH ₂	-4.29	(10.20)	(4.70)	(6.80)	(8.40)	(9.60)	(11.30)	(12.60)
Ci-CH ₃	26.93	24.70	5.27	5.99	6.49	6.87	7.47	7.96
Ci-CH ₂	27.95	6.35	3.13	3.48	3.61	4.09	4.60	4.92
Ci-C(CH ₃)	29.20	(6.43)	(2.57)	(3.54)	(3.90)	(4.92)	(5.34)	(5.50)
Ci-C(CH ₃) ₂	(29.20)	6.43	2.57	3.51	3.51	4.92	5.34	5.50
Ce-CH ₃	3.30	11.53	3.24	4.44	5.46	6.30	7.54	8.41
Ce-CH ₂	5.51	-7.69	2.87	3.14	3.58	4.15	4.96	5.44
Ce-C(CH ₃)	5.68	-7.80	3.59	3.97	4.38	4.72	5.28	5.61
Ce-C(CH ₃) ₂	5.70	-7.80	3.59	3.97	4.38	4.72	5.28	5.61
Ce-C(CH ₃) ₂	4.95	-8.64	3.33	4.22	4.89	5.27	5.78	5.95
Ce	24.20	6.00	3.90	4.40	4.70	5.00	5.30	5.50

Tabla 3.2 (Continuación).

Grupo ^b	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$S_{f,298}^{\circ}$	C_p , cal/g-mol K a:					
	Kcal/gmol	cal/gmol K	300	400	500	600	800	1000
Correcciones Next-Nearest-Neighbor (efecto vecino)								
Alcano (lento)	0.80							
Alqueno (lento)	0.80							
cis	1.00		-1.34	-1.09	-0.81	-0.61	-0.39	-0.28
orto	0.57	-1.61	1.12	1.35	1.30	1.17	0.88	0.69
Correcciones que se aplica a compuestos con anillo.								
Anillo(s)								
Ciclopropano(C3)	27.60	32.10	-3.05	-2.53	-2.10	-1.90	-1.77	-1.67
Ciclopropano(C2)	53.70	33.60						
Ciclobutano(C4)	28.20	29.80	-4.61	-3.89	-3.14	-2.64	-1.89	-1.39
Ciclobutano(C2)	29.80	29.00	-2.53	-2.19	-1.99	-1.99	-1.48	-1.33
Ciclopentano(C10)	6.30	27.30	-6.50	-5.50	-4.90	-3.80	-2.80	-1.90
Ciclopentano(C2)	5.90	25.80	-5.99	-5.35	-4.99	-4.14	-2.93	-2.28
Ciclopentadieno	6.00	29.00	-4.30					
Ciclohexano(C6)	0.00	19.00	-5.80	-4.10	-2.90	-1.30	1.10	2.20
Ciclohexano(C2)	1.40	21.50	-4.28	-3.04	-1.98	-1.43	-0.29	0.68
Cicloheptano(C1)	6.40	15.90						
Ciclooctano(C8)	9.90	16.50						
Naftaleno	...	8.10						
Compuestos que contienen Oxígeno								
CO-<CO>(H)	-26.00	...	6.72	7.83	8.90	9.89	11.43	12.12
CO-<CO>(C)	-29.20	...	5.48	6.32	7.18	7.87	9.00	9.76
CO-<CO>(C ₂)	-32.50	...	5.97	6.70	7.41	8.02	8.87	9.36
CO-<CO>(C ₃)	-32.50	...	2.18	2.75	3.08	3.03	6.29	7.06
CO-<CO>(C)	-35.10	4.78	5.97	6.70	7.40	8.02	8.87	9.36
CO-<CO>(H)	-32.10	34.63	7.03	7.87	8.82	9.68	11.16	12.20
CO-<C>(H)	-31.70	...	7.03	7.87	8.82	9.68	11.16	12.20
CO-<C>(s)	-38.10	...	5.25	6.77	7.67	8.48	9.62	9.85
CO-<C>(C)	-30.50	...	5.68	6.92	7.70	8.30	9.39	9.76
CO-<C>(H)	-34.00	...	6.40	7.72	8.61	9.65	11.49	12.00
CO-<C>(s)	-31.40	15.01	5.99	6.32	7.09	7.78	8.89	9.61
CO-<C>(H)	-29.10	34.63	7.03	7.87	8.82	9.68	11.16	12.20
CO-<H>(s)	-26.00	53.67	8.47	9.38	10.45	11.52	13.37	14.81
O-<CO>(CO)	-32.50	...	2.08	2.70	3.11	3.42	3.68	4.18
O-<CO>(s)	-50.90	...	-0.41	1.78	3.20	4.00	5.13	5.85
O-<CO>(C)	-49.00	...	3.70	3.70	3.70	3.70	4.20	4.20
O-<CO>(C ₂)	-46.90	...	1.44	2.98	3.98	4.49	4.97	5.20
O-<CO>(C)	-44.30	9.39	3.90	3.61	4.19	4.62	4.99	4.82

Tabla 3.2 (Continuación).

Grupo ^b	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$S_{f,298}^{\circ}$	C_p , cal/g-mol K a:					
	Kcal/gmol	cal/gmol	K 300	400	500	600	800	1000
Compuestos que contiene Nitrógeno								
O-(CO)CH	-58.10	24.52	3.81	4.98	5.80	6.34	7.19	7.75
O-(O)CO	(-4.50)	(9.40)	(3.70)	(3.70)	(3.70)	(3.70)	(4.20)	(4.20)
O-(O)CH	-16.27	27.85	5.17	5.79	6.28	6.66	7.15	7.51
O-(C ₂)z	-32.80	10.10	3.40	3.70	3.70	3.80	4.40	4.60
O-(C ₂)CO	-31.90	9.70	3.40	3.70	3.70	3.80	4.40	4.60
O-(C ₂)z	-21.10	...	1.09	1.22	1.50	1.99	2.85	3.51
O-(C ₂)CO	-22.60	...	3.40	3.70	3.70	3.80	4.40	4.60
O-(C ₂)CH	-37.90	29.10	4.30	4.50	4.80	5.20	6.00	6.60
O-(O)z	-23.70	8.68	3.40	3.70	3.70	3.80	4.40	4.60
O-(O)CH	-37.90	29.07	4.33	4.45	4.62	5.23	6.02	6.61
C ₂ -(CO)CO	9.00	...	5.59	7.00	7.48	7.75	8.02	8.13
C ₂ -(CO)CO	9.40	...	3.73	4.48	5.02	5.40	5.95	6.37
C ₂ -(CO)CH	8.50	...	3.79	4.90	5.84	6.54	7.80	8.74
C ₂ -(CO)C ₂	8.90	...	(4.40)	(5.37)	(5.93)	(6.18)	(6.50)	(6.82)
C ₂ -(O)CO	10.30	...	4.10	4.61	4.99	5.28	5.80	6.08
C ₂ -(O)CH	8.60	...	4.15	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45
C ₂ -(CO)	9.70	...	2.67	3.14	3.68	4.15	4.95	5.44
C ₂ -(O)	-0.90	-10.20	3.90	5.30	6.20	6.60	6.90	6.90
C-(CO)z(CH)z	-7.60	...	5.60	7.05	8.39	9.68	11.58	12.87
C-(CO)COz(CH)	-1.90	-12.00	6.21	7.55	8.99	9.21	9.18	9.63
C-(CO)CO(CH)z	-5.20	9.60	6.20	7.70	8.70	9.50	11.10	12.20
C-(CO)COz	1.80	...	5.07	6.98	7.81	8.27	8.80	8.82
C-(CO)CHz	-10.10	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-(O)zCO	-16.60	...	1.59	3.65	6.20	7.39	7.62	8.48
C-(O)zCO(CH)	-16.30	...	5.06	7.28	9.03	9.41	10.31	10.75
C-(O)zCHz	-15.10	...	2.83	5.09	7.52	9.12	10.32	11.29
C-(O)(C ₂)CHz	-8.10	9.70	3.71	6.27	8.28	9.79	11.79	18.20
C-(O)(C ₂)CO(CH)	-6.08	...	5.14	7.30	8.83	9.43	10.23	10.60
C-(O)(C ₂)CHz	-6.90	...	4.66	6.67	8.65	9.68	11.54	12.73
C-(O)COz	-6.60	-33.96	4.33	6.19	7.25	7.70	8.20	8.24
C-(O)COz(CH)	-7.20	-11.00	4.80	6.64	8.10	8.73	9.81	10.40
C-(O)CO(CH)z	-8.10	9.80	4.99	6.89	8.30	9.43	11.11	12.33
C-(O)CHz	-10.10	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.03	14.77
C-(O)CHz	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-(O)CO(CH)z	-6.60	9.80	5.25	6.90	8.28	9.39	11.09	12.34
C-(O)COz(CH)	-9.20	-11.70	4.67	6.32	7.64	8.39	9.58	10.23
C-(O)COz	-3.20	-34.10	4.35	6.15	7.31	7.91	8.49	8.50
N-(CO)CHz	4.80	29.71	5.72	6.51	7.32	8.07	9.41	10.47
N-(CO)z(CH)	15.40	8.94	4.20	5.21	6.13	6.83	7.90	8.65
N-(CO)	24.40	-13.46	3.48	4.56	5.43	5.97	6.56	6.67
N-(O)CHz	11.40	29.13	6.10	7.38	8.43	9.27	10.54	11.52
N-(O)CO(CH)	20.90	9.61	4.82	5.80	6.50	7.00	7.60	8.30
N-(O)COz	29.20	-13.90	1.56	2.50	3.31	3.67	4.62	4.69
N-(O)CC ₂ (CH)	22.10	...	3.28	4.05	4.75	5.31	6.26	6.91

Tabla 3.2 (Continuación).

Grupo ^{a, g}	ΔH_f°	S_f°	C_p , cal/g-mol K a:					
	Kcal/gmol	cal/gmol	K 300	400	500	600	800	1000
Compuestos que contienen Nitrógeno								
N(-H)	(16.30)	(12.30)	2.95	4.58	6.45	7.71	9.13	9.92
N(-C)	21.30	...	2.48	3.34	3.95	4.29	4.59	4.90
N(-Ca)	18.70	...	2.60	3.22	3.61	4.22	4.70	5.12
NA(-H)	25.10	26.80	4.38	4.99	5.44	5.94	6.77	7.42
NA(-C)	32.50	8.00	2.70	4.10	4.92	5.34	5.69	5.71
N(-Ca)(H) ₂	4.80	29.71	5.72	6.31	7.32	8.07	9.41	10.47
N(-Ca)(C)(H)	14.90	...	3.82	4.89	5.71	6.28	7.19	7.73
N(-Ca)(C) ₂	26.20	...	0.62	2.02	3.27	4.13	5.23	5.99
N(-Ca)(C)(H)	16.30	...	2.16	3.12	4.13	5.10	6.75	7.99
Ca(-N)	-0.50	-9.59	3.95	5.21	5.94	6.32	6.53	6.96
NA(-N)	23.00	...	2.12	4.18	5.51	6.77	8.86	7.05
CO(-N)(H)	-29.80	34.93	7.03	7.87	8.62	9.58	11.16	12.20
CO(-N)(C)	-32.80	18.20	5.37	6.17	7.07	7.66	9.62	11.19
N(-CO)(H) ₂	-14.90	24.69	4.07	5.74	7.13	8.29	9.96	11.22
N(-CO)(C)(H)	-4.40	3.90	3.67	5.08	5.95	6.76	8.67	8.54
N(-CO)(C) ₂	4.70	...	1.83	3.79	5.24	6.19	7.11	7.42
N(-CO)(Ca)(H)	0.40	...	3.03	3.91	4.60	5.58	6.23	6.32
N(-CO)(C)(H)	-19.50	...	3.59	5.54	6.70	7.39	7.95	8.19
N(-CO)(C)(C)	-5.90	...	1.07	3.10	4.31	5.00	5.48	6.12
N(-CO)(C)(Ca)	-0.50	...	0.98	3.08	4.23	4.85	5.28	6.29
C(-CN)(C)(H) ₂	22.50	40.20	11.10	13.40	15.50	17.20	19.70	21.30
C(-CN)(C)(C)(H)	25.80	19.80	11.00	12.70	14.10	15.40	17.30	18.60
C(-CN)(C) ₂	29.00	-2.80	8.65	11.16	12.89	14.05	15.54	16.19
C(-CN)(C)(C) ₂	...	29.40	14.72	17.79	20.00	21.61	23.78	24.96
Ca(-CN)(H)	37.40	36.58	9.80	11.70	13.30	14.50	16.30	17.30
Ca(-CN)(C)	39.15	15.91	9.74	11.28	12.48	13.25	14.45	14.93
Ca(-CN) ₂	84.10	...	13.60	16.55	18.68	20.25	22.34	23.59
Ca(-NO) ₂ (H)	...	44.40	12.30	15.10	17.40	19.20	21.60	23.20
Ca(-NO) ₂	35.80	20.50	9.80	11.20	12.30	13.10	14.20	14.90
Cl(-CN)	63.80	35.40	10.30	11.30	12.10	12.70	13.69	14.30
C(-NO ₂)(C)(H) ₂	-15.10	48.40	12.59	15.82	18.52	20.66	23.79	25.00
C(-NO ₂)(C)(C)(H)	-15.60	26.00	11.99	15.21	17.72	19.61	22.18	23.70
C(-NO ₂)(C) ₂	...	3.90	9.69	13.34	15.96	17.62	19.41	20.86
C(-NO ₂)(C)(H)	-14.90	...	17.32	22.82	27.07	30.21	34.35	36.83
O(-NO)(C)	-5.90	41.90	9.10	10.30	11.20	12.00	13.30	13.90
O(-NO ₂)(C)	-19.40	48.50	9.54	11.54	13.25	15.50	18.39	17.30
Compuestos que contienen halógenos								
C(-F) ₂ (C)	-198.40	42.50	12.70	15.00	16.40	17.90	19.30	20.20
C(-F) ₂ (H)(C)	-109.30	39.10	9.90	12.00	13.70	15.10	16.70	17.80
C(-F)(H) ₂ (C)	-51.50	35.40	8.10	10.00	12.00	13.00	15.20	16.60
C(-F) ₂ (C) ₂	-97.00	17.80	9.90	11.80	13.50	14.40	16.10	16.80

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla 3.2 (Continuación).

Grupo	$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}$	S_{form}°	C_p° , cal/g-mol K a:					
	Kcal/gmol	cal/gmol K	300	400	500	600	800	1000
Grupos que contienen halógenos								
C-(F)(H)(C)O ₂	-49.00	14.00	7.30	9.04	10.47	11.55	13.10	14.01
C-(F)O ₂	-48.50	...	8.80	8.80	10.20	11.15	12.43	12.72
C-(F)(Cl)CO	-108.30	40.50	13.70	18.10	17.50	18.80	19.80	20.40
C-(Cl)CO	-20.70	50.40	18.30	18.00	19.10	19.80	20.80	21.10
C-(Cl)(H)(C)O	-18.90	43.70	12.10	14.00	15.40	16.50	17.90	18.70
C-(Cl)(H)CO	-16.50	57.80	8.90	10.70	12.30	13.40	15.30	16.70
C-(Cl)CO ₂	-22.00	22.40	12.20	14.88	15.95	16.48	18.05	17.02
C-(Cl)(H)CO ₂	-14.80	17.80	9.00	9.90	10.50	11.20	13.90	14.60
C-(Cl)CO ₂	-12.80	-5.40	9.30	10.50	11.00	11.30	12.40	12.70
C-(Br)CO	...	55.70	18.70	18.00	18.80	19.40	19.90	20.30
C-(Br)(H)CO	-5.40	40.80	9.10	11.00	12.60	13.70	15.50	16.80
C-(Br)(H)CO ₂	-3.40	...	8.93	10.88	11.95	12.84	14.05	14.72
C-(Br)CO ₂	-0.40	-2.00	9.30	11.00	11.50	12.30	13.30	13.30
C-(I)(H)CO	8.00	43.00	9.20	11.00	12.90	13.90	15.80	17.20
C-(I)(C)(C)(H)	13.32	...	8.13	10.02	11.82	12.60	14.00	14.90
C-(I)(C)(C)(H) ₂	8.19	...	8.82	10.81	12.07	14.04	15.95	17.34
C-(I)CO ₂	13.00	0	8.83	11.75	12.82	13.45	13.79	13.60
C-(Cl)(Br)(H)CO	...	45.70	12.40	14.00	15.60	16.30	17.90	19.00
N-(F)CO	-7.80	...	8.25	10.13	11.52	12.80	14.37	14.98
C-(Cl)(C)(C)(H)	-21.80	15.00	9.85	10.41	11.05	11.57	12.45	13.14
C-(I)(C)(H)	26.00	54.80	12.59	14.79	16.21	17.12	18.31	19.03
C-(I)(C)(H) ₂	3.80	40.70	8.22	10.49	12.23	13.95	15.35	16.57
C-(F) ₂	-77.50	37.30	9.70	11.00	12.00	12.70	13.80	14.50
C-(Cl) ₂	-1.80	42.10	11.40	12.50	13.30	13.90	14.60	15.00
C-(Br) ₂	...	47.80	12.30	13.20	13.90	14.30	14.90	15.20
C-(F)(Cl)	...	39.80	10.30	11.70	12.60	13.30	14.20	14.70
C-(F)O	...	42.50	10.80	12.00	12.80	13.60	14.30	14.70
C-(Cl)(Br)	...	45.10	12.10	12.70	15.50	14.10	14.70	14.70
C-(F)(Cl)	-37.50	32.80	9.60	8.40	9.50	10.50	11.80	12.70
C-(Cl)(H)	-1.2	35.40	7.90	9.20	10.30	11.20	12.30	13.10
C-(Br)(H)	11.00	38.20	8.10	9.50	10.60	11.40	12.40	13.20
C-(I)(H)	24.80	40.50	8.80	10.00	10.90	11.80	12.60	13.30
C-(C)(Cl)	-2.10	15.00	8.00	8.40	8.50	9.00	9.20	9.40
C-(C)(I)	23.80	...	8.00	9.20	9.10	9.40	9.50	9.60
C-(C)(Cl)	-3.56	...	8.30	9.20	9.40	9.90	9.90	9.90
C-(C)(Cl)	22.14	...	9.20	9.90	10.00	10.30	10.30	10.10
Cl-(Cl)	...	33.40	7.90	8.40	8.70	9.00	9.40	9.60
Cl-(Br)	...	36.10	8.30	8.70	9.00	9.20	9.50	9.70
Cl-(I)	...	37.90	8.40	8.80	9.10	9.30	9.60	9.80
Ca-(F)	-42.80	15.10	6.30	7.60	8.50	9.10	9.30	10.20
Ca-(Cl)	-3.80	18.90	7.40	8.40	9.20	9.70	10.22	10.40
Ca-(Br)	10.70	21.60	7.80	8.70	9.40	9.90	10.30	10.50
Ca-(I)	24.00	23.70	8.00	8.90	9.60	9.90	10.30	10.50

Tabla 3.2 (Continuación).

Grupo	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Kcal/gmol	S_{298}° cal/gmol K	$C_p, \text{ cal/g}\cdot\text{mol K a:}$					
			300	400	500	600	800	1000
C-(Ca)(CF) ₂	-152.70	42.80	12.50	15.30	17.20	18.50	20.10	21.10
C-(Ca)(Br)(CH) ₂	-8.90	...	9.29	11.10	12.47	13.69	15.59	18.71
C-(Cl) ₂ (CO)(CH)	-17.80	...	12.80	14.78	15.85	16.85	17.93	18.98
C-(Cl) ₂ (CO)	-19.60	...	17.00	18.75	19.55	19.95	20.63	20.98
CO-(Cl)(CO)	-30.20	...	8.87	9.44	10.24	11.06	12.63	13.56

Correcciones para compuestos de halógenos más cercanos

Orto (F)(F)	5.00	...	0	0	0	0	0	0
Orto (Cl)(Cl)	2.20	...	-0.50	-0.44	-0.55	-0.53	-0.28	-0.02
Orto (alc.)(halo)	0.60	...	0.42	0.44	0.28	0.19	0.12	0.14
Cis (halog)(halo)	0.30	...	-0.19	-0.01	-0.03	-0.17	0	-0.03
Cis (halog)(alc)	-0.80	...	-0.97	-0.70	-0.53	-0.47	-0.24	-0.13




Grupos sulfuro-orgánicos

C-(H) ₂ (S)	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-(O)(H)(S)	-5.65	9.88	5.38	7.08	8.69	9.97	12.28	14.15
C-(O) ₂ (H)(S)	-2.64	-11.32	4.85	6.51	7.78	8.99	9.90	10.57
C-(O) ₂ (S)	-0.55	-34.41	4.57	6.27	7.45	8.15	8.72	8.10
C-(Ca)(H) ₂ (S)	-4.73	...	4.11	6.75	8.70	10.15	11.93	13.10
C-(Ca)(H)(S)	-6.45	...	5.00	5.99	6.67	10.00	12.41	14.29
Ca-(S)	-1.80	10.20	3.90	5.30	6.20	6.60	6.90	6.90
Ca-(H)(S)	8.56	8.00	4.18	5.03	5.81	6.50	7.65	8.45
Ca-(O)(S)	10.93	-12.41	3.80	3.57	3.83	4.09	4.41	5.00
S-(O)(H)	4.62	52.73	5.88	6.20	6.51	6.78	7.30	7.71
S-(Ca)(H)	11.98	12.66	5.12	5.25	5.57	6.03	6.99	7.84
S-(O) ₂	11.51	15.45	4.99	4.98	5.02	5.07	5.41	5.73
S-(O)(CO)	9.97	...	4.22	5.08	5.56	5.77	5.87	5.87
S-(CO) ₂	-4.54	16.48	4.79	5.58	5.53	6.29	7.04	8.73
S-(Ca)(O)	19.16	...	3.02	3.39	3.71	4.04	4.62	5.00
S-(Ca) ₂	25.90	...	2.00	2.01	2.24	2.74	3.80	4.71
S-(S)(O)	7.05	12.37	5.23	5.42	5.51	5.51	5.38	5.12
S-(S)(Ca)	14.50	...	2.89	3.39	3.72	4.15	4.78	5.10
S-(S) ₂	3.04	13.36	4.70	5.00	5.10	5.20	5.30	5.40
C-(SO) ₂ (CH) ₂	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-(O)(SO) ₂ (H) ₂	-7.72	...	4.55	6.42	7.95	9.18	10.95	12.22
C-(O) ₂ (SO)	-3.95	...	3.06	4.28	4.84	6.00	7.54	7.99
C-(Ca)(SO) ₂ (H) ₂	-7.35	...	4.40	6.36	6.94	9.25	10.97	12.25
Ca-(SO)	2.30	...	2.67	3.14	3.68	4.15	4.96	5.44
SO-(O) ₂	-14.41	18.10	8.88	10.03	10.59	10.79	10.98	11.17
SO-(Ca) ₂	-12.00	...	5.72	9.09	9.70	11.45	11.46	11.25
C-(SO) ₂ (H)	-10.08	30.41	6.19	7.84	9.40	10.79	13.02	14.77
C-(O)(SO) ₂ (H)	-7.68	...	5.38	7.08	8.60	9.97	12.28	14.15
C-(O) ₂ (SO) ₂ (H)	-2.62	...	4.42	6.25	7.56	8.48	9.64	10.30

Tabla 3.2 (Continuación)

Grupo	ΔH° ₁₂₀₀ Kcal/gmol	S° ₁₂₀₀ cal/gmol K	Cp, cal/g-mol K a:					
			300	400	500	600	800	1000
Grupos sulfuro-orgánicos								
C-(C)s(SO ₂)	-0.61	...	2.32	4.38	5.70	6.49	7.27	7.46
C-(C ₂)s(SO ₂)CH ₂	-7.14	...	5.00	6.99	8.67	10.07	12.41	14.29
C-(C ₂)s(SO ₂)CH ₂	-5.54	...	3.71	6.57	8.28	9.79	11.69	13.20
C ₂ -(SO ₂)	2.3	...	2.67	3.14	3.68	4.15	4.96	5.44
Ca-(H)(SO ₂)	12.53	...	3.04	4.67	5.93	6.84	7.87	8.67
Ca-(C)(SO ₂)	14.47	...	1.65	3.11	3.96	4.60	5.33	5.67
SO ₂ -(C ₂)s(C ₂)	-68.56	...	9.89	11.67	13.35	14.61	15.72	15.92
SO ₂ -(C ₂)s	-73.58	...	11.52	11.67	13.35	14.28	15.36	15.88
SO ₂ -(C ₂)s	-69.74	20.90	10.18	11.74	12.92	13.77	15.13	16.00
SO ₂ -(C ₂)s(C ₂)	-72.29	...	9.94	11.50	13.45	14.51	15.62	15.92
SO ₂ -(C ₂)s	-68.56	...	8.36	11.03	13.55	14.94	15.86	15.96
SO ₂ -(C ₂)s(C ₂)	-75.25	...	9.81	11.50	13.52	14.73	15.71	16.03
CO-(SO ₂)	-35.56	15.43	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
S-(CH ₂)CO	-1.41	31.20	7.63	8.09	8.12	8.17	8.50	8.24
C-(S)CF ₃	...	38.90	9.88	18.01	14.83	16.37	18.17	19.11
CS-(N) ₂	-31.56	15.43	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
N-(CSO)(H) ₂	12.78	29.19	6.07	7.28	8.18	8.91	10.09	10.68
S-(SO)(N)	-4.90	...	3.70	3.70	3.70	3.70	4.20	4.20
N-(SO)(CO) ₂	29.90	...	3.97	5.17	6.21	6.94	7.99	9.24
SO-(N) ₂	-31.56	...	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
N-(SO ₂)(CO) ₂	16.00	...	4.20	5.88	6.12	6.53	6.83	6.34
SO ₂ -(N) ₂	-31.56	...	5.59	6.32	7.09	7.76	8.89	9.61
N-(SO ₂)(CO) ₂	-20.40	...	6.02	6.35	7.54	8.23	9.03	9.19

Correcciones a anillos para compuestos que contienen azufre

	H ₃ C - CH ₂	17.70	29.47	-2.85	-2.59	-2.66	-3.02	-4.32	-5.62
Sulfuro de trimetileno (2) ^o									
	H ₃ C - CH ₃	19.37	27.18	-4.59	-4.18	-3.91	-3.91	-4.60	-5.70
Tiofeno (2) ^o									
	HC - CH	1.73	23.56	-4.90	-4.67	-3.68	-3.66	-4.41	-5.57

NOTAS:

- Datos obtenidos de otras referencias (42).
- Ca representa un átomo de carbono unido a otro átomo de carbono por un doble enlace. Es considerado divalente. Por ejemplo, el 2-penteno tiene

Tabla 3.2 (Continuación)

los grupos C-CCOCH₃, C₂-CCOCH₃ dos veces, C-CCOCH₃ y C-CCOCH₃. C₁ representa a un átomo de carbono unido a otro átomo de carbono por una triple ligadura. Este es considerado monovalente. Por ejemplo, propino que tiene a los grupos C₁-CH₃, C₁-CC₂ y C-CCOCH₃. C₂ representa un átomo de carbono en un anillo aromático. Se le considera monovalente. Por ejemplo, *p*-etil tolueno que tiene a los grupos C-CCOCH₃, C-CC₂(CCOCH₃), C-CC₂(CH₃) C₂-CC₂ dos veces, C₂-CH₃ en cuatro ocasiones. C₃ representa un grupo alélico, >C=C<; el último de los carbonos es tratado como un C₂ normal. Por ejemplo, 1,2-butadieno, que tiene los grupos C₂, C₂-CH₃, C₂-CCOCH₃ y C-CCOCH₃.

^cCuando uno de los grupos es *t*-butil, la corrección cis = 4; cuando ambos son *t*-butil, la corrección cis = 10; y cuando las dos correcciones son cis alrededor de un doble enlace la corrección total es igual a 10.

^dEl valor es 1.2 para but-2-eno, pero es cero para otros dienos y 0.6 para trienos.

^eEl número entre paréntesis cerca de cada anillo es el número de simetría.

^fN₁ representa un doble enlace de nitrógeno en iminas; N₂(C₂) representa un nitrógeno en piridina; N₃ representa un doble enlace de nitrógeno en compuestos azo.

- Grupos de halógenos
- Correcciones Next-Nearest-Neighbor^o para compuestos halógenos
- Grupos organoazufres
- Correcciones en anillos que contienen azufre.

Cuando esta aplicación se utiliza con cautela, el método es preciso para gases ideales, los errores son casi siempre menores que 1% para un gran número de compuestos (6).

3.1.4 Método de D. N. Rihani y L. K. Doraiswamy. (608)

Una de las formas más generales de la capacidad calorífica es la siguiente:

$$C_p^o = a + bT + cT^2 \quad (3.1.1)$$

Mediante un exámen de las capacidades caloríficas de varios compuestos a diferentes temperaturas, D. N. Rihani y L. K. Doraiswamy, observaron que para una ecuación de cuatro constantes da mucho mayor representación de los datos que el de tres constantes. Basándose en que cualquier función termodinámica de algún hidrocarburo o parafina puede ser expresada como la suma de contribuciones de grupos característicos y correcciones, más un término de corrección por simetría de la molécula.

Dado que el efecto de simetría no existe en relaciones para capacidad calorífica, la contribución de cada grupo para la capacidad calorífica de un compuesto puede ser expresada como:

$$(C_p^o)_{\text{grupo}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.1.2)$$

^o efecto del vecino más cercano.

en donde las constantes a, b, c y d son constantes características de cada grupo en particular. Por lo tanto, la capacidad calorífica de cualquier compuesto puede ser determinada por la ecuación:

$$(C_p^0)_{\text{comp}} = \Sigma a + EbT + EcT^2 + EdT^3 \quad (3.1.3)$$

Los valores de las constantes a, b, c y d de la ecuación (3.1.4) se obtuvieron en base a las correlaciones por el método de mínimos cuadrados. para obtener tales correlaciones se tomaron en cuenta las distintas formas moleculares como son los hidrocarburos alifáticos (Tabla 3.3); hidrocarburos aromáticos (Tabla 3.4); formación de anillos, alcanos y alquenos, (Tabla 3.5); grupos que contienen oxígeno (Tabla 3.6); grupos que contienen nitrógeno (Tabla 3.7); grupos que contienen azufre y halógenos (Tabla 3.8).

La precisión del presente método es aceptable, en general, sólo se obtienen pequeñas desviaciones con respecto a datos reportado en forma experimental. La precisión del método parece ser más grande a temperaturas más altas.

A 300 K, la desviación promedio es casi 3%, mientras que en rango de temperaturas de 400 a 1500 K la desviación estimada es menos que 2% y para hidrocarburos el error promedio es casi de 1.5%, mientras que para no-hidrocarburos es prácticamente de 4% (43).

3.1.5. C. F. Chueh y A. C. Swanson. (1978).

Proponen un método generalizado de contribución de grupos

TABLA 3.3 GRUPOS HIDROCARBUROS ALIFATICOS

Grupo	α	$b \times 10^2$	$c \times 10^4$	$d \times 10^5$
-CH ₃	0.6087	2.1413	-0.0652	0.001133
>CH ₂	0.3945	2.1363	-0.1197	0.002596
=CH ₂	0.5266	1.8357	-0.0954	0.001950
>C< ^H	-3.5232	3.4158	-0.2816	0.008015
>C<	-5.8307	4.4541	-0.4208	0.012830
H>C=CH ₂	0.2773	3.4580	-0.1918	0.004130
>C=CH ₂	-0.4173	3.8857	-0.2783	0.007364
H>C=C< ^H	-3.1210	3.8060	-0.2359	0.005504
H>C=C< ^H	0.9377	2.9904	-0.1749	0.003918
>C=C< ^H	-1.4714	3.3942	-0.2371	0.006063
>C=C<	0.4736	3.5183	-0.3150	0.009205
H>C=C=CH ₂	2.2400	4.2896	-0.2566	0.005908
>C=C=CH ₂	2.6308	4.1658	-0.2845	0.007277
H>C=C=C< ^H	-3.1249	6.6643	-0.5766	0.017430
≡CH	2.8443	1.0172	-0.0690	0.001866
-C≡	-4.2315	7.8689	-0.2973	0.009930
HC≡	-1.4572	1.9147	-0.1233	0.002985
-C≡	-1.3883	1.5159	-0.1089	0.002659
≡C	0.1219	1.2170	-0.0855	0.002122

Tabla 3.4 GRUPOS HIDROCARBUROS AROMATICOS




Grupo	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ⁶
HC 	-1.4572	1.9147	-0.1233	0.002985
-C 	-1.3883	1.5159	-0.1069	0.002659
++C 	0.1219	1.2170	-0.0355	0.002122

Tabla 3.5 CONTRIBUCIONES DEBIDAS A LA FORMACION DE ANILLOS

Anillo:	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ⁶
de 3 miembros	-3.5320	-0.0300	0.0747	-0.005514
de 4 miembros	-8.6530	1.0780	-0.0425	-0.000250
de 5 miembros				
pentano	-12.2850	1.8609	-0.1037	0.002145
penteno	-6.8813	0.7818	-0.0345	0.000591
de 6 miembros				
hexano	-13.3823	2.1392	-0.0429	-0.001865
hexeno	-8.0238	2.2239	-0.1915	0.005473

Tabla 3.6 GRUPOS QUE CONTIENEN OXIGENO




Grupo	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ⁶
-OH	6.5128	-0.1347	0.0414	-0.001823
-O-	2.8481	-0.0100	0.0454	-0.002728
H				
-C=O	3.5184	0.9437	0.0614	-0.006978
>C=O	1.0018	2.0783	-0.0614	0.004494
O				
-C-O-H	1.4055	3.4832	-0.2557	0.008886
				
-C 	2.7350	1.0751	0.0667	-0.009230
O 	-3.7344	1.3727	-0.1265	0.003789

Tabla 3.7 GRUPOS QUE CONTIENEN NITROGENO				
Grupo	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ³
-C≡N	4.5104	0.5461	0.0269	-0.003790
-N≡C	5.0660	0.3492	0.0259	-0.002436
-NH ₂	4.1783	0.7378	0.0679	-0.007310
>NH	-1.2530	2.1932	-0.1604	0.000000
>N-	-3.4677	2.9433	-0.2673	0.007828
N ⁺ ₃	2.4456	0.3436	0.0171	-0.002719
-NO ₂	1.0698	2.5401	-0.1871	0.004750

Tabla 3.8 GRUPOS QUE CONTIENEN AZUFRE				
Grupo	a	b x 10 ²	c x 10 ⁴	d x 10 ³
-SH	2.5597	1.3347	-0.1169	0.003820
-S-	4.2296	0.1127	-0.0026	-0.000072
S ⁺ ₂	4.0824	-0.0301	0.0731	-0.006081
-SO ₂ H	6.9218	2.4735	0.1776	-0.022445

TABLA 3.9 CONTRIBUCIONES PARA CAPACIDADES CALORIFICAS LIQUIDAS A 20 C

Grupo	Valor	Grupo	Valor
Alcano:		Oxígeno:	
-CH ₃	8.80	-O-	8.40
-CH ₂ -	7.25	>C=O	12.85
>CH-	5.00	H-C=O	12.65
		H	
		O	
>C<	1.75	-C-OH	19.10
		O	
Olefina:		-C-O-	14.50
=CH ₂	5.20	-CH ₂ OH	17.50
=C<H	5.10	>CHOH	18.20
=C<	3.60	>C<OH	26.60
		-OH	10.70
Alquino:		-ONO ₂	28.50
-CaH	5.90		
-Ca	5.90	Halógeno:	
		-Cl (1 ^{er} o 2 ^o C)	6.00
Nitrógeno:		-Cl (3 ^{er} o 4 ^o C)	6.00
H ₂ N-	14.00	-Br	9.00
H		-F	4.00
>N-	10.50	-I	6.60
>N-	7.50		
-N= (en anillo)	4.50	Hidrógeno:	
-CaN	13.90	H- (Para ác. fórmico, cianuros, etc)	3.50
Azufre:			
-SH	10.70		
-S-	8.00		

Nota:

Añadir 4.5 para cualquier grupo carbono el cual cumple el siguiente criterio: "Un grupo carbono el cual esta unido por un enlace sencillo a un grupo carbono, estando enlazado por doble o triple ligadura, con un tercer grupo carbono". En algunos casos un grupo carbono cumple con el criterio anterior más de una vez. En estos casos se debe añadir 4.5 para cada vez que el criterio se cumpla.

Excepciones para lo anterior:

- 1.- No tomar en cuenta la adición para los grupos -CH₃.
- 2.- Para el grupo -CH₂- que cumpla el criterio, añadir 2.5 en lugar de 4.5. Sin embargo, cuando el grupo -CH₂- cumpla el criterio más de una vez, entonces la adición es de 2.5 para la primera y 4.5 para cada adición subsiguiente.
- 3.- No tomar en cuenta la adición para cualquier grupo carbono en un anillo.

aditivos, en el cual puede estimarse la capacidad calorífica de líquidos como función de la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta cerca de la temperatura crítica, basándose sólo en la información que proporciona la estructura molecular. El método estima la capacidad calorífica del líquido a 20 C. Esto, entonces, se usa como un punto base del cual las capacidades caloríficas se calculan entonces a otras temperaturas.

Esto proporciona cierta ventaja sobre los otros métodos descritos pues, sólo calculan la capacidad calorífica, a lo más cerca del punto de fusión y además se tiene poca disponibilidad de datos experimentales a temperaturas más altas.

Basándose en los datos reportados por Johnson y Huang (2) y Shaw (3) se obtienen los datos reportados en la Tabla 3.9, la cual se presenta con notas explicativas que resulta más simple pero aplicable a más compuestos con pequeñas pérdidas de precisión.

El ajuste entre el C_p experimental y el valor estimado esta dentro del 2 y 3% y casi siempre es menor que 5%.

Para obtener la capacidad calorífica por este método, al utilizar la Tabla 3.9, debe de tenerse especial cuidado en las notas que se dan para su uso y las que hay que analizar cuando se realice algún ejercicio.

3.2 ENTALPIAS (ΔH°) --CALOR DE FORMACION ($\Delta H_{f(298)}^\circ$, $\Delta H_{f(T)}^\circ$) Y CALOR DE COMBUSTION (ΔH_c°)--.

3.2.1 DEFINICION DE ENTALPIA. Como es sabido la entalpia es

el potencial termodinámico definido por la función:

$$H = U + pV$$

Siendo U la energía interna del gas, p su presión y V su volumen.

La entalpia es una propiedad cuyo significado físico es

$$\text{ENTALPIA} = \text{ENERGIA INTERNA} + \text{ENERGIA DE FLUJO}$$

Las entalpias tienen las dimensiones de una energía. Es una función de estado, es decir, su valor para un sistema termodinámico en un estado dado sólo depende de dicho estado, y no de las transformaciones que el sistema ha seguido para llegar a aquél .

Utilizando la definición de H se sabe que:

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

o sea

$$\Delta H = Q_p$$

la cual establece que un proceso a presión constante el calor transferido desde el medio ambiente es igual al aumento de entalpia del sistema. Los efectos del calor se miden, por lo general, a presión constante; por tanto, estos efectos de calor indican la variación de entalpia del sistema, no los cambios en su energía. Para calcular los cambios energéticos en procesos a presión constante, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\Delta U + p\Delta V = Q_p$$

Esta expresión tiene una aplicación inmediata en la vaporización de un líquido a temperatura y presión constantes. El calor transferido desde el medio ambiente es el calor de vaporización y como la transformación se realiza a presión constante, $Q_{vap} = \Delta H_{vap}$.

Si una transformación entálpica es al mismo tiempo adiabática ($dQ = 0$) e isobárica ($dp = 0$), también es isoentálpica, es decir la entalpía permanece constante ($dH = 0$).

El método de contribución de grupos para la evaluación de las entalpías se encuentra aún poco desarrollado, sin embargo, con los métodos ya existentes, que se describirán a continuación, se tiene suficiente material para, en un momento dado, poder evaluar esta propiedad del compuesto, o compuestos, por complejos que pudieran ser.

3.2.2 J. L. Franklin.

J. L. Franklin obtiene datos para el cálculo de la entalpía en base a la correlación que realiza, basándose en que las funciones de calor y de energía libre para parafinas normales gaseosas, las cuales se pueden expresar como funciones del número de átomos de carbono en la molécula y los efectos de temperatura, estiramiento y flexión de ligaduras, etc.. (Pitzer 1970).

Franklin sugirió para parafinas de cadena larga, que alguna propiedad termodinámica P de hidrocarburos puede ser aproximada por:

$$P = \left\{ \begin{array}{c} \text{Contribuciones estructurales} \\ \text{de los grupos} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{correcciones necesarias} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Correcciones por la simetría} \\ \text{de la molécula} \end{array} \right\} \quad (3.2.1)$$

por lo que es posible que el ΔH_f° se pueda considerar como una función aditiva de los grupos que se tengan en la molécula. Para el cálculo del calor de formación los efectos de simetría y los isómeros ópticos no se toman en cuenta.

El método originalmente se desarrolla para parafinas, sin embargo, Franklin lo amplía para otros hidrocarburos característicos.

La Tabla 3.10 da los valores de ΔH_f° para todos los grupos característicos de hidrocarburos. Estos valores se calcularon para compuestos en estado gaseoso ideal con una actividad de 1. Para diferenciar en las tablas los grupos resonantes característicos, las ligaduras carbono-carbono se muestran con una flecha de dos cabezas.

Obviamente, el núcleo aromático puede tener tres tipos de grupos resonantes como son:



en el anillo bencénico. $\begin{array}{c} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{array} \text{C}-$ representa un átomo de carbono

en un núcleo aromático, enlazado a un radical alquilo u otro

aromático, y $\begin{array}{c} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{array} \text{C} \leftrightarrow$ representa los átomos de carbono a un punto de

TABLA 3.10 ΔH_f° PARA GRUPOS DE HIDROCARBUROS DE GASES IDEALES
 (En kilocalorias/gramo-mol: temp en K)







TEMP.	0	298	400	500	600	800	1000	1200	1500
CH ₃	-8.25	-10.12	-10.71	-11.22	-11.64	-12.27	-12.64	-12.82	-12.87
CH ₂	-3.673	-4.925	-5.223	-5.465	-5.648	-5.871	-5.941	-5.885	-5.692
CH	0.18	-1.09	-1.17	-1.12	-1.05	-0.80	-0.50	-0.12	0.23
C	1.74	0.80	1.07	1.45	1.69	2.77	3.50	4.38	5.34
H ₂ C=	7.20	6.25	5.88	5.57	5.30	4.88	4.60	4.44	4.31
	15.73	15.00	14.47	14.01	13.62	13.03	12.67	12.50	12.39
	19.03	17.83	17.57	17.37	17.17	16.92	16.82	16.83	16.82
	20.31	18.89	18.42	18.07	17.77	17.37	17.14	17.09	17.12
	18.20	16.89	16.68	16.53	16.40	16.23	16.15	16.24	16.39
	21.10	20.19	20.10	20.08	20.07	20.13	20.24	20.44	20.75
	25.08	24.57	24.74	24.88	25.05	25.38	25.75	(26.2)	(26.9)
=C≡	33.0 ^a	33.42	33.59	33.71	33.82	33.99	34.03	34.05	34.06
HC≡	27.15	27.10	27.07	27.02	26.97	26.81	26.65	26.50	26.27
-C≡	27.12	27.34	27.42	27.48	27.50	27.53	27.48	27.51	27.45
CH	4.00	3.30	3.09	2.92	2.79	2.59	2.47	2.42	2.40
C-	9.75	5.57	5.59	5.63	5.62	5.72	5.85	5.99	6.14
C≡ ^a	5.29	4.28	4.33	4.28	4.27	4.53	4.16	3.51
≡ CH ₂	11.3 ^a	10.08	9.81	9.64	9.48	9.25	9.12	9.06	9.05
≡ C ^H	12.65	12.04	12.11	12.16	12.17	12.27	12.43	12.59	12.68
C ₆ cicloparaf	1.10	-0.45	-1.13	-1.57	-1.96	-2.12	-1.85	-1.41	-0.52
C ₅ cicloparaf	6.72	5.69	4.94	4.28	3.74	3.00	2.57	2.22	1.90
C ₄ cicloparaf ^a	18.8	18.04	18.00	17.6	17.00	16.40	16.60	15.20	14.40
C ₃ cicloparaf	24.4	24.22	23.87	23.58	23.38	22.89	22.50	22.15	21.60

TABLA 3.10 (Continuación)

TEMP.	(En kilocalorías/gramo-mol; Temp en K)					
	0	299	400	500	600	800 1000 1200 1500
(Factores de corrección para cadenas parafínicas)						
Etil en la cadena princ.	1.5	-----			0.8	----->
3 grupos CH adyacentes	1.6	-----			2.3	----->
Grupos C y CH adyacentes	2.9	-----			2.5	----->
C's cuaternarios adyacen.	5.0	-----			5.4	----->
C cuaternario no adyacente para metilos terminales	2.1	-----			1.7	----->
Factores de corrección para sustituyentes en núcleos aromáticos						
1,2-Dimetil o 1,3-metiletil	0.1	-----			0.6	----->
1,2-metiletil o 1,2,3-trimetil	0.9	-----			1.4	----->
^a Estimado por interpolación o extrapolación.						

núcleos aromáticos condensados. Por este método también se puede calcular la energía calorífica para grupos no hidrocarburos en un intervalo de temperatura corto (Tabla 3.11).

Al realizar comparaciones de los datos calculados con los reportados en la literatura (A.P.I. (5)) se tienen concordancias hasta de 1 Kcal, pero sólo en algunos casos estas concordancias son menos precisas. Esta aproximación es suficiente para obtener muchos datos, pero no es satisfactoria para cálculos de isomerización en muchos casos. Especialmente para isomerización cis-trans de cicloparafinas sustituidas.












3.2.3. Mott Souders Jr., C. S. Matthews y C. O. Hurd (6)

Como ya se mencionó en la descripción del cálculo de capacidad calorífica que hacen estos mismos autores, este método es capaz de calcular la entalpía para hidrocarburos. Las bases para éste cálculo son las mismas consideraciones dadas para el cálculo de la capacidad calorífica.

Las contribuciones de traslación rotacional externa son las mismas que se describieron en la sección 3.1.2, y las contribuciones bracionales y de rotación interna para el cálculo de la entalpía, se dan en la Tabla 3.12.

Con esta correlación se tiene una discrepancia de aproximadamente 3%. La principal causa de discrepancia radica en el tratamiento de la restringida rotación interna. La entalpía difiere entre dos temperaturas dadas, superiores a 280 K, sin embargo, muestra excelente concordancia con las tablas del A.P.I. (5) para intervalos de temperaturas de 530 K o más.

TABLA 3.11 ΔH_f° PARA GRUPOS NO HIDROCARBUROS DE GASES IDEALES
(En kilocalorias/gramo-mol, Temp. en K)

TEMP.	0	298	500	1000	Compuesto
-OH (primario)	-40.1	-41.9	-42.2	-40.6	Etanol
-OH (secunda.)	-43.1	-44.9	-44.6	-41.4	Isopropanol
-OH (tercia.)	-45.9	-49.2	-48.9	-44.4	terc-butil alcohol
-OH (fenol)	-44.0	-45.9	-45.6	-39.9	Fenol
	-32.7	-33.9	-34.0	-33.9	Acetaldehido
	-30.6	-31.6	-31.2	-30.5	Acetona
	-83.1	-84.6	-83.0	-80.4	Acido acético
 (éster)	-79.8	Acetato de etilo
 (eter)	-27.2	Diétil eter
	-102.6	Anhidrido acético
-NH ₂	2.8	Metilamina
	12.0	Dimetilamina
	-19.2	Trimetilamina
	-0.8	Anilina
-NO ₂	-8.5	Nitrometano
-ONO	-10.9	Etilnitrito
-ONO ₂	-18.4	Etilnitrato
-C≡N	29.5	Acetonitrilo
	44.4	Metilisocianida
-SH	5.7	Etilmercaptano
-S-	11.6	Diétil sulfuro
	11.3	Tiofeno

3
TABLA 3.12 (CONTINUACION)

TEMP K	CONTRIBUCIONES CARACTERISTICAS INTERNAS ROTACIONALES											
	I -CH ₂ -CH ₂ -	II CH ₂ -CH ₂ -	III R-CH ₂	IV R-C-C	Va R-CH=	Vb R-CH=	VI =CH-CH=	VII =C=C=	VIII R-C=C	IX CH ₂ -CH ₂	1/2 X RT	4RT
116	173.9	71.1	78.5	59.9	114.3	248.1	71.8	59.8	95.9	55.0	208.3	1666.2
144	261.0	120.3	139.5	112.7	193.0	328.0	126.3	90.5	164.2	104.0	259.0	2063.5
200	491.6	282.5	290.7	254.4	381.6	483.1	298.3	165.4	337.7	247.5	357.3	2858.1
255	779.0	468.9	488.3	427.5	588.4	627.5	538.3	252.9	539.5	429.7	456.6	3652.7
311	1095	674.0	695.8	622.8	792.2	755.6	827.3	344.1	753.8	628.3	555.9	4447.3
366	1399	888.6	912.1	829.8	986.8	976.6	1146	438.7	968.2	832.0	655.2	5241.9
421	1676	1105	1131	1046	1171	992.6	1471	588.1	1179	1033	754.6	6036.5
477	1932	1318	1347	1267	1344	1185	1783	575.7	1382	1228	853.9	6831.8
533	2171	1526	1558	1489	1589	1215	2078	674.6	1576	1416	953.2	7625.6
589	2393	1727	1773	1708	1665	1323	2356	685.5	1761	1597	1052.5	8428.2
644	2603	1921	1968	1924	1814	1438	2619	732.8	1937	1769	1151.9	9214.8
700	2798	2105	2149	2136	1958	1535	2869	774.2	2185	1935	1251.2	10009
755	2984	2283	2338	2348	2096	1648	3188	811.2	2267	2094	1358.5	10884
811	3168	2454	2505	2538	2228	1744	3336	845.9	2424	2247	1448.7	11598
866	3328	2628	2674	2731	2357	1847	3554	888.6	2575	2395	1549.1	12393
922	3498	2779	2937	2916	2485	1958	3764	915.9	2728	2539	1648.5	13188
977	3645	2937	2995	3096	2688	2053	3967	947.4	2861	2678	1747.8	13982
1033	3793	3088	3147	3271	2728	2155	4163	977.4	2999	2814	1847.1	14777
1089	3939	3234	3296	3443	2848	2257	4353	1007	3135	2948	1946.4	15571
1144	4088	3376	3448	3688	2965	2359	4539	1034	3266	3079	2045.7	16366
1200	4219	3517	3583	3771	3081	2468	4719	1061	3336	3209	2145.1	17161
1255	4352	3253	3721	3927	3194	2561	4895	1086	3523	3334	2244.3	17955
1311	4484	3788	3858	4081	3387	2662	5067	1111	3649	3458	2343.8	18758
1366	4612	3919	3991	4231	3419	2763	5235	1135	3772	3588	2443.0	19544
1477	4861	4177	4253	4524	3648	2965	5557	1181	4013	3822	2641.8	21134
1589	5188	4426	4587	4888	3859	3167	5867	1225	4248	4055	2848.4	22723
1700	5333	4688	4752	5078	4075	3368	6166	1265	4477	4285	3039.0	24312
1811	5565	4988	4995	5346	4291	3568	6455	1305	4786	4513	3237.6	25981
1922	5794	5141	5231	5683	4585	3768	6733	1341	4938	4737	3436.3	27498

n-butano

isobutano

propileno

1,3-butadieno

isobutileno

rot. libre

propano

neopentano

cis-2-butano

diacetileno conj. fact

etano

trans-rot. ext. CP - Cv

Contenido de calor = 0 a 8 R; unidades = Btu/lb mol.

3.2.4. Mott Souders Jr., C. S. Matthews y C. O. Hurd (1949)

Seguidamente, estos mismos autores desarrollaron una forma más de contribución de grupos (52), esta vez para estimar el calor de formación y la entropía. Para evaluar estas propiedades se hace la división de grupos del Tipo I con las cuales se evalúan las propiedades a estado estándar y que sólo dependen de la estructura molecular. Para el cálculo de valores a altas temperaturas se requiere de un sistema de correlación más complejo, es aquí dónde se toman en cuenta (para los grupos ramificados) las variaciones en los tipos de rotaciones internas; estas variaciones requieren de factores adicionales y son denominados grupos del tipo II.

Cabe señalar que las denominaciones de "grupos del Tipo I y del Tipo II" son utilizadas únicamente en el método desarrollado por Mott Souders et al., y no se generaliza para los métodos desarrollados por otros autores.

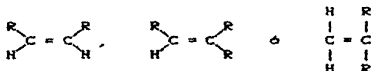
a. USO DE LOS GRUPOS DEL TIPO I PARA EL CALCULO DE CALORES DE FORMACION.

- a1). Escribir la fórmula estructurada
- a2). Se listan las contribuciones de los grupos.
- a3). Las contribuciones adicionales se presentan por la conjugación de dobles o triples enlaces, y en su caso, por el efecto adyacente de alguna cadena de carbonos en la posición orto (para cada caso) en hidrocarburos aromáticos.
- a4). El número de simetría y el número por isómeros ópticos, no se utilizan en el cálculo de calor de formación.

a5). Sin embargo, debe tenerse muy en cuenta algunas contribuciones adyacentes.

a6). Igualmente, el calor de formación se obtiene simplemente sumando las contribuciones de los grupos de las estructuras, conjugaciones y adyacentes. Todos los valores necesarios para estos cálculos se presentan en las Tablas 3.36 y 3.37 .

Debe notarse el uso de dos grupos -HC= . El primero se utiliza siempre que una molécula contenga grupos en la posición adyacente (cis), como el cis-2-buteno o trans-3-metil-2-penteno. También se utiliza cuando no hay el efecto cis-trans. Este grupo, así, se utilizará siempre que aparezcan las siguientes estructuras:



donde R es un grupo alquilo. El grupo (HC=) trans, se utiliza solamente cuando aparece la siguiente estructura.



b. EVALUACION DE GRUPOS DEL TIPO II

Después de la obtención de ΔH_f° a 298.16 K, a partir de grupos del tipo I, se puede proceder a calcular esta propiedad a temperaturas mayores. Basta una suma de los valores para las contribuciones de grupos por vibración, la contribución por rotación interna y la contribución $4R$ a la temperatura deseada a partir de las Tablas 3.13 y 3.14, en donde se listan valores hasta 2000 K.

TABLA 3.13 CONTRIBUCIONES DE GRUPO VIBRACIONAL PARA CALOR DE FORMACION^a
POR EL METODO DE MOTT SOUDER et al.
(GRUPOS TIPO II).

TEMP. K.	PARAFINICOS				CICLOPARAFINICOS		AROMATICOS		ACETILENICOS		OLEFINICOS			
	-CH ₃	-CH ₂ -	>CH-	>C<	-CH ₂ - (5)	-CH ₂ - (6)	-HC=	>C=	HC≡	-C≡	H ₂ C=	-HC=	>C=	=C=
300	-0.016	-0.000	0.001	0.012	-0.000	-0.000	-0.004	0.007	-0.004	-0.011	-0.011	-0.003	0.007	0.003
350	-0.366	-0.305	-0.019	0.320	-0.320	-0.300	-0.170	0.146	-0.190	0.070	-0.393	-0.129	0.103	0.002
400	-1.099	-0.502	-0.017	0.664	-0.627	-0.570	-0.343	0.287	-0.379	0.129	-0.767	-0.245	0.363	0.156
450	-1.611	-0.835	0.004	1.015	-0.904	-0.815	-0.490	0.431	-0.570	0.182	-1.129	-0.351	0.544	0.224
500	-2.101	-1.066	0.043	1.377	-1.160	-1.036	-0.643	0.577	-0.764	0.227	-1.470	-0.447	0.727	0.205
550	-2.560	-1.275	0.100	1.747	-1.395	-1.236	-0.700	0.723	-0.956	0.266	-1.815	-0.533	0.911	0.339
600	-3.000	-1.463	0.174	2.126	-1.607	-1.412	-0.905	0.873	-1.154	0.300	-2.139	-0.600	1.090	0.309
650	-3.434	-1.636	0.257	2.506	-1.804	-1.574	-1.029	1.021	-1.356	0.326	-2.454	-0.679	1.203	0.430
700	-3.839	-1.793	0.353	2.880	-1.985	-1.719	-1.146	1.169	-1.563	0.346	-2.762	-0.742	1.460	0.465
750	-4.227	-1.934	0.457	3.272	-2.152	-1.890	-1.259	1.316	-1.772	0.361	-3.060	-0.801	1.651	0.493
800	-4.594	-2.060	0.572	3.657	-2.304	-1.965	-1.364	1.463	-1.900	0.373	-3.340	-0.853	1.835	0.517
850	-4.944	-2.174	0.695	4.045	-2.443	-2.066	-1.465	1.611	-2.109	0.382	-3.620	-0.901	2.010	0.539
900	-5.270	-2.276	0.825	4.432	-2.570	-2.156	-1.561	1.750	-2.399	0.387	-3.890	-0.944	2.202	0.557
950	-5.590	-2.367	0.963	4.821	-2.686	-2.235	-1.653	1.905	-2.609	0.390	-4.162	-0.982	2.386	0.573
1000	-5.905	-2.440	1.107	5.210	-2.791	-2.303	-1.740	2.052	-2.819	0.392	-4.419	-1.014	2.569	0.587
1100	-6.400	-2.500	1.412	5.991	-2.974	-2.413	-1.904	2.345	-3.234	0.390	-4.911	-1.067	2.939	0.610
1200	-7.010	-2.602	1.736	6.774	-3.123	-2.491	-2.054	2.637	-3.646	0.384	-5.300	-1.105	3.311	0.629
1300	-7.505	-2.756	2.075	7.557	-3.245	-2.544	-2.194	2.926	-4.054	0.376	-5.630	-1.132	3.685	0.643
1400	-7.973	-2.821	2.425	8.339	-3.340	-2.590	-2.325	3.212	-4.460	0.364	-6.264	-1.152	4.050	0.652
1500	-8.419	-2.864	2.782	9.119	-3.435	-2.603	-2.451	3.494	-4.866	0.347	-6.609	-1.167	4.420	0.655
1600	-8.851	-2.896	3.146	9.897	-3.510	-2.616	-2.572	3.774	-5.271	0.327	-7.105	-1.179	4.796	0.654
1800	-9.674	-2.933	3.804	11.445	-3.629	-2.622	-2.609	4.327	-6.002	0.274	-7.910	-1.197	5.523	0.630
2000	-10.527	-2.963	4.623	12.970	-3.735	-2.622	-3.054	4.070	-6.905	0.207	-8.725	-1.221	6.236	0.607

Tipo
 ciclo-
 pentano

Tipo
 ciclo-
 hexano

Tipo
 aleno

^aUnidades, [K_g-cal/mol].

TABLA 3.14 CONTRIBUCIONES DE ROTACION INTERNAS CARACTERISTICAS PARA CALOR DE FORMACION^a
POR EL METODO DE MOTT SOUDER et al.
(GRUPOS TIPO II).

TEMP. K	I	II	III	IV	U _A	U _B	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	CH ₂ -CH ₂ -	CH ₂ -CH ₂ -	R-CH<	R- $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	R-CH=	R-CH=	=CH-CH=	≡C-C≡	R-C $\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right.$	CH ₂ -CH ₂	$\frac{1}{2}R$ (T-299.16)	4R (T-299.16)
300	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.002	0.005	0.001	0.003	0.004	0.002	0.015
350	0.161	0.110	0.111	0.106	0.102	0.064	0.162	0.045	0.111	0.105	0.052	0.412
400	0.304	0.210	0.221	0.214	0.196	0.123	0.325	0.086	0.210	0.207	0.101	0.889
450	0.436	0.326	0.330	0.324	0.285	0.179	0.405	0.122	0.321	0.306	0.151	1.207
500	0.560	0.432	0.437	0.436	0.370	0.235	0.637	0.154	0.421	0.402	0.201	1.604
550	0.676	0.534	0.541	0.545	0.450	0.290	0.701	0.102	0.516	0.495	0.250	2.001
600	0.785	0.634	0.642	0.655	0.527	0.343	0.910	0.207	0.600	0.584	0.300	2.390
650	0.889	0.730	0.740	0.762	0.601	0.397	1.040	0.229	0.695	0.670	0.359	2.796
700	0.986	0.822	0.834	0.860	0.673	0.449	1.173	0.250	0.779	0.752	0.399	3.193
750	1.079	0.911	0.925	0.970	0.742	0.502	1.293	0.260	0.860	0.832	0.449	3.590
800	1.160	0.997	1.013	1.070	0.809	0.554	1.400	0.206	0.939	0.909	0.490	3.900
850	1.253	1.081	1.098	1.167	0.873	0.606	1.510	0.303	1.015	0.904	0.540	4.305
900	1.335	1.161	1.181	1.261	0.930	0.656	1.625	0.321	1.089	1.056	0.590	4.702
950	1.414	1.240	1.261	1.352	1.000	0.708	1.720	0.337	1.160	1.127	0.647	5.179
1000	1.480	1.319	1.339	1.441	1.061	0.760	1.820	0.353	1.230	1.196	0.697	5.580
1100	1.636	1.465	1.480	1.613	1.181	0.862	2.019	0.302	1.366	1.330	0.796	6.371
1200	1.775	1.606	1.631	1.776	1.297	0.963	2.201	0.409	1.496	1.460	0.896	7.166
1300	1.900	1.742	1.769	1.932	1.410	1.064	2.375	0.434	1.623	1.585	0.995	7.961
1400	2.036	1.873	1.902	2.082	1.522	1.165	2.542	0.450	1.746	1.707	1.094	8.755
1500	2.159	2.001	2.032	2.227	1.632	1.266	2.702	0.480	1.865	1.827	1.194	9.550
1600	2.270	2.125	2.150	2.360	1.741	1.363	2.856	0.502	1.982	1.943	1.293	10.344
1800	2.510	2.366	2.402	2.637	1.957	1.568	3.150	0.542	2.211	2.172	1.492	11.933
2000	2.730	2.599	2.630	2.894	2.171	1.769	3.424	0.579	2.435	2.396	1.690	13.523

n-Butano

Propano

Isobutano

Neopentano

Propileno

cis-2-
butano

1,3-butadieno

conjugado
Diacetileno

Isobutileno

Eteno

Rotacion
libra

trans+
rot. - $\frac{RT}{CV}$

^aUnidades, [K \cdot cal/mol].

Parecería más ventajoso utilizar tablas con datos ya establecidos, sin embargo, las correlaciones propuestas suministran un útil recurso de datos para compuestos que no se encuentran reportados.

3.2.5. Sidney W. Benson y Jerry H. Buss. (1958).

El método de contribución de grupos propuesto por Benson para determinar $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ fué desarrollado para una amplia variedad de compuestos. Las diferencias son usualmente de 1 Kcal/gmol para diversos compuestos elegidos para comparación.

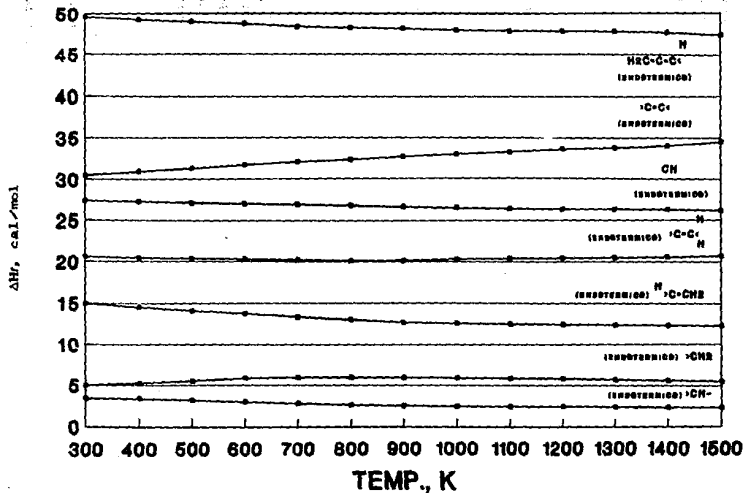
Para utilizar éste método debe hacerse las mismas consideraciones que en la sección 3.1.3 utilizando los datos dados en la Tabla 3.2.

3.2.6. K. K. Verma y L. K. Doraiswamy. (1958).

Los métodos descritos hasta ahora para estimar $(\Delta H_f^{\circ})_{298}$, $(\Delta H_f^{\circ})_T$ y C_p° de compuestos orgánicos como funciones aditivas de los grupos que los componen de cualquier molécula, no pueden utilizarse para estimar el calor de formación como una función continua de la temperatura, y la función capaz de estimarlo lo hacen para ciertas temperaturas discretas únicamente.

La innovación de este método, es que desarrolla una relación entre el calor de formación y la temperatura, basándose directamente en el principio de aditividad de grupos para una gran variedad de estructuras de hidrocarburos y no-hidrocarburos (los cuales no requieren de los valores de ΔH_f° a una temperatura base).

FIG 3.1 DEPENDENCIA DEL CALOR DE FORMACION CON LA TEMPERATURA DE ALGUNOS HIDROCARBUROS REPRESENTATIVOS.



Del análisis de los valores estimados para una variedad de grupos a diferentes temperaturas, se observó que en el diagrama de ΔH_f° vs Temperatura para cualquier grupo puede dividirse en dos partes en el rango de temperaturas de 300 a 1500 K, y la forma de la ecuación dada es:

$$(\Delta H_f^\circ)_T = A + BT \quad (3.2.2)$$








En efecto, al graficar $(\Delta H_f^\circ)_T$ como una función de la temperatura (Figuras 3.1 y 3.2) para grupos de hidrocarburos y no hidrocarburos más representativos, se tiene en amplios intervalos de temperaturas, líneas rectas divididas en dos partes. Es evidente que los dos intervalos de temperaturas que se obtienen de estas relaciones lineales no es la misma para todos los grupos. Para la mayoría de los grupos, sin embargo, la aproximación de los intervalos es: 300 a 850, 850 a 1500; y 300 a 750, 750 a 1500 K.

Los valores de las constantes A y B de la ecuación 3.2.2 fueron encontrados para: parafinas, isomerización cis-trans, acetilenos, los valores se dan en la Tabla 3.15.

Los grupos aromáticos más usuales y los valores de A y B para estos grupos se muestran en la Tabla 3.15. Los valores para parafinas ramificadas, cicloparafinas y anillos aromáticos se listan en las Tablas 3.17, 3.18 y 3.19 respectivamente. Para los cicloalcanos los valores de las constantes se tienen en la Tabla 3.20.

En lo que corresponde a los grupos no-hidrocarburos, los valores de las constantes A y B se dan de la siguiente manera: para los grupos que contienen oxígeno Tabla 3.21; para las contribuciones del grupo OH^- , Tabla 3.21; los principales grupos

TABLA 3.15 GRUPOS HIDROCARBUROS ALIFATICOS.

Grupo	300-850 K		850-1500 K	
	A	BX10 ²	A	BX10 ²
-CH ₃	-8.948	-0.430	-12.800	0.000
>CH ₂	-4.240	-0.235	-6.720	0.090
>CH-	-1.570	0.095	-2.200	0.172
>C< ^a	-0.650	0.425	0.211	0.347
=CH ₂	7.070	-0.295	4.599	-0.0114
-C-	27.276	0.036	27.600	-0.010
-CH ^b	27.242	-0.046	27.426	-0.077
=C=	33.920	-0.563	33.920	-0.563
	16.323	-0.437	12.369	0.128
>C=CH ₂	16.725	-0.150	15.837	0.038
>C=C<	29.225	0.415	30.129	0.299
	20.800	-0.100	19.350	0.080
>C=C< 	20.100	0.000	19.212	0.102
 (Cis)	19.088	-0.378	17.100	0.000
 (Trans)	18.463	-0.211	16.650	0.000
>C=C=CH ₂	51.450	-0.050	50.200	0.100
	50.163	-0.233	48.000	0.000
	54.964	0.027	53.967	0.133

^aRangos de temperaturas: 300-1100 K y 1100-1500 K.

^bRangos de temperaturas: 300-600 K y 600-1500 K.

TABLA 3.16 GRUPOS HIDROCARBUROS AROMATICOS.




Grupo	300-750 K		850-1500 K	
	A	BX10 ²	A	BX10 ²
HC 	3.768	-0.167	2.618	-0.018
-C 	5.437	0.037	5.279	0.058
+C 	4.208	0.092	4.050	0.100

TABLA 3.21 GRUPOS CONTENIENDO-OXIGENO.


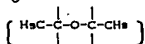


Grupo	300-850 K		850-1500 K	
	A	BX10 ²	A	BX10 ²
>C=O	-31.505	0.007	-32.113	0.073
-O-	-24.200	0.000	-24.200	0.000
				
-O-	-30.500	0.000	-30.500	0.000
				
	-21.705	0.030	-21.600	0.020
-CHO ^a	-29.187	-0.183	-30.500	0.000
	-94.488	-0.063	-94.880	0.000
CONTRIBUCIONES DEL GRUPO-OH.				
HO----CH ₃	-37.207	-0.259	-37.993	-0.136
HO----CH ₂ -	-40.415	-0.267	-41.265	-0.116

TABLA 3.21 (Continuación).

Grupo	300-850 K		850-1500 K	
	A	Bx10 ²	A	Bx10 ²
$\begin{array}{c} \\ \text{HO} \text{---} \text{C} \text{H} \\ \end{array}$	-43.200	-0.200	-43.330	-0.143
$\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C} \text{C} \\ \\ \text{HO} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \end{array}$	-46.850	-0.250	-47.440	-0.140
$\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C} \text{C} \\ \\ \text{HO} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \end{array}$	-44.725	-0.125	-45.220	-0.021

^aRangos de temperaturas: 300-700 K y 750-1500 K.

TABLA 3.17. Ramificaciones en cadenas parafínicas

GRUPO	300 - 750 K		750 - 1500 K	
	A	B x 10 ⁷	A	B x 10 ²
Cadena con 2 o más				
átomos de C	0.800	0.000	0.800	0.000
3 grupos >CH- contiguos	-1.200	0.000
>CH- y >C< contiguos	0.600	0.000	0.600	0.000

TABLA 3.18. Ramificaciones en cicloparafinas

GRUPO	300 - 850 K		850 - 1000	
	A	B x 10 ²	A	B x 10 ²
Ramificaciones en anillos de seis miembros				
Ramificación simple	0.00	0.00	2.85	-0.40
Ramificación doble				
posición 1,1	1.10	0.45	-0.40	0.00
posición cis 1,2	3.05	-1.09	1.46	-0.13
posición trans 1,2	-0.90	-0.60	-1.50	0.00
cis 1,3 ^{-d}	0.00	-1.00	-2.60	0.00
trans 1,3 ⁻¹	0.00	-0.18	2.80	-0.32
cis 1,4	0.00	-0.18	2.80	-0.32
trans 1,4	0.00	-1.00	-2.60	0.00
Ramificaciones en anillos de cinco miembros				
Ramificación simple	0.00	0.00	1.40	-0.20
Ramificación doble				
posición 1,1	0.30	0.00	1.90	-0.25
cis 1,2	-0.70	0.00	0.00	0.00
trans 1,2	-1.10	0.00	-1.60	0.00
cis 1,3	-0.30	0.00	0.15	0.00
trans 1,3	-0.90	0.00	-1.40	0.00

TABLA 3.19. Ramificaciones en aromáticos

Grupo	300 - 850 K		830 - 1500 K	
	A	B x 10 ²	A	B x 10 ²
Ramificación doble				
posición 1,2	0.85	0.03	0.85	0.03
posición 1,3	0.56	-0.06	0.56	-0.06
posición 1,4	1.00	-0.14	1.40	-0.12
Ramificación triple				
posición 1,2,3	2.01	-0.07	1.50	0.00
posición 1,2,4	1.18	-0.25	1.50	-0.10
posición 1,3,5	1.18	-0.25	1.00	-0.00

TABLA 3.20. Correcciones en anillos

GRUPO	300 - 750 K		750 - 1500 K	
	A	B x 10 ²	A	B x 10 ²
Anillo cicloparafínico				
C ₃	24.850	-0.240	24.255	-0.174
Anillo cicloparafínico				
C ₄	19.760	-0.440	17.950	-0.231
Anillo cicloparafínico				
C ₅	7.084	-0.552	4.020	-0.140
Anillo cicloparafínico				
C ₆	0.378	-0.382	-4.120	0.240

Tabla 3.22 Grupos que contienen Nitrógeno y Azufre.

Grupo	300 - 700 K		750 - 1500 K	
	A	B x 10 ²	A	B x 10 ²
-NO ₂ (alifático)	-7.813	-0.043	-9.250	0.143
-C≡N	36.580	0.080	37.170	0.000
-NH ₂ } =NH } ≡NH }	3.832	-0.208	2.125	0.002
alifático	13.060	-0.067	12.267	0.133
	18.090	0.300	18.090	0.300
-NH ₂ } =NH } ≡NH }	-0.713	-0.188	-1.725	0.000
aromático ^a	9.240	-0.250	8.480	-0.140
	18.890	0.110	18.200	0.250
SH ^b	-10.580	-0.080
-S ^b	-4.725	0.150

NOTAS:

^a El rango de temperaturas es de 300 - 500 K y de 800 - 1000 K.

^b El rango de temperaturas es de 300 - 1000 K.

El estado estándar del azufre es de Siqua a 298 K; para conversión a Sieratai, rómbico a 298 K, el factor es 15.42 Kcal/mol.

TABLA 3.23 GRUPOS QUE CONTIENEN HALOGENOS

Grupo	300 - 750 °K		750 - 1500 °K	
	A	B × 10 ²	A	B × 10 ²
<chem>CCl</chem>	- 9.322	-0.045	- 9.475	-0.025
<chem>CCl2</chem>	-10.007	-0.033	-10.439	0.029
<chem>CCl3</chem>	-14.780	-0.040	-14.780	-0.040
<chem>CCl4</chem>	-13.222	-0.029	-13.222	-0.029
<chem>CCl5</chem>	- 6.648	-0.033	- 6.684	-0.033
<chem>CCl6</chem>	- 6.400	-0.050	- 6.40	-0.050
<chem>C=C(Cl)H</chem>	- 7.622	0.029	- 7.390	0.000
<chem>C=C(Cl)Cl</chem>	- 6.171	-0.029	- 6.171	-0.029
<chem>C=C(Cl)H</chem> (cis-1,2)	- 5.916	0.071	- 5.386	-0.007
<chem>C=C(Cl)Cl</chem> (trans-1,2)	- 5.916	0.233	- 5.480	0.106
<chem>C=C(Cl)Cl</chem>	- 8.047	0.235	- 6.047	0.235

que contienen nitrógeno se listan en la Tabla 3.22; las contribuciones de los grupos sulfuros se muestran en la Tabla 3.22; en el caso de los grupos que contienen halógenos, sólo se dispone de datos para el grupo -Cl, y los valores de las constantes A y B se dan en la Tabla 3.23.

Se tiene para este método, un error estimado en 0.35 kcal/g (1.8 %). El método debe ser utilizado con cuidado donde los efectos de la temperatura son pequeños, ya que, por ejemplo se tienen errores hasta de 32.3% para o-xileno y -23.44% para m-xileno ambos a 600 K. Este método no es aplicable a éteres, anhídridos, fluoruros, bromuros, ioduros y compuestos conjugados. El presente método, muestra ventajas sobre los métodos de Franklin o Souders, Mathews y Hurd, puesto que permite la evaluación de ΔH_f° como una función continua, en tanto que los otros métodos no.

3.2.7. T. P. Thinh y T. K. Trong (1976)

Estos autores proponen un método aditivo de contribución de grupos con el que es posible calcular el calor de formación ($\Delta H_{f,298}^\circ$), la entropía absoluta (S_{298}°) y la entropía de formación estándar ($\Delta S_{f,298}^\circ$) para hidrocarburos, los cuales cuando se combinan logrando la aditividad de grupos permite la evaluación de $\Delta H_{f,T}^\circ$, S_T° , $\Delta S_{f,T}^\circ$ y la energía libre de formación ($\Delta F_{f,T}^\circ$) a temperaturas distintas a 298 K.

En este punto sólo se tocará lo que corresponde al cálculo del calor de formación y posteriormente se hablará de las otras propiedades mencionadas. Sin embargo, el procedimiento de utilización es el mismo, por lo que es en este punto donde se dará el procedimiento a seguir y posteriormente sólo se hará referencia a éste.

La ecuación propuesta para el cálculo de ΔH_{ft}° es la siguiente:

$$\Delta H_{fT} = \Delta H_{f298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p(\text{hidrocarburo}) dT - n' \int_{298}^T C_p(\text{grafito}) dT - \frac{m'}{z} \int_{298}^T C_p(\text{H}_2) dT \quad (3.2.3)$$

donde n' y m' son el número de átomos de carbono e hidrógeno respectivamente. La ecuación encontrada para contribución de la estructura molecular de los grupos, tomando en cuenta las correlaciones para varios valores de ΔH_{f298}° es:

$$\Delta H_{f298}^{\circ} = \sum (\Delta H_{f298}^{\circ}) \quad (3.2.4)$$

La suma se toma con respecto a cada contribución de grupo a partir de la fórmula estructural del hidrocarburo, así como para cada una de las correcciones (formación de anillos, ramificaciones, etc.).

Las contribuciones de grupos así como las correcciones a utilizar por el método propuesto se dan en las Tablas 3.26 a la 3.33. Las Tablas 3.26 y 3.27 presentan las constantes calculadas para ΔH_{f298}° , S_{298}° , ΔF_{298}° y C_p° para 17 grupos alifáticos y 3 aromáticos. La Tabla 3.28 presenta las correcciones para la formación de anillos. Las Tablas 3.27 y 3.29 permiten la evaluación por correcciones de simetría. La Tabla 3.29 presenta la corrección especial que se hace para los primeros grupos $-CH_2$ en series normale. La Tabla 3.30 da las correcciones para las ramificaciones en cadenas parafínicas. La Tabla 3.31 presenta las ecuaciones de S_{298}° y C_p para C_{grafito} Hz.

El procedimiento a seguir para el cálculo del calor de formación (que es el mismo para las otras propiedades mencionadas) es el siguiente:

Paso 1. Escribir la fórmula estructural molecular del hidrocarburo.

Paso 2. Comparar la fórmula estructural molecular con los grupos dados en las Tablas 3.24 y 3.25, en cada uno de los pasos se tendrá un número mínimo de grupos moleculares. Así es posible calcular la contribución numérica de varios grupos moleculares.

Paso 3. Si los hidrocarburos pertenecen a la serie de compuestos de anillos de tres miembros, ciclopentanos, ciclopentenos, ciclohexanos o ciclohexenos, debe sumarse una corrección de formación del anillo como se da en la Tabla 3.26.

Paso 4. Si los hidrocarburos pertenecen a las series de cicloparafinas, aromáticas o parafinas ramificadas, debe sumarse una corrección para la clase específica de ramificación como se muestra en las Tablas 3.27, 3.28 y 3.30.

Paso 5. Si los hidrocarburos pertenecen a una de las siguientes series normales: n-parafinas, n-alquibencenos, n-monoolefinas, n-acetilenos, n-alquilociclopentanos, n-alquilociclohexanos, una corrección especial deberá de sumarse para los primeros grupos moleculares (-CH₃) como se indica en la Tabla 3.29.

Paso 6. La suma de los valores numéricos de los grupos

**TABLA 3.24 GRUPOS HIDROCARBUROS ALIFATICOS PARA
 EL METODO DE Y. P. THINH Y T. K. TRONG. (1976)**

$$\Delta H_{f, 298} \text{ (cal/g-mol):} \quad S_{298} \text{ (cal/g-mol K):} \quad \Delta F_{f, 298} \text{ (cal/g-mol):}$$

$$\Delta C_p = A + B_1 e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n_2}} \quad \text{(cal/g-mol K)}$$

GRUPO	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta F_{f, 298}$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
-CH ₃	-10110	27.425	-3930	4.7366	20.4410	1013.0229	1.0489	0	0	0
-CH ₂	-4930	9.310	2000	3.0820	136.0702	700.7739	1.0300	120.3019	032.0313	1.0452
>C-H	-1796	-11.055	6790	-0.6214	75.9952	601.0911	0.9953	61.3229	1013.0229	1.0409
>C<	002	-36.470	12000	-2.4690	09.6797	735.9530	1.0396	01.7630	1013.0229	1.0409
=CH ₂	5243	26.225	0141	3.4302	15.3919	527.1300	0.9644	0	0	0
=CH	27340	7.076	25243	2.4900	24.0973	1133.5426	1.0774	20.4410	1013.0229	1.0409
>CH	27097	23.990	25000	1.6530	12.4450	21.3505	0.5000	0	0	0
=C=	33424	5.050	32000	1.5397	36.4231	321.4962	0.9040	30.7039	527.1300	0.9642
H _C =CH ₂	13165	33.310	10005	1.6606	31.4706	134.0699	0.8030	0	0	0
>C=CH ₂	16196	15.320	21740	4.9210	62.5021	652.9594	0.9990	40.0019	1013.0229	1.0409
>C=C<	24562	-23.030	32240	-0.0015	102.0316	511.5020	0.9573	01.7630	1013.0229	1.0409
>C=CH	20104	-1.355	26050	2.6362	70.5993	074.4157	1.0464	61.3229	1013.0229	1.0409
H>C=C<H (C=C)	10566	17.050	23600	3.1036	62.2051	1110.9532	1.0043	40.0019	1013.0229	1.0409
H>C=C<H (C=C)	17566	16.010	22910	5.9109	60.2442	990.4639	1.0590	40.0019	1013.0229	1.0409
>C=C=CH ₂	51236	21.550	55330	7.5007	66.6656	570.0631	0.9070	40.0019	1013.0229	1.0409
H _C =C=CH ₂	40000	42.605	51360	0.5552	49.9143	700.3515	1.0163	20.4410	1013.0229	1.0409
H _C =C=CH	53336	22.750	57000	0.0606	64.3906	949.4900	1.0596	40.0019	1013.0229	1.0409

TABLA 3.25 GRUPOS DE HIDROCARBUROS AROMATICOS PARA EL METODO DE T. P. THINH Y T. K. TRONG. (1976)

GRUPO	ΔH_{298}	S_{298}	ΔF_{298}	A	B_1	C_1	n_1	D_2	C_2	n_2
$HC_{n,m}$	3303.30	10.7233	5164.00	1.4345	10.0720	1174.9370	1.1307	0.0000	0.0000	0.0000
$-C_{n,m}^*$	5531.30	-4.6247	7333.00	1.3635	79.6009	1269.0479	1.1307	74.9247	906.1903	1.0928
C_m^*	4406.70	-2.5433	5640.70	2.3297	47.6491	1307.2940	1.1915	43.4801	1174.9370	1.1307

TABLA 3.26 CORRECCION POR FORMACION DE ANILLO.

ANILLO	ΔH_{298}	S_{298}	ΔF_{298}	A	B_1	C_1	n_1	D_2	C_2	n_2
ANILLO DE 3 MIEMBROS	24629.00	31.0353	15300.00	-1.7223	30.1047	4304.6037	1.3222	32.9162	1237.7501	1.0040
ANILLO DE 5 MIEMBROS (CICLOPENTANO)	6190.00	23.4500	-770.00	-3.5560	06.9900	1201.9257	1.1221	02.7124	545.5104	0.9912
ANILLO DE 5 MIEMBROS (CICLOHEXENO)	4094.00	24.2500	-3120.00	-2.3405	70.5966	1077.9329	1.1052	70.5046	013.0050	1.1013
ANILLO DE 6 MIEMBROS (CICLOHEXANO)	150.00	15.4200	-4410.00	-1.0720	95.6365	4371.2209	1.3210	99.2549	545.5104	0.9977
ANILLO DE 6 MIEMBROS (CICLOHEXENO)	-546.00	19.9000	-6400.00	-4.7552	91.0076	972.7163	1.1001	07.0564	756.9257	0.9869

TABLA 3.27 CORRECCION POR DIFURCACION EN PARAFINAS.

CORRECCION PARA BIFURCACION	ΔH_{298}	S_{298}	ΔF_{298}	A	B_1	C_1	n_1	D_2	C_2	n_2
DIFURCACION EN ANILLOS DE 5 MIEMBROS:										
DIFURCACION SENCILLA	-56.00	4.9000	-1540.00	2.6026	102.9302	1040.0363	1.0906	104.7224	1062.1344	1.1000
DIFURCACION DOBLE: POSICION 1,1	-622.00	3.3500	-1620.00	5.4945	115.3102	1362.2334	1.1394	122.2021	951.9636	1.0503
CIS 1,2	1460.00	4.9900	-20.00	5.1051	116.5713	1170.5749	1.1140	122.2021	951.9636	1.1600
TRANS 1,2	-242.00	5.1500	-1700.00	5.0336	117.2347	1004.4398	1.1022	122.2021	951.9636	
TRANS 1,3	-42.00	5.1500	-1500.00	5.0336	117.2347	1004.4398	1.1022	122.2021	951.9636	
DIFURCACION EN ANILLOS DE 6 MIEMBROS:										
DIFURCACION SENCILLA	-576.00	4.5200	-1930.00	1.5560	112.0636	2470.4050	1.2344	113.1267	3061.5552	
DIFURCACION DOBLE: POSICION 1,1	130.00	3.4400	-090.00	4.5367	124.6332	3019.4942	1.3044	130.5209	2405.6012	
CIS 1,2	2248.00	5.7100	540.00	3.6537	126.7920	2640.9102	1.2462	130.5209	2405.6012	
TRANS 1,2	373.00	4.8500	-1070.00	2.9056	120.1617	2109.0007	1.2193	130.5209	2405.6012	
CIS 1,3-d	-762.00	4.7400	-2100.00	4.7220	125.9625	3032.2000	1.2661	130.5209	2405.6012	
TRANS 1,3-d	1190.00	6.1200	-630.00	3.0571	127.3311	2403.6929	1.2294	130.5209	2405.6012	
CIS 1,4	1170.00	4.7400	-240.00	3.0571	127.3311	2403.6929	1.2294	130.5209	2405.6012	
TRANS 1,4	-722.00	3.3900	-1730.00	3.4005	126.0064	2612.9019	1.2473	130.5209	2405.6012	1.2370

6
TABLA 3.28 CORRECCION PARA RAMIFICACION EN AROMATICOS CON EL METODO DE T. P. THINH Y T. K. TRONG. (1976)

$$\Delta H_{F,298} \text{ (cal/g-mol)}; \quad S_{298} \text{ (cal/g-mol K)}; \quad \Delta F_{F,298} \text{ (cal/g-mol)}; \\
\Delta C_p = A + B_1 e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n_2}} \quad \text{(cal/g-mol K)}$$

RAMIFICACION	$\Delta H_{F,298}$	S_{298}	$\Delta F_{F,298}$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
DOBLE RAMIFICACION										
POSICION 1,2	460.0	-4.19	1710	2.2188	93.1940	1187.6065	1.1876	93.0766	1381.8801	1.1442
POSICION 1,3	40.0	-3.01	938	0.4189	94.1667	1266.0220	1.1287	93.0766	1381.8801	1.1442
POSICION 1,4	210.0	-4.27	1485	1.0741	93.3095	1414.2979	1.1420	93.0766	1381.8801	1.1442
TRIPLE RAMIFICACION										
POSIC. 1,2,3	1500.0	-7.08	3613	3.2258	186.2469	1416.3668	1.1311	188.0631	1496.1894	1.1513
POSIC. 1,2,4	460.0	-5.05	2286	3.7823	185.6478	1513.4331	1.1414	188.0631	1496.1894	1.1513
POSIC. 1,3,5	-50.0	-8.43	2466	1.4321	187.5038	1482.6886	1.1443	188.0631	1496.1894	1.1513

TABLA 3.29 CORRECCION ESPECIAL PARA LOS PRIMEROS RADICALES >CH_2 EN SERIES HOMOLOGAS.

	$\Delta H_{F,298}$	S_{298}	$\Delta F_{F,298}$	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
PARA LOS PRIMEROS RADICALES >CH_2 EN PARAFINAS NORMALES:										
PRIMER >CH_2	346.0	0.35	246	-1.6875	59.4196	563.8562	0.9992	57.8398	779.2508	1.0174
1 ^{ER} Y 2 ^{DO} >CH_2	-54.0	0.65	-240	-0.5942	74.1866	745.5631	1.0228	74.5838	694.6245	1.0853
1 ^{ER} , 2 ^{DO} Y 3 ^{DO} >CH_2	26.0	0.62	-140	-0.3156	89.9889	758.8491	1.02566	91.2438	562.7659	0.9993
PARA LOS PRIMEROS TRES RADICALES >CH_2 EN ALQUIL BENCENOS NORMALES										
PRIMER >CH_2	100.0	0.42	-20	-0.6231	96.7884	972.3475	1.0988	95.8682	1115.4125	1.1162
1 ^{ER} Y 2 ^{DO} >CH_2	-220	0.72	-423	0.9122	110.6626	1065.8783	1.1884	112.1937	1014.5118	1.0997
1 ^{ER} , 2 ^{DO} Y 3 ^{DO} >CH_2	-460	0.69	-648	1.1845	126.5265	1024.6444	1.1005	128.5645	943.4540	1.0870
PARA LOS PRIMEROS DOS RADICALES >CH_2 EN MONOLEFINAS NORMALES										
PRIMER >CH_2	91.0	0.90	-13	-1.9514	54.8869	333.3587	0.9005	49.9997	584.9147	0.9628
1 ^{ER} Y 2 ^{DO} >CH_2	41.0	0.98	-153	-0.2389	66.9791	533.4160	0.9758	66.5689	510.4336	0.9686
PARA LOS PRIMEROS DOS RADICALES >CH_2 FUERA DEL ANILLO EN ALQUILCICLOHEXANOS NORMALES:										
PRIMER >CH_2	870.0	0.07	860	0.1936	128.1843	2165.9117	1.2143	128.8587	2897.6983	1.2889
1 ^{ER} Y 2 ^{DO} >CH_2	650.0	-0.41	798	-0.5258	147.1891	1465.2225	1.1521	144.9198	1939.8190	1.1878

TABLA 3.30 CORRECCION PARA RAMIFICACIONES EN CADENAS PARAFINICAS EN EL METODO DE T. P. THINH Y T. K. TRONG. (1976)

$$\Delta C_p = A + B_1 e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n_2}} \quad (\text{cal/g-mol K})$$

RAMIFICACION	ΔH_{F298}	S_{298}	ΔF_{F298}	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
RAMIF. CON RONDOS DE C	1600	-0.05	1570	0	0	0	0	0	0	0
TRES GRUPOS ADYACENTES	-2976	7.01	4660	0	0	0	0	0	0	0
GRUPOS ADYACENTES	2624	2.00	1000	0	0	0	0	0	0	0

TABLA 3.31 ELEMENTOS

ELEMENTO:	ΔH_{F298}	S_{298}	ΔF_{F298}	A	B_1	C_1	n_1	B_2	C_2	n_2
C (CARBON GRAFITO)	0	1.3609	0	0.6844	6.1271	2207.0767	1.2810	0	0	0
H ₂ (GAS)	0	31.2110	0	6.0963	4.0049	2036.5059	0.9630	0	0	0

moleculares y las correcciones dan el valor deseado de la propiedad calculada para el hidrocarburo.

Paso 7. Para obtener ΔH_{fT} a temperaturas distintas a 298 K a partir de la ecuación (3.2.3).

La comparación de los datos obtenidos para 25 compuestos con los datos experimentales (A.P.I. (5)) se tiene una diferencia promedio de 0.114 kcal/gmol para el ΔH_{f298}° .

3.2.8. Estimación del calor de combustión.

Primero se delinearé el método de G. Richard Handrick, quien presenta un método de contribución de grupos para el cálculo del calor de combustión de compuestos orgánicos. Este método está basado en una relación lineal entre el balance molecular de oxígeno y el calor molar de combustión. El método en cuestión puede ser clasificado como un ejemplo del tipo en que se usa el principio de sumas de energía de grupo.

El calor de combustión molar de cualquier serie homóloga orgánica está dada por una relación lineal con el número de átomos de oxígeno faltantes en la molécula necesarios para la combustión de compuestos tales como bióxido de carbono, agua, nitrógeno, HX y dióxido de azufre. Este número, es llamado balance molar de oxígeno para el compuesto $C_mH_nN_pO_qX_rS_t$ puede ser estimado fácil y rápidamente por la ecuación (X es algún átomo de halógeno):

$$\text{Balance de oxígeno} = 2(m + t) + \left(\frac{n - r}{2}\right) - q \quad (3.2.5)$$

Regla fundamental. El calor de combustión de un compuesto, se calcula del balance de oxígeno del compuesto sobre bases molares combinado con la ecuación derivada de la sumatoria de la pendiente y la ordenada al origen para cada fracción estructural, incluyendo parafinas en todos los casos.

La ecuación que se propone para estimar el calor de combustión es la siguiente:

$$Q_c = \sum a_i' + x \sum b_i' \quad (3.2.6)$$

en donde: a_i' : coeficiente de intersección para cada tipo funcional.

b_i' : coeficiente de la pendiente para cada tipo funcional.

x : átomos de oxígeno externos requeridos para la combustión.

Las constantes a_i' y b_i' de la ecuación 3.2.6 se dan en las Tablas 3.32 y 3.33, pero para la aplicación de éstas es necesario seguir algunas reglas.

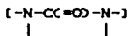
Regla 1. Parafinas como Base. El valor para parafinas normales ($a=5.7$ y $b=52.08$) son siempre parte de la ecuación y no debe de considerarse más de una vez.

Regla 2. Ramificaciones de Cadena. Si una cadena ramificada o más de un alquil substituido se adiciona a una estructura cíclica, un valor de parafina ramificada es sumada a la ecuación, pero solamente uno.

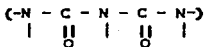
Regla 3. Homofunciones Múltiples. Si más de un grupo funcional del mismo tipo esta presente, el término de intersección, a' , es

mutiplicado por el número de estos grupos, pero la pendiente es la misma como para un grupo simple. Las únicas excepciones a esta regla son las parafinas normales y las principales parafinas ramificables.

Regla 4. Heterofunciones Múltiples. Algunas veces hay que escoger e identificar dos posibles grupos, particularmente cuando ellos se asemejan. En tales casos, se escoge el grupo más complicado o uno que aparezca en las Tablas correspondientes. Por ejemplo, una formamida puede considerarse como una amida o bien como un aldehído, sólo se tomarían los valores de la amida para evitar duplicar átomos. El valor de la amida es muy cercano que al de la suma de un aldehído-carbonil y una amina, y por tanto, es la alternativa a escoger que puede hacerse. Excepciones a esta regla de duplicación son los tipos de grupos de urea:



y del tipo de grupo



en los cuales, ambos se consideran como diaminas.

Regla 5. Estado Físico. Algunas veces es posible elegir el estado físico del compuesto, generalmente se elige el estado físico del compuesto como tal. Algunas excepciones a esta regla se hacen cuando algún coeficiente es menos confiable que el otro, como en el caso del ácido anhídrido en el que se prefiere sólido en lugar de líquido; o como en éster y nitrilo (líquido en lugar de sólido). Benceno (sólido) y amina primaria (sólido) se reservan para hidrocarburos y aminas aromáticas, respectivamente.

Regla 6. Sales e Hidratos. Con sales de base orgánica y ácidos

inorgánicos y con hidratos, se requiere un paso adicional. El calor de combustión del componente base se calcula independientemente, por el esquema general, se suma el calor de combustión del ácido inorgánico para cada sal, para dar el calor de combustión de la sal.

Para sales orgánicas, con ligaduras carbono-carbono, pueden ser seguidas las reglas ordinarias para el cálculo.

Regla 7. Estructuras de Nitrógeno. Para ciertos grupos que contienen nitrógeno puede asumirse la contribución dada en la Tabla 3.33 de valores adicionales para aminas o hidrazinas cuando un enlace carbono-nitrógeno o nitrógeno-nitrógeno se formará por sustitución. Tal es el caso para la amida, hidrazina, hidrazida, azo, azoxy, guanidina, tetrazol, nitramina, nitramida, nitrozamida y otros parecidos. Así, una nitroamina primaria se considera que tiene contribuciones por una nitroamina y una amina primaria, y una nitroamida N-sustituída también tiene una amina primaria como contribución.

3.2.9. R. L. Cardozo. (1964)

Determina las entalpías de combustión de compuestos orgánicos tanto líquidos como sólidos a la temperatura de 298.15 K y una presión de 1 Bar con un error inferior al 1%. Además dada la relación directa entre entalpía de combustión y la entalpía de formación, el método se puede aplicar al cálculo energías de formación ΔH_f° (KJ/mol), también es extendido para estimar la entalpía de vaporización ΔH_v° y la entalpía de sublimación ΔH_s° . Sin embargo, con éstas dos últimas se obtienen datos poco aproximados por lo que sólo se tratará aquí lo referente al calor de combustión

Para determinar la entalpia de combustión por este método, primeramente, se determina un factor de corrección N, que es un alcano equivalente de cadena larga. este se apoya en que existe una relación de primer orden entre el total de átomos de carbono del compuesto y la entalpia de combustión. Por lo que N se define como:

$$N = C + \sum_i \Delta N_i \quad (3.2.7)$$

C, es el número total de átomos de carbono; ΔN_i son los factores correlacionados para los grupos funcionales y ramificaciones en la cadena. Los valores de ΔN_i varían dependiendo del estado físico del compuesto, si es un líquido (l), sólido (s) o gas (g). Una vez calculado N, se utiliza en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_c^\circ(g) = -198.435 - 614.824N_g \quad (\text{KJ/mol}) \quad (3.2.8)$$

$$\Delta H_c^\circ(l) = -195.837 - 610.090N_l \quad (\text{KJ/mol}) \quad (3.2.9)$$

$$\Delta H_c^\circ(s) = -206.065 - 606.375N_s \quad (\text{KJ/mol}) \quad (3.2.10)$$

donde ΔH_c° es la entalpia de combustión.

Para obtener la entalpia de formación, por este método, se tiene la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f^\circ = -363.65C - 241.00(X - X)/2 - 273.32F - 93.34Cl - 36.33Br + 26.36I - 296.95S - \Delta H_c^\circ \quad (\text{KJ/mol}) \quad (3.2.11)$$

En donde C, H, F, ... representan el número de átomos por molécula y X, algún átomo de halógeno. Los valores de ΔN_i se dan en la Tabla 3.34.

TABLA 3.32 COEFICIENTES DE LA ECUACION 4.2.6
PARA EL CALOR DE COMBUSTION.

$$Q_c = \sum a' + x \sum b'$$

Parafina normal (liq) $\alpha = 5.7$, $b = 52.08$

Parafina normal (gas) $\alpha = 5.5$, $b = 52.48$

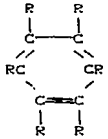
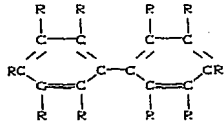
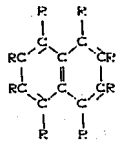
Grupo funcional	α' (Cordena)	b' (pendien)	Fórmula estructural (R=cadena alif o hid)
Paraf ramificada (liq)	-3.7	0.09	
Ciclopropano (liq)	18.2	-0.13	
Ciclobutano (liq)	10	0.11	
Ciclopentano (liq)	-1.7	0.00	
Ciclohexano (liq)	-7.4	0.00	
Cicloheptano (liq)	17	-0.99	
Olefinas			$R_2C = CR_2$
Normal (liq)	14.2	-0.01	
Normal (gas)	14.2 ^a	0.00 ^a	
Acetileno normal (liq)	37.3	0.00	$RC \equiv CR$
Benceno			
(liq)	-10.1	0.07	
(gas)	-7.0 ^a	0.00 ^a	
(sol)	-18.5 ^b	0.45 ^b	
Bifenil (liq)	-31	0.37	
Naftaleno (sol)	-6.1	-0.59	

TABLA 3.32 (Continuación)

Grupo funcional	α'	δ'	Fórmula estructural
Alcohol			
Primario (liq)	9.2	-0.05	RCH ₂ OH
Primario (gas)	18.3 ^a	-0.24	
Secundario (liq)	4.5	-0.44	(R ₂ C)•CHOH
Terciario (liq)	8.6	-0.95	(R ₃ C)•COH
Mezcla (liq)	10.3	-0.83	
Mezcla (sol)	3.8	1.27	
Hidroxil Ar (sol)	7.0	-0.29	
Eter			
(liq)	15.5	0.02	R ₂ COCR ₂
(gas)	28.0 ^a	-0.05 ^a	
Oxirano (liq)	41.0	-1.05	$\begin{array}{c} R_2C \text{---} CR_2 \\ \\ O \end{array}$
Furano (liq)	35.0	-1.17	$\begin{array}{c} RC \text{---} CR \\ \quad \\ RC \quad O \quad CR \end{array}$
Peróxido (liq + sol)	55.0	0.09	R-O-O-R
Aldehido			
(liq)	11.5	-0.09	RCC=O)H
(gas)	21.0 ^a	-0.58 ^a	
Cetona (liq)	5.5	-0.19	RCC=O)R
Acido			
(liq)	-4.7	0.07	RCOOH
(sol) ^c	-3.8	-0.01	
Acido anhídrico			
(liq) ^d	9.0	-0.03	$\begin{array}{c} RC=O \\ \\ O \\ \\ RC=O \end{array}$
Ester			
(liq)	18.1	-0.42	RCC=O)OR
Nitrilo ^e	18.0	-0.62	
(liq)	9.3	-0.01	R≡N
(sol) ^f	9.0	0.29	
Carbámina (liq)	26.6	0.57	RNC
Ímino (liq + sol) ^h	11.8	-0.02	R ₂ C=N-
Amina			
primaria (liq)	17.7 ^a	-0.61	R ₂ CNH ₂
primaria (gas)	18.0 ^a	-0.49 ^a	

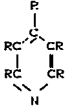



TABLE 3.32 (Continuación)

Grupo funcional	a'	b'	Fórmula estructural
Amina			
primaria (sol)	4.0 ^f	-0.08 ^f	
secundaria (liq)	18.3	-0.12	R ₂ CO ₂ NH
secundaria (sol)	0.0	0.54	
terciaria (liq)	20.0		
Azuro (liq + sol)	89.0	-1.14	R-H ₂
Hidrazina (sol) ^h	32.5	-0.10	-H-N-
Azo (sol) ^h	35.4	0.11	-N=N-
Azoxi (sol) ^h	32.0	1.44	-N=N- O
Amida			
(liq) ^h	-6.0	0.57	RCC=O)N-
(sol) ^h	-8.0	0.18	
Imida (sol) ^h	-8.0	0.45	(RC)zN- O
Hidrazuro (sol) ^h	30.0	-0.15	RCC=O)N-N-
Isocianato (liq + sol)	26.0	-0.38	R-NCO
Oxima (sol)	45.3	-0.12	R ₂ C=NOH
Guanidina (sol) ^h	0.7	-0.48	-N-CC=NH)N-
Nitro			
alifático (liq)	88.4	-0.38	R ₂ NO ₂
alifático (sol)	92.8	-0.88	
aromático (liq)	97.9	-0.39	
aromático (sol)	92.2	-0.40	
Trinitro			
(liq)	292.2	0.34	RCCNO ₂) ₃
(sol)	287.5	-0.59	
Nitrato			
(liq)	129.0	0.17	R ₂ CONO ₂
(sol)	287.5	0.28	
Nitroamina (sol) ^h	94.0	0.88	-NNO ₂
Nitroamina (sol) ^h	101.0	0.55	RCC=O)NNO ₂
Nitrosoamina			
(liq + sol) ^h	56.0	1.05	-NNO
Nitroso (sol)	21.0	1.90	R ₂ CHO

TABLA 3.32 (Continuación)

Grupo Funcional	α'	b'	Fórmula estructural
Fluoruros			
(liq)	10.9	0.61	R_2CF
(sol)	14.2	0.19	
Trifluoro (liq)	36.1	-0.44	RFC_3
Cloruros			
(liq) ^l	-0.3	-0.32	R_2CCl
(sol) ^l	-11.4	0.14	
(gas) ^l	-1.3 ^a	0.21 ^a	
Bromuros (gas) ^j	-8.0 ^a	0.21 ^a	R_2CBr
Tiol (liq) ^g	-32.0	-0.44	R_2CSH
Sulfuro (liq) ^g	-35.0	0.22	$R-S-R$
Acido tiol (liq + sol) ^g	-25.0	0.23	$RC(=O)SH$
Tiofeno (liq + sol) ^g	-56.0	0.98	$\begin{array}{c} RC-RC \\ \quad \\ RC \quad CR \\ \\ S \end{array}$
Pirrol (liq + sol) ^h	1.3	-0.03	$\begin{array}{c} RC-RC \\ \quad \\ RC \quad CR \\ \\ N \end{array}$
1,2,3-Triazol			
(liq)	45.0	-0.43	$\begin{array}{c} RCH-N \\ \quad \\ RC \quad N \\ \\ N \end{array}$
(sol)	43.0	-1.42	$\begin{array}{c} N-N \\ \quad \\ RC \quad CR \\ \\ N \end{array}$
1,2,4-Triazol (sol) ^h	15.0	-1.56	$\begin{array}{c} N-N \\ \quad \\ RC \quad CR \\ \\ N \end{array}$
Tetrazol (sol) ^h	49.0	0.32	$\begin{array}{c} N \\ \\ N \quad CR \\ \quad \\ N \quad N \end{array}$

TABLA 3.32 (Continuación)

Grupo Funcional	a ^a	b ^b	Fórmula estructural
Piridina (liq + sol)	14.0	-0.77	
Furazan (sol)	85.6	0.02	
Furoxán (sol)	126.3	-0.06	
1,2,4-Oxidiazol	44.0	0.42	
Formación de sal	-16.1	..	
Formación de hidratos	4.5	..	

^a Basado en valores de parafinas normales (gas).

^b Solo para hidrocarburos.

^c Para ácidos dibásicos.

^d Basados en pequeñas cantidades de datos y no son confiables para sólidos.

^e Basado en limitadas cantidades de datos y es menos confiable que para líquidos.

^f Solo para aminas aromáticas.

^g Para cálculos para SO₂.

^h Para sustituyentes en el átomo(s) de nitrógeno, añadir valores apropiados de enlace-grupo. Añadir valores amina primaria para un sustituyente en nitrógeno, valores de amina secundaria para dos sustituyentes en el mismo nitrógeno.

ⁱ Para cálculos de HX.

^j Para cálculos de X₂.

TABLA 3.33 CONTRIBUCIONES PARA CALOR DE COMBUSTION.

Grupo funcional	a ^a	Fórmula estructural
Nitrito (gas) ^d	86.0	RONO
Ioduro (sol) ^a	3.0	R-I
Disulfuro (liq + sol) ^b	-95.0	R-S-S-R
Sulfuroso (sol) ^b	-6.0	R-SO ₂ -R
Acido sulfónico (sol) ^b	-59.0	R-SO ₃ H
Tiocianato (liq) ^b	-24.0	R-CNS
Isotiocianato (liq) ^b	-18.0	R-NCS
Hidroxilamina (sol) ^c	38.0	-HOH
Diazono (sol) ^c	89.0	-N=N ⁺
Triazeno (sol) ^c	67.0	-N=N-N-
Tetrazeno (sol) ^c	76.0	-N=N-N-NH ₂
Pentazdieno (sol) ^c	110.0	-N=N-N-N=N-
Antraceno (sol)	-38.0	
Fenentreno (sol)	-40.0	
Pireno (sol)	-60.0	
Quinolina (liq + sol)	-2.0	
Acridina (sol)	-18.0	
Fenazina (sol)	-3.0	
Indol (liq + sol)	-5.0	
Carbazol (sol)	-15.0	
1,2,4,5-Tetrazina (sol)	80.0	
Pirimidina (sol)	-30.0	
2-Triazina (sol)	-45.0	

^a Para cálculos de HX.

^b Para cálculos de SO₂.

^c Para sustituyentes en el átomo(s) de nitrógeno, añadir valores apropiados de eniaca-grupo. Añadir valores de amina primaria para un nitrógeno sustituyente, valores de amina secundaria para dos sustituyentes en el mismo nitrógeno.

^d Asumir pendiente de 52.48.

TABLA 3.34 FACTORES DE CORRECCION PARA ENTALPIAS DE COMBUSTION.

	Gas	$\Delta H_c = -198.435 - 614.924 N_g \text{ kJ/mol}$			
	liq	$\Delta H_c = -195.837 - 610.060 N_l \text{ kJ/mol}$			
	sol	$\Delta H_c = -206.086 - 606.375 N_s \text{ kJ/mol}$			
		Por	$\Delta H_i \text{ gas}$	$\Delta H_i \text{ liq}$	$\Delta H_i \text{ sol}$
B1	Enlace C a C, 2-metil.	enlace	-0.012	-0.009	-0.009
B2	<i>Ibid.</i> , ($i \neq 2$).	enlace	-0.007	-0.004	-0.004
B3	<i>Ibid.</i> , 2-2-metil.	enlace	-0.014	-0.011	-0.011
B4	<i>Ibid.</i> , $i-i$ -metil ($i \neq 2$).	enlace	-0.010	-0.006	-0.006
B5	<i>Ibid.</i> , etil con etil adicional.	enlace	0.005	0.005	0.005
B6	<i>Ibid.</i> , otros con etil adicional.	enlace	-0.006	-0.005	-0.005
B7	Carbon a carbon con doble enl., 2-metileno.	doble enl.	-0.214	-0.213	-
B8	<i>Ibid.</i> , 3-metileno.	doble enl.	-0.208	-0.208	-
B9	Carbon sencillo a carbon ciclico, cualquier longitud.	enlace	-0.018	-0.015	-0.010
B10	Corrección adicional para dos ramificaciones por molécula.	enlace	0.001	0.001	0.001
B11	<i>Ibid.</i> , para tres ramificaciones.	enlace	0.014	0.012	0.010
B12	<i>Ibid.</i> , para cuatro ramificaciones.	enlace	0.034	0.024	0.020
C1	1-alquenos.	doble enl.	-0.189	-0.189	-0.189
C2	i -alquenos ($i \neq 1$).	doble enl.	-0.206	-0.208	-0.218
C3	Corrección adicional para un par vecino de enlaces múltiples C-C.	doble enl.	0.083	0.074	-
C4	<i>Ibid.</i> , para múltiples enls. conjugados C-C.	doble enl.	-0.029	-0.026	-0.026
C5	<i>Ibid.</i> , por configur. cis.	doble enl.	0.004	0.003	0.003
C6	<i>Ibid.</i> , por configur. trans	doble enl.	-0.003	-0.002	-0.002
D1	1-alquinos.	trip. enl.	-0.314	-0.318	-0.320
D2	i -alquinos ($i \neq 1$).	trip. enl.	-0.341	-0.348	-0.350
E1	Ciclopropanos.	-	-0.100	-0.100	-
E2	Ciclobutanos.	-	-0.150	-0.150	-
E3	Ciclopentanos.	-	-0.274	-0.277	-0.280
E4	Ciclohexenos.	-	-0.315	-0.320	-0.290
E5	Cicloheptenos.	-	-0.284	-0.289	-
E6	Ciclooctanos.	-	-0.270	-0.270	-
E7	Espiroalcanos ($C^{10} \geq 8$).	-	-0.635	-0.639	-

TABLA 3.34 (Continuación).

	Por:	Δn_{gas}	Δn_{liq}	Δn_{sol}
F1	Bencenos.	-	-1.169	-1.182
F2	Correcciones adicionales por ortoconfiguración.	-	0.003	-0.004
F3	<i>Ibid.</i> , para metaconfiguración	-	-0.001	-0.007
F4	<i>Ibid.</i> , para paraconfiguración	-	0.000	-0.006
G1	α -naftalenos.	-	-2.103	-2.126
G2	β -naftalenos.	-	-2.114	-2.129
G3	Otros hidrocarburos lineales aromáticos polinucleares.	-	0.216-0.2316C [*] 0.200-0.2314C [*] 0.238-0.2367C [*]	
G4	Hidrocarburos no-lineales aromáticos polinucleares.	-	-0.003-0.2197C [*] - -0.069-0.2184C [*]	
G5	Hidrocarburos perhidrolineales aromáticos polinucleares.	-	0.206-0.0872C [*] 0.193-0.0855C [*] 0.242-0.0870C [*]	
H1	Alcoholes primarios.	-OH	-0.245	-0.290
H2	<i>Ibid.</i> , secundarios.			-0.303
	alifático/alíciclico.	-OH	-0.274	-0.318
H3	<i>Ibid.</i> , terciarios, alif.	-OH	-0.290	-0.334
H4	<i>Ibid.</i> , aromáticos.	-OH	-0.290	-0.331
H5	<i>Ibid.</i> , terciarios, arom.	-OH	-0.324	-0.363
I	Aldehidos.	=O	-0.522	-0.544
J1	Cetonas, alif./alícic.	=O	-0.576	-0.598
J2	Quinonas.	(=O,=O)	-	-0.29-0.2854C [*] 0.00162C [*] 2
K1	Primer, ác. carboxílico.	(=O,-OH)	-0.961	-1.022
K2	<i>Ibid.</i> , segundo.	(=O,-OH)	-0.950	-1.020
K3	<i>Ibid.</i> , tercero.	(=O,-OH)	-	-
L1	Anhidridos, alif.	(=O,-O,=O)	-1.547	-1.593
L2	<i>Ibid.</i> , aromático.	(=O,-O,=O)	-	-
M1	Primer, ester.	(=O,-O-)	-0.924	-0.941
M2	<i>Ibid.</i> , segundo.	(=O,-O-)	-0.877	-0.881
M3	<i>Ibid.</i> , mono, glicerol.	(=O,-O-)	-	-
M4	<i>Ibid.</i> , di/tri, glicerol.	(=O,-O-)	-	-
M5	Corrección adicional para esteres metil.	-	0.028	0.013
M6	<i>Ibid.</i> , para esteres de ácido fórmico.	-	0.057	0.046

TABLA 3.34 (Continuación)

	Por	$\Delta n_{\text{ gas}}$	$\Delta n_{\text{ liq}}$	$\Delta n_{\text{ sol}}$	
M7	Ibid., para ésteres de ácido acético.	-	0.004	-0.009	-
M8	Ibid., para ésteres con enlaces conjugados C=C y C=O	-	0.023	0.020	-
N	Lactonas.	-	-	-1.140	-1.230
O1	Eteres.	-O-	-0.204	-0.214	-0.258
O2	Corrección adicional para éteres.	-	0.022	0.020	0.015
O3	Ibid., para éteres arom.	-	-0.041	-0.045	-
P1	Primer amina, mono, alif.	-NH ₂	0.253	0.233	0.220
P2	Ibid., segunda, mono, alif.	-NH ₂	0.220	0.201	-
P3	Ibid., primer, di, alif.	=NH	0.280	0.258	-
P4	Ibid., primer, tri, alif.	=N	0.300	0.300	0.316
P5	Ibid., primer, mono, alicíc.	-NH ₂	0.223	0.206	0.170
P6	Ibid., primer, mono, arom.	-NH ₂	0.204	0.177	0.168
P7	Ibid., primer, di, arom.	=NH	0.223	0.190	0.190
P8	Ibid., primer, tri, arom.	=N	0.257	0.247	-
P9	Corrección adicional para aminas metil.	-	0.012	0.008	-
Q1	Primer, amidas.	(=O, -NH ₂)	-0.444	-0.524	-0.543
Q2	Ibid., segundo.	(=O, -NH ₂)	-	-	-0.581
R	Anilidas.	(=O, =NH)	-	-	-0.490
S	Piperidinas.	-	-	-0.057	-
T1	Piridinas.	-	-0.912	-0.942	-0.997
T2	Corrección adicional para α -piridinas.	-	-0.007	-0.002	-0.002
T3	Ibid., para β -o γ -piridinas.	-	-0.005	-0.004	-0.004
U	Quinolinas.	-	-1.847	-1.885	-
V	Tetrazoles.	-	-	-	0.097
W	Piroles.	-	-0.600	-0.650	-0.69
X	Ácidos aminos.	-	-	-	adicionar -0.043
Y	Dipeptidos.	-	-	-	Σ ác. aminos +0.449
Z	Dicetopiperazinas.	-	-	-	Σ ác. aminos +0.599
AA	Lactamos.	-	-	-	-0.80
BB1	1-Nitro, primer alif.	-NO ₂	-0.226	-0.272	-
BB2	(-NitroC(#1), primer alif.	-NO ₂	-0.258	-0.295	-0.304
BB3	Nitro, primer arom.	-NO ₂	-0.225	-0.251	-0.265
BB4	Ibid., segundo.	-NO ₂	-	-	-0.215
BB5	Ibid., tercero.	-NO ₂	-	-	-0.160
CC1	Nitrilos, alif.	=N	-0.334	-0.362	-
CC2	Ibid., aromático.	=N	-0.317	-0.344	-

TABLA 3.34 (Continuación).

	Por	ANí gas	ANí liq	ANí sol
DD Nitratos.	-NO ₂	-0.310	-0.350	-
EE1 Sulfuros.	-S-	0.547	0.533	-
EE2 Corrección adicional para sulfuros de metilo.	-	0.004	0.003	-
FF1 Disulfuros.	-S-S-	1.050	1.022	-
FF2 Corrección adicional para disulf. de metilo.	-	0.015	0.009	-
GG1 Tioles, primer primario.	-SH	0.514	0.525	0.516
GG2 <i>Ibid.</i> , segundo primario.	-SH	0.546	0.520	-
GG3 <i>Ibid.</i> , primer secundario.	-SH	0.531	0.515	-
GG4 <i>Ibid.</i> , primer terciario.	-SH	0.522	0.509	-
HH Tiofenos.	-	-0.305	-0.331	-
H Compuestos tialcíclicos, correc. adic. para valor E.	-S-	0.530	0.500	-
JJ1 Sulfonas, alifático.	-SO ₂	-0.020	-0.100	-0.100
JJ2 <i>Ibid.</i> , aromático.	-SO ₂	-0.012	-0.050	-0.050
KK Sulfitos, alif.	-SO ₂	-0.10-0.04C+3.34X10 ⁻³ (C) ²	-0.15-0.04C+3.25(C) ²	-
MM1 1-fluoro primer alif.	-F	-0.240	-0.260	-0.270
MM2 i-fluoro(≠1), primer alif.	-F	-0.260	-0.280	-0.290
MM3 Fluoro, primer arom.	-F	-0.264	-0.265	-
MM4 Perfluoro, alif.	Σ(-F)	-0.1884-0.28162F*	-0.2063-0.2624F*	-
MM5 <i>Ibid.</i> , alicíclico.	Σ(-F)	-0.0027-0.02882F*	-0.0090-0.27145F*	-
MM6 <i>Ibid.</i> , arom.	Σ(-F)	-0.3176-0.1790F*	-0.3172-0.18025F*	-
NN1 1-cloro, alif.	-Cl	-0.287	-0.307	-0.305
NN2 i-cloro(≠1), alif.	-Cl	-0.309	-0.328	-
NN3 Correc. adic. para 2 átomos de Cl/moléc., alif.	-	0.009	0.010	-
NN4 Cloro, primer arom.	-Cl	-0.294	-0.308	-0.306
NN5 <i>Ibid.</i> , segundo.	-Cl	-0.282	-0.291	-0.295
NN6 Correc. adic. para conf. >C=C-Cl, alif.	-	0.021	0.028	-
OO1 1-bromo, alif.	-Br	-0.303	-0.329	-
OO2 i-bromo(≠1), alif.	-Br	-0.323	-0.346	-
OO3 Correc. adic. para 2 átomos de Br/moléc., alif.	-	0.009	0.010	-
OO4 Bromo, primer arom.	-Br	-0.290	-0.31	-
OO5 <i>Ibid.</i> , segundo.	-Br	-0.280	-0.290	-
PP1 1-yodo, primer alif.	-I	-0.312	-0.345	-
PP2 i-yodo(≠1), primer alif.	-I	-0.339	-0.369	-
PP3 Yodo, primer alicíclico.	-I	-0.339	-0.369	-
PP4 Yodo, primer aromático.	-I	-0.305	-0.323	-0.323

TABLA 3.34 (Continuación).

	Por	ANi gas	ANi liq	ANi sol
Q01 Monosacáridos,	furanosa	-	-	-0.558
Q02 <i>Ibid.</i>	piranosa	-	-	-0.551
RR1 Di- y oligosacáridos,	furanosa	-	-	-0.540
RR2 <i>Ibid.</i>	piranosa	-	-	-0.514

NOTA:

* Las bases para el cálculo de N siempre es formado por el conteo de el número total de átomos de C de la molécula en cuestión, permaneciendo con la cadena más grande de algunas cadenas simples; 2-metil-1,3-butadieno es calculado como 2-metileno-3-buteno.

* Para compuestos con uno o más anillos, los átomos de C que forman el anillo cuentan en la determinación de el C y la corrección específica para la estructura.

* En algunos casos el número de átomos de C* que forman el anillo determina el valor de ANi. Para un compuesto como el ϵ -etilantraceno, C* = 14 y C = 16.

* El límite de aplicabilidad para el cálculo de N nos da un valor de corrección. Sin tal indicación el factor puede tomarse muchas veces como necesario y/o para compuestos alifáticos, aromáticos... los factores Q1 y Q2 indican que todas las moléculas con dos grupos amida como máximo se incluyen en este trabajo.

* En muchos casos ANi, esta dado con tres cifras decimales o como una ecuación correspondiente, indicando una exactitud de predicción de 2 kJ/mol.

* En general el número de correcciones no debe exceder a C.

3.3. ENTROPIA

3.3.1. ENTROPIA. En un sistema sometido a una transformación termodinámica que conduce de un estado de equilibrio inicial A a otro estado de equilibrio final B, toma el nombre de variación de entropía y se puede denotar como $S_B - S_A$, la integral de la relación dQ/T entre las cantidades infinitesimales de calor absorbido por el sistema (dQ) y las temperaturas (T) de la fuente de calor (en las transformaciones reversibles ideales las temperaturas T de la fuente coinciden con las temperaturas T' del sistema). La integral se considera calculada a lo largo de una transformación reversible cualquiera; su valor depende exclusivamente de los extremos A y B y es independiente de la transformación reversible empleada para calcularla, se puede pues, escribir así:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

mientras que en una transformación cíclica se tiene:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

es decir, la variación de la entropía es nula. La entropía es por tanto, una función termodinámica de estado porque su valor depende exclusivamente de los estados extremos del sistema.

Considerese a este respecto un estado θ de equilibrio del sistema; sea A otro estado de equilibrio cualquiera. Como el estado θ , aún siendo arbitrario, está bien determinado, la integral:

$$\int_{\theta}^A \frac{dQ}{T} = S(A)$$

es una función unívoca de estado termodinámico A. La función $S(A)$ es la entropía de estado A; se mide en calorías/grado (u. e.).

La entropía es una función de estado y como tal, caracteriza al estado termodinámico de un sistema, por lo que los estados termodinámicos cuyos valores de entropía son distintos, son necesariamente distintos. Como la entropía de un sistema aislado cambia de manera uniforme, el sistema no puede recuperar nunca más (espontáneamente) un estado termodinámico adquirido anteriormente.

Algunos métodos de contribución de grupos que se describieron anteriormente también es posible aplicarlo a la estimación de la entropía. Los procedimientos son prácticamente los mismos, por lo que, en esta sección sólo se hará referencia a ellos.

3.3.2. Mott Souders, C. S. Matthews y C. O. Hurd. (1940).

Mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2.4 se puede calcular la entropía, tanto a 298.15 K como a otras temperaturas distintas. Para la estimación de la entropía deben de considerarse los efectos de simetría e isomerización. La entropía de formación se obtiene simplemente sumando las contribuciones de los grupos estructurales, conjugaciones y adyacentes. Todos los valores necesarios para éstos cálculos se presentan en las Tablas 3.35, y 3.36.

3.3.3 Sidney W. Benson y Jerry H. Buss. (1956).

Empleando las mismas bases de aditividad de grupos, Benson (6) calcula la entropía S_{298}° , aplicable también a gases ideales. Los grupos aditivos se muestran en la Tabla 3.2. Es necesario recordar que deben utilizarse los valores por efectos de simetría.

TABLA 3.35 CONTRIBUCIONES DE GRUPO (VIBRACIONAL PARA LA ENTROPIA DE FORMACION*, GRUPOS TIPO II)

TEMP. K.	PARAFINICOS				CICLOPARAF.		AROMATICOS		ACETILENICOS			OLEFINICOS			
	-CH ₃	-CH ₂ -	>CH	>C<	-CH ₂ - (5)	-CH ₂ - (6)	H>C=	>C=	H>C=	>C=	H ₂ C=	HC=	>C=	=C=	
300	-0.060	-0.040	-0.004	0.037	-0.041	-0.037	-0.022	0.017	-0.023	0.000	-0.047	-0.016	0.021	0.010	
350	-1.764	-0.955	-0.065	1.011	-1.026	-0.939	-0.557	0.446	-0.590	0.214	-1.120	-0.406	0.566	0.253	
400	-3.105	-1.693	-0.062	1.905	-1.026	-1.657	-0.990	0.023	-1.101	0.372	-2.225	-0.717	1.046	0.447	
450	-4.392	-2.291	-0.013	2.731	-2.400	-2.236	-1.364	1.160	-1.350	0.496	-3.070	-0.967	1.474	0.604	
500	-5.425	-2.770	0.070	3.493	-3.020	-2.704	-1.670	1.466	-1.960	0.593	-3.815	-1.169	1.859	0.733	
550	-6.315	-3.176	0.177	4.190	-3.467	-3.004	-1.930	1.746	-2.336	0.677	-4.459	-1.334	2.210	0.836	
600	-7.007	-3.507	0.301	4.851	-3.841	-3.395	-2.154	2.003	-2.604	0.724	-5.026	-1.469	2.530	0.919	
650	-7.766	-3.705	0.435	5.460	-4.150	-3.654	-2.351	2.240	-3.009	0.766	-5.532	-1.581	2.826	0.984	
700	-0.365	-4.017	0.576	6.026	-4.427	-3.869	-2.525	2.459	-3.314	0.795	-5.986	-1.674	3.097	1.035	
750	-0.096	-4.211	0.721	6.556	-4.657	-4.040	-2.670	2.662	-3.601	0.817	-6.396	-1.755	3.331	1.075	
800	-0.370	-4.373	0.860	7.054	-4.852	-4.197	-2.815	2.852	-3.870	0.857	-6.760	-1.822	3.508	1.106	
850	-0.795	-4.511	1.016	7.522	-5.022	-4.322	-2.937	3.030	-4.125	0.867	-7.107	-1.880	3.610	1.131	
900	-10.177	-4.620	1.165	7.966	-5.167	-4.425	-3.047	3.199	-4.364	0.874	-7.410	-1.920	4.020	1.352	
950	-10.522	-4.726	1.313	8.375	-5.292	-4.510	-3.146	3.350	-4.590	0.876	-7.702	-1.969	4.217	1.169	
1000	-10.037	-4.809	1.460	8.704	-5.400	-4.582	-3.236	3.500	-4.805	0.870	-7.976	-2.003	4.406	1.183	
1100	-11.381	-4.934	1.752	9.527	-5.572	-4.584	-3.391	3.707	-5.200	0.876	-8.433	-2.052	4.753	1.205	
1200	-11.842	-5.022	2.034	10.207	-5.702	-4.752	-3.522	4.041	-5.520	0.871	-8.841	-2.086	5.076	1.221	
1300	-12.240	-5.003	2.300	10.833	-5.803	-4.790	-3.635	4.272	-5.806	0.862	-9.203	-2.109	5.373	1.232	
1400	-12.585	-5.122	2.562	11.412	-5.870	-4.825	-3.733	4.404	-6.107	0.852	-9.525	-2.124	5.650	1.239	
1500	-12.891	-5.149	2.809	11.940	-5.939	-4.841	-3.820	4.670	-6.467	0.839	-9.817	-2.135	5.906	1.240	
1600	-13.164	-5.167	3.045	12.450	-5.985	-4.840	-3.897	4.850	-6.727	0.826	-10.003	-2.142	6.144	1.240	
1800	-13.640	-5.193	3.400	13.359	-6.059	-4.856	-4.039	5.103	-7.200	0.795	-10.561	-2.156	6.572	1.220	
2000	-14.069	-5.210	3.869	14.166	-6.120	-4.861	-4.172	5.460	-7.645	0.750	-10.992	-2.173	6.940	1.206	

TIPO
PENTANO
TIP
HEXANO

TIP
ACERO

* UNIDADES. Cal/mol-K

TABLA 3.36 CONTRIBUCIONES CARACTERISTICAS DE ROTACION INTERNA PARA LA ENTROPIA DE FORMACION (GRUPOS TIPO II)¹

I	II	III	IV	U _A	U _B	VI	VII	VIII	IX	X	XI
TEMP. -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -	R>CH	R>CC	R-CH=	R-CH=	=CH-CH=	=C-C=	R-C=	CH ₃ -CH ₃	1/2RLN A'	4RLN A'
K											
300	0.020	0.013	0.012	0.010	0.000	0.010	0.006	0.013	0.012	0.006	0.049
350	0.502	0.341	0.343	0.320	0.320	0.197	0.501	0.144	0.046	0.326	1.274
400	0.085	0.631	0.635	0.614	0.572	0.355	0.936	0.252	0.631	0.596	2.335
450	1.197	0.885	0.892	0.873	0.782	0.489	1.313	0.336	0.875	0.830	3.271
500	1.459	1.107	1.110	1.107	0.960	0.606	1.635	0.402	1.085	1.032	4.100
550	1.680	1.302	1.342	1.310	1.113	0.710	1.910	0.455	1.266	1.200	4.865
600	1.869	1.475	1.519	1.509	1.247	0.804	2.140	0.499	1.425	1.363	5.557
650	2.034	1.629	1.675	1.681	1.365	0.889	2.357	0.535	1.566	1.500	6.193
700	2.179	1.765	1.815	1.837	1.470	0.967	2.512	0.556	1.691	1.622	6.781
750	2.307	1.880	1.940	1.979	1.563	1.039	2.706	0.591	1.803	1.732	7.330
800	2.422	1.999	2.052	2.100	1.650	1.106	2.854	0.614	1.904	1.831	7.842
850	2.525	2.100	2.157	2.225	1.729	1.169	2.980	0.634	1.996	1.922	8.324
900	2.617	2.192	2.240	2.333	1.802	1.220	3.110	0.653	2.080	2.003	8.770
950	2.702	2.277	2.335	2.433	1.869	1.283	3.221	0.670	2.150	2.079	9.200
1000	2.701	2.355	2.415	2.525	1.932	1.335	3.324	0.686	2.229	2.150	9.615
1100	2.921	2.495	2.550	2.680	2.046	1.432	3.506	0.713	2.350	2.270	10.373
1200	3.042	2.617	2.683	2.830	2.147	1.520	3.665	0.737	2.471	2.391	11.064
1300	3.140	2.725	2.793	2.955	2.230	1.600	3.804	0.757	2.572	2.491	11.700
1400	3.242	2.822	2.892	3.066	2.321	1.675	3.927	0.774	2.663	2.581	12.209
1500	3.327	2.909	2.981	3.161	2.397	1.744	4.037	0.790	2.746	2.663	12.837
1600	3.404	2.989	3.062	3.251	2.467	1.809	4.137	0.803	2.822	2.739	13.650
1800	3.541	3.131	3.205	3.409	2.593	1.927	4.309	0.827	2.950	2.872	14.286
2000	3.659	3.255	3.331	3.523	2.705	2.031	4.455	0.846	3.076	2.991	15.123

n-BUTANO

PROPANO

ISOBUTANO

NEOPENTANO

PROPILENO

1,2-BUTENO

1,3-BUTENO

1,4-BUTENO

CONJUGO-CYCLOPENTENO

ISOBUTILENO

ETANO

ROTACION LIBRE

TRANS + EXT. ROT.

+ Cv° - Cv°

(1) A= T/298.16

(2) UNIDADES, Cal/mol K

3.3.4. T. P. Thinh y T. K. Trong, 1970.

Para el cálculo de la entropía, estos autores dan las siguientes ecuaciones:

entropía absoluta

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p(\text{hidrocarburo}) dT \quad (3.3.1)$$

entropía de formación estándar

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{hidrocarburo}) - p S_{298}^0(\text{grafito}) - \left(-\frac{q}{2}\right) S_{298}^0(\text{Hz}) \quad (3.3.2)$$

y entropía de formación a cualquier temperatura

$$\begin{aligned} \Delta S_{T'}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p(\text{hidrocarburo})}{T} dT - \left(-\frac{n'}{2}\right) \int_{298}^T \frac{C_p^0(\text{Hz})}{T} dT \\ - m' \int_{298}^T \frac{C_p^0(\text{grafito})}{T} dT \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

recordando que m' y n' son el número de átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente; $C_p(\text{Hz})$ y $C_p(\text{grafito})$ se dan en la Tabla 3.31. y los valores de las contribuciones en la Tablas 3.24 a la 3.30.

Se tiene una diferencia promedio para la entropía de formación estándar de 0.054 Kcal/gmol, y 0.197 tanto para la entropía estándar absoluta y entropía de formación a diferentes temperaturas (42).

3.3.5 Daisuke Hoshino (ces).

El presente método de contribución de grupos se basa en la siguiente regla de Trouton, la cual indica la entropía de vaporización en el punto normal de ebullición:

$$\Delta S_{vb} = \Delta H_{vb}/T_b = 21 \text{ cal/(mol K)}$$

donde ΔS_{vb} es la entropía de vaporización en el punto normal de ebullición, ΔH_{vb} es el calor latente de vaporización a la misma temperatura y T_b representa la temperatura de ebullición.

Esta simple regla no proporciona predicciones confiables de ΔS_{vb} para un gran número de compuestos. Por lo que se propone la siguiente correlación para la representación de ΔS_{vb} :

$$\Delta S_{vb} = \Delta H_{vb}/T_b = \Sigma \Delta S_i \quad (3.3.4)$$

en donde ΔS_i es el incremento de grupo.

Con la ecuación (3.3.4) y la Tabla 3.37. es posible calcular la entropía de vaporización en el punto normal de ebullición (ΔS_{vb}). Se tiene un error promedio de $\pm 2\%$.

3.4. Energía Libre de Formación

Pocos métodos de contribución de grupos han sido sugeridos para estimar la energía libre de formación en forma directa. En los más de los casos se calcula ΔH_f° y ΔS_f° (o S°) separadamente y entonces se utiliza ΔG_f° (o ΔF_f°) = $\Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ para determinar el cambio de energía en una reacción.

J. L. Franklin (50), también calcula la energía libre

Correlacionando datos experimentales, los valores para los grupos correlacionados se dan en la Tablas 3.38 y 3.39 en las que basta sumar las contribuciones tal como se indicó en sección 3.2.2, considerando además los efectos de simetría ($RT \ln \sigma = 3.58 \text{ Kcal}$).

En general los datos de energía libre, estimados por Franklin, son menos aproximados que los datos de calor de formación. También da valores para calcular los valores de energía libre para algunos grupos no-hidrocarburos (Tabla 3.39).

Por otra parte van Krevelen y Chermin ~~en~~ proponen que la energía libre (de Gibbs ΔG_f°) se correlacionará como una función lineal de la temperatura como se muestra en la siguiente ecuación con las constantes A y B determinadas como funciones aditivas de grupos, éstos últimos se muestran en la Tabla 3.40.

$$\Delta G_f^\circ = A + BT \quad (3.3.5)$$

Las temperaturas son especificadas en la Tabla 3.40 en el intervalo de 300 a 1500 K.

Cuando se emplea este método, es necesario hacer correcciones por simetría e isómeros. Sin embargo, la corrección por simetría es $+R \ln \sigma_{\text{ext}}$. Esta corrección es añadida a el parámetro B. Las correcciones de simetría para σ_{int} son incluidas en la Tabla 3.40.

La corrección por isomerización es $-R \ln \eta$, es además aplicable al parámetro B; η es el número de isómeros ópticos.

En general ΔG_f° puede ser estimado en un intervalo de ± 5 Kcal/gmol. Con tal incertidumbre, es posible estimar la factibilidad de una reacción, pero no será posible calcular con precisión concentraciones de equilibrio.

TABLA 3.37 INCREMENTOS DE GRUPO PARA EL CALCULO DE ΔS_{vb} POR EL METODO DE DAISUNE HOSHINO

Incremento	ΔS_{vb} , cal mol ⁻¹ K ⁻¹	Incremento	ΔS_{vb} , cal mol ⁻¹ K ⁻¹
Incrementos en no-cíclicos		Incrementos en Oxígeno	
-CH ₃	9.5937	-OH (alcohol)	16.1431
-CH ₂ -	0.2320	-OH (alcohol polihidrico)	12.3831
>CH-	-9.2739	-OH (fenol)	12.5903
>C<	-18.1058	-O- (no-cíclico)	0.0091
=CH ₂	9.7455	-O- (cíclico)	1.2084
=CH-	0.3603	>C=O	1.1524
=C<	-9.0904	HC=O (aldehido)	10.0042
=C=	0.0532	-COOH (ácido)	13.4542
-CH	10.4268	HCOO- (formato)	12.2438
=C-	0.9628	-COO- { éster } { acetato }	1.4042 2.7876
Incrementos en anillos		Incrementos en Nitrógeno	
-CH ₂ -	20.2465 - 0.0023n	-NH ₂	12.4195
>CH-	-9.7467	-NH- (no-cíclico)	2.4095
>C<	-19.3236	-NH- (cíclico)	-0.1585
=CH-	18.7504 + 0.3437n	-N< (no-cíclico)	-8.3134
=C<	-9.3621	=N- (cíclico)	0.6702
Núm. de dobles enlaces entre át. de C.	{ 0.0 (n ≤ 4) -27.1977 + 9.1993n (n ≥ 5)	-CN	10.7504
		-NO ₂	9.0484
Incrementos en halógenos		Incrementos en Sulfuros	
-F	9.6777	-SH	10.5008
-Cl	10.0744	-S- (no-cíclico)	0.9524
-Br	10.6423	-S- (cíclico)	0.9265
-I	10.3053	=S	9.0953
		Misceláneos	
		>B-	-11.9214

NOTA: n = Número total de incrementos en una molécula; 1 cal = 4.184 J

TABLA 3.38 ΔF_f° PARA GRUPOS DE HIDROCARBUROS DE GASES IDEALES
 (En kilocalorías/gramo-mol; Temp en K)












TEMP.	0	298	400	500	600	800	1000	1200	1500
CH ₃	-8.25	-4.14	-2.00	0.24	2.57	7.40	12.38	17.40	24.96
CH ₂	-3.673	2.048	4.479	6.931	9.428	14.484	19.579	24.668	32.331
CH	0.18	7.46	10.39	13.25	16.15	21.86	27.45	33.02	40.96
C	1.74	11.44	15.00	18.45	21.82	28.36	34.60	40.71	49.71
H ₂ C=	7.28	7.94	8.57	9.97	10.04	11.69	13.44	15.22	17.93
	16.73	19.13	20.61	22.21	23.69	27.41	31.05	34.75	40.32
	19.03	23.19	25.03	26.63	28.85	32.90	36.79	40.79	46.62
	20.32	23.92	25.68	27.56	29.49	33.48	37.52	41.60	47.79
	18.20	22.45	24.36	26.31	28.28	32.28	36.28	40.30	46.36
	21.10	26.09	28.88	31.10	33.32	37.74	42.11	46.46	52.93
	25.06	32.26	34.80	37.36	39.66	44.78	49.52	(54.2)	(61.2)
=C=	33.0 ^a	32.09	31.61	31.06	30.56	29.44	28.25	27.16	25.43
H-C≡	27.16	24.8	24.01	23.26	22.50	21.04	19.61	18.22	16.17
-C≡	27.12	25.65	26.28	24.72	24.19	23.07	21.96	20.84	19.19
	4.00	4.84	5.50	6.13	6.78	8.15	9.56	10.97	13.11
	5.76	6.76	9.34	10.23	11.18	13.08	14.76	16.59	19.23
	5.29	5.43	5.60	6.46	7.28	8.05	9.18	10.95	12.99
	11.3	13.17	14.17	15.26	16.41	18.75	21.14	23.56	27.19
	12.65	16.36	17.70	19.15	20.59	23.29	26.06	28.74	32.72
C ₆ cíclico	1.10	-6.35	-7.98	-9.61	-11.58	-14.50	-17.65	-20.60	-26.03
C ₅ cíclico	6.72	-2.66	-5.58	-8.06	-10.52	-15.25	-19.59	-24.02	-30.50
C ₄ cíclico	18.60	8.00	4.00	0	-4.0	-6.0	-12.8	-16.4	-25.2
C ₃ cíclico	24.4 ^a	14.51	11.33	8.12	5.06	-0.91	-6.62	-12.60	-21.36

TABLA 3.38 (Continuación)

TEMP.	0	200	400	500	600	800	1000	1200	1500
Factores de corrección para cadenas parafínicas									
Etilo en la cadena	1.5	←—————→			0.7	—————→			
3 grupos CH adyacentes	1.6	←—————→			2.1	—————→			
C adyac. y grupos CH	2.5	←—————→			3.6	—————→			
C's cuaternarios adyac.	5.0	5.8	5.9	6.1	6.3	6.5	7.0
C cuaterna. no adyac. para metil terminal	2.1	←—————→			1.0	—————→			
Factores de corrección para sustituyentes en núcleos aromáticos									
Sustitución 1,2	...	←—————→			0.5	—————→			
Sustitución 1,3	...	←—————→			-0.7	—————→			
Sustitución 1,2,3	0.9	←—————→			1.0	—————→			
Corrección por simetría	0	←—————→			RT lnc	—————→			

^a Estimado por extrapolación o interpolación

TABLA 3.39 ΔF_f° PARA GRUPOS NO HIDROCARBUROS DE GASES IDEALES
(En kilocalorias/gramo-mol; temp. en K)










TEMP.	0	298	600	1000	Compuesto
-OH (primario)	-40.1	-36.6	-31.1	-24.0	Etolol
-OH (secunda.)	-43.1	-42.1	-37.4	-33.6	Isopropanol
-OH (tercia.)	-46.9	-44.7	-37.1	-31.4	terc-butil alcohol
-OH (fenol)	-44.0	-39.9	-31.1	-23.2	Fenol
	-32.7	-27.9	-21.7	-13.6	Acetaldehido
	-30.6	-28.6	-25.9	-22.6	Acetona
	-63.1	-67.1	-79.6	-70.9	Acido acético
 (ester)	-71.6	Acetato de etilo
-O- (eter)	-23.6	Dietyl eter
	-63.9	Anhidrido acético
 ← Nila	-6.4	Anilina
 -SH	3.1	Etil mercaptano
 -S-	10.6	Dietyl sulfuro
 ↔ S ↔	7.8	Tiofeno

TABLA 3.40 CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA ΔG_f°

GRUPO	300 - 600 K		600 - 1500 K	
	A	B $\times 10^2$	A	B $\times 10^2$
GRUPOS ALCANOS				
CH ₄	-18.948	2.225	-21.250	2.596
-CH ₃	-10.943	2.215	-12.310	2.436
-CH ₂ -	-5.193	2.430	-5.630	2.544
$\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array}$	-0.705	2.910	-0.705	2.910
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	1.959	3.735	4.395	3.350
GRUPOS ALQUENOS				
H ₂ C=CH ₂	11.552	1.545	9.450	1.688
$\begin{array}{c} H \\ \\ H_2C=C \end{array}$	13.737	1.655	12.465	1.762
H ₂ C=C<	16.467	1.915	16.255	1.966
$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \end{array}$	17.633	1.955	16.180	2.116
$\begin{array}{c} H & & \\ & \diagdown & \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ & & H \end{array}$	17.187	1.915	15.615	2.062
$\begin{array}{c} H \\ \\ C=C \\ \end{array}$	20.217	2.295	19.584	2.354
>C=C<	25.135	2.573	25.135	2.573
H ₂ C=C=CH ₂	45.250	1.027	43.634	1.311
$\begin{array}{c} H \\ \\ H_2C=C=C \end{array}$	49.377	1.035	48.170	1.208
H ₂ C=C=C<	51.084	1.474	51.084	1.474
$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C=C & \\ & / & \diagdown \end{array}$	52.460	1.483	52.460	1.483

TABLA 3.40 (Continuación)

RAMIFICACIONES EN CICLOPARAFINAS

Ramificaciones en anillos de 5 miembros:

Ramificación simple	-1.04	0	-1.69	0
Doble ramificación:				
posición 1,1	-1.85	0	-1.190	-0.180
posición 1,2 cis	-0.38	0	-0.380	0
posición 1,2 trans	-2.55	0	-0.945	-0.266
posición 1,3 cis	-1.20	0	-0.370	-0.166
posición 1,3 trans	-2.35	0	-0.800	-0.264

Ramificaciones en anillos de 6 miembros

Ramificación simple	-0.930	0	0.230	-0.192
Ramificación doble:				
posición 1,1	0.835	-0.367	1.745	-0.556
posición 1,2 cis	-0.190	0	1.470	-0.276
posición 1,2 trans	-2.41	0	0.045	-0.398
posición 1,3 cis	-2.70	0	-1.647	-0.085
posición 1,3 trans	-1.60	0	0.260	-0.290
posición 1,4 cis	-1.11	0	-1.11	0
posición 1,4 trans	-2.80	0	-0.995	-0.245

Ramificación en aromáticos:

Ramificación doble:				
posición 1,2	1.02	0	1.02	0
posición 1,3	-0.31	0	-0.31	0
posición 1,4	0.93	0	0.93	0
Ramificación triple:				
posición 1,2,3	1.91	0	2.10	0
posición 1,2,4	1.10	0	1.10	0
posición 1,3,5	0	0	0	0

GRUPOS QUE CONTIENEN OXIGENO

H ₂ O	-58.076	1.154	-59.138	1.316
-OH	-41.560	1.280	-41.560	1.280
-O-	-15.790	-0.850	-	-
O ^{δ+} δ ₊	-18.370	0.800	-16.070	0.400
H ₂ CO	-29.118	0.653	-30.327	0.854
H				
-C=O	-29.280	0.770	-30.150	0.830

TABLA 3.40 (Continuación)

ALQUENOS CONJUGADOS				
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	5.437	0.675	4.500	0.832
$\text{H}-\text{C}=\text{C}$	7.407	1.035	6.980	1.088
$\text{C}=\text{C}$	9.152	1.505	10.370	1.308
GRUPOS ALQUINO				
$\text{HC}\equiv$	27.048	-0.765	26.700	-0.704
$-\text{C}\equiv$	26.938	-0.525	26.555	-0.550
GRUPOS AROMATICOS				
HC (arom.)	3.047	0.815	2.505	0.706
$-\text{C}$ (arom.)	4.675	1.150	5.010	0.988
C (arom.)	5.513	0.568	3.998	0.485
FORMACION DE ANILLOS				
Anillo de 3 miembros	23.458	-3.045	22.915	-2.960
Anillo de 4 miembros	10.730	-2.650	10.600	-2.500
Anillo de 5 miembros	4.275	-2.350	2.565	-2.162
Anillo de 6 miembros	-1.128	-1.635	-1.930	-1.504
Anillo penteno	-3.657	-2.395	-3.915	-2.250
Anillo hexeno	-9.102	-2.045	-8.810	-2.071
RAMIFICACION EN CADENAS PARAFINICAS				
Cadenas con 2 o más at. C	1.31	0	1.31	0
3 grupos adyac. $>\text{CH}-$	2.12	0	2.12	0
Grupos $>\text{CH}$, $>\text{C}$ adyac.	1.80	0	1.80	0
2 grupos adyac. $>\text{C}$	2.58	0	2.58	0

TABLA 3.40 (Continuación)

>C=O	-28.080	0.910	-28.080	0.910
HC-OH	-87.660	2.473	-90.569	2.958
-C-OH	-98.390	2.860	-98.830	2.930
-C-O-	-92.620	2.610	-92.620	2.610
H ₂ C=C=O	-14.515	0.295	-14.515	0.295
-HC=C=O	-12.860	0.460	-12.860	0.460
>C=C=O	-9.620	0.720	-9.380	0.730

GRUPOS QUE CONTIENEN NITROGENO

HCN	31.179	-0.826	30.874	-0.775
-C≡N	30.750	-0.720	30.750	-0.720
-N=C	46.320	-0.890	46.320	-0.890
NH ₃	-11.606	2.556	-12.972	2.784
-NH ₂	2.820	2.710	-6.780	3.980
>NH	12.930	3.160	12.930	3.160
>N-	19.460	3.820	19.460	3.820
-NO ₂	-9.000	3.700	-14.190	4.380

GRUPOS QUE CONTIENEN AZUFRE

H ₂ S	-20.552	1.026	-21.366	1.167
-SH	-10.680	1.070	-10.680	1.070
-S-	-3.320	1.420	-3.320	1.440
S ^{δ+} S ^{δ-}	-0.970	0.510	-0.650	0.440
>SO	-30.190	3.390	-30.190	3.390
>SO ₂	-82.580	5.580	-80.090	5.260

GRUPOS HALOGENADOS

HF	-74.760	-0.145	-64.884	-0.081
-F	-45.100	-0.200	0	0
HCl	-22.100	-0.215	-22.460	-0.156

TABLA 3.40 (Continuación)

-Cl	-8.250	0	-8.25	0
HBr	-12.553	-0.234	-13.010	-0.158
-Br	-1.620	-0.260	-1.620	-0.260
HI	-1.330	-0.225	-1.718	-0.176
-I	7.800	0	7.800	0

FORMACION DE ANILLOS



12.86 -0.63 12.86 -0.63



-5.820 0.250 -3.53 -0.16

3.5 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Muchas propiedades fisicoquímicas de las soluciones (por ejemplo su presión osmótica, su temperatura de congelación, su conductividad térmica, etc.) pueden ser expresadas por leyes relativamente sencillas que permiten calcular el valor de la magnitud considerada en función de la concentración de los componentes de la solución. Estas leyes, normalmente, son rigurosas sólo para soluciones muy diluidas (soluciones ideales). Cuando se trata de soluciones no ideales, dichas leyes no son suficientes para interpretar los fenómenos observados experimentalmente. Vuelven a ser válidas, si, en lugar de la concentración estequiométrica del soluto, se utiliza la concentración activa o actividad de los varios solutos en disolución. La actividad de una especie química en solución, se obtiene multiplicando su concentración estequiométrica por un factor de corrección llamado coeficiente de actividad, que en la mayor parte de los casos es inferior a uno. El coeficiente de actividad de algún componente i , γ_i , se define mediante

$$\gamma_i = a_i / x_i$$

en donde a_i es la actividad de i , la cual puede ser una función de la temperatura, la presión y la composición. El concepto de actividad, está íntimamente relacionado con el potencial químico μ_i y recordando que:

$$\mu_i = \mu_{i, id} + RT \ln \gamma_i$$

en la cual se muestra que $\ln \gamma_i$ mide la magnitud de la desviación respecto al comportamiento ideal. Los coeficientes de actividad son adecuados para aquellos sistemas en los cuales la fracción molar

(x_i) de cualquier componente, puede variar desde cero hasta la unidad.

El valor de α_i se determina por

$$\alpha_i = p_i / p_i^{\circ}$$

donde p_i es la presión parcial de la solución y p_i° es la presión parcial del componente puro; esta última expresión, es para una solución no ideal.

En los diseños de procesos químicos, se incluyen unidades de separación de mezclas líquidas. Para tales diseños, se requieren de métodos cuantitativos para evaluar el equilibrio de fases entre fluidos, sin embargo, los métodos de que podría disponerse son correlaciones cuyos parámetros resultan, con frecuencia, difíciles de evaluar por lo limitado de los datos con que se cuenta; o en algunos casos, los datos se obtienen de resultados experimentales que con frecuencia son limitados y generalmente resulta incosteable.

Los métodos de contribución de grupos para la evaluación de coeficientes de actividad, al igual que otras propiedades, se ha venido desarrollando gradualmente. La estimación de las propiedades termodinámicas de mezclas líquidas por contribuciones de grupos, fueron primeramente sugeridas por Lagmuir (1923) cuya sugerencia recibió poca atención hasta que Derr et. al. (Redlich, Derr y Pierotti, 1959; Derr y Papadopoulos, 1960) usaron contribuciones de grupos para correlacionar calores de mezclado, seguidos por Wilson y Deal quienes desarrollaron el método de soluciones de grupos para coeficientes de actividad. Derr y Deal usaron extendieron éstos trabajos con su método de soluciones analíticas (ASOG) y por Ratcliff y Rone (1971). En 1975 Abrams y

Frausnitz presentaron su ecuación universal cuasi-química (UNIQUEAC) y basándose en este último, Aage Fredenslund, Russell y Frausnitz (50) proponen el método de UNIFAC (coeficientes de actividad con grupos funcionales).

El pretender presentar cada uno de los métodos antes mencionados, está fuera del alcance de este trabajo, pues tan sólo el método de UNIFAC constituye un tema bastante amplio para un trabajo en particular. Sin embargo, por constituir un gran adelanto en los métodos de contribuciones de grupos para el cálculo de coeficientes de actividad, se mencionará a continuación, de manera muy breve.

Basándose en el método de UNIFAC se han desarrollado algunos métodos para estimar otras propiedades, que también se mencionan en este texto (ver secciones 4.1.7 y 5.2.1) pero que, por estar basados en el método de UNIFAC no se incluye en la evaluación de los métodos.

3.5.1. Aage Fredenslund, Russel L. Jones y John M. Frausnitz (5075)

Abrams y Frausnitz (1975) demostraron que la ecuación de UNIQUEAC constituye una buena representación para el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido para mezclas binarias y multicomponentes no electrolíticas. La ecuación de UNIQUEAC contiene una parte combinatoria, esencialmente debido a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla, y una parte residual que considera a las energías de interacción. Seguido por el tamaño de grupos funcionales e interacciones de superficie de áreas las cuales se introducen independientemente a partir de componentes puros, y datos de estructuras moleculares. En

Prausnitz presentaron su ecuación universal cuasi-química (UNIQUAC) y basándose en este último, Aage Fredenslund, Russell y Prausnitz (20) proponen el método de UNIFAC (coeficientes de actividad con grupos funcionales).

El pretender presentar cada uno de los métodos antes mencionados, está fuera del alcance de este trabajo, pues tan sólo el método de UNIFAC constituye un tema bastante amplio para un trabajo en particular. Sin embargo, por constituir un gran adelanto en los métodos de contribuciones de grupos para el cálculo de coeficientes de actividad, se mencionará a continuación, de manera muy breve.

Basándose en el método de UNIFAC se han desarrollado algunos métodos para estimar otras propiedades, que también se mencionan en este texto (ver secciones 4.1.7 y 5.2.1) pero que, por estar basados en el método de UNIFAC no se incluye en la evaluación de los métodos.

3.5.1. Aage Fredenslund, Russel L. Jones y John M. Prausnitz (1975)

Abrams y Prausnitz (1975) demostraron que la ecuación de UNIQUAC constituye una buena representación para el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido para mezclas binarias y multicomponentes no electrolíticas. La ecuación de UNIQUAC contiene una parte combinatoria, esencialmente debido a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla, y una parte residual que considera a las energías de interacción. Seguido por el tamaño de grupos funcionales e interacciones de superficie de áreas las cuales se introducen independientemente a partir de componentes puros, y datos de estructuras moleculares. En

mezclas multicomponentes, la ecuación de UNIQUAC para el coeficiente de actividad del componente molecular i es

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.5.1)$$

combinatorial residual

donde

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\bar{v}_i}{v_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\bar{v}_i} + l_i - \frac{\bar{v}_i}{v_i} \sum_l x_l l_l \quad (3.5.2)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i [1 - \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_l (\theta_j \tau_{lj} / \sum_k \theta_k \tau_{kj})] \quad (3.5.3)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

$$\theta_i = \frac{q_i v_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \bar{v}_i = \frac{r_i v_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp - \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right]$$

x_i es la fracción mol del componente i , la sumatoria de las ecuaciones (3.5.2) y (3.5.3) son para todos los componentes, incluyendo el componente i ; θ_i es la fracción de área, y \bar{v}_i es la fracción segmento, el cual es igual a la fracción volumen. Los parámetros para los componentes puros r_i y q_i son medidos de volúmenes de van der Waals y superficies de área, respectivamente.

Los dos parámetros binarios τ_{ij} y τ_{ji} de la ecuación (3.5.3) pueden ser evaluados a partir de datos experimentales de equilibrio de fase. Como lo demostraron Abrams y Prausnitz, no se requiere de parámetros ternarios (o mayores) para sistemas que contienen tres o más componentes.

El método de UNIFAC, la parte combinatoria de los coeficientes de actividad de UNIQUAC se utilizan directamente.

Solamente las propiedades del componente puro se introducen dentro de la ecuación (3.5.2). Los parámetros r_i y q_i se calcula como la suma de los volúmenes de grupo y parámetros de área.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{y} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (3.5.4)$$

donde $\nu_k^{(i)}$ es el número de grupos tipo k en la molécula i . los parámetros de grupo R_k y Q_k se obtienen a partir de volúmenes de grupo de van der Waals y volúmenes de superficie de área:

$$R_k = V_{vk} / 15.17 \quad \text{y} \quad Q_k = A_{vk} / (2.5 \times 10^9) \quad (3.5.5)$$

Los factores de normalización 15.7 y 2.5×10^9 son los dados por Abrams y Prausnitz (1975).

La parte residual de los coeficientes de actividad, ecuación (3.5.3), es reemplazada por el concepto de solución de grupos. Por lo que en lugar de la ecuación (3.5.3) se tiene:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.5.6)$$

TODOS LOS GRUPOS

donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k , y $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia la cual contiene solamente moléculas del tipo i . En la ecuación (3.5.6) el término $\ln \Gamma_k^{(i)}$ es necesario para conseguir la normalización del coeficiente de actividad γ_i se convierta en la unidad cuando $x \rightarrow 1$. El coeficiente de actividad para el grupo k en la molécula i , depende de la molécula i en la cual k está situada.

El coeficiente de actividad de grupo Γ_k se fundamenta en una ecuación parecida a la expresión (3.5.3):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\frac{\sum_m \Theta_{mk} \Psi_m}{\sum_n \Theta_{nk} \Psi_n} \right) - \frac{\sum_m (\Theta_{mk} \Psi_m / \sum_n \Theta_{nk} \Psi_n)}{\sum_m \Theta_{mk} \Psi_m} \right] \quad (3.5.7)$$

La ecuación (3.5.7) también se utiliza para $\ln \Gamma_m$. θ_m es la fracción de área del grupo m, y las sumas son para todos los diferentes grupos. θ_m se calcula de manera similar a θ_i :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.5.8)$$

donde X_m es la fracción mol del grupo m en la mezcla. En la ecuación (3.5.7) el parámetro Ψ_{nm} está dado por

$$\Psi_{nm} = \exp(-a_{nm}/T) \quad (3.5.9)$$

La ecuación (3.5.9) contiene el parámetro de interacción a_{nm} , que es la medida de la diferencia en la energía de interacción entre un grupo n y un grupo m y entre dos grupos m. Notese que $a_{nm} \neq a_{mn}$ y que los parámetros de interacción entre grupos se asume como independientes de la temperatura.

La contribución combinatorial para el coeficiente de actividad [ecuación (3.5.2)] depende solamente del tamaño y formas de las moléculas presentes. Para moléculas de cadena larga, $q_i/r_i \rightarrow 1$ y, en ese límite, la ecuación (3.5.2) se reduce a la ecuación de Flory-Huggins utilizada en el método de ASOG.

La contribución residual para el coeficiente de actividad, ecuaciones (3.5.6 - 7) dependen de las áreas de grupo e interacciones de grupo. Cuando todas las áreas de grupo son iguales a las ecuaciones (3.5.6 - 7) son iguales a las utilizadas en el método de ASOG.

Desde estos puntos de vista, UNIFAC ofrece tres ventajas:

- 1.- Flexibilidad, porque UNIFAC tiene bases bien fundadas por la estabilización de los tamaños de grupos y formas.

- 2.- Simplicidad, porque los parámetros de UNIFAC son casi independientes de la temperatura.
- 3.- Un gran rango de aplicabilidad, porque los parámetros de UNIFAC están disponibles para un número considerable de grupos funcionales diferentes.

El método de UNIFAC puede ser aplicado a mezclas binarias y multicomponentes no electrolíticas, exhibiendo desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult. Con el método se calcularon los parámetros de interacción para 83 grupos diferentes en la región de temperaturas de 275 a 400 K. Finalmente, el método de UNIFAC presentado no aplica para mezclas que contienen polímeros. Andersen y Rasmussen (4), y Rosmery Goydan y Reid R. C. (2), han presentado trabajos basados en el método de UNIFAC para predecir coeficientes de actividad de soluciones poliméricas.

CAPITULO 4

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

4.1 VISCOSIDAD

4.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA

4. PROPIEDADES DE TRANSPORTE

En el presente capítulo se tratan la viscosidad y la conductividad térmica, ambas son propiedades de transporte y están regidas por lo que se le conoce como coeficientes fenomenológicos puesto que son propiedades fundamentales para que se lleve a cabo la transferencia de momentum y de energía respectivamente.

El flujo de calor y el flux de momentum implican una transferencia que se efectúa en la dirección en que disminuye el gradiente correspondiente.

La conductividad térmica y la viscosidad dependen de la temperatura, presión, composición química y estados físicos.

La analogía entre ambas propiedades, establece que el flujo del componente i por unidad de área de sección transversal perpendicular a la dirección del mismo es proporcional a su gradiente de velocidad o temperatura.

El método de contribución de grupos ofrece algunas formas de evaluar estas propiedades de transporte, sin embargo, se encuentra poco desarrollado, ya que existen pocas opciones de evaluación de la viscosidad y la conductividad térmica y no existen hasta la fecha métodos de contribución de grupos para evaluar la difusividad en la transferencia de masa.

4.1 VISCOSIDAD.

4.1.1. DEFINICION DE VISCOSIDAD.

La viscosidad de un líquido es una medida de su resistencia al flujo, debido a las fuerzas internas de presión. Esta resistencia interna da como resultado una transferencia de energía de traslación de una capa de líquido a la siguiente, cuando el fluido se pone en movimiento por una fuerza que se aplica. El resultado neto es una transferencia de momentum entre las capas sucesivas del líquido.

Los factores moleculares que afectan a la viscosidad de un líquido son el tamaño molecular, la forma y las interacciones de tipo molecular. La viscosidad depende fuertemente de la temperatura.

En los siguientes párrafos se describen varios métodos para la estimación de la viscosidad.

4.1.2 Método de Orrik y Erbar (1974).

Orrik y Erbar plantean un método para la determinación de la viscosidad. Este método es aplicable a líquidos cuyo punto de ebullición normal es mayor que 20 C, se utiliza una densidad de líquido, ρ_L , a esta temperatura, y para líquidos cuyo punto de congelación es menor de 20 C, se usa ρ_L , al punto de fusión. No aplica para compuestos que contienen azufre o nitrógeno.

Este método emplea una técnica de contribución de grupos para estimar las constantes A y B en la ecuación siguiente:

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (4.1.1)$$

donde: η_L : Viscosidad del liquido, [cp]
 ρ_L : densidad del liquido [g/cm³] a 20 C
M: peso molecular
T: temperatura [K]

Las contribuciones de grupo para obtener las constantes A y B se dan en la Tabla 4.1. Con este método los autores reportan una desviación promedio de 15%.

4.1.3. Método de Thomas. uso.

Thomas sugiere que las viscosidades de líquidos a temperaturas debajo del punto de ebullición normal, puede ser calculado por la siguiente expresión:

$$\log(0.569 \frac{\eta_L}{\rho_L^{1/2}}) = \theta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (4.1.2)$$

donde: η_L : viscosidad del liquido [cp]
 ρ_L : densidad [g/cm³]
 θ : cte de viscosidad, calculada en la Tabla (4.2).
 T_r : temperatura reducida (T/Tc)

Los errores son muy variables pero generalmente indican que los compuestos aromáticos (excepto benceno), compuestos monohalogenados, no saturados y parafinas de alto peso molecular pueden ser tratados usualmente con errores menores del 15%. Este método no aplica para alcoholes, ácidos, naftenos, heterociclicos, aminas, aldehidos o compuestos multihalogenados.

**TABLA 4.1 CONTRIBUCIONES PARA A Y B EN
 LA ECUACION 4.1.1.**

Grupo Átomos de carbono*	A $-(6.95+0.21n)$	B $275+99n$
$\begin{array}{c} \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-0.15	35
Doble enlace	0.24	-90
Anillo de 5 miembros	0.10	32
Anillo de 6 miembros	-0.45	250
Anillo aromático	0	20
Substitución orto	-0.12	100
Substitución meta	0.05	-34
Substitución para	-0.01	-5
Cloruro	-0.51	220
Bromuro	-1.25	365
Ioduro	-1.75	400
-OH	-3.00	1600
-COO-	-1.00	420
-O-	-0.38	140
-C=O	-0.50	350
-COOH	-0.90	770

*número, no incluido en los grupos mostrados.

4.1.4 Método de Morris P. S. (1964)

Morris plantea un método de contribución de grupos para la estimación de viscosidades líquidas presentadas por la ecuación siguiente:

$$\log \frac{\eta_L}{\eta^*} = J \left(\frac{r}{Tr} - 1 \right) \quad (4.1.3)$$

donde: η^* : constante para cada clase de compuesto. Tabla 4.3

J: función de la estructura. Ecuación 4.4

$$J = [0.0577 + \sum (b_i n_i)]^{1/2} \quad (4.1.4)$$

donde b_i : contribución de grupo obtenida en la Tabla 4.4.

n_i : número de veces que aparece el grupo i en la molécula.

TABLA 4.2 CONTRIBUCIONES ESTRUCTURALES PARA CALCULAR LA RELACION DE θ EN LA ECUACION 4.1.2.

C	-0.452	Doble enlace	0.478
H	0.249	C ₆ H ₅	0.385
O	0.054	S	0.043
Cl	0.340	CO	0.105†
Br	0.326	CN	0.381‡
I	0.335		

†Cetonas y ésteres

‡Nitrilos

TABLA 4.3 VISCOSIDAD PSEUDO-CRITICA η^* (en centipoises).

Hidrocarburos	0.0875
Hidrocarb. Halogen.	0.148
Derivados Benceno	0.0895
Deriv Bencen Halog	0.123
Alcoholes	0.0819
Acidos orgánicos	0.117
Eteres, cetona,	
Aldehidos, acetatos	0.096
Fenoles	0.0126
Miscelaneos	0.10

Con el método de Morris se reporta un error promedio de 12%. Este método no aplica para bajas temperaturas y para

compuestos con muy pocos miembros. Se realizaron pocos ensayos con estructuras ramificadas.

TABLA 4.4 CONTRIBUCIONES ESTRUCTURALES PARA J

$$J=10.0577 + \sum_i [b_i n_i]^{1/2}$$

Grupo	b_i	Grupo	b_i
CH ₃ , CH ₂ , CH	0.0825	CH ₂ como miembro de anillo sat.	0.1707
Halog subst. CH ₃	0.9	CH ₃ , CH ₂ , CH adyac. a anillos	0.0520
Halog-subst. CH ₂	0.0893	NO ₂ adyac. a anillos	0.4170
Halog-subst. CH	0.0667	NH ₂ adyac. a anillo	0.7645
Halog-subst. C	0.0	F, Cl adyac. a anillos	0.0
Br	0.2058	OH para alcoholes	2.0448
Cl	0.1470	COOH para acidos	0.8896
F	0.1344	C=O para cetonas	0.3217
I	0.1908	O=C-O para acetatos	0.4309
Doble enlace	-0.0742	OH para fenoles	3.4420
C ₆ H ₆ anillo Benc	0.3558	-O- para eteres	0.1090
H extras en anillos.	0.1446		

4.1.5 Van Velzen, Crdozo y Lagen Kamp (1972).

Estos autores dan un estudio detallado del efecto de la estructura en viscosidades líquidas y proponen una modificación reportando lo siguiente:

$$\log \eta_L = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.1.5)$$

en donde: η_L : viscosidad del líquido [cp]

T: Temperatura [K]

B y T_0 : parámetros estructurales dependientes de la longitud de la cadena equivalente, N^*

$$N^* = N + \sum_i \Delta N_i \quad (4.1.6)$$

N: número de átomos de carbono en la molécula.

ΔN : contribución de estructura reportadas en la Tabla 4.5

El valor de N^* es entonces utilizado para determinar B y T_0 :

$$T_0 = \begin{cases} 28.86 + 37.43N^* - 1.3173N^{*2} - 0.02076N^{*3} & N \leq 20 & (4.1.7) \\ 8.164N^* + 238.59 & N > 20 & (4.1.8) \end{cases}$$

$$B = B_0 + \sum_i \Delta B_i$$

donde:

$$B_0 = \begin{cases} 29.79 + 66.885N^* - 1.3173N^{*2} - 0.00377N^{*3} & N \leq 20 & (4.1.9) \\ 530.59 + 13.740N^* & N > 20 & (4.1.10) \end{cases}$$

$\sum \Delta B_i$: puede determinarse de las contribuciones resumidas en la Tabla (4.5).

Aún cuando un grupo funcional pueda aparecer más de una vez en un compuesto, la contribución ΔB_i es aplicable una sola vez.

Van Velsen et al., ensayaron este método en 314 líquidos diferentes con cerca de 4500 puntos y una cuidadosa evaluación estadística. Este método no aplica para los primeros miembros de series homogéneas.

Nota: Se debe tener cuidado en la selección apropiada para las contribuciones de ANI y ABX.

TABLA 4.5. CONTRIBUCIONES PARA LA VISCOSIDAD EN LIQUIDOS POR EL METODO DE VAN VELSEN, CARBONO Y LANGENKAMP			
Estructuras de grupos funcionales	ANI	ABX	Notas
n-alcenos	0	0	
isocalenos	1.360-0.236N	15.51	
Hidroc. sat. con 2 grupos metilo en posición iso	2.310-0.236N	15.51	
n-alcenos	-0.152-0.042N	-44.94+5.41N [*]	
n-alcadienos	-0.304-0.084N	-44.94+5.41N [*]	
isocalquenos	1.237-0.26N	-36.01+5.41N [*]	
isocaldienos	1.085-0.322N	-36.01+5.41N [*]	
Hidroc. con un doble enlace con 2 grupos metilo en posición iso	2.626-0.518N	-36.01+5.41N [*]	Para cualquier grupo adicional CH ₃ en posición iso aumentar ANI por 1.360-0.236N
Hidroc. con dos dobles enl. y dos metilos en posición iso	2.474-0.518N	-36.01+5.41N [*]	Para cualquier grupo extra CH ₃ en posición iso, aumentar ANI por 1.360-0.236N
Ciclopentanos	0.205+0.069N	-45.06+2.224N [*]	N ≤ 16, no recomendado para N = 5.6
	3.971-0.172N	-330.67+23.135N [*]	Para N ≥ 16
Ciclohexanos	1.48	-272.85+25.041N [*]	N < 17; no recomendado para N = 6.7
	6.517-0.311N	-272.85+25.041N [*]	N ≥ 17
Bencenos alquilo	0.60	-272.85+25.041N [*]	N < 18; no recomendado para N=6.7 ^{a.e.f.}
	3.055-0.181N	-140.04+13.809N [*]	N ≥ 18 ^{a.e.f.}

TABLA 4.5 (Continuación).

Estructura del grupo funcional	AN	AB	Notas
Polifenilos	-5.340+0.815N	-188.40+9.556N ^a	a
Alcoholes:			
primario	10.606-0.276N	-589.44+70.519N ^b	b
secundario	11.200-0.605N	497.58	b
terciario	11.200-0.605N	928.83	b
Dioles (corrección)	ver nota	537.77	Para AN, usar contribución alcohol y añadir N=2.5
Fenoles (corrección)	16.17 - N	213.68	a, c, d
-OH en una cadena lateral a un anillo aromático (corrección).	-0.16	213.68	
Ácidos	6.975+0.365N	-249.12+22.449N ^b	Para N<11, no recomendado para N=1,2 para N ≥ 11.
	10.71	-249.12+22.449N ^b	
Iso ácidos	ver nota	-249.12+22.449N ^b	Calcular AB como en cadenas ácidas y AN también, pero reducir AN 0.24 por cada metilo en pos. iso
Ácidos con núcleos aromáticos (corrección)	4.81	-188.40+9.556N ^a	
Esteres	4.337-0.230N	-149.13+18.695N ^b	Si el grupo hidroc. tiene config. iso ver nota e.
Esteres con núcleo aromático (corrección)	-1.174+0.376N	-140.04+13.869N ^b	Añadir el valor de AN y AB del ester.
Cetonas	3.265-0.122N	-117.21+15.781N ^b	Si el hidroc. tiene config. iso ver nota e.
Cetonas con núcleo aromático (corrección).	2.70	-760.65+50.478N ^b	Añadir el valor de AN y AB de la cetona.
Eteres con núcleo aromático (corrección).	0.298+0.206N	-9.39+2.848N ^b	Si el hidroc. tiene config. iso ver nota e.
Eteres aromáticos.	11.5 - N	-140.04+13.869N ^b	^c El valor de AN no es una corrección para un valor de ester regular, pero el valor de AB sí

TABLA 4.5 (Continuación).

Estructura del grupo funcional	AN	AB	Notas
Aminas:			
Primaria	3.581+0.325N	25.39+8.744N*	Si el hidroc. tiene config iso ver nota e. Las correc. deben ser añadidas a el cálculo de la amina*.
Amina prim en una cadena lateral de un comp. aromático.	-0.100	0	
Secundaria	1.390+0.481N	25.39+8.744N*	Si el hidroc., tiene config. iso ver nota e.
Terciaria	3.270	25.39+8.744N*	Si el hidroc., tiene config iso ver nota e.
Amina primaria con 15.040-N NH ₂ en el núcleo arom.		0	El valor de AN no es una correc. para el valor de una amina regular, para AB usar valor de amina prim.
Amina sec. o terciaria con al menos un grupo aromático unido a un amino-nitrógeno.	f	f	
Compuestos Nitro:			
1-nitro	7.812-0.236N	-213.14+18.330N*	
2-nitro	5.84	-213.14+18.330N	La contribución por alquenos es necesaria
3-nitro	5.56	-338.01+25.080N*	
4-nitro; 5-nitro	5.38	-338.01+25.080N*	
Comps. nitro-arom.	7.812-0.236N	-213.14+18.330N	Para correcciones aromáticas ver nota f.
Compuestos halogenados:			
Fluoruro	1.43	5.78	
Cloruro	3.21	-17.03	e,f
Bromuro	4.38	-101.97+5.954N*	e,f
Ioduro	5.78	-85.32	e,f
Configs. especiales (correcciones):			
-CCl ₃	1.51-1.456x	-25.38	
-CCl ₂ -	0.95	0	
-CCl ₂ -x	0.50	81.34-88.850x	
-CB ₂ -	1.80	-57.63	
CFs en alcoholes	-3.93	341.68	
En otros comps.	-3.93	25.55	
Aldehidos	3.38	146.45-25.11N*	

TABLA 4.5 (Continuación)

Estructura del grupo funcional	ANL	ABL	Notas
Aldehídos con núcleo arom. (correc)	2.70	-780.65+50.478N ^a	
Anhídridos	7.97-0.50N	-33.50	
Anhídridos con núcleos arom. (correc.)	2.70	-780.65+50.478N ^a	
Amidas	13.12+1.49N	524.63-20.72N ^a	
Amidas con Núcleo arom. (correc.)	2.70	-780.65+50.478N ^a	

^aPara sustituciones en núcleos aromáticos en más de una posición, se requieren correcciones extras dadas por:

$$\text{orto: } \Delta N = 0.51 \quad \Delta B = \begin{cases} -571.04 & \text{con } -\text{OH} \\ 54.84 & \text{sin } -\text{OH} \end{cases}$$

$$\text{meta: } \Delta N = 0.11 \quad \Delta B = 27.25$$

$$\text{para: } \Delta N = -0.04 \quad \Delta B = -17.57$$

^bpara alcoholes, si hay un grupo metilo en la posición iso, aumentar AN con 0.24 y AB con 94.23.

^cSi el compuesto tiene un aromático -OH o -NH₂, o si es un éter aromático, utilizar la contribución AN pero dejar los otros sustituyentes de el anillo tales como, CH₃, NO₂, etc. Sin embargo, para el cálculo de AB, tales sustituciones deben tomarse en cuenta.

^dPara alcoholes aromáticos y compuestos con un -OH en una cadena lateral, la contribución del alcohol (primario, etc.) debe ser incluida.

Por ejemplo: o-clorofenol.

$$\Delta B = \Delta B (\text{alcohol prim}) + \Delta B (\text{cloruro}) + \Delta B (\text{correc. orto})^c$$

$$\text{con } N^a = 18.17^b$$

$$\Delta B = (-589.44 + 70.519 \times 18.17) + (-17.03) + (213.68) + (-571.04) = 175.56$$

$$B_a = 745.94$$

$$B = B_a + \Delta B = 921.50$$

TABLA 4.5. (Continuación).

2-feniletanol

$$\begin{aligned}
 N &= 8 \quad \Delta N = \Delta N (\text{alcohol prim.}) + \Delta N (\text{correc.}) \\
 &= [10.808 - (0.267)(8)] + (-0.16) = 8.24 \\
 N^* &= N + \Delta N = 8 + 8.24 = 16.24 \\
 \Delta B &= \Delta B (\text{alcohol prim.}) + \Delta B (\text{correc.}) \\
 &= [-589.44 + (70.519)(16.24)] + 213.08 = 769.47 \\
 B_a &= 747.43 \quad B = B_a + \Delta B = 1516.9
 \end{aligned}$$

*Para ésteres, alquilbencenos, hidrocarburos halogenados y cetonas, si la cadena hidrocarburo tiene grupo metilo en posición iso, disminuir ΔN en 0.24 y aumentar ΔB con 8.93 para cada uno de los grupos. Para éteres y aminas, disminuir ΔN con 0.50 e incrementar ΔB con 8.93 para cada grupo iso.

†Para alquilbencenos, nitrobencenos, bencenos halogenados y para aminas secundarias o terciarias, donde al menos un grupo aromático esta unido a un amino nitrógeno, añadir las siguientes correcciones para cada núcleo aromático:

Si $N < 16$, aumentar ΔN con 0.50, si $N \geq 16$, aumentar ΔN con $3.055 - 0.161N$ por cada grupo aromático. Para cualquier N aumentar ΔB por $(-140.04 + 13.859N)$.

4.1.8 Método de M. Luckas y K. Luckas (1960).

Se proponen ecuaciones de la viscosidad como función de la temperatura. Para el cálculo de las viscosidades dinámicas, estos autores utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{lll}
 \log \eta = B1/T - 1/T_0] & \text{ec. van Velsen} & (4.1.11) \\
 \eta = \frac{N \exp(-V_0)}{V - V_0} & \text{ec. Batschinoki} & (4.1.12)
 \end{array}$$

donde: V_{ref} : volumen de referencia al cual $\eta=1$ cp.

B: cte

T_0 : temperatura a la cual $\eta=1$ cp

V_0 : Volumen al cual $\eta=1$ cp

Las ecuaciones (4.1.11) y (4.1.12) son más efectivas sometidas a parámetros sencillos, ya que estos datos son cantidades físicas dimensionales.

Los parámetros de la ecuación (4.1.11) son ajustados en la región de la temperatura $0.4 \leq T_r \leq 0.6$ y los parámetros de la ecuación (4.1.12) ajustados en la región de la temperatura $0.55 \leq T_r \leq 0.97$ se grafican contra el número de átomos de carbono de los alcanos. Figs. 4.1 y 4.2.

La ecuación final para todo el intervalo de temperaturas comprende:

$$\eta = x_{TV} \eta_T + (1 - x_{TV}) \eta_V \quad (4.1.13)$$

FIG. 4.1 PARAMETROS DE LA EQ. 4.111 vs NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA ALCANOS

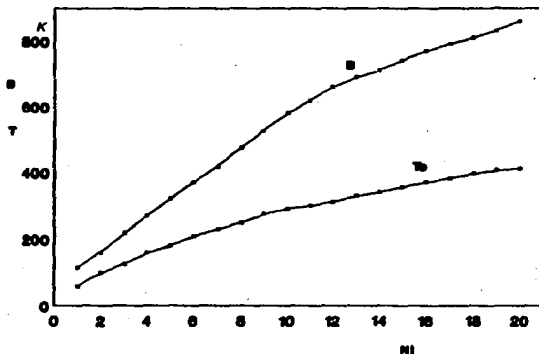
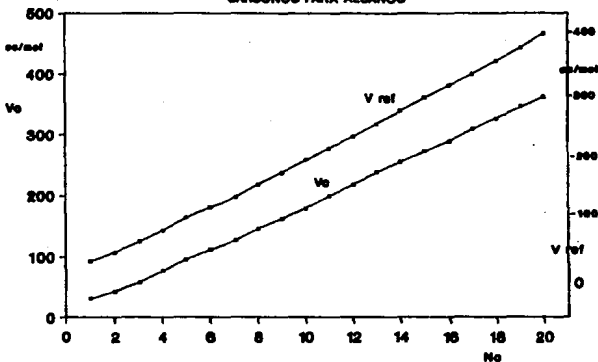


FIG. 4.2 PARAMETROS DE LA EC. 4.113 vs NUMERO DE ATOMOS DE CARBONOS PARA ALCANOS



en donde:

$$\log \eta_T = B \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (4.1.14)$$

$$\eta_V = \left(\frac{V_{ref} - V_0}{V - V_0} \right)^{4.45} \quad (4.1.15)$$

$$y \quad x_{TV} = \frac{10^8 \exp[-0.5T_0(T/T_0 - 0.55)]}{1 + 10^8 \exp[-0.5T_0(T/T_0 - 0.55)]} \quad (4.1.16)$$

Para temperaturas en el rango de $0.3 \leq T_r \leq 0.4$ utilizar la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_T \left(\frac{0.4}{T_r} \right)^\eta \quad (4.1.17)$$

η : viscosidad dinámica.

Con el propósito del parámetro extra, η , es ocasionalmente utilizado.

Debido a la linealidad de la ecuación se supone que se permite la extrapolación dentro de las regiones de temperaturas no usadas para determinar valores, por lo tanto, la extrapolación se permite tanto para altas como para bajas temperaturas. Lo anterior es válido para alcanos.

4.1.7. J. L. Chevalier, P. Petrino y Gaston Bonhomme *usen*.

Las viscosidades cinemáticas de sistemas líquidos se requieren en muchos cálculos de la ingeniería química que involucran la transferencia de masa y flujo de fluidos. Estos autores proponen la determinación de la viscosidad cinemática de mezclas líquidas a partir de la viscosidad de componentes puros.

Cuando se menciona el término de cálculo de viscosidades, se basan en la teoría de Eyring. En este estudio se representa la desviación de la idealidad por un método de contribución de grupos similar al método de UNIFAC usado para predecir el equilibrio termodinámico. Los parámetros relacionados con la geometría de las moléculas empleadas en la mezcla y también los parámetros de interacción de entre grupos funcionales de las moléculas, han sido ajustados a sus valores experimentales.

Basándose en los estudios realizados por Suleiman Diab y Maddox *usen* en donde se propone un método de contribución de grupos para la predicción de viscosidades de mezclas, se tiene la siguiente ecuación:

$$\ln \mu = \sum x_i \mu_i + \beta \quad (4.1.18)$$

en donde la viscosidad de exceso β es definida como la suma de una contribución estructural β^s y una contribución de grupo β^g . Para

cada grupo componente, el término β es una función de tres parámetros ajustados.

Chevalier (6) presenta la desviación de la idealidad y la representan a través de la ecuación de la energía de exceso de Gibbs de mezcla

$$\Delta F = \Delta F^{id} + \Delta F^{ex} \quad (4.1.19)$$

con
$$\Delta F^{ex} = -3.71\Delta F^{EC} - \Delta F^{ER} \quad (4.1.20)$$

donde ΔF^{EC} es la contribución combinatoria y ΔF^{ER} es la contribución de energía de interacción de la energía de Gibbs de mezclado calculada usando el modelo UNIFAC con parámetros de interacción nuevos†.

Se tiene que para un líquido puro

$$\nu_l = \frac{hNA}{M} \exp \frac{-\Delta^*G_l}{RT} \quad (4.1.21)$$

donde: Δ^*G_l : energía libre de activación de Gibbs para el flujo del proceso†
 ν : Viscosidad cinemática.

Para mezclas líquidas:

$$\nu = \frac{hNA}{M} \exp \frac{-\Delta^*G}{RT} \quad (4.1.22)$$

Para una mezcla ideal

$$\Delta G^{id} = \sum x_l \Delta^*G_l \quad (4.1.23)$$

Para una mezcla no ideal

$$\Delta^*G = \Delta^*G^{id} + \Delta^*G^E \quad (4.1.24)$$

† ΔF , Δ^*G Son las energías de activación de Gibbs para flujos viscosos de del modelo de Wu (6) y el modelo de UNIFAC-VISCO, respectivamente. [J mol⁻¹].

Por lo tanto, la energía libre de exceso de activación para el flujo, $\Delta^{\circ}G^E$, se relaciona con la viscosidad por:

$$\ln(\nu D) = \sum_i^l \ln(\nu_i M_i) + \frac{-\Delta^{\circ}G^E}{RT} \quad (4.1.25)$$

$$\text{con } M = \sum_i^l M_i \quad (4.1.26)$$

al igual que:

$$\nu = \nu^{ld} + \nu^E \quad (4.1.27)$$

Se representa a $\Delta^{\circ}G^E/RT$ por el método de contribución de grupos de UNIFAC adaptado a viscosidades, al cual se le denomina Método de Contribución de Grupos UNIFAC-VISCO. En este modelo la energía libre molar de exceso de activación para el flujo $\Delta^{\circ}G^E$ es la suma de dos contribuciones, una parte combinatoria debido a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla y la otra parte residual debido a la energía de interacción entre grupos estructurales.

$$\Delta^{\circ}G^E = \Delta^{\circ}G^{EC} + \Delta^{\circ}G^{ER} \quad (4.1.28)$$

$$\text{y} \quad \Delta^{\circ}G^E = RT \sum_i^l x_i \ln \gamma_i^{\circ} \quad (4.1.29)$$

donde:

γ_i° : función de una parte combinatoria γ_i^{EC} y una parte residual γ_i^{ER} .

Para el término combinatorio.

$$\frac{\Delta^{\circ}G^{EC}}{RT} = \sum_i^l x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{-z}{2} \sum_i^l x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (4.1.30)$$

donde z: número de coordinación igual a 10.

θ_i y ϕ_i : son la fracción de área superficial molecular y fracción de volumen respectivamente.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.1.31)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.1.32)$$

donde:

q_i : área superficial de van der Waals

r_i : volumen de van der Waals del componente i.

q_i y r_i se evalúan de las contribuciones de grupo:

$$q_i = \sum_k \theta_k^{(i)} Q_k \quad (4.1.33)$$

y

$$r_i = \sum_k \theta_k^{(i)} R_k \quad (4.1.34)$$

donde k: número de grupos k en la molécula i.

Q_k y R_k : son constantes representando la superficie de grupo y el tamaño obtenido de datos de estructura atómica y molecular.

Para el término residual:

$$\frac{\Delta G^{ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{ER} \quad (4.1.35)$$

El signo (-) es utilizado para justificar la diferencia existente entre el equilibrio termodinámico de exceso de mezclado y la energía libre molar de exceso de activación, y γ_i^{ER} se asume como la suma de las contribuciones individuales de cada grupo soluto, k, en la solución diluida en la suma de las contribuciones individuales en el medio del componente puro.

$$\ln \gamma_i^{sa} = \sum_k^{(i)} (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{(i)}) \quad (4.1.36)$$

$$\ln \gamma_i^* = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}^*)] - \sum \frac{\theta_m \psi_{km}^*}{\sum_n \psi_{nm}^*} \quad (4.1.37)$$

esta última también es válida para $\gamma_k^{(i)}$.

La función de área superficial de grupo θ_m esta dada por:

$$\theta_m = \frac{Q_n x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (4.1.38)$$

donde: x_m : fracción de grupo

$$x_m = \frac{\sum_n^{(i)} x_n}{\sum_n^{(i)} x_n + \sum_n^{(j)} x_n} \quad (4.1.39)$$

$$\psi_{nm}^* = \exp\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right) \quad (4.1.40)$$

La principal diferencia entre UNIFAC y UNIFAC-VISCO es que el primero evalúa los parámetros de interacción.

Se estudiaron 105 mezclas de sistemas hidrocarburo-hidrocarburo utilizando el método de UNIFAC-VISCO y conducen a tomar las moléculas siguientes:

Hidrocarburos ramificados
 Hidrocarburos cíclicos
 Hidrocarburos aromáticos

El método es aplicable a hidrocarburos, cetonas, ésteres y alcanos clorados, pero no aplica para isómeros. La validez del método fué probada a 298.15 K.

4.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA.

4.2.1 DEFINICION DE CONDUCTIVIDAD TERMICA.

La conductividad térmica junto con la viscosidad y el coeficiente de difusión constituyen el grupo de propiedades de transporte de los fluidos, siendo la primera, una medida de la habilidad de una sustancia para transferir calor por conducción molecular debido a la interacción entre las moléculas por la existencia de diferentes tipos de regiones a diferentes temperaturas.

La definición matemática de la conductividad térmica viene dada por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{-q}{A} = -k \frac{dT}{dy} \quad \text{ley de Fourier}$$

donde k: conductividad térmica de la sustancia [cal/cm s K]

q: flujo de calor por unad de tiempo [cal/s]

$\frac{-dT}{dy}$: gradiente de temperatura del material [K/cm]

A: área de flujo o de transferencia [cm²]

La conductividad térmica sufre grandes variaciones con la temperatura, la presión, la composición química y los estados físicos. de esta forma, para un simple compuesto químico la conductividad térmica aumenta en la siguiente secuencia: líquido, sólido amorfo y cristal.

Los datos de conductividad térmica son utilizados directamente para balances de energía y en números adimensionales para el diseño de equipo. por ejemplo, el número de Nusselt, número de Prandtl y el número de Graetz.

4.2.2. Dipak Roy y George Thodos (1970).

Para esta propiedad de transporte, Dipak Roy y George Thodos plantean la siguiente ecuación:

$$\lambda_r = \lambda \Gamma = (\lambda \Gamma)_{tr} + (\lambda \Gamma)_{int} \quad (4.2.1)$$

En donde el término λ_r es la conductividad térmica reducida y Γ es el término de conductividad térmica reducido inverso y está definido por la expresión:

$$\Gamma = 210 \left[\frac{T_c M^3}{P_c^4} \right] \quad (4.2.2)$$

en donde Γ está dado en [W/m K], T_c en K, M en g/mol y P_c en bares.

λ es la conductividad térmica de gases a baja presión y está dada en [W/cm K].

La conductividad térmica reducida fue empleada por Roy y Thodos, quienes separaron el producto $\lambda \Gamma$ en los dos términos dados en la ecuación (4.2.1). El primer término es atribuido solamente a la energía traslacional, la cual es obtenida a partir de una curva de gases λ_0 ; esta parte varía solamente con la temperatura reducida, Tr . En el segundo término, las contribuciones desde rotacional, vibracional, etc., intercambiadas se relacionan con la temperatura reducida y una constante específica estimada a partir de contribuciones de grupos.

$$(\lambda \Gamma)_{tr} = 8.757 [\exp(0.0464 Tr) - \exp(-0.2412 Tr)] \quad (4.2.3)$$

$$(\lambda \Gamma)_{int} = C_f(Tr) \quad (4.2.4)$$

Las relaciones para $f(\text{Tr})$ se muestran en la Tabla 4.6; la constante C es específica para cada material y ésta es estimada por contribución de grupos, como se muestra a continuación.

TABLA 4.6. $f(\text{Tr})$ RECOMENDADOS POR EL METODO DE ROY - THODOS

Hidrocarburos saturados†	$-0.152\text{Tr} + 1.191\text{Tr}^2 - 0.039\text{Tr}^3$
Olefinas	$-0.255\text{Tr} + 1.065\text{Tr}^2 + 0.190\text{Tr}^3$
Acetilenos	$-0.068\text{Tr} + 1.251\text{Tr}^2 - 0.183\text{Tr}^3$
Naftalénicos y aromáticos	$-0.354\text{Tr} + 1.501\text{Tr}^2 - 0.147\text{Tr}^3$
Alcoholes	1.000Tr^2
Aldehídos, cetonas, éteres, ésteres	$-0.082\text{Tr} + 1.045\text{Tr}^2 + 0.037\text{Tr}^3$
Aminas y nitrilos	$0.633\text{Tr}^2 + 0.367\text{Tr}^3$
Halógenos	$-0.107\text{Tr} + 1.330\text{Tr}^2 - 0.223\text{Tr}^3$
Compuestos cíclicos‡	$-0.354\text{Tr} + 1.501\text{Tr}^2 - 0.147\text{Tr}^3$

† No se recomienda para metano

‡ Por ej., piridina, tiofeno óxido de etileno, dioxano, piperidina.

● Estimación de la constante C de Roy Thodos.

Los tipos de hidrocarburos se denominan como se muestra:

	H	H	H	
	H-C-	-C-	-C-	-C-
	H	H		
tipo	1	2	3	4

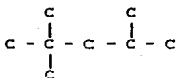
Hidrocarburos parafínicos	ΔC
Grupo base metano	0.73
Primer metilo sustituido	2.00
Segundo metilo sustituido	3.18
Tercer metilo sustituido	3.68
Cuarto y sucesivos metilos sustituidos	4.56

Por ejemplo, C para n-octano es igual a $[0.73 + 2.00 + 3.18 + 3.68 + 4(4.56)]$.

Isoparafinas. Para la determinación de C, se forma la parafina con la cadena más larga posible de carbonos principales y las sucesivas sustituciones de átomos de hidrógeno por grupos metilo. Los valores de ΔC atribuibles a través de contribuciones se muestran a continuación

Tipo de sustitución	ΔC
1 + 2 → 1	3.64
1 + 2 → 2	4.71
1 + 2 → 3	5.79
2 + 2 → 2	5.79
1 + 3 → 1	3.39
↓	
1	
1 + 3 → 1	4.50
↓	
2	
1 + 3 → 1	5.61
↓	
3	

El tipo de átomos de carbono a partir del cual apunta la flecha debe ser aquel en que se involucre la sustitución metilo. Las flechas apuntan hacia los tipos de átomos adyacentes. Para calcular C para una isoparafina, se debe iniciar con la cadena más larga, se debe iniciar con la cadena principal desde el lado izquierdo y proseguir en dirección de las manecillas del reloj. Para ilustrarlo, considérese el 2,2,4-trimetilpentano.



n-Pentano = 0.73 + 2.00 + 3.18 + 3.68 + 4.56 = 14.15. Para sustituciones metilo

$$1 + 2 + 2 = 4.71; 2 + 2 + 1 = 4.71; \text{ y } 1 + 3 + \overset{\uparrow}{1} = 4.50$$

asi $C = 14.15 + 4.71 + 4.71 + 4.5 = 28.07$

Hidrocarburos olefinicos y acetilénicos. Primeramente se determina C para el correspondiente hidrocarburo saturado, como en el paso anterior, posteriormente insertar los enlaces no saturados y emplear las contribuciones siguientes.

		ΔC
Primer doble enlace	1 ↔ 1	-1.18
	1 ↔ 2	-0.65
	2 ↔ 2	-0.28
Segundo doble enlace	2 ↔ 1	-0.17
Algún enlace acetilénico		-0.83

Naftenos. A partir de hidrocarburos parafinicos con el mismo número de átomos de carbono que el anillo nafténico. Se retiran dos hidrógenos terminales y se cierra el anillo ΔC = -1.0.

Aromáticos. El valor de C para bencenos es de 13.2. Para las sustituciones metilo en bencenos el valor de C es de $13.2 - (5.28) * (\text{número de sustituciones metilo})$.

En la estimación de C, es importante notar que las reglas mostradas son insuficientes y no cubren a muchos tipos de hidrocarburos y no se tienen datos experimentales que puedan ser utilizados para obtener los ΔC de hidrocarburos extras. Incluso, los mismos valores de ΔC vistos anteriormente, están basados en pocos datos por lo que deben ser considerados como

aproximaciones. Roy y Thodos estudiaron una correlación para 27 hidrocarburos, tal correlación no resulta muy precisa pero brinda resultados muy satisfactorios, en esta correlación, únicamente se requiere del peso molecular:

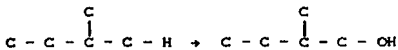
$$C = 5.21 \times 10^{-2}M + 1.82 \times 10^{-3}M^2 \quad M < 120 \quad (4.2.6)$$

con M en g/mol y C es adimensional.

Alcoholes. Sintetizar el hidrocarburo correspondiente con la misma estructura de carbono y calcular C como se anotó anteriormente. Reemplazar los átomos de hidrógeno apropiados por un grupo hidroxil y corregir C como sigue:

Tipo de sustitución -OH	ΔC
En metano	3.79
1 + 1	4.82
2 + 1	4.11
3 + 1	3.55
4 + 1	3.03
1 + 2 + 1	4.12

La notación es la misma que la utilizada anteriormente; por ejemplo, 3 + 1 indica que un grupo -OH esta reemplazando a un átomo de hidrógeno en un carbono tipo 1 el cual es adyacente a un carbono tipo 3:



Estas reglas aplican solamente a alcoholes alifáticos, y no son suficientemente completas.

Aminas. La estimación de C para aminas es similar a la descrita anteriormente para alcoholes. Primeramente, sintetizar el segmento de hidrocarburo correspondiente (con la estructura más compleja) ésta es finalmente unida a un nitrógeno. Para aminas primarias, reemplazar el hidrógeno terminal apropiado por un grupo -NH₂ con las siguientes contribuciones ΔC:

Tipo de sustitución	ΔC
En metano	2.80
1 + 1	3.91
1 + 2 + 1	5.08
2 + 2 + 1	7.85
1 + 3 + 1	5.90
↓ 1	

Para aminas secundarias, los valores extras para ΔC son:

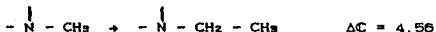
	ΔC
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$	4.31
$-\text{CH}_2 - \text{NH}_2 \rightarrow \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	4.40

Finalmente, para aminas terciarias, se tienen tres tipos de correcciones, aplicables a aminas secundarias:

	ΔC
$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3 \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.59
$-\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \rightarrow -\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \end{array} - \text{CH}_2 -$	3.27
$-\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2 - \text{N} - (\text{CH}_3)_2$	2.94

Al calcular C para una amina como se apuntó anteriormente, para cada sustitución metilo por un hidrógeno en la cadena, C se incrementa en 4.56.

Por ejemplo,



Nitrilos. Unicamente se tienen tres contribuciones para ΔC .

Tipo adicional de -CN	ΔC
En metano	5.43
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CN}$	7.12
$-\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH} = \text{CH} - \text{CN}$	6.29

Halógenos. Las contribuciones propuestas son:

	ΔC
Primer halógeno sustituido en metano	
Fluoruro	0.26
Cloruro	1.38
Bromuro	1.56
Ioduro	2.70
Segunda y sucesivas sust. en metano	
Fluoruro	0.38
Cloruro	2.05
Bromuro	2.81
Sust. en etano e hidrocarb. mayores	
Fluoruro	0.58
Cloruro	2.93

Aldehidos y cetonas. Sintetizar el hidrocarburo análogo con el mismo número de átomos de carbono y calcular ΔC como se anotó anteriormente. Se forma así el aldehído o cetona deseado sustituyendo oxígeno por dos átomos de hidrógeno:

	ΔC
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHO}$	1.93
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$	2.80

Eteres. Sintetizar el alcohol primario con la cadena más larga de carbonos. Convertir este alcohol en metil éter.



Se puede extender la cadena metil, si se desea, a una etil.



Roy y Thodos no proponen extensiones más allá de grupos etilo, presumiblemente, se pueden sintetizar cadenas más largas utilizando valores de ΔC obtenidos a partir de contribuciones parafínicas e isoparafínicas.

Acidos y ésteres. Sintetizar el éter apropiado como se muestra en las en las siguientes sustituciones:

	ΔC
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$	0.75
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2- \rightarrow -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	0.31

Cíclicos. Formar el anillo, si es posible, con las siguientes contribuciones (no son sustituciones):

Grupo	ΔC
-CH ₂ -	4.25
-CH=	3.50
-NH-	4.82
-N=	3.50
-O-	3.61
-S-	7.01

y se determina C como:

$$C = \Sigma \Delta C - 7.83$$

Las contribuciones de grupos de Roy y Thodos fueron obtenidos para un limitado número de datos y son valores promedio. Muchos cálculos no pueden realizarse utilizando las reglas anteriores para compuestos. El método de Roy y Thodos, también puede ser utilizado en diferente manera, si se tiene un valor de λ disponible a una temperatura conocida, la ecuación (4.2.1) puede utilizarse con la Tabla 4.6 para obtener un valor de C que puede ser empleado para determinar λ a otras temperaturas.

4.2.3. Manej Nagrekar y Thomas E. Daubert (1967).

Este método se basa en el principio de aditividad de grupos de segundo orden (ver cap. 1), para determinar la conductividad térmica de líquidos orgánicos.

Puesto que la conductividad térmica es muy difícil de medir,

es necesario la utilización de un método empírico. En el esquema de segundo orden utilizado no se presenta distinción entre isómeros n-butano e iso-butano; pero en el caso de compuestos que presentan geometrías cis-trans y orto-meta para isómeros, debe introducirse una corrección por efectos estéricos. Sin embargo los autores no proponen tales correcciones.

La conductividad térmica de muchos líquidos, excepto el agua y los polioles, decrece con la temperatura, por lo que cerca del punto normal de ebullición, la reducción es aproximadamente lineal (Reidell 1951 (1)).

$$k = A \left[1 + \frac{20}{3} (1 - Tr)^{2/3} \right] \quad (4.2.6)$$

de Reidell:

$$k = A + B (1 - Tr)^{2/3} \quad (4.2.7)$$

Este método evalúa las contribuciones de grupo en las que se obtienen las constantes A y B de la ecuación (4.2.7) y se dan en la Tabla 4.7. El método aplica en el intervalo de $0.3 < Tr < 0.8$ teniéndose una aceptable aproximación, pero no es aplicable para ésteres, tampoco aplica para compuestos cuyas moléculas contienen un átomo polivalente simple.

Hasta aquí, se han mencionado varios métodos para determinar alguna propiedad en específico, ya sea física, termodinámica y, o, de transporte, sin embargo, se puede presentar la necesidad de calcular algunos parámetros para posteriormente estimar alguna propiedad. El método de contribución de grupos, también da algunas opciones para estimar dichos parámetros, éstos métodos son descritos en el Capítulo siguiente.

Tabla 4.7 CONTRIBUCIONES DE GRUPO PARA LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LIQUIDOS POR EL METODO DE M. NAGVEKAR Y T. E. DAUBERT.

Grupo:	$\Delta A, W/cm K$	$\Delta B, W/cm K$
Parafinas normales		
C-(C)(CH) ₂	0.8730×10^{-3}	0.1113
C-(C) ₂ (CH) ₂	0.1921×10^{-2}	-0.4362×10^{-2}
Parafinas ramificadas		
C-(C) ₂ (CH)	0.9418×10^{-2}	-0.1483
C-(C) ₄	0.3314×10^{-2}	-0.2677
Olefinas		
Cd-(CH) ₂	-0.4961×10^{-4}	0.4853×10^{-4}
Cd-(C)(CH)	0.4655×10^{-2}	0.1069×10^{-1}
Cd-(C) ₂	-0.5253×10^{-1}	0.1968
C-(Cd)(CH) ₂	-0.1686×10^{-1}	0.6924×10^{-1}
C-(C)(Cd)(CH) ₂	0.8060×10^{-2}	0.1668×10^{-1}
Correcciones cíclicas		
Cicloalcanos	0.5690×10^{-2}	0.2130
Cicloalquenos	-0.2726×10^{-1}	0.1942
Aromáticos		
Cb-H	0.3906×10^{-2}	0.3227×10^{-1}
Cb-C	0.2638×10^{-2}	-0.7712×10^{-2}
Cb-Cb	0.1138×10^{-1}	-0.1064
C-(Cb)(CH) ₂	0.3874×10^{-2}	0.2465×10^{-1}
C-(C)(Cb)(CH) ₂	-0.3677×10^{-2}	-0.1034
C-(C) ₂ (Cb)(CH)	-0.8957×10^{-2}	-0.2081
C-(C) ₂ (Cb)	0.1447×10^{-1}	-0.3710
Corrección orto	-0.1818×10^{-1}	0.2165×10^{-1}
Grupos que contienen halógenos		
C-(Br)(CH) ₂ (C)	0.2156×10^{-1}	0.2585×10^{-1}
C-(Br)(CH)(C) ₂	0.1906×10^{-1}	-0.9010×10^{-1}
C-(Br) ₂ (CH)(C)	0.1802×10^{-1}	0.3340×10^{-1}
Cd-(Br)(CH)	0.8114×10^{-1}	0.6335×10^{-1}
Cb-(Br)	-0.1317×10^{-1}	-0.4000×10^{-2}
C-(Cl)(CH) ₂ (C)	0.1774×10^{-1}	0.6904×10^{-1}
C-(Cl) ₂ (CH)(C)	0.1408×10^{-1}	0.6042×10^{-1}
C-(Cl) ₂ (C)	0.1355×10^{-1}	0.3818×10^{-1}
Cd-(Cl)(CH)	0.1389×10^{-1}	0.7245×10^{-1}
Cd-(Cl) ₂	0.1389×10^{-1}	0.7245×10^{-1}
Cb-(Cl)	0.4504×10^{-2}	0.3683×10^{-2}
C-(F)(C) ₂	-0.8871×10^{-2}	-0.1032
C-(F) ₂ (CH)(C)	0.3529×10^{-1}	0.7060×10^{-1}
C-(F) ₂ (C) ₂	0.9558×10^{-2}	-0.1435×10^{-1}
C-(F) ₂ (C)	0.2097×10^{-2}	0.8535×10^{-1}
Cb-(F)	0.1209×10^{-1}	-0.1752
C-(I)(CH) ₂ (C)	0.2579×10^{-1}	-0.3575×10^{-2}
C-(I)(CH)(C) ₂	0.8392×10^{-2}	-0.1064

Considerando que es para bajas densidades y aproximando a funciones unitarias

$$B = B_0 g^* \quad (5.1.7)$$

La ecuación (5.1.7) es el producto de contribuciones energéticas representada por g^* y una contribución no-polar representada por B_0 .

La ecuación (5.1.7) sugiere que el segundo coeficiente virial se puede expresar como un producto exponencial representando efectos polares de asociación.

La contribución no polar se calcula mediante la correlación de Pitzer y Curl (1957), para compuestos no polares de la siguiente forma:

$$B_0 = \frac{RT_c}{P_c} \left[r_{(Tr)}^{(0)} + w r_{(Tr)}^{(1)} \right] \quad (5.1.8)$$

donde $r_{(Tr)}^{(0)}$ y $r_{(Tr)}^{(1)}$ están dados por:

$$r_{(Tr)}^{(0)} = 0.1445 - 0.330/Tr - 0.1385/Tr^2 - 0.0121/Tr^3 - 0.000607/Tr^4 \quad (5.1.9)$$

$$r_{(Tr)}^{(1)} = 0.0637 + 0.331/Tr^2 - 0.423/Tr^3 - 0.008/Tr^4 \quad (5.1.10)$$

El término w se introduce para corregir la acentricidad de las moléculas. Se le considera de manera distinta dependiendo si el compuesto es polar o no-polar. Para el caso de los no-polares:

$$w = \omega = -\log_{10} \left[\frac{P_0}{P_c} \right]_{Tr=0.7} - 1.000 \quad (5.1.11)$$

Tabla 4.7 (Continuación).

Grupo:	ΔA , W/cm KJ	ΔB , W/cm KJ
Grupos que contienen Halógenos		
Cb-Cl)	0.5310×10^{-1}	-0.1223
C-(Cl)(CF) α (C)	0.9368×10^{-2}	0.5130×10^{-1}
C-(Cl)(CF)(C)	0.8661×10^{-2}	0.8695×10^{-1}
Corrección en anillo perfluorocicloalcano	0.8119×10^{-2}	0.1927
Grupos que contienen Nitrógeno		
C-(N)(H) α (C)	0.1542×10^{-1}	-0.1191×10^{-1}
C-(N)(H)(C) α	-0.2599×10^{-1}	-0.7994×10^{-1}
Cb-CN)	0.2470×10^{-1}	0.5950×10^{-2}
N-(C)(H) α	0.5635×10^{-1}	0.3774×10^{-1}
N-(C) α (H)	0.3082×10^{-2}	-0.2919×10^{-1}
N-(C) β	-0.1569×10^{-1}	-0.1531
N-(Cb)(H) α	0.2470×10^{-1}	-0.5950×10^{-2}
C-(CN)(H) α (C)	0.2751×10^{-1}	0.8430×10^{-1}
C α -C(N)(H)	-0.1475×10^{-1}	0.2748
Cb-C(N)	0.2020×10^{-1}	-0.3900×10^{-2}
C-(NO α)(H) α (C)	0.5190×10^{-1}	0.7520×10^{-1}
C-(NO α)(H)(C) α	0.3544×10^{-1}	-0.6290×10^{-1}
Cb-CNO α)	0.4205×10^{-1}	-0.3750×10^{-1}
C-(N)(H) β	-0.1520×10^{-2}	0.7959×10^{-2}
CO-(N)(H)	0.5609×10^{-1}	0.1562
CO-(N)(C)	0.1395×10^{-1}	-0.1054×10^{-1}
N-C(CO)(H) α	0.7459×10^{-1}	0.1429
N-C(CO)(C)	-0.3040×10^{-2}	0.1592×10^{-1}
Corrección en anillo amino	-0.2172×10^{-1}	0.2127
Grupos que contienen Oxígeno		
C-(H) α (CO)	0.9477×10^{-2}	0.1162
C-(H) α (CO)(C)	0.5515×10^{-2}	-0.1484×10^{-1}
C-(H)(CO)(C) α	0.5263×10^{-1}	-0.2200
C α -(CO)(C)	-0.8033×10^{-2}	0.3689×10^{-1}
Cb-(CO)	-0.6547×10^{-2}	-0.1844×10^{-1}
C-(H) α (CO)	0.4455×10^{-1}	0.4466×10^{-1}
C-(H) α (CO)(C)	0.1773×10^{-1}	-0.5349×10^{-1}
C-(H)(CO)(C) α	0.2971×10^{-1}	-0.2054
C-(H)(CO) α (C)	0.4010×10^{-1}	-0.1487
C-(CO)(C) β	0.2734×10^{-1}	-0.3521
C-(H) α (CO)(Cb)	0.2267	-0.4529
C α -(H)(CO)	-0.4417×10^{-2}	0.3035×10^{-1}
Cb-(CO)	0.1968×10^{-1}	-0.2152×10^{-1}
CO-(H)(CO)	0.6317×10^{-1}	0.1070
CO-C(CO)	0.7611×10^{-3}	0.2207×10^{-1}
CO-(H)(C)	0.2206×10^{-1}	0.1112

Tabla 4.7 (Continuación).

Grupos:	$\Delta A, W/cm K$	$\Delta B, W/cm K$
Grupos que contienen Oxígeno		
CO-CO ₂	0.2801×10^{-1}	-0.3871×10^{-1}
CO-C(O)CO	-0.8033×10^{-2}	0.3589×10^{-1}
CO-C(O)C(O)	-0.5467×10^{-2}	-0.1844×10^{-1}
CO-CH(Cb)	0.2303	-0.2758
CO-C(O)C(O)	0.2465×10^{-1}	0.1209×10^{-1}
O-CH(CCO)	0.3685×10^{-1}	0.4715×10^{-1}
O-CH(CO)	0.8005×10^{-1}	0.9075×10^{-1}
O-C(O)CO	-0.1094×10^{-1}	0.2957×10^{-2}
O-CO ₂	-0.1158×10^{-1}	0.6885×10^{-1}
O-C(O) ₂	0.5053×10^{-1}	-0.1236
O-C(O)C(O)	-0.4417×10^{-2}	0.3035×10^{-1}
O-CH(Cb)	0.3300×10^{-1}	-0.1484×10^{-1}
O-C(O)C(O)	-0.2030×10^{-1}	-0.4157×10^{-1}
Corrección al anillo de:		
ciclohexanol	-0.3495×10^{-1}	0.2551
1,4-Dioxano	0.5632×10^{-2}	0.2444
Corrección en el anillo del:		
Óxido 1,2-propileno	0.2577×10^{-1}	0.2871

CAPITULO 5

OTRAS APLICACIONES DEL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

5.1 DETERMINACION DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

5.2 FRACCIONES DEL PETROLEO

5. OTRAS APLICACIONES DEL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

El método de contribución de grupos es utilizado ampliamente en la determinación de propiedades físicas, químicas, termodinámicas y (como se ha observado) de transporte, por su propia naturaleza que le da aplicación para una amplia variedad de compuestos.

Este método no sólo es aplicable para las propiedades mencionadas en los Capítulos anteriores, sino que además provee de datos necesarios para la determinación de éstas, así como el segundo coeficiente virial el cual es necesario para calcular relaciones de propiedades (presión, volumen temperatura) a partir de datos de compresibilidad, temperaturas y presiones reducidas.

La contribución de grupos se da en forma analítica como una función de la temperatura reducida.

Por otro lado, el equilibrio de fase líquido-vapor para hidrocarburos de fracciones de petróleo, es tomada en cuenta por este método con ayuda del método de UNIFAC, el cual describe para mezclas complejas constituidas por grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos, el equilibrio líquido-vapor a través de compuestos modelo.

Por lo anterior, se denota que el segundo coeficiente virial y el equilibrio de fase líquido-vapor, son términos importantes dentro de este estudio, por lo que se describen de manera muy breve en este capítulo.

5.1 COEFICIENTES VIRIALES

5.1.1. DEFINICION.

Los valores de los coeficientes viriales de los componentes puros pueden obtenerse fácilmente partiendo de los datos sobre compresibilidad, como los que se presentan en correlaciones en función de temperaturas y presiones reducidas. Puesto que se dispone de representaciones gráficas de "z" en función de Tr y Pr pueden calcularse los valores de B.

En la ecuación de estado siguiente:

$$PV_m = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

P es la presión del gas en [atm], Vm es el volumen molar. Los coeficientes A, B, C, D, etc., se conocen como el primero, segundo, etc., coeficiente virial.

A presiones muy bajas, sólo el primer coeficiente es significativo, pero a presiones mayores, los restantes son también significativos y deben tomarse en cuenta. En general, el orden de los coeficientes y el de la ecuación coinciden. Los coeficientes son constantes para una temperatura pero son función de la misma. El primero de ellos, A, es siempre positivo, el segundo coeficiente, es negativo a temperaturas bajas, pasa por el valor de cero y se hace positivo aumentando cuando la temperatura aumenta. Cuando B = 0, se tiene la temperatura de Boyle en un amplio intervalo.

A continuación, se describen dos métodos para el cálculo del segundo coeficiente virial.

S.1.2. Douglas W. McCann y Ronald P. Danner. (1984)

El presente método fue desarrollado por Douglas McCann y Ronald P. Danner el 1984 para el cálculo del segundo coeficiente virial para compuestos orgánicos.

Este estudio se basa en un esquema de contribución de grupos de segundo orden que utiliza interacciones de grupos cercanos (ver Capítulo 1). En este esquema de segundo orden, se define un grupo con átomos polivalentes, junto con sus ligandos en el que al menos uno debe ser polivalente.

La contribución de grupos está dada en forma analítica como una función de la temperatura reducida en un rango de $0.5 \leq Tr < 5$.

Los autores desarrollan una ecuación para una aproximación por interpolación:

$$\Delta B_i = a_i + \frac{b_i}{Tr} + \frac{c_i}{Tr^3} + \frac{d_i}{Tr^7} + \frac{e_i}{Tr^9} \quad (5.1.1)$$

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de a_i , b_i , c_i , d_i y e_i para los diferentes compuestos.

Hay dos tipos de contribuciones para cada grupo, la contribución primaria que es tratada como cualquier otro grupo de contribución y la contribución secundaria que es multiplicada por el factor $(n_i - 1)^2$.

$$B = \sum_{pri} n_i \Delta B_i + \sum_{sec} (n_i - 1)^2 \Delta B_i \quad (5.1.2)$$

Solamente los compuestos orgánicos son aplicables para este método; no aplica para ácidos. El método no cuantifica efectos de

dimerizaciones fuertes encontradas en estos compuestos

5.1.3. J. A. Abusleme, J. H. Vera (1969).

Se propone un método semiteórico de contribución de grupos para la predicción del segundo coeficiente virial para compuestos puros mediante una función de distribución radial. Consiste de una parte no polar dada por la correlación de Tsnopoulos, 1974, con el factor acéntrico no polar definido por Thompson y Brawn, 1968, y una parte polar expresada en términos de contribuciones de grupos energéticos.

Para gases con densidad moderada se tiene:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (5.1.3)$$

Donde P es la presión total, T la temperatura absoluta, V el volumen molar y B es el segundo coeficiente virial que es una función de la temperatura y composición.

Se tiene que B en función de distribución radial, la cual viene dada por:

$$B = - \frac{2\pi N_A}{3K_B T} \int_0^{\infty} \frac{r^3 du(r)}{dr} \exp \left[- \frac{u(r)}{K_B T} \right] dr \quad (5.1.4)$$

donde $u(r)$ es el potencial intermolecular, r es la distancia radial, N_A es el número de Avogadro y K_B es la constante de Boltzman.

A bajas densidades, el potencial intermolecular se relaciona

con la función de distribución radial, $g(r)$, (Hill, (6)) por:

$$g(r) = \exp [-u(r)/k_B T] \quad (5.1.5)$$

sustituyendo en la ecuación (5.1.4) se tiene:

$$B = \frac{2\pi N A}{3} \int_0^{\infty} r^3 \left[\frac{dg(r)}{dr} \right] \quad (5.1.6)$$

Se sabe además que $fu(r)$ y la función de Dirac $\delta(r)$ se relaciona por medio de la siguiente ecuación:

$$\delta(r) = \left[\frac{dfu(r)}{dr} \right] \quad (5.1.7)$$

donde $\delta(r)$ satisface

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(r) dr = 1$$

La figura 5.1 muestra la función de escalón unitario (a la cual es aproximada la función de distribución radial Abusleme y Vera (2)) para la función $fu(r)$, proporcionando así los límites de integración de la ecuación (5.1.4).

Definiendo el tamaño del parámetro σ_Q , una función de la temperatura, como:

$$\sigma_Q^3 \equiv \zeta^{*3} - \zeta^{*2} \quad (5.1.8)$$

y el segundo coeficiente virial como no-polar, B_0 , como:

$$B_0 \equiv \frac{2\pi N A \sigma_Q^3}{3} \quad (5.1.9)$$

en donde P_0 es la presión de vapor, P_c es la presión crítica, T_r es la temperatura reducida.

Para el caso de compuestos polares se utiliza el parámetro ω_H el cual involucra la medición de los radios de giro, R_H , el cual se calcula a partir de los trabajos de O'Connell (1975), por lo que:

$$W = \omega_H = 0.006R_H + 0.02078R_H^2 - 0.00136R_H^3 \quad (5.1.12)$$

La contribución energética se evalúa a partir de la ecuación (5.1.13).

$$g(r) = \exp(-u(r)/kT) \quad (5.1.13)$$

y de la fig. 5.1 se llega a la ecuación siguiente:

$$g^* = \exp(-\epsilon/T) \quad (5.1.14)$$

donde la constante de Boltzman es absorbida por el parámetro ϵ , el cual está estrechamente relacionado con el potencial intermolecular.

$\epsilon = 0$ para compuestos no polares y esta dado por la suma de contribuciones de grupo para una molécula polar:

$$-\epsilon = \sum_k^{n_g} \sum_{kl}^{n_g} \theta_k \theta_l \epsilon_{kl}^g \quad (5.1.15)$$

en donde θ_k es la superficie de área del grupo k ; $\epsilon_{kl}^g = \epsilon_{kl}^g$ es el parámetro de interacción de grupo $k-l$ y n_g es el número de grupos que componen la molécula.

$$\theta_k = \frac{\nu_k (zQ_k)}{\sum_l \nu_l zQ_l} \quad (5.1.16)$$

z , es el número de coordinación y ν_k es el número de grupos k en la molécula. El valor del número de coordinación puede calcularse directamente por la ecuación (5.1.17)

$$zQ_k = 0.4228 V_k^m + (2 - J_k) \quad (5.1.17)$$

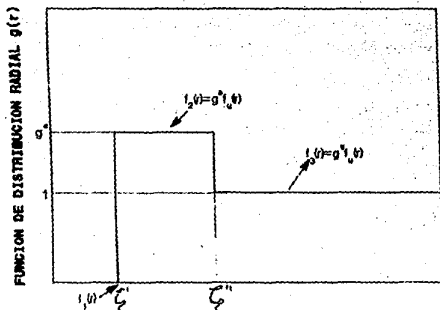


Figura 5.1. Representación aproximada del par de distribución de la función $g(r)$

donde V_k^* es el volumen de van der Waals del grupo k y J_k es el número de grupos enlazados con el grupo k . Estos valores se dan en el trabajo presentado por los autores (J. A. Abusleme, J. H. Vera (4)).

Como resultado de lo anterior se tiene la expresión para el cálculo del segundo coeficiente virial para compuestos puros:

$$B = B_0 \exp(-c/T) \quad (S.1.18)$$

donde las contribuciones no polares y contribuciones energéticas pueden ser calculadas por las ecuaciones presentadas anteriormente.

5.2 Fracciones del Petróleo.

5.2.1. Vlastimil Ruzicka, Jr., Aage Fredenslund y Peter Rasmussen (5).

La mayor parte de las operaciones de procesos de aceite requieren la estimación de equilibrio de fase, por lo que se requiere la caracterización propia de las mezclas complejas de petróleo.

Este estudio es propuesto en 1982 por Ruzicka, Fredenslund y Rasmussen, basándose en el método de contribución de grupos de UNIFAC para la predicción del equilibrio líquido-vapor (ver sección 3.5), para poder describir las fracciones del petróleo complejas en términos de compuestos que los caractericen.

Las mezclas complejas están constituidas principalmente de parafinas, naftenos y aromáticos (P. N. A.).

Una de las dificultades en los cálculos de equilibrio de fase, es la de involucrar tales fracciones en la representación de varios hidrocarburos diferentes en términos de parámetros característicos.

La caracterización de las fracciones del petróleo pueden llevarse a cabo mediante la utilización de dos análisis necesarios y son los siguientes:

(1) TBP, puntos de ebullición verdaderos y (2) PNA, análisis parafinas-naftenos-aromáticos.

El estudio sugiere llevar a cabo las siguientes etapas:

(I) División de la curva TBP dentro de un número de subfracciones; esta curva consiste en graficar la temperatura de ebullición (TBP) vs volumen por ciento del líquido.

(II) Definición de componentes modelo (PNA) para cada subfracción, esto se hace ajustando la presión de vapor (la cual se obtiene por predicción) al punto de ebullición del volumen medio.

(III) Ajuste del número de grupos en cada compuesto modelo, así como el medir el punto de ebullición del volumen medio o para cada subfracción.

(IV) Usar las constantes estimadas para los compuestos modelo con cualquier correlación estándar (Soave-Redlich-Kwong) para las propiedades termodinámicas; hasta el punto (III) el resultado de este procedimiento son compuestos modelo que representan la mezcla compleja de petróleo.

Este método también es aplicable para la determinación de pesos moleculares, factores acéntricos y propiedades críticas de los componentes modelo.

Se obtienen buenos resultados para fracciones del petróleo con pesos moleculares menores a 100 y temperaturas hasta de 600 K. Solo aplica a mezclas de 5 a 10 subfracciones.

Tabla 5.1 COEFICIENTES DE LA ECUACION (5.4.1)

GRUPO	ai	bi	ci	di	ei
C-C(O)HD _a	11.33	103.27	22.80	-0.0506	
C-C(O)CH ₂ (prim)	31.32	66.14	41.01	-1.0580	
secund.	0.277	2.363	-2.406	-0.2980	
C-C(O)CH	22.63	48.07	-51.304	-1.9237	
C-C(O) ₂	8.32	36.40	-82.32	-3.9664	
C ₂ -C(O)CH	24.87	56.94	-32.56	-0.2862	
C ₂ -CH ₂	38.25	83.11	-21.48	-0.3670	
C ₂ -C(O) ₂	12.44	21.60	-50.914	-0.5690	
C ₂ -C(O)CH	27.84	63.84	-19.383	-0.4284	
C-C(O)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-C(O)C(O)CH ₂	41.805	-81.53	-45.088	-2.0561	
C-C(O)C(O)CH	24.32	-21.50	-56.99	-2.3455	
C ₃	14.70	-60.47	-8.54	-0.0478	
C ₃ -CH	34.10	-72.25	-31.65	-1.7580	
C ₃ -CO	19.69	-31.143	-24.786	-0.6261	
C-C(O)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-C(O)C(O)CH ₂	30.60	-62.50	-34.42	0.1110	
C ₃ -CH	23.06	-35.17	-28.896	-0.7230	
C ₃ -CO	15.47	19.66	-73.23	-4.0330	
C-C(C ₂)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-C(C ₂)C(O)CH ₂	47.78	-213.00	-10.71	-0.3530	
C-C(C ₂)C(O)CH	27.35	-162.30	-46.91	-2.8530	
corrección C ₁₅	-4.24	62.50	-42.68	-1.1870	
correcc. ciclopropano	-2.10	-28.65	60.40	3.6700	
ciclobutano	26.70	-71.60	96.75	9.0630	
ciclopentano	-9.61	62.65	96.117	5.9588	
ciclohexano	-15.94	25.08	137.83	9.8180	
sustitución Orto	-2.73	-60.30	33.23	1.8750	
CO-C(O) ₂	26.85	17.60	-164.70	-0.6840	-5.9996
CO-C(O)CH	37.00	-53.40	-188.10	7.0900	-8.193
O-C(O) ₂	17.60	-55.10	-44.06	-0.2622	
O-C(O)CH	-87.30	268.00	-271.40	78.8700	-33.410

Tabla 5.1 (Continuación).

GRUPO:	ai	bi	ci	di	ei
O-(CO)C(C)+CO-(CO)C(C)	62.10	-145.30	-75.10	-8.6080	
O-(CO)C(C)+CO-(CO)CH	53.40	-128.80	-116.80	-11.9940	
C-(CO)C(C)z(CH)	18.88	25.10	-31.734	-4.3425	0.8928
C-(CO)C(C)H ₂ z	24.80	-44.90	-52.80	1.3400	
C-(CO)C(H) ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-(CO)C ₂	96.60	532.00	-585.70	204.1000	-71.435
C-(CO)C(C)zCH	26.04	11.24	-58.30	-18.5200	2.4344
C-(CO)C(C)H ₂ z	30.02	-24.35	-48.33	-2.9020	
C-(CO)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
Corrección Furano	-7.03	-54.35	120.33	8.9850	
C-(N)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-(N)C(C)H ₂ z	28.63	-72.51	-27.057	-0.4280	
N-(CO)CH ₂ z	33.40	-79.00	-64.70	-6.0400	
N-(CO)z(CH)	25.87	-61.76	-68.84	-3.8710	
N-(CO) ₂	25.87	-28.63	-44.02	-2.1184	
Na-(Ca)	18.60	-135.50	9.92	2.0690	
C-(CN)C(C)H ₂ z	310.00	-1090.00	203.00	-139.3000	
C-(F)z(C)	79.837	-152.57	-58.57	-1.4518	
C-(F)z(C)CH	60.50	-129.02	-61.58	-0.8850	
C-(F)C(C)H ₂ z	59.97	-143.24	-34.03	0.1700	
C-(F)z(C)z	46.62	-93.25	-48.975	-0.9750	
secundario	-2.23	17.876	-4.488	-0.7870	
C-(S)CH ₂	41.33	-103.27	-22.80	-0.0506	
C-(S)C(C)H ₂ z	32.81	-74.21	-51.724	-1.9170	
C-(S)C(C)zCH	26.37	-64.60	-44.500	-1.8940	
C-(S)C(C) ₂	16.54	90.41	-68.600	-4.0695	
Cd-(S)CH	24.87	-59.94	-21.430	-0.3670	
Cd-(S)C(C)	18.94	-174.80	-22.480	0.2640	
S-(CO)CH	41.93	-109.35	-44.480	-0.3690	
S-(CO) ₂	34.18	-97.85	-43.674	-0.5560	
S-(S)C(C)	35.40	-132.42	-44.290	-0.9720	
S-(Ca) ₂ en tiofeno	31.20	-160.00	-15.280	0.5823	
corrección en					
Tiocicloropentano	8.75	54.40	165.000	6.7135	

Terminología de grupo:

Ca : carbono alénico (C=C).

Ca : carbono aromático.

Cd : carbono con doble ligadura.

Ci : carbono con triple ligadura.

Cis : corrección CIS de alqueno (la corrección TRANS no se incluye).

Orto : sustitución ORTO en un anillo aromático.

Na : Nitrogeno imio (C=N=C-).

Na-Ca : Grupo piridina.

6. EVALUACION CON METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

6. EVALUACION DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS

Como ya se ha observado los métodos de contribución de grupos para evaluar propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, constituyen una herramienta útil y apropiada cuando no se tienen datos disponibles o cuando resulta incoesteable realizar tales determinaciones por métodos experimentales. Pero también es conveniente el agilizar el uso de los métodos antes presentados, para ello se hace necesario el uso de un programa de cómputo, los cuales involucren a los grupos funcionales y los datos de las tablas que son resultado de las correlaciones realizadas por los diversos autores.

En este capítulo, se presentan algunos de los resultados obtenidos mediante el uso de diversos métodos de contribuciones de grupos con la ayuda de un programa de cómputo. Se ha pretendido en estas tablas mostrar los métodos más representativos, y se ha mantenido, además, los mismos compuestos para así observar la aplicabilidad de los métodos y que pueda establecerse a partir de ello un parámetro a seguir en la elección de algún método en particular. Se presentan también datos reportados en la literatura (48) y se calcula el por ciento de error, con respecto a ellos.

No se pretende en este trabajo presentar parámetros estadísticos que puedan demostrar la confiabilidad de los métodos y sus aplicaciones pues, para ello, se requeriría de muchos compuestos y realizar comparaciones pertinentes, tales análisis están fuera del alcance de este texto, por lo que es necesario remitirse a la bibliografía dada.

La forma de cálculo es, en forma general, como se indica en

el Capítulo 1 (ec. 1.1). En cada uno de los compuestos elegidos se siguen las correcciones, consideraciones y limitaciones que para cada método sugiere su respectivo autor, es decir, se escribe el compuesto en su forma estructural más desarrollada, identificándose los diversos grupos que lo constituyen, se suman las contribuciones de cada grupo del compuesto, se hacen las correcciones necesarias, y en caso de entropía y energía libre se toman las correcciones por simetría.

En las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3 se muestra en forma resumida, para las distintas propiedades, los diversos métodos expuestos a lo largo de los Capítulos estudiados y que muestran la aplicación que tiene cada método y sus restricciones más sobresalientes.

TABLA 6.1 RESUMEN DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA PROPIEDADES FISICAS

METODO (AUTOR)	AÑO	PROPIEDAD A EXCELENCIA	COMPUESTOS A LOS QUE APLICA	OBSERVACIONES
J. CHARLES FURNAN Y GEORGE THODOS	1958	Tc, Pc y Uc.	Para hidrocarburos (saturados y no sa- turados, alifáticos, nafténicos y aromáticos	Se presenta mayor error para Pc en compuestos aromáticos. Se tiene mayor precisión para Tc.
LEONAR I. STIEL Y GEORGE THODOS	1962	Tc, PC, Uc y Zc ADENAS DE Tb A 1.34 181.3 y 199.93 RPa.	Alifáticos saturados	El error es mayor para hidrocarburos pesados.
ALESSANDRO VETERE	1976	Uc	Hidrocarburos satura- dos y no saturados y compuestos polares	Mejor favorable para compues- tos que contienen nitroge- no, azufre, cetonas y éteres
R. F. FEDORS	1979	Uc	Hidrocarburos	Aplia favorablemente a compuestos polares.
K. N. KLINCEVICZ.	1984	Tc, Pc y Uc	Compuestos orgánicos	
I. C. SANCHEZ	1985	Pc, Uc y Zc.	Hidrocarburos	Mayor error cuando la mole- cula es pesada y cíclica o aromáticos. Se requiere el valor de Tc.
J. V. JALONKA y T. DAUBERT	1986	Tc y Pc	Hidrocarburos	Mayor precisión para alcanos y aromáticos. los alcanos se tiene max error.
T. E. DAUBERT	1989	Tc y Pc	Comp. orgánicos que contienen oxígeno, nitrogeno, azufre y halogenados.	Se tiene mayor precisión para Tc que para Pc.

TABLA 6.1 RESUMEN DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA PROPIEDADES FISICAS
(CONTINUACION)

METODO	AÑO	PREPARAR *	COMBUSTIBLES LOS QUE APLICA	OBSERVACIONES
A.B. MACKNICH y J. M PRAUSNITZ	1979	-PRESION DE VAPOR -TEMP. EBULLICION (ESTE ULTIMO 0 199.93 KPa)	Hidrocarburos liqui- dos pesados	Para Presion de vapor. a- plica en el intervalo de 10 a 1500 mmHg. Presenta mayor precision cuando se le califica cerca del punto normal de ebul- licion. No aplica a temperaturas cercanas a la region critica.
VLASTIMIL RUZINA	1983	PRESION DE VAPOR	Grupos naftenicos con 5 miembros en el a- nillo. Para fracciones de petroleo.	Aplica en la region de 10 a 1500 mmHg. No aplica a temperaturas cercanas a la region critica.
DAISUKE HOSHINO, XU-FONG ZHU, K. NAGAHARA	1985	-PRESION DE VAPOR -TEMP. EBULLICION (ESTE ULTIMO 0 199.93 KPa)	-Bencenos sustituidos	No aplica a bencenos que tengan muchas ramificaciones

TABLA 6.2 RESUMEN DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

METODO	AÑO	PROPIEDAD A	COMPUESTOS O LOS QUE APLICAN	INTERVALO DE TEMPERATURA	APLICACION PRESION	RESTRICCION (NO APLICABLE)
J.L. FRANKLIN	1949	$\Delta H_p \cdot \Delta F_p$	Parafinas ramificadas	0 a 1000 K (Edo ideal)	1 atm	no hidrocarburos. isomeros.
M. SOUDERS C.S. MATTHEWS y C.O. HURD	1949	$\Delta H_p \cdot \Delta H_{\text{ass}} \cdot C_p$	Hidrocarburos	298 a 2000 K (Edo ideal)	1 atm	no hidrocarburos.
S.W. BENSON y J.H. BUSS	1958	$\Delta H_{\text{ass}} \cdot S_{\text{pass}} \cdot C_p$	hidros. y no hidrocarburos	(Edo ideal) C_p de 300 a 1000 K	1 atm	a temperatura distintas
K.K. VERMA y L.K. DORAINA- MY DORNISWAMY RIHANY	1965	ENTALPIA DE FORMACION	Comp. organicos hidros. y no hidrocarburos	300 a 600 K y 700 a 1500 K (Edo ideal)	1 atm	esteros, anhídridos, fluoruros, teluros y compuestos conjugados
	1965	capacidad calorifica	Comp. organicos hidros. y no hidrocarburos	de 300 a 1000K	1 atm	comp. halogenados
T.P. THINH y T.N. TRONGH	1976	$\Delta H_p \cdot \Delta F_{\text{pass}} \cdot S_{\text{ass}}$	Hidrocarburos ramificados	desde 298 K	1 atm	no hidrocarburos
G.R. HANDRICK	1956	ENTALPIA DE FORMACION	COMPUESTOS		1 atm	no hidrocarburos.
R.L. CARDOSO	1986	ENTALPIA DE FORMACION	COMPUESTOS		1 atm	no hidrocarburos.
D. HOSHINO. C.F. CHUEH y A.C. SWANSON	1983 1973	ENTALPIA DE FORMACION ENTALPIA DE FORMACION				no hidros. no hidros.

TABLA 6.3 RESUMEN DE METODOS DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

METODO	AÑO	PROPIEDAD	COMPUESTOS A LOS QUE SE APLICA	TEMPERATURA DE APLICACION	RESTRICCION (NO APLICABLE)
THOMAS L. H.	1946	VISCOSIDAD DE LÍQUIDOS	Aromáticos, no saturados, no saturados y parafinas de alto peso molecular	Debajo del punto normal de ebullición y/o $T_r \leq 0.75$ e menos	Alcoholes, aldehidos, sales, cetonas, ésteres, aminas, comp. azetrol, tensoactivos.
MORRIS, P. S.	1964	VISCOSIDAD	Compuestos líquidos orgánicos	Temperaturas reducidas ($T_r < 0.75$)	TEPS, RED ALTA En comp. re- fractados la precisión es menor
UAM UELSEN, D. R. L. CAROZZO	1972	VISCOSIDAD DE LÍQUIDOS	Compuestos líquidos orgánicos Configuraciones	$T_r = 0.75$ e menos bajas temperaturas	Estructuras ramificadas, líquidos inorgánicos
N. LUCAS y K. LUCAS	1986	VISCOSIDAD DINÁMICA	Alcanos		
CHEVALIER J. P. PRETINO y V. G. BOMHOMME	1988	VISCOSIDAD DE LÍQUIDOS (mezclas)	Hidrocarburos alifáticos, ramificados, cíclicos, aromáticos, cetonas, ésteres, aminas, comp. azetrol.	Solo se valida a 298.15 K	En sistemas alcop-alcanos ramificados si aplica pero no tiene mayor error.
DIPAN ROY y GEORGE THODOS	1978	Conductividad térmica	Compuestos orgánicos en estado gaseoso.	Estado gaseoso Atmósfera	
N. MAQUENAR y T. DAUBERT	1987	Conductividad térmica	Compuestos orgánicos en estado líquido.	$0.3 T_r + 0.8$	Ésteres, cetonas o comp. con un solo átomo, estereovalente

COMPUESTO :	METODO :	VALOR CALCULADO				% E R R O R			
		Tc	Pc	Vc	Zc	Tc	Pc	Vc	Zc
FORMAN Y THODOS									
ALIFATICOS:									
n-Hexano		588.38	29.93	--	--	0.19	2.87	--	--
1,4 Pentadieno		485.85	38.33	--	--	2.11	2.48	--	--
2,2 Dimetilbutano		482.31	28.95	--	--	1.38	4.76	--	--
AROMATICOS:									
Benceno		557.29	49.85	--	--	9.92	13.98	--	--
Tolueno		547.87	32.99	--	--	7.48	16.74	--	--
Naftaleno		763.46	41.19	--	--	2.69	2.57	--	--
NAFTENICOS:									
1-3 Etil, cis-n-propi ciclopentano		616.79	21.48	--	--	1.81	12.65	--	--
Ciclobutano		461.22	49.88	--	--	8.28	1.21	--	--
Metilciclohexano		323.15	27.32	--	--	8.68	15.41	--	--
ALESSANDRO VETERE									
ALIFATICOS:									
n-Hexano		--	--	371.64	--	--	--	0.44	--
1,4 Pentadieno		--	--	271.89	--	--	--	1.48	--
2,2 Dimetilbutano		--	--	354.59	--	--	--	1.22	--
AROMATICOS:									
Benceno		--	--	262.56	--	--	--	1.37	--
Tolueno		--	--	319.79	--	--	--	1.19	--
Naftaleno		--	--	414.97	--	--	--	1.21	--
NAFTENICOS:									
1-3 Etil, cis-n-propi ciclopentano		--	--	585.11	--	--	--	--	--
Ciclobutano		--	--	216.58	--	--	--	2.16	--
Metilciclohexano		--	--	337.88	--	--	--	2.98	--
ALCOHOLICOS:									
Etanol		--	--	157.78	--	--	--	5.52	--
Isobutanol		--	--	222.26	--	--	--	7.59	--
Heptano		--	--	482.32	--	--	--	18.87	--
FENORS									
ALIFATICOS:									
n-Hexano		--	--	261.56	--	--	--	3.28	--
1,4 Pentadieno		--	--	232.14	--	--	--	2.23	--
2,2 Dimetilbutano		--	--	341.56	--	--	--	8.51	--
AROMATICOS:									
Benceno		--	--	263.96	--	--	--	1.91	--
Tolueno		--	--	318.33	--	--	--	6.14	--
Naftaleno		--	--	425.88	--	--	--	3.87	--
NAFTENICOS:									
1-3 Etil, cis-n-propi ciclopentano		--	--	515.17	--	--	--	--	--
Ciclobutano		--	--	228.43	--	--	--	4.96	--
Metilciclohexano		--	--	356.48	--	--	--	3.13	--

COMPUESTO:	METODO:	VALOR CALCULADO				% E R R O R			
		Tc	Pc	Vc	Zc	Tc	Pc	Vc	Zc
KLIMONICZ Y REID									
ALIFATICOS:									
n-Hexano		393.33	37.29	359.39	--	9.24	1.39	1.91	--
1,4 Pentadieno		484.57	31.45	354.35	--	6.43	3.45	0.73	--
2,2 Dimetilbutano									
AROMATICOS:									
Benceno		337.49	47.73	274.33	--	14.99	9.79	3.99	--
Tolueno		798.92	--	434.88	--	17.81	--	13.88	--
Naftaleno									
NAFTENICOS:									
1-3 Etil, cis-n-propilciclohexano		--	25.01	537.38	--	--	2.00	--	--
Ciclohexano		319.25	39.74	333.92	--	8.19	9.47	3.91	--
Metilciclohexano									
ALCOHOLES:									
Etano		323.74	63.87	162.49	--	1.46	1.41	2.49	--
Isobutanol		329.46	24.23	299.22	--	1.92	1.29	2.42	--
Isopentanol									
ALDEHIDOS:									
Acetaldehido		317.32	37.46	188.88	--	1.22	3.97	2.32	--
Butiraldehido		317.78	45.99	349.34	--	6.32	6.42	--	--
Benzaldehido									
CETONAS:									
Acetona		373.32	33.83	343.73	--	9.26	1.82	17.44	--
Metilacetona		373.32	33.83	343.73	--	9.26	2.32	3.44	--
Diacetona									
ACIDOS:									
Acido acetico		327.85	37.78	172.59	--	6.78	1.36	8.78	--
Acido valerianico		759.42	44.46	335.84	--	6.99	1.93	4.38	--
Acido benzoico									
ETERES:									
Dietileter		325.17	25.27	371.24	--	1.95	1.49	3.13	--
Metilpropileter		325.17	35.82	318.72	--	1.77	1.32	--	--
Etilpropileter									
ESTERES:									
Acetato de etilo		329.39	37.97	396.12	--	9.32	1.38	2.47	--
Metilheptanoato		329.39	37.97	396.12	--	9.32	1.38	2.47	--
Etilisobutanoato									
COMP. QUE CONTIENEN									
MITOGENO:									
amilon		329.39	33.82	319.79	--	8.26	6.18	19.74	--
2-Metilpiridina		329.39	33.82	319.79	--	8.26	6.18	8.74	--
Etilmetanamina									
COMP. HALOGENADOS:									
Diclorometano		329.39	49.32	190.23	--	1.99	9.99	12.33	--
Bromocloroetano									
LYERSEN									
ALIFATICOS:									
n-Hexano		393.33	37.23	359.89	--	9.44	1.39	8.99	--
1,4 Pentadieno		484.57	31.45	354.89	--	6.44	3.45	8.34	--
2,2 Dimetilbutano									
AROMATICOS:									
Benceno		337.49	38.89	212.89	--	8.92	16.19	1.16	--
Tolueno		798.92	39.93	334.88	--	14.36	13.29	18.99	--
Naftaleno									
NAFTENICOS:									
1-3 Etil, cis-n-propilciclohexano		612.48	24.48	548.38	--	2.51	8.88	--	--
Ciclohexano		319.22	32.24	319.98	--	1.33	1.38	1.32	--
Metilciclohexano									
ALCOHOLES:									
Etano		315.38	64.99	168.88	--	8.16	3.14	8.68	--

		VALOR CALCULADO				% E R R O R			
COMPUESTO:	METODO:	Tc	Pc	Vc	Zc	Tc	Pc	Vc	Zc
ALDEHIDOS:									
	AMBROSE								
Acetaldehído		477.18	71.49	159.18	--	3.49	28.31	2.53	--
Butiraldehído		335.83	47.85	268.28	--	2.19	17.63	6.37	--
Benzaldehído		688.64	48.25	386.68	--	0.91	3.55	--	--
CETONAS:									
Acetona		518.25	38.49	218.80	--	2.81	7.43	0.48	--
Metilfenilcetona		786.78	38.36	448.78	--	8.82	6.48	17.21	--
Diethylcetona		561.34	37.83	329.48	--	0.86	0.92	4.64	--
ACIDOS:									
Acido acético		625.53	37.45	139.18	--	6.92	68.48	12.22	--
Acido valerianico		652.88	38.36	348.48	--	8.72	7.44	8.72	--
Acido benzoico		755.59	41.61	342.88	--	8.21	8.78	8.29	--
ETERES:									
Diethyléter		466.16	37.63	289.48	--	0.86	4.32	0.14	--
Metilfeniléter		443.89	35.74	337.18	--	8.45	--	--	--
Etilpropiléter		511.12	44.78	289.48	--	0.89	37.72	--	--
ESTERES:									
Acetato de etilo		526.68	39.88	285.38	--	8.66	4.86	8.24	--
Metilbenzoato		621.81	35.47	357.18	--	8.14	2.92	8.28	--
Etilisobutirato		548.82	39.84	332.48	--	2.84	31.17	18.93	--
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:									
Anilina		698.54	39.49	232.88	--	8.86	12.89	8.15	--
4-Metilpiridina		787.77	44.31	382.88	--	3.54	4.35	2.78	--
Etilendiamina		592.26	62.44	218.28	--	0.12	8.57	2.84	--
COMP. HALOGENADOS:									
Bislorometano		332.96	38.95	185.88	--	2.35	18.35	1.82	--
Bromobenceno									
ALIFATICOS:									
	I. C. SANCHEZ								
n-Butano		--	39.38	263.84	0.252	--	3.73	1.66	8.82
1,2-Dimetilpropano		--	31.72	327.75	0.252	--	11.67	6.68	12.55
2,2-Dimetilpropano		--	31.72	327.75	0.252	--	8.54	2.81	--
AROMATICOS:									
Benceno		--	42.22	312.44	0.251	--	7.32	1.72	7.33
Tolueno		--	32.22	312.44	0.251	--	18.25	18.25	8.38
Metilbenceno		--	32.22	312.44	0.251	--	18.25	18.25	8.38
NAFTENICOS:									
1,3-Etil, cis-n-propilciclohexano		--	24.42	533.58	0.252	--	0.32	--	--
Ciclohexano		--	32.22	327.75	0.252	--	19.68	7.98	2.32
Metilciclohexano		--	32.22	327.75	0.252	--	19.68	7.98	2.32
ALCOHOLICOS:									
Etanol		--	79.67	136.48	0.261	--	12.18	6.26	3.24
Isobutanol		--	48.63	132.12	0.261	--	4.33	8.21	4.88
Heptanol		--	31.52	434.88	0.262	--	--	--	--
ALDEHIDOS:									
Acetaldehído		--	64.74	158.11	0.278	--	17.31	2.67	12.28
Butiraldehído		--	41.31	278.41	0.277	--	8.27	8.75	2.29
Benzaldehído		--	47.52	314.91	0.262	--	3.32	--	--

PROPIEDAD: TEMPERATURA NORMAL DE EBULLICION.

COMPUESTO:	METODO:	VALOR CALCULADO T _b	VALOR REPORTADO T _b	% ERROR
ALIFATICOS:				
n-Hexano	PAROX	332.77	341.90	2.66
1,4 Pentadieno		335.61	335.10	1.66
2,2 Dimetilbutano		312.27	322.40	3.74
AROMATICOS:				
Benceno	PAROX	337.75	353.20	4.39
Tolueno		345.96	343.00	4.25
MetaXeno		430.70	434.00	0.67
INSATICOS:				
1,3 Etil. cis -n-propilciclopentano	PAROX	446.63	--	--
Ciclohexano		363.32	373.10	3.20
Metilciclohexano				
ALCOHOLICOS:				
Etanol	PAROX	379.50	351.20	3.32
Isomilanol		433.18	444.00	0.93
Octanol				
ALDEHIDOS:				
Benzaldehido	PAROX	320.81	323.60	0.86
Benzilaldehido		354.85	352.00	0.43
CETONAS:				
Berton	PAROX	336.23	323.00	0.64
Metilfenilacetona		362.56	362.00	0.15
Biciclohexona		362.56	375.10	2.24
ACIDOS:				
Acido acetico	PAROX	333.53	331.10	0.74
Acido valerianico		369.70	365.00	1.24
Acido benzoico				
ETERES:				
Dietileter	PAROX	317.61	317.70	0.03
Metilfenileter		312.94	316.00	0.68
Metilpropileter				
ESTERES:				
Acetato de etilo	PAROX	352.15	370.20	0.33
Metilbenzoato		356.55	364.20	1.33
Etilacetato				
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:				
Anilina	PAROX	337.02	337.20	0.03
Etilodiamina		316.55	316.00	0.17

PROPIEDAD : VISCOSIDAD DE LIQUIDOS Y GASES (LIQUIDOS A 298 K [cp] Y GASES A 500 K (MICROPOISES)

COMPUESTO :	METODO :	VISCOSIDAD DE LIQUIDOS	
		(A 298 K [cp])	VISCOSIDAD DE GASES A 500 K LAS UNIDADES SON MICROPOISES
ALIFATICOS:	MORRIS (LIQUIDOS)		
n-Hexano		0.28957	195.71
1,4-Pentadieno		0.24176	93.388
2,2-Dimetilbutano	THOMAS	0.24062	112.81
AROMATICOS:			
Benceno		0.32585	125.62
Tolueno		0.44118	114.31
Metileno		1.0267	105.58
NAFTENICOS:			
1-3 Etil, cis-n-propilciclopentano		1.0271	59.192
Ciclohexano		0.25636	134.78
Metilciclohexano		0.73928	109.17
ALCOHOLES:			
Etanol		1.0348	104.31
Isobutanol		1.9719	122.37
Heptanol		5.6467	97.654
ALDEHIDOS:			
Acetaldehido		0.22568	143.18
Butilaldehido		1.54178	118.28
Benzaldehido		1.3291	118.79
CETONAS:			
Acetona		3.1757	126.75
Metilfenilcetona		1.57	102.54
Dietilcetona		0.5306	108.49
ACIDOS:			
Acido acetico		0.27557	101.13
Acido valerianico		2.5431	104.51
Acido benzoico		6.3952	100.32
ETERES:			
Dietileter		0.23623	122.195
Metilfenileter		0.54264	114.32
Etilpropileter		0.31553	
ESTERES:			
Acetato de etilo		0.42806	123.33
Metilbutirato		1.0128	105.78
Etilisobutirato		0.62571	
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:			
Anilina		2.0788	114.21
2-Metilpiridina			
Etilendianina		2.0374	120.88
COMP. HALOGENADOS:			
Diclorometano		0.43499	173.51
Bromobenceno		1.4182	142.42

PROPIEDAD : CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LIQUIDOS Y GASES

COMPUESTO :	METODO :	CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LIQUIDOS (TEMPERATURA DE 298 K (cal/s cm C))	CONDUCTIVIDAD TERMICA DE GASES (TEMPERATURA DE 298 K (cal/s cm C))
	WAMEJ MAGUEKAR y THOMAS E. DAUBERT (1987)		
ALIFATICOS:			
n-Hexano		3.211 mm ² s ⁻¹	8.287 mm ² s ⁻¹
1,4 Pentadieno		3.289 mm ² s ⁻¹	7.354 mm ² s ⁻¹
2,2 Dimetilbutano		2.998 mm ² s ⁻¹	9.670 mm ² s ⁻¹
AROMATICOS:			
Benceno		3.378 mm ² s ⁻¹	7.832 mm ² s ⁻¹
Tolueno		3.843 mm ² s ⁻¹	6.731 mm ² s ⁻¹
Naftaleno		3.173 mm ² s ⁻¹	5.619 mm ² s ⁻¹
NAFTENICOS:			
1,3 Etil, cis -n-propilciclohexano		3.844 E -2	7.485 E -3
Ciclohexano		3.886 mm ² s ⁻¹	1.817 mm ² s ⁻¹
Metilciclohexano		3.683 mm ² s ⁻¹	8.966 mm ² s ⁻¹
ALCOHILES:			
Etanol		4.466 mm ² s ⁻¹	3.842 mm ² s ⁻¹
Isobutanol		3.885 mm ² s ⁻¹	3.842 mm ² s ⁻¹
Heptanol		4.683 mm ² s ⁻¹	7.516 mm ² s ⁻¹
ALDEHIDOS:			
Acetaldehido		3.658 mm ² s ⁻¹	8.116 mm ² s ⁻¹
Butiraldehido		3.474 mm ² s ⁻¹	6.744 mm ² s ⁻¹
Benzaldehido		3.189 mm ² s ⁻¹	6.575 mm ² s ⁻¹
CETONAS:			
Acetona		3.752 mm ² s ⁻¹	7.839 mm ² s ⁻¹
Metilfenilcetona		3.883 mm ² s ⁻¹	7.485 mm ² s ⁻¹
Dietilcetona		3.323 mm ² s ⁻¹	7.328 mm ² s ⁻¹
ACIDOS:			
Acido acetico		3.826 mm ² s ⁻¹	7.988 mm ² s ⁻¹
Acido valerianico		3.425 mm ² s ⁻¹	6.247 mm ² s ⁻¹
Acido benzoico		3.435 mm ² s ⁻¹	6.247 mm ² s ⁻¹
ETERES:			
Dietileter		3.288 mm ² s ⁻¹	8.771 mm ² s ⁻¹
Metilfenileter		3.184 mm ² s ⁻¹	8.745 mm ² s ⁻¹
Etilpropileter		3.236 mm ² s ⁻¹	8.247 mm ² s ⁻¹
ESTERES:			
Acetato de etilo		3.284 mm ² s ⁻¹	6.768 mm ² s ⁻¹
Metilbenzoato		3.882 mm ² s ⁻¹	6.189 mm ² s ⁻¹
Etilisobutirato		3.116 mm ² s ⁻¹	6.482 mm ² s ⁻¹
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:			
Anilina		3.448 mm ² s ⁻¹	6.511 E -3
Piridina		3.228 mm ² s ⁻¹	---
Etilendiamina		4.232 mm ² s ⁻¹	9.233 E -3

PROPIEDAD: CAPACIDAD CALDRIFICA DE GAS IDEAL

COMPUESTO:	METODO:	Cp	Cp	X ERROR	ΔH ₂₃₈	X ERROR
		CALCULADO A 580 K	TARLAS A 580 K		CALCULADO	
	RIHANY V DORASHANY					
ALIFATICOS:						
n-Hexano		32.30	51.744	1.07		
1,4 Pentadieno		34.38	35.357	3.78		
2,2 Dimetilbutano		33.25	52.487	1.45		
AROMATICOS:						
Benceno		32.44	32.642	0.68		
Tolueno		40.27	40.336	0.28		
Naftaleno		54.42	52.638	3.59		
NAFTENICOS:						
1,3 Etil, cis -n- propilciclopentano		70.85	nd			
Ciclohexano		29.27	27.989	8.84		
Metilciclohexano		54.89	55.157	0.84		
ALCOHOLICOS:						
Etanol		24.41	22.748	7.20		
Isobutanol		42.18	42.428	0.44		
Heptanol		46.45	48.347	2.77		
ALDEHIDOS:						
Acetaldehido		19.23	17.372	1.44		
Butiraldehido		35.05	35.928	0.80		
Benzaldehido		39.78	40.307	2.73		
CETONAS:						
Acetona		26.32	23.733	0.90		
Metilacetona		43.67	43.312	1.17		
Dietilcetona		43.94	43.848	1.14		
ACIDOS:						
Acido acetico		25.32	25.681	0.23		
Acido valerianico		44.75	43.771	0.84		
Acido Benzico		44.67	46.778	0.89		
ETERES:						
Dietileter		39.88	39.763	1.72		
Metilacetileter		39.88	nd	--		
Metilpropileter		39.88	nd	--		
ESTERES:						
Acetato de etilo		35.70	38.715	7.78		
Metilbenzoato		48.84	51.218	4.62		
Etilizobutirato		52.56	nd	--		
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:						
Anilina		39.53	40.799	3.11		
Piridina		41.99	39.187	16.18		
Etilendiamina		34.11	34.123	0.85		

PROPIEDAD: CALOR DE COMBUSTION

(CALCULADO A 25 C Y 1 atm. DE PRESION;
LRS UNIDADES SON kcal/g-901)

COMPUESTO	METODO	VALOR CALCULADO ΔH_c	VALOR REPORTADO ΔH_c	% ERROR
ALIFATICOS:				
R. L. CARBOZO				
n-Hexano (l)	(g)	-921.698	-924.980	7.36
1,4 Pentadieno (l)	(g)	-924.265	-1002.580	7.31
2,2 Dimetilbutano (l)	(g)	-718.080		
	(g)	-928.895		
	(g)	-927.208		
AROMATICOS:				
Benceno (l)	(g)	-749.244		
	(g)	-737.434		
Tolueno (l)	(g)	-873.897	-788.975	4.85
	(g)	-713.876	-787.077	4.80
Naftaleno (l)	(g)	-982.863	-824.464	4.34
	(g)		-963.970	4.33
	(g)	-1288.879		
NAFTENICOS:				
1,3 Estil. nis -n-propilciclohexano (l)	(g)	-1461.384		
	(g)	-1492.283	nd	
Ciclobutano (l)	(g)	-688.145	nd	
Metilciclohexano (l)	(g)	-1828.249		
	(g)	-1828.914		
ALCOHOLES:				
Etanol (l)	(g)	-326.191		
	(g)	-323.375		
Isobutanol (l)	(g)	-328.177	-326.697	9.34
	(g)		-334.818	9.33
Heptanol (l)	(g)	-1825.237		
	(g)	-1848.238		
ALDEHIOS:				
Acetaldehido (l)	(g)	---		
	(g)	-264.654		
Butiraldehido (l)	(g)	-551.688	-284.938	7.13
	(g)	-815.836		
Benzaldehido (l)	(g)	---	-841.388	3.82
CETONAS:				
Acetona (l)	(g)	-337.895		
	(g)	-343.198		
Metilfenilcetona (l)	(g)	-423.194	-426.732	6.26
	(g)		-435.325	
Butilcetona (l)	(g)	-677.418		
	(g)	-746.744		
ACIDOS:				
Acido acetico (l)	(g)	-189.414		
	(g)	-200.132		
Acido valerianico (l)	(g)	-626.860	-288.139	9.88
	(g)		-219.821	8.95
Acido benzico (l)	(g)	-731.934		
	(g)	---	-771.199	5.88
ETERES:				
Dietileter (l)	(g)	-529.592		
	(g)	-527.295		
Metilfenileter (l)	(g)	-609.318		
	(g)	-671.678		
Metilpropileter (l)	(g)	-671.678		
	(g)	-732.763		
ESTERES:				
Acetato de etilo (l)	(g)	-493.881		
	(g)	-499.222		
Metilbenzoato (l)	(g)	-965.658		
Etilisobutirato (g)	(g)	-645.754		
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:				
Anilina (l)	(l)			
Piridina (l)	(l)			
Etilendianina (l)	(l)	-638.525		

PROPIEDAD: CAPACIDAD CALORIFICA (A 298 K), CALOR DE FORMACION, ENTROPIA DE FORMACION
DE GASES IDEALES

COMPUESTO:	METODO:	C _p		ΔH_{298}		ΔS_{298}	
		CALCULADO Cal/mol K	% ERROR	CALCULADO Kcal/mol	% ERROR	CALCULADO U. E.	% ERROR
	G. N. BENSON BUSS						
ALIFATICOS:							
n-Pentano		31.89	0.12	-22.26	12.51	192.233	
1,4-Pentadieno		33.21	1.48	-24.57		181.323	
2,2-Dimetilbutano						186.691	
AROMATICOS:							
Benceno		23.71	21.28	12.52	32.26	28.678	
Tolueno						28.728	
Naftaleno						8.188	
NAFTENICOS:							
1,2-Etil, cis-n- propilciclohexano		78.14	--	-47.26	4.78	124.865	
Ciclohexano		52.55	0.22	-52.28	0.23	64.288	
Metilciclohexano							
ALCOHOLES:							
Etanol		22.47	1.18	-32.88	12.27	71.882	
Isobutanol		23.27	0.99	-37.23	2.78	76.185	
Heptanol						76.185	
ALDEHIDOS:							
Acetaldehido		18.22	0.14	-22.13	1.32	67.222	
Butiraldehido		23.74	17.42	-2.17	73.37	66.222	
Benzaldehido							
CETONAS:							
Acetona		22.22	0.24	-21.22	1.22	69.222	
Metilfenilcetona		42.22	3.21	-21.22	0.74	69.222	
Biotilcetona							
ACIDOS:							
Acido acetico		18.22	12.22	-22.22		66.222	
Acido valerianico		31.22	22.22	-22.22		66.222	
Acido benzoico							
ETERES:							
Dietileter		22.22	0.22	-22.22		66.222	
Metilpropileter							
Etilpropileter							
ESTERES:							
Acetato de etilo		22.21	11.22	-22.21		66.222	
Metilbenzoato		22.22		-22.22		66.222	
Etilisobutirato		22.22		-22.22		66.222	
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:							
Acilina		27.27	32.41	25.14		23.248	
Ciclidina							
Etilendiamina							

PROPIEDAD : CALOR DE FORMACION

(CALCULADO A 500 K: LAS UNIDADES SON kcal/g-mol)

COMPUESTO :	METODO :	Cp		$\Delta H_{f,500}$		S	
		CALCULADO	% ERROR	CALCULADO	% ERROR	CALCULADO	% ERROR
	VERMA V DORAINSHMY						
ALIFATICOS:							
n-Hexano				-43.416	8.64		
1,4 Pentadieno				-22.861	9.28		
2,2 Dimetilbutano				-48.452	9.24		
AROMATICOS:							
Benceno				17.599	11.21		
Tolueno				9.159	23.35		
Naftaleno				34.788	3.80		
MAFTIICOS:							
1,3 Etil, cis -n-propilciclohexano				-52.618	--		
Ciclobutano				-81.484	341.49		
Metilciclohexano				-79.953	116.14		
ALCOHOLES:							
Etanol				-32.078	5.77		
Isobutanol				-81.484	29.37		
Heptanol				-79.953	8.82		
ALDEHIDOS:							
Acetaldehido				-41.218	3.64		
Butraldehido				-52.040	6.28		
Benzaldehido				-9.795	11.43		
CETONAS:							
Acetona				-32.726	3.31		
Metilfenilacetona				-24.811	2.42		
Dicetilcetona				-24.956	4.42		
ACIDOS:							
Acido acetico				-182.930	1.32		
Acido valerianico				-122.176	4.24		
Acido benzico				-74.916	2.43		
ETERES:							
Dietileter				--	--		
Metilfenileter				--	--		
Metilpropileter				--	--		
ESTERES:							
Acetato de etilo				--	--		
Metilbenzoato				--	--		
Etiliscobutirato				--	--		
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO:							
Anilina				18.524	18.88		
Piridina				-5.245	--		
Etilendiamina				-5.245	--		

**VALORES REPORTADOS PARA ALGUNAS PROPIEDADES
DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS**

COMPUESTO:	Tc	Pc	Uc	Zc	Pvap 298	ICp 298	ΔHv298	ΔGv298	Tb
	K	ATN	CC/NOL		ATN	CAL/NOL	KCAL/R	KCAL/R K	K
ALIFATICOS:									
n-Heptano 1,2-Dinitrobutano	397.4	32.3	379.0	0.392	0.397	29.193	-23.26	-48.95	322.7
AROMATICOS:									
Benceno Tolueno Nitrotolueno	369.4	42.3	378.0	0.374	0.382 E-3	31.743	12.85	23.32	323.3
NAFTENICOS:									
1,3-Etil, cis-n- propilciclohexano Etilciclohexano Neticiclohexano	399.4	39.3	380.0	0.379	0.387 E-1 E-1	16.923	-36.33	76.22	334.1
ALCOHOLES:									
Etilalcohol Isopentanol Heptanol	349.2	42.3	353.0	0.332	0.338 E-1 E-2	12.333	-39.12	-20.33	311.3
ALDEHIDOS:									
Acetaldehido Butiraldehido Benzaldehido	369.0	39.0	374.0	0.328	0.328 E-4	12.322	-32.76	-21.33	322.6
TERMINOS:									
Acetona Metilfenilacetona Difenilacetona	367.0	39.0	372.0	0.326	0.327 E-5	12.323	-32.90	-26.33	322.9
ACIDOS:									
Acido acetico Acido valerianico Acido benzoico	399.4	37.4	371.0	0.328	0.326 E-1 E-3	15.688	-103.93	-98.83	321.3
	352.0	43.0	344.0	0.328		24.222	-69.36	-30.29	323.6
ETERES:									
Dietileter Metilpropileter Neticilpropileter	369.2	37.2	288.0	0.262	0.262 E-1	27.262			322.2
ESTERES:									
Acetato de etilo Metilbenzoato Etilsulfato	359.6	36.6	376.0	0.326	0.322 E-3 E-1				322.2
COMP. QUE CONTIENEN NITROGENO									
Etilamina Etilendianina	399.0	39.0	370.0	0.327	0.327 E-2	37.666	33.56	45.46	326.3
HALOGENOS:									
Diclorometano Bromobenceno	348.0	48.0	324.0	0.323	0.323	23.335	25.10	33.11	323.2

DISCUSION DE RESULTADOS. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

DISCUSION DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como se puede observar en las tablas de resultados de evaluación de propiedades por el método de contribución de grupos, éstas están dadas para algunos compuestos pertenecientes a varios grupos de compuestos como son alifáticos, aromáticos, etc. En los resultados dados se observa, que por lo general, se tienen errores menores del 10% y en los que se presenta mayor diferencia se debe a que, por ejemplo, para compuestos como la piridina, muchos métodos no son del todo acertados para este compuesto. En realidad, los autores de los diversos métodos reportan, en general, errores mucho menores a los aquí reportados esto se debe a que ellos hacen un análisis suficientemente amplio, es decir, con mucho mayor número de compuestos, con lo que se obtiene una mejor representatividad de la confiabilidad de los métodos. Lo que principalmente se ha pretendido es mostrar la aplicación del método de contribución de grupos para las distintas propiedades y para los diversos compuestos.

Para las propiedades críticas pueden observarse buenas aproximaciones y en los casos en los que no se presentan resultados para algunos de los compuestos elegidos, es porque el método no aplica o porque en algunos casos no se tiene un valor reportado en la literatura para algunos de los compuestos. Los métodos de Lydersen y Ambrose aplican para el mayor número de compuestos observando aproximaciones aceptables, en particular el método de Ambrose es más aproximado que el de Lydersen, pero cabe mencionar que su aplicación requieren de mayor atención. El método de Maddox para el cálculo de la temperatura normal de ebullición es el único tratado en este texto, pero es un método muy completo y que muestra aproximaciones cercanas a los datos reportados.

Para propiedades termodinámicas se evaluaron los compuestos por medio de algunos de los métodos presentados en el Capítulo 3. El método de Benson y Buss evalúa el calor de formación y la entropía a 298 K, en tanto que el Cp. lo hace a 298, 300, 400, 600, 800 y 1000 K, evaluándose aquí a 500 K y en el que se observa, también errores menores de 10%. Para el caso particular de la evaluación del Cp., el método de Rihany y Doraiswamy muestra menor porcentaje de error, aunque no aplica para compuestos halogenados. También, se evaluó el calor de combustión en los que el error siguió la misma tendencia que con las otras propiedades.

En lo tocante a las propiedades de transporte, se evaluaron, como ejemplo, por el método de Thomas tanto para líquidos como para gases.

Los métodos que incluyen los parámetros de UNIFAC no son tema de discusión en este trabajo, a pesar de ser un método de contribución de grupos para la evaluación de coeficientes de actividad, debido a la amplitud del tema.

Como se ha podido observar el método de contribución de grupos también puede ser de utilidad, si se le requiere, para determinar algunos parámetros que posteriormente se utilicen para determinar alguna propiedad termodinámica. En este trabajo se ha hecho referencia a la determinación del segundo coeficiente virial y a la caracterización de fracciones del petróleo, pero que en éste último sólo se hace referencia pues se evalúa por el método de UNIFAC.

CONCLUSIONES

Se presentaron diversos métodos de contribuciones de grupos para evaluar propiedades físicas, termodinámicas y de transporte en los que se ha podido constatar la aplicación de los métodos a una amplia variedad de compuestos.

Aunque los métodos presentados aplican para compuestos en estado ideal, constituyen una herramienta confiable para cuando no se tienen valores reportados de algún compuesto dado. Con frecuencia resulta útil, incluso, para determinar propiedades de compuestos que pudieran ser utilizados en diseños preliminares.

Al utilizar los métodos de contribuciones de grupos es necesario tomar en cuenta las particularidades, limitaciones y correcciones que sean necesario hacerse y que impone cada método.

Cuando se pretende evaluar alguna propiedad en particular, se presentan, en la mayoría de los casos, diversos modelos de contribuciones de grupos de tal forma que se pueda elegir el que más convenga o el que más se apegue a las necesidades.

Se evaluaron propiedades físicas, termodinámicas y de transporte con la ayuda de un programa de cómputo las cuales se reportan en las Tablas de resultados. En dicho programa se incluyen la mayoría de los métodos descritos en los Capítulos 1, 2, 3 y 4, y se ha mostrado la viabilidad de facilitar la tarea de evaluar, por métodos de contribuciones de grupos, las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte. El programa no incluye los métodos que se basan en el método de UNIFAC, así como no se incluyen los métodos descritos en el Capítulo 5.

El método de contribución de grupos es en esencia sencillo y fácil de utilizar, aunque pudiera parecer complicarse a medida que se hacen mayor número de correcciones.

RECOMENDACIONES

Como recomendación principal para poder evaluar por métodos de contribuciones de grupo, es el que se tenga cuidado en el método a elegir y que se sigan correctamente cada una de las reglas que cada método en particular tiene. Los métodos que se basan en los principios de las reglas dadas por Benson, es necesario familiarizarse con la nomenclatura que se utiliza para así evitar confusiones y errores al momento de la evaluación.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Abrams, D. S., Massaldi, H. A. Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 13, 259 (1974); Errata, 16, 392 (1977).
- (2) Ambrose, D., Counsell, J. F.; Laurenson, K. J., Lewis, G. B., *J. Chem. Thermodyn.* 10: 1033 (1978).
- (3) Abusleme J.A. y Vera J. H. : *AIChE J.*, 35, (3): 481 (1989).
- (4) Andersen , J. H. , Rasmussen , P. y Aage Fredenslund: *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, (7): 1362 (1987).
- (5) American Petroleum Institute: "Technical Data Book: Petroleum Refining." 2d ed. Washington, D. C., (1971).
- (6) Benson, S. W., Buss, J. H.: *The Journal of Chemical Physics*, 29, (3): 546 (1958).
- (7) Bondi, A. A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", Wiley, New York, N. Y., 1968.
- (8) Cardozo, R. L.: *AIChE J.*, 32, (5): 139 (1986).
- (9) Chevalier, J. L., Petrino, P. y Gaston-Banhomme: *Chem. Eng. Science*, 43, (6): 1303 (1988).
- (10) Chueh, C. F. y Swanson, A. C.: *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, 51: 596 (1973).
- (11) Chueh, C. F. y Swanson, A. C.: *Chem. Eng. Progress*, 69, (7): (1973).

- (12) Daubert, T. y Bartakovitz, R. : *Ind. Eng. Chem. Research*, 28, (5): 838 (1989)
- (13) Derr, E. L. y Papadopoulos, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2285: (1959)
- (14) Dipak, R. y Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 9, (1): 70 (1970).
- (15) Danner, R. P. y Mc Cann, D. W. : *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Development* , 25 , (3): 529 (1984).
- (16) Eigenmann, H. K., Golden, D. M., y Benson, S. W.: *J. Phys. Chem.*, 1987 (1962).
- (17) Fedors, R. F.: *AIChE J.*, 25, (3): 202 (1979).
- (18) Forman, J. Ch. y Thodos, G.: *AIChE. J.*, 4, (3): 358 (1958).
- (19) Franklin, J. L.: *Ind. Eng. Chem.*, 41: 1070 (1949).
- (20) Fredenslund, A., Jonnes, R. L. y Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, 21, (6): 1086 (1975).
- (21) Goydan, R., Reid, R. C. y Hsiao-Show.: *Ind. Eng. Chem. Research*, 28, (4): 445 (1989).
- (22) Handrick, G. R.: *Ind. Eng. Chem.*, 48, (1): 366 (1956).
- (23) High, M. S. y Danner, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Research*, 26,(7): 1395 (1987).
- (24) Hoshino, D., Nagahuma, K. y Hirata M.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 22, (4): 439-41983).

- (25) Hoshino, D., et al., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 24,(1):430 (1985).
- (26) Jalowka, J. W. y Daubert, T. E.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Development*, 25, (1): (1986).
- (27) Johnson, A. I., y C. J. Huang, *Can. J. Technol.*, 33: 421 (1995).
- (28) Klincewicz, K. M. y Reid, R. C.: *AIChE. J.*, 30, (1): (1989).
- (29) Krevelen van, D. W. y Chermín, H. A. G., *Chem. Eng. Sci.*, 238 (1982).
- (30) Lai, W. Y., Chien, D. H. y Maddox R. N.: *Ind. Eng. Chem. Research*, 26, (8): 1072 (1987).
- (31) Luckas, M. y Luckas, K.: *AIChE. J.*, 32, (1): 139 (1986).
- (32) Macknick, A. B. y Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 18, (4): (1979).
- (33) Morris, P. S.: M. S. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y. (1984).
- (34) Nagvekar, M. y Daubert, T. E.: *Ind. Eng. Chem. Research*, 26, (7): 1362 (1987).
- (35) Nuzdha, L., Glinkin, M. A., Rafales-Lamarka, E. E., *Soviet Chem. Ind.* 11: 230 (1979).
- (36) O'Neal, H. E., y S. W. Benson, *J. Chem. Eng. Data*, 28
- (37) Pitzer, K. S.: *J. of Chem. Physics*, 8: 711 (1940)

- (38) Platt, J. R., *J. Phys. Chem.*, 328 (1952).
- (39) Przedzieckiand, J. W. y Sridhar, T.: *AIChE. J.*, 31, (2):333 (1985).
- (40) Olson, B. A. , *Thesis, Rutgers University , New Brunswick, N. J.*, August (1973).
- (41) Reid, R. C. y San Jose, J. L.: *Chemical Engineering*, 6: 181 (1978).
- (42) Reid, R. C. y Prausnitz, J. M., *The Properties of Gases & Liquids.*, Mc Graw Hill, Fourth edition (1987).
- (43) Reidel, L., *Chem. Ing. Tech.* 23: (1951)a, b, c.
- (44) Rihani, D. N. y Doraiswamy, L. K.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, (1): 17 (1965).
- (45) Roy, D. y Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 9, (1):71 (1970).
- (46) Růzicka Jr., V., Frødenslund, A. y Rasmussen, P.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Development*, 22, (1): 49 (1983).
- (47) Růzicka Jr., V.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 22, (2): 266 (1983).
- (48) Sánchez, J. C.: *AIChE. J.*, 31, (9): 1583 (1985).
- (49) Scheller, W. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4,(4): 459 (1965).
- (50) Shaw, R.: *J. Phys. Chem.*, 4047 (1971).

- (51) Shebeko, Y. N., Ivanov, A. V., et al., *Soviet Chem. Ind.* 15: 311 (1983).
- (52) Souders, M., Matthews, C. S. y Hurd, C. O.: *Ind. Eng. Chem.*, 41, (5): 1037 (1949).
- (53) *Ibid.*, 41, 5: 1048 (1949).
- (54) Stiel, L. I. y Thodos, G.: *AIChE. J.*, 8, (4): 527 (1962).
- (55) Thinh, T. P. y Trong, T. K., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54: 344 (1976).
- (56) Verma, K. K. y Doraiswamy, L. K.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4,(4): 349 (1965).
- (57) Vetere, A.: *AIChE. J.*, 22, 5: 950 (1976).
- (58) Wiener, H., *J. Am. Chem. Soc.*
- (59) Wilson, G. M. y Deal, C. H.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1, (1): 79 (1970).
- (60) Wu, D. T., *Fluid. Phase Equilib.*, 30, 149 (1988).
- (61) Zabetakis, M. G. *Estimating Techniques for Vapor Flammability*: Bureau of Mines: Washintong D. C. (1965).

A P E N D I C E A

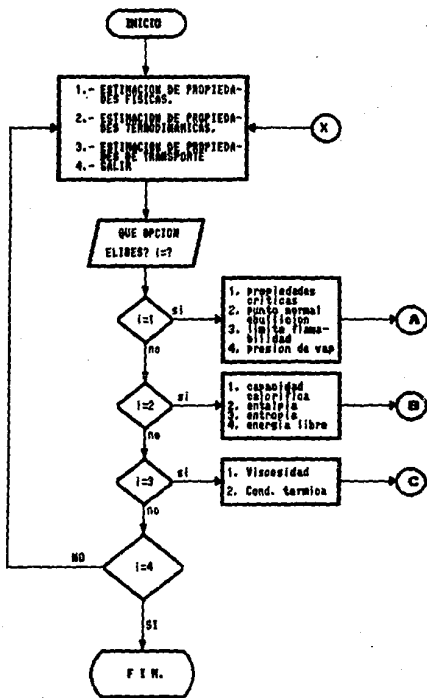
EXPLICACION DE LA UTILIZACION DEL PROGRAMA DE COMPUTO

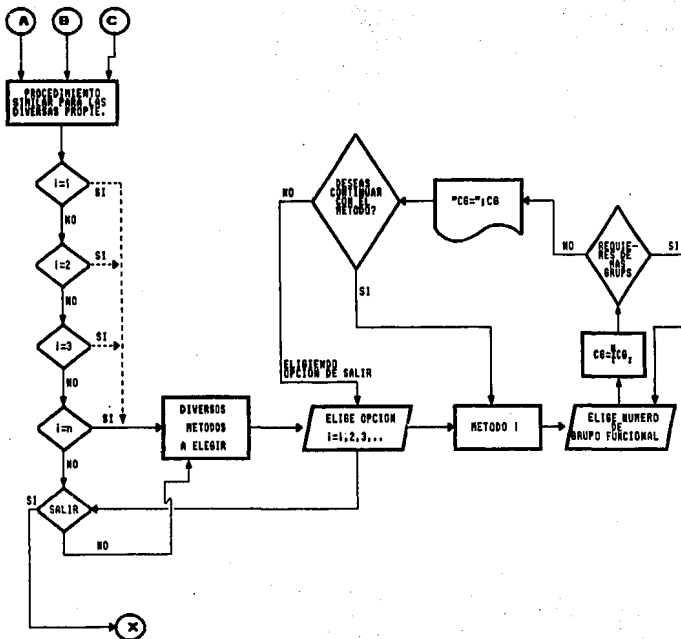
El programa mediante el cual se han obtenido los datos mostrados en las tablas de resultados se realizó en lenguaje FORTRAN. Se ha pretendido en este programa abarcar prácticamente todos los métodos descritos en las secciones dadas anteriormente, exceptuando las del capítulo 5 y el método de UNIFAC. El programa es de fácil utilización pues de entrada se muestra un menú principal en el que muestra las opciones ha elegir, es decir que el usuario puede elegir en evaluar propiedades físicas, termodinámicas o de transporte, una vez estando en la propiedad elegida, se muestra un submenú donde se puede elegir el autor de algún método de contribución de grupos que se crea conveniente o que sea capaz de aplicar al compuesto en cuestión. Elegido el método, es necesario tener la fórmula estructural del compuesto pues el programa mostrará los grupos funcionales de que se dispone y se debe elegir el grupo funcional correspondiente y dar información de cuántos grupos del mismo tipo se tienen y si se requiere elegir algún otro grupo funcional, de no ser así el programa calcula la propiedad mediante el método elegido y muestra el resultado con sus unidades respectivas. En algunos casos es necesario proporcionar otros datos que pueden ser necesarios para la correcta estimación, pero se ha pretendido minimizar estos casos.

Para un mayor entendimiento de lo descrito anteriormente, se muestra el diagrama de flujo de la utilización de el programa realizado. Se incluye, como ejemplo, el listado de la parte del programa principal y la subrutina del cálculo de la temperatura normal de ebullición por el método de Maddox.

EVALUACION DE PROPIEDADES TERMOFISICAS Y DE TRANSPORTE VIA CONTRIBUCION DE GRUPOS.

DIAGRAMA DE FLUJO





```

C * ++++++ Y DE TRANSPORTE VIA CONTRIBUCION DE GRUPOS ++++++ *
C *
C *****
C
C EN ESTE PROGRAMA SE OFRECE LA OPCION DE CALCULO DE PROPIEDADES: 1.-
C FISICAS; 2.-TERMODINAMICAS; 3.-DE TRANSPORTE POR MEDIO DEL METODO DE
C CONTRIBUCIONES DE GRUPOS
C

```

```

CALL LIMPLO

```

```

5 WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) ' DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMOFISICAS Y DE TRA
TRANSPORTE '
WRITE(*,*) '
* *
WRITE(*,*) ' VIA CONTRIBUCION DE GRUPOS
* *
WRITE(*,*) '
* *
WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ESTAS SON LAS OPCIONES DEL PROGRAMA:
*
*
WRITE(*,*) ' 1.- ESTIMACION DE PROPIEDADES FISICAS
*
WRITE(*,*) ' 2.- ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS
*
WRITE(*,*) ' 3.- ESTIMACION DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
*
WRITE(*,*) ' 4.- TERMINAR LA SESION
*
WRITE(*,*) ' (QUE OPCION ELIGES?
*
*
*
READ(*,*) NOPC
IF (NOPC.EQ.1) GOTO 10
IF (NOPC.EQ.2) GOTO 20
IF (NOPC.EQ.3) GOTO 30
IF (NOPC.EQ.4) GOTO 60
IF (NOPC.EQ.5) GOTO 50
IF (NOPC.EQ.5) GOTO 50
10 CALL PFISIC
GOTO 5
20 CALL PTERMO
GOTO 5
30 CALL PTRANS
GOTO 5
50 WRITE(*,*) '***** ERROR *****'
GOTO 5
60 END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA EL LIMPIADO DE PANTALLA
C

```

```

SUBROUTINE LIMPLO
DO 5 I=1,24
WRITE(*,*) '

```

IF (I.EQ.22) WRITE(*,*) ' OBTENGA PROPIEDAD DE: M. N. A. L., G. J.
 * H. y G. C. Z.'
 5 CONTINUE

END

C
 C
 C

```

SUBROUTINE FFISIC
160 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '          DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS
*
WRITE(*,*) '          LAS OPCIONES DE CALCULO DE PROPIEDADES FISICAS SON:
*
WRITE(*,*) '          1.- PROPIEDADES CRITICAS'
WRITE(*,*) '          2.- PRESION DE VAPOR'
WRITE(*,*) '          3.- PUNTO NORMAL DE EBULLICION'
WRITE(*,*) '          4.- LIMITE DE FLAMABILIDAD'
WRITE(*,*) '          5.- TENSION SUPERFICIAL'
WRITE(*,*) '          6.- VOLVER AL MENU PRINCIPAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          (QUE NUMERO DE OPCION ELIGES?'
READ(*,*) NOFC
IF (NOFC.EQ.1) GOTO 100
IF (NOFC.EQ.2) GOTO 110
IF (NOFC.EQ.3) GOTO 120
IF (NOFC.EQ.4) GOTO 130
IF (NOFC.EQ.5) GOTO 140
IF (NOFC.EQ.6) GOTO 150
IF (NOFC.LE.1) GOTO 160
IF (NOFC.GE.6) GOTO 160
  
```

C

```

100 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '          <<<< ESTIMACION DE PROPIEDADES CRITICAS >>>>
*
WRITE(*,*) ' SE TIENEN LOS SIGUIENTES METODOS PARA EL CALCULO DE PR
*OPIEDADES CRITICAS:
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          1.- METODO DE J. CHARLES FORMAN Y GEORGE THODOS'
WRITE(*,*) '          (PARA Tc, Pc)'
WRITE(*,*) '          2.- METODO DE LEONARD I. STIEL Y GEORGE THODOS'
WRITE(*,*) '          (PARA Tc, Pc, Vc y Zc de parafinas normales)'
WRITE(*,*) '          3.- METODO DE ALESSANDRO VETTERE'
WRITE(*,*) '          (PARA Vc; hid. sat. y no sat. y comp. polare
*o)
WRITE(*,*) '          4.- METODO DE FEDORS'
WRITE(*,*) '          (PARA Vc; hidro. y comp. polares)'
WRITE(*,*) '          5.- METODO DE H. M. KLINCZEWITZ Y R. C. REID'
WRITE(*,*) '          (Tc, Pc y Vc)'
WRITE(*,*) '          6.- METODO DE LYDENSEN (PARA Tc, Pc y Vc)'
WRITE(*,*) '          7.- METODO DE ANDROSE (PARA Tc, Pc y Vc)'
WRITE(*,*) '          8.- METODO DE I. C. SANCHES'
WRITE(*,*) '          (Pc, Vc y Zc, conociendo Tc)'
WRITE(*,*) '          9.- JOSEPH W. JALOWKA Y T. E. DRUBERT (Tc y Pc)'
WRITE(*,*) '          10.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          (CUAL ES TU ELECCION?'
READ(*,*) NOFC
  
```

C

C LLAMADO DE LAS SUBROUTINAS CORRESPONDIENTES A LAS OPCIONES MOSTRADAS

```

C
  IF (NOFC.EQ.1) GOTO 10
  IF (NOFC.EQ.2) GOTO 15
  IF (NOFC.EQ.3) GOTO 20
  IF (NOFC.EQ.4) GOTO 25
  IF (NOFC.EQ.5) GOTO 30
  IF (NOFC.EQ.6) GOTO 35
  IF (NOFC.EQ.7) GOTO 40
  IF (NOFC.EQ.8) GOTO 45
  IF (NOFC.EQ.9) GOTO 50
  IF (NOFC.EQ.10) GOTO 160
  IF (NOFC.LE.1) GOTO 100
  IF (NOFC.GE.10) GOTO 100
10 CALL FORMAN
   GOTO 100
15 CALL THODOS
   GOTO 100
20 CALL VETERE
   GOTO 100
25 CALL FEDORS
   GOTO 100
30 CALL REID
   GOTO 100
35 CALL LYDER
   GOTO 100
40 CALL OBEROS
   GOTO 100
45 CALL SANCHES
   GOTO 100
50 CALL DAUBERT
   GOTO 100

```

C OPCIONES PARA EL CALCULO DE PRESIONES DE VAPOR

```

C
110 CALL LIMPIO
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) ' <<<<<< ESTIMACION DE PRESIONES DE VAPOR >>>>>'
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    WRITE(*,*) '
    *
    *
    *
    *
    *
    WRITE(*,*) ' (QUE METODO ELIGES?'
    READ(*,*) NOFC
    IF (NOFC.EQ.1) GOTO 112
    IF (NOFC.EQ.2) GOTO 112
    IF (NOFC.EQ.3) GOTO 115
    IF (NOFC.EQ.4) GOTO 160

```

- 1.- A. B. MICHAJLIK Y J. M. PRAGNITZ
- 2.- VLASTIMIL RUIZICKA
- 3.- DAISUKE HOSHINO, XI-RONG ZHU et. al'
(aplicable a solo a benzencos sustituidos)
- 4.- VOLVER AL MENU LOCAL

```

IF (NOFC,LE,1) GOTO 110
IF (NOFC,GE,4) GOTO 110
112 CALL PRAUSN
GOTO 110
115 CALL MURONG
GOTO 110

```

C
C
C
C
C

SUBMENU LOCAL PARA EL CALCULO DE TEMPERATURAS NORMALES DE EBULLICION

```

120 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' << CALCULO DE TEMPERATURAS NORMALES DE EBULLICION >>'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- W. Y. LAI, D. H. CHEN y R. N. MADDON'
WRITE(*,*) ' 2.- DRISLUME DSHIND et. al.'
WRITE(*,*) ' (solo a las presiones de 1.33,101.32 y 199.98 kPa)'
WRITE(*,*) ' 3.- LEONARDO I. STEEL y GEORGE THODOS'
WRITE(*,*) ' 4.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' ( QUE METODO ELIGES?'
READ(*,*) NOFC
IF (NOFC,EQ,2) GOTO 124
IF (NOFC,EQ,3) GOTO 126
IF (NOFC,EQ,4) GOTO 160
IF (NOFC,LE,1) GOTO 120
IF (NOFC,GE,4) GOTO 120
124 CALL MURONG
GOTO 120
126 CALL THODOS
GOTO 120

```

C
C
C

SUBMENU LOCAL PARA EL CALCULO DE LIMITE DE FLAMABILIDAD SUPERIOR

```

130 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' <<<<< CALCULO DE LIMITE DE FLAMABILIDAD >>>>>'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' PARA ESTE CASO SOLO SE TIENE UN METODO:'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- MARTIN S. HIGH y RONALD P. DANNER'
WRITE(*,*) ' 2.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (QUE OPCION ELIGES?'
READ(*,*) NOFC

```

C
C
C
C

SUBMENU LOCAL PARA EL CALCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL

```

140 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '

```

```

WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' <<<< ESTIMACION DE TENSION SUPERFICIAL >>>>'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' PARA ESTE CASO SOLO SE TIENE UN METODO'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' 1.- MACLEOD-SUGDEN'
WRITE(*,*) ' 2.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (TU ELECCION ES?'
READ(*,*) NOPC

```

```

150 CALL LIMPIO
END

```

```

C
C SUBROUTINA DE MENUS Y SUBMENUS LOCALES PARA OPCIONES DE PROPIEDADES
C TERNODINAMICAS

```

```

SUBROUTINE PTERNO

```

```

180 CALL LIMPIO

```

```

WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ***** DETERMINACION DE PROPIEDADES TERNODINAMICAS *****
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' LOS METODOS DE CALCULO PARA PROPIEDADES TERNODINAMICA
*% SON:
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' 1.- CAPACIDAD CALORIFICA'
WRITE(*,*) ' 2.- ENTALPIAS'
WRITE(*,*) ' 3.- ENTROPIAS'
WRITE(*,*) ' 4.- ENERGIA LIBRE'
WRITE(*,*) ' 5.- VOLVER AL MENU PRINCIPAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ( QUE NUMERO DE OPCION ELIGES ?'
READ(*,*) NOPC
IF (NOPC.EQ.1) GOTO 100
IF (NOPC.EQ.2) GOTO 110
IF (NOPC.EQ.3) GOTO 150
IF (NOPC.EQ.4) GOTO 160
IF (NOPC.EQ.5) GOTO 170
IF (NOPC.LE.1) GOTO 180
IF (NOPC.GE.5) GOTO 180

```

```

C
C SUBMENU LOCAL DE OPCIONES PARA EL CALCULO DE CAPACIDADES CALORIFICAS
C

```

```

100 CALL LIMPIO

```

```

WRITE(*,*) ' <<<<< CALCULO DE CAPACIDADES CALORIFICAS >>>>>>'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' LOS METODOS DE CALCULO SON:
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' 1.- MOTT SOUDERS y C. S. MATTHEWS'
WRITE(*,*) ' 2.- S. W. BENSON y J. H. BUSS'
WRITE(*,*) ' 3.- D. N. RIHANI y L. K. DORAZISWAMI'
WRITE(*,*) ' 4.- C. F. CHUEH y A. C. SWANSON'
WRITE(*,*) ' 5.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ( CUAL ES TU ELECCION ?'
READ(*,*) NOPC
IF (NOPC.EQ.1) GOTO 10
IF (NOPC.EQ.5) GOTO 180
IF (NOPC.LT.1) GOTO 100

```

```
IF (NOFC.GT.5) GOTO 100
10 CALL CFMOTT
  GOTO 100
```

C
C
C
C

SUBMENU LOCAL DE OPCION PARA EL CALCULO DE ENTALPIAS

```
110 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' <<<<< CALCULO DE ENTALPIAS >>>>>'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' LAS OPCIONES SON:'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- ENTALPIA ABSOLUTA'
WRITE(*,*) ' 2.- CALOR DE FORMACION'
WRITE(*,*) ' 3.- CALOR DE COMBUSTION'
WRITE(*,*) ' 4.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (QUE NUMERO DE OPCION ELIGES?)'
READ(*,*)NOFC
IF (NOFC.EQ.1) GOTO 102
IF (NOFC.EQ.2) GOTO 104
IF (NOFC.EQ.3) GOTO 106
IF (NOFC.EQ.4) GOTO 180
IF (NOFC.LE.1) GOTO 110
IF (NOFC.GE.4) GOTO 110
```

C
C
C

SE DAN LOS METODOS DESARROLLADOS PARA LAS OPCIONES DADAS PARA LA ENTALPIA

C

```
102 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' //// CALCULO DE ENTALPIA //// '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' POR EL METODO DE:'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- J. L. FRANKLIN (estado ideal)'
WRITE(*,*) ' 2.- MOTT SOUDERS, et al (vapor estado ideal)'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 3.- VOLVER AL SUBMENU LOCAL'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' ( QUE OPCION ELIGES ?'
READ(*,*)NOFC
```

C

OPCIONES PARA EL CALCULO DE CALOR DE FORMACION

C

```
104 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' ////////// CALCULO DE CALOR DE FORMACION ////////// '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' FOR LOS METODOS DE:'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- MOTT SOUDERS, et. al.'
WRITE(*,*) ' 2.- S. W. BENSON Y BUSS'
WRITE(*,*) ' 3.- K. K. VERMA Y DORAI SWAMY'
WRITE(*,*) ' 4.- TRAN PHUC Y TRUONG KHAGT'
WRITE(*,*) ' 5.- VOLVER AL SUBMENU LOCAL'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' ( QUE NUMERO DE OPCION ELIGES?'
READ(*,*)NOFC
```

C

C

OPCIONES DE METODOS PARA EL CALCULO DE CALOR DE COMBUSTION

C

```

106 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '///// CALCULO DE CALOR COMBUSTION /////'
WRITE(*,*) '
LOS METODOS DISPONIBLES SON:'
WRITE(*,*) '
1.- G. R. HARRICK'
WRITE(*,*) '
2.- R. L. CARDOZO'
WRITE(*,*) '
3.- VOLVER AL SUBMENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
(TU ELECCION ES:?'
READ(*,*) NOFC

```

```

C
C
C SUBMENU LOCAL PARA LAS OPCIONES DE CALCULO DE ENTROPIA
C

```

```

150 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '<<<<< CALCULO DE LA ENTROPIA >>>>>'
WRITE(*,*) '
LOS METODOS DISPONIBLES PARA EL CALCULO DE ENTROPIA
* SON:'
WRITE(*,*) '
1.- NOTT SOUDERS, et. al.'
WRITE(*,*) '
2.- S. W. BENSON Y BURG'
WRITE(*,*) '
3.- T. P. THON Y TRONG'
WRITE(*,*) '
4.- DAISUME HOSHINO'
WRITE(*,*) '
5.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
(CUAL ES TU ELECCION ?'
READ(*,*) NOFC

```

```

C
C
C SUBMENU LOCAL PARA LAS OPCIONES DEL CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS
C

```

```

160 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '<<<<< CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE >>>>>'
WRITE(*,*) '
LOS METODOS DISPONIBLES PARA EL CALCULO DE ENERGIA LI
*BRE SON:'
WRITE(*,*) '
1.- J. L. FRANKLIN'
WRITE(*,*) '
2.- van KREVELEN y CHERTIN'
WRITE(*,*) '
3.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
(QUE OPCION ELIGES?'
READ(*,*) NOFC

```

```

170 CALL LIMPIO
END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA LAS OPCIONES DEL CALCULO DE PROP DE TRANSPORTE
C

```

```

SUBROUTINE PTRANS

```

```

40 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '<<<<<< PROPIEDADES DE TRANSPORTE >>>>>>'
WRITE(*,*) '
LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE A EVALUAR SON:'
WRITE(*,*) '
1.- VISCOSIDAD'
WRITE(*,*) '
2.- CONDUCTIVIDAD TERNICA'
WRITE(*,*) '

```



```

WRITE(*,*) '          3.- VOLVER AL MENU PRINCIPAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ( CUAL ES TU ELECCION ?'
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
*
*
READ(*,*)NOFC
IF (NOFC.EQ.1) GOTO 10
IF (NOFC.EQ.2) GOTO 20
IF (NOFC.EQ.3) GOTO 30
IF (NOFC.LE.1) GOTO 40
IF (NOFC.GE.3) GOTO 40
C
C ***** OPCIONES PARA ESTIMAR LA VISCOSIDAD *****
C
10 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' //// OPCIONES PARA EL CALCULO DE VISCOSIDAD ////'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          1.- METODO DE ORRICK y ERBAR'
WRITE(*,*) '          2.- METODO DE THOMAS'
WRITE(*,*) '          3.- METODO DE MORRIS'
WRITE(*,*) '          4.- VAN VELSEN, CARDOZO y LAGEN KAMP'
WRITE(*,*) '          5.- M. LUCHAS y K. LUCHAS'
WRITE(*,*) '          6.- J. L. CHEVALIER, P. PETRINO y BONHOTTE'
WRITE(*,*) '          7.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ( QUE OPCION ELIGES ?'
READ(*,*)NOFC
C
C ***** OPCIONES PARA ESTIMAR LA CONDUCTIVIDAD TERMICA *****
C
20 CALL LIMPIO
WRITE(*,*) ' <<<<<<<<<< CONDUCTIVIDAD TERMICA >>>>>>>>>'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' METODOS PARA EL CALCULO DE CONDUCTIVIDAD TERMICA'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          1.- DIPAK ROY y GEORGE THODOS'
WRITE(*,*) '          2.- HANEJ NAGREKAR y THOMAS E. DAUBERT'
WRITE(*,*) '          3.- VOLVER AL MENU LOCAL'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES TU ELECCION?'
READ(*,*)NOFC
30 CALL LIMPIO
END
C
C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE Tc Y Pc FOR EL METODO DE FORMAN Y THODOS
C
SUBROUTINE FORMAN
REAL TAB21(8,15),TAB22(16,2),TAB23(8,2),TAB24(8,2)
COMMON /TA21/TAB21,TAB22,TAB23,TAB24,TIPO
CHARACTER TIPO(16)*7

```

```
5 CALL LIMPIO
```

```
WRITE(*,*)
```

```
*
```

```

WRITE(*,*) ;          CALCULO DE PROPIEDADES CRITICAS FOR EL METODO
*                   !
WRITE(*,*) ;          DESARROLLADO FOR J. CHARLES FORMAN Y G. THODOS.
*                   !
WRITE(*,*) ;          -----
*                   *
WRITE(*,*) ;          EL METODO APLICA PARA LOS SIGUIENTES GRUPOS DE
*COMPUESTOS:
WRITE(*,*) ;          1.- HIDROCARBUROS ALIFATICOS SATURADOS.
WRITE(*,*) ;          2.- HIDROCARBUROS ALIFATICOS NO-SATURADOS.
WRITE(*,*) ;          3.- HIDROCARBUROS NAFTENICOS.
WRITE(*,*) ;          4.- HIDRICARBUROS AROMATICOS.
WRITE(*,*) ;          5.- VOLVER AL SUBMENU LOCAL.
WRITE(*,*) ;
*
*
WRITE(*,*) ;          ( CUAL ES TU ELECCION ?'
READ(*,*) NOFC
IF (NOFC.EQ.1) GOTO 10
IF (NOFC.EQ.3) GOTO 7
IF (NOFC.EQ.4) GOTO 7
IF (NOFC.EQ.5) GOTO 500
IF (NOFC.LE.1) GOTO 5
IF (NOFC.GE.5) GOTO 5
10 WRITE(*,*) ;
C
7 WRITE(*,*) 'PARA HIDROCARB. NAFTENICOS (CICLICOS) Y AROMATICOS CONS
*IDERA COMO ALIFATICOS SO- LO LAS RAMI-FICACIONES LINEALES'
WRITE(*,*) ;
WRITE(*,*) ;          DAME EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO DEL COMPUESTO'
WRITE(*,*) ;          (***** NO MAS DE 15 *****)
READ(*,*) NCARB
SUMAA=0
SUMAB=0
NGRUP=0
I=0
14 IF (I.EQ.4) GOTO 25
15 I=I+1
WRITE(*,*) ; 'EL COMPUESTO TIENE GRUPOS DEL TIPO',I,'?  (SI=1, NO<
*1'
READ(*,*) SI
IF (SI=1) 14,20,14
20 WRITE(*,*) ; ' CUANTOS GRUPOS TIPO',I,' HAY?'
READ(*,*) NGRUP
IPOTA=I
WRITE(*,*) ; 'TAB21=' ,TAB21(IPOTA,NCARB) , ' ,TAB21(IPOTA+4,NCARB)
SUMAA=SUMAA+TAB21(IPOTA,NCARB) *NGRUP
SUMAB=SUMAB+TAB21(IPOTA+4,NCARB) *NGRUP
WRITE(*,*) ; ' SUMAA=' ,SUMAA , ' SUMAB=' ,SUMAB
25 IF (I.EQ.4) THEN
GOTO 30
ELSE

```

ENDIF

C
C
C

```

30 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (CUANTAS CADENAS PARAFINICAS SECUNDARIAS (RAMIFICAS
*IONES) HAY?
READ(*,*) MFRAMI
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' DAME W1 (isomero)
WRITE(*,*) ' Recuerda que el numero de Wiener se calcula multiplica
*ndo el numero de atomos
WRITE(*,*) ' de carbono de un lado de cada enlace carbono-carbono p
*or el numero de atomos
WRITE(*,*) ' de carbono del otro lado del enlace carbono-carbono en
* la molecula.
READ(*,*) W1
WRITE(*,*) ' DAME Wn (parafina normal)
READ(*,*) WN
IF (NOFC.EQ.2) GOTO 100
IF (NOFC.EQ.3) GOTO 200
IF (NOFC.EQ.4) GOTO 300
DO 35 K=1,MFRAMI
SUMK=SUMK+K*(K-1)
35 CONTINUE
40 FA=((W1/WN)+2.0+0.087*MFRAMI+0.0045*SUMK)/3.
FB=0.5*((W1/WN)+1.0+0.101*MFRAMI-0.005*(MFRAMI**2))
AACT=(FA*SUMAA)
WRITE(*,*) 'AACT=',AACT
BACT=(FB*SUMAB)
AACT=AACT**1.5
WRITE(*,*) 'AACT**1.5=',AACT
BACT=BACT**(4./3.)
R=82.055
TCRIT=(8*AACT)/(27*A*(1+BACT))
FORIT=(AACT)/(27*BACT**2)
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA ES=',TCRIT,' DEG'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA PRESION CRITICA ES=',FORIT,' Atm'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' HAS TERMINADO CON ESTE METODO? ES O NO'
READ(*,45) SI
45 FORMAT(A)
IF (SI.EQ.'S') GOTO 500
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
C ***HIDROCARBUROS ALIFATICOS NO SATURADOS
C
100 WRITE(*,*) ' LOS TIPOS DE DOBLES ENLACES ESTAN ASIGNADOS POR LOS
* NUMEROS:
WRITE(*,*) ' PRIMEROS DOBLES ENLACES'
DO 105 I=1,16
WRITE(*,107) TIPO(I), ' SE LE ASIGNA EL NUMERO:',I
IF (I.EQ.6) WRITE(*,*) 'SEGUNDOS DOBLES ENLACES'
IF (I.EQ.13) WRITE(*,*) 'TRIPLE ENLACE'
107 FORMAT(2A25,I3)

```

105 CONTINUE

```
WRITE(*,*)  
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE TIPO DE ENLACE DOBLE DESEADO'  
READ(*,*) IPOT  
SUMA=SUMA+TAB22(IPOT,1)  
SUMA=SUMA+TAB22(IPOT,2)  
WRITE(*,*) ' (NEQUIERES DE MAS CONTRIBUCIONES? (SI=1, NO<>1)'  
READ(*,*) SI  
IF (SI.EQ.1) GOTO 100  
GOTO 40
```

C

C *****HIDROCARBUROS NAFTENICOS*****

C

200 WRITE(*,*) ' LOS TIPOS DE ESTRUCTURAS SE LES ASIGNAN LOS SIGUIENTE

```
  *S NUMEROS:  
  WRITE(*,*) '  
  WRITE(*,*) ' CONTRIBUCION POR TIPO DE ESTRUCTURA'  
  WRITE(*,*) '      H'  
  WRITE(*,*) ' 2n C   LE CORRESPONDE EL NUMERO 1'  
  WRITE(*,*) '      / \  
  WRITE(*,*) '      H'  
  WRITE(*,*) '  
  WRITE(*,*) '      I'  
  WRITE(*,*) ' 3n C   LE CORRESPONDE EL NUMERO 2'  
  WRITE(*,*) '      / \  
  WRITE(*,*) '      H'  
  WRITE(*,*) '  
  WRITE(*,*) '      I'  
  WRITE(*,*) ' 4n C   LE CORRESPONDE EL NUMERO 3'  
  WRITE(*,*) '      / \  
  WRITE(*,*) '      I'  
  WRITE(*,*) ' CONTRIBUCION POR ANILLO NAFTENICO 4'  
  WRITE(*,*) ' CONTRIBUCIONES POR POSICION'  
  WRITE(*,*) '   cis-1,2                               5'  
  WRITE(*,*) '   -1,3                               6'  
  WRITE(*,*) ' trans-1,2                             7'  
  WRITE(*,*) '   -1,3                               8'  
  WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE TIPO DE CONTRIBUCION '  
  READ(*,*) IPOTA  
  WRITE(*,*) ' TAB23= ',TAB23(IPOT,1), ' TAB232= ',TAB23(IPOT,2)  
  WRITE(*,*) ' (CUANTAS SON DEL TIPO ELEGIDO? '  
  READ(*,*) NGRUP
```

```
  SUMA=SUMA+TAB23(IPOTA,1)*NGRUP  
  SUMA=SUMA+TAB23(IPOTA,2)*NGRUP  
  WRITE(*,*) ' SUMA= ',SUMA, ' SUMA= ',SUMA  
  WRITE(*,*) ' ( DESEAS ELEGIR OTRA CONTRIBUCION? (SI=1; NO<>1)'  
  READ(*,*) SI  
  IF (SI.EQ.1) GOTO 200  
  IF (SI.EQ.1) GOTO 40
```

C

C *****HIDROCARBUROS AROMATICOS*****

C

300 WRITE(*,*) ' A LOS TIPOS DE STRUCTURAS SE LES ASIGNAN LOS SIGUIENTE

```
  *S NUMEROS:  
  WRITE(*,*) '  
  WRITE(*,*) '      \\  
  WRITE(*,*) ' 3n C-H ; NUMERO: 1'  
  WRITE(*,*) '      I'  
  WRITE(*,*) '  
  WRITE(*,*) '      \\  
  WRITE(*,*) ' 4n C- ; NUMERO: 2'  
  WRITE(*,*) '      I'
```

```

WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' 4n C ; NUMERO: 3'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' CONTRIBUCIONES POR POSICION'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' 1-2 NUMERO: 4'
WRITE(*,*) ' 1-3 NUMERO: 5'
WRITE(*,*) ' 1-1 NUMERO: 6'
WRITE(*,*) ' 1-5 NUMERO: 7'
WRITE(*,*) ' 1-6 NUMERO: 8'
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE TIPO DE CONTRIBUCION'
READ(*,*) IPOTA
WRITE(*,*) ' ¿CUANTAS SON DEL TIPO ELEGIDO?'
READ(*,*) NGRUP
WRITE(*,*) ' TAB24=' , TAB24(IPOTA,1) , ' , TAB24(IPOTA,2)
SUMA=SUMA+TAB24(IPOTA,1)*NGRUP
SUMA=SUMA+TAB24(IPOTA,2)*NGRUP
WRITE(*,*) ' SUMA=' , SUMA , ' SUMA=' , SUMA
WRITE(*,*) ' DESEAS ELEGIR OTRA CONTRIBUCION? [SI=1; NO<1]'
READ(*,*) SI
IF (SI.EQ.1) GOTO 300
IF (SI.NE.1) GOTO 40

```

```

500 WRITE(*,*) '
END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES CRITICAS POR EL METODO DESARRO-
C LLADO POR LEONARD I STIEL Y GEORGE THODOS APLICABLE A PARAFINAS NORMALES
C
C

```

```

SUBROUTINE THODOS
S CALL LIMPIO
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
*
WRITE(*,*) '
*
WRITE(*,*) ' CALCULO DE PROPIEDADES CRITICAS POR EL METODO
*
WRITE(*,*) ' DESARROLLADO POR LEONARD I. STIEL Y GEORGE THODOS
*
WRITE(*,*) '
*
WRITE(*,*) '
*
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
*
*
*
*
*

```

```

WRITE(*,*) '***** EL METODO APLICA A PARAFINAS NORMALES *****'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO DEL COMUESTO'
READ(*,*) NCARB
FN=NCARB-3
WN=(NCARB-1)*NCARB*(NCARB+1)/6
TCRIT=2321.7*(WN/(NCARB**2))-363.17*FN-660.98
PCRIT=47.39*FN-294.64*(WN/(NCARB**2))+174.21
VCRIT=(0.011719*FN-0.070896*(WN/(NCARB**2))+0.036497)
ZCRIT=(1/VCRIT)
ZCRIT=2.9375+0.1769*FN+1.421*(WN/(NCARB**2))
ZDRIT=1/ZCRIT
TEBULL=1209.57-(1162.91/(1+(0.074189*(NCARB**0.85))))
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA? ES O NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 20
25 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS EL VALOR DE LA PRESION CRITICA? ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 30
35 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO? ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 40
45 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS EL VALOR DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD'
WRITE(*,*) ' CRITICO (Zc)? ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 50
55 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS EL VALOR DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION?'
WRITE(*,*) ' ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 60
IF (SI.NE.'S') GOTO 70
10 FORMAT(A)
20 WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA ES=',TCRIT,' CIO'
GOTO 25
30 WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA PRESION CRITICA ES=',PCRIT,' [atm]'
GOTO 35
40 WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO ES=',VCRIT,' [cm3/mol]'
GOTO 45
50 WRITE(*,*) ' EL VALOR DE Zc=',ZCRIT
GOTO 55
60 WRITE(*,*) ' LA TEMPERATURA DE EBULLICION ES=',TEBULL,' CIO'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
70 WRITE(*,*) ' (DESEAS CONTINUAR CON ESTE METODO?'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
IF (SI.NE.'S') GOTO 100
100 END

```

C
C
C
C

SUBROUTINA "VETERE" PARA EL CALCULO DEL VOLUMEN CRITICO POR EL METODO DE
ALESSANDRO VET-FF. *****

C

```

SUBROUTINE VETERE
REAL TAB25(31)
CHARACTER TIP25(31)*30
COMMON /TAB25/TAB25,TIP25
5 CALL LIMPID
VCRIT=0
WRITE(*,*)'-----'
*
WRITE(*,*)' |
* |
WRITE(*,*)' | CALCULO DEL VOLUMEN CRITICO POR EL METODO
* |
WRITE(*,*)' | POR ALESSANDRO VETERE
* |
WRITE(*,*)' |
* |
WRITE(*,*)' |-----'
*
10 WRITE(*,*)'
*
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*)' ES NECESARIO QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE METODO
WRITE(*,*)' OBSERVES LOS NUMEROS ASIGNADOS A CADA GRUPO DE LA
WRITE(*,*)' TABLA 2.5'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (DESEAS VER LOS GRUPOS FUNCIONALES DISPONIBLES? (S/N)
*)
READ(*,20)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
DO 15 I=1,31
WRITE(*,17) TIP25(I), ' NUMERO:', I
IF (I.EQ.22) WRITE(*,*)' (DESEAS VER MAS GRUPOS? (S/N)
IF (I.EQ.22) READ(*,20)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
17 FORMAT(28G0,I4)
15 CONTINUE
30 WRITE(*,*)' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL QUE ELEGISTE?'
READ(*,*)NGRUP
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (CUANTOS GRUPOS HAY DEL NUMERO ELEGIDO?'
READ(*,*)NNGRUP
WRITE(*,*)' TAB25=' ,TAB25(NGRUP)
WRITE(*,*)' (CUAL ES EL PESO MOLECULAR DEL GRUPO ELEGIDO?'
READ(*,*)PMOLEC
C DE ACUERDO CON LA ECUACION (2.1.2):
VCRIT=VCRIT+(TAB25(NGRUP)*NNGRUP*PMOLEC
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' VCRIT=' ,VCRIT
WRITE(*,*)' (HAY MAS GRUPOS FUNCIONALES? (S/N)
READ(*,20)SI
20 FORMAT(A)
IF (SI.EQ.'S') GOTO 10

```

```

WRITE(*,*) ' leno, etc.                                18'
20 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL QUE ELIGES?'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS HAY DEL NUMRO ELEGIDO?'
READ(*,*) NGRUP
VCRIT=VCRIT+TAB26(IPOT)*NGRUP
WRITE(*,*) ' (DESEAS ELEGIR MAS GRUPOS FUNCIONALES? ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 7
VCRIT=26.6+VCRIT
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VOLUMEN CRITICO ES= ',VCRIT
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS CONTINUAR CON EL METODO? ES/NO'
READ(*,10)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
END

C
C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE Tc, Pc Y Vc FOR EL METODO DESARROLLADO
C ***** FOR K. H. KLINCOWITS Y R. C. REID *****
C
C
SUBROUTINE REID
REAL TAB211(35,3)
CHARACTER TIP211(35)*18
COMMON /TA211/TAB211,TIP211
5 CALL LIMP10
S='SI'
I=0
SUMTC=0
SUMFC=0
SUMVC=0
WRITE(*,*) '-----'
*-----
WRITE(*,*) ' | CALCULO DE TEMPERATURA, PRESION Y VOLUMEN
* | '
WRITE(*,*) ' | CRITICOS POR EL METODO DESARROLLADO POR
* | '
WRITE(*,*) ' | K. H. KLINCOWITS Y R. C. REID.
* | '
WRITE(*,*) '-----'
*-----
7 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '+++ RECUERDA QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE METODO '
WRITE(*,*) ' NEDESITAS ADEMÁS DE LOS GRUPOS ESTRUCTURALES Y EL '
WRITE(*,*) ' PESO MOLECULAR DEL COMPUESTO, LA TEMPERATURA DE '
WRITE(*,*) ' ERULLICION, EN 'K, PARA ESTIMAR Tc.'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' A LOS GRUPOS FUNCIONALES SE LES HA ASIGNADO LOS SIGUIE
*NTES NUMEROS:'
DO 20 I=1,35
WRITE(*,10)TIP211(I), ' SE LE ASIGNA EL NUMERO: ', I
IF (I.EQ.12) WRITE(*,*) ' (DESEAS VER MAS GRUPOS FUNCIONALES? ES/NO'
IF (I.EQ.12) READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
10 FORMAT(2X,2A30,I3)
20 CONTINUE

```



```

VCRIT=(VCRIT**1.028)+33
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' EL VOLUMEN CRITICO ES=',VCRIT,' [cm3/mol]'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (¿DESEAS CONTINUAR CON EL PRESENTE METODO? ES/NO)'
READ(*,20)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
END

```

C
C
C
C
C

SUBROUTINA "FEDORS" PARA EL CALCULO DEL VOLUMEN CRITICO POR EL METODO
***** DE R. F. FEDORS *****

```

SUBROUTINE FEDORS
REAL TAB26(18)
COMMON /TAB26/TAB26
5 CALL LIMP10
VCRIT=0
WRITE(*,*) '-----'
*-----*
WRITE(*,*) ' |
* |
WRITE(*,*) ' | CALCULO DEL VOLUMEN CRITICO POR EL METODO
* |
WRITE(*,*) ' | DESARROLLADO POR R. F. FEDORS
* |
WRITE(*,*) ' |
* |
WRITE(*,*) '-----'
*-----*
7 WRITE(*,*) '
*
*
WRITE(*,*) ' ATOMO'
WRITE(*,*) ' C 1'
WRITE(*,*) ' H 2'
WRITE(*,*) ' O 3'
WRITE(*,*) ' O (alcoholes) 4'
WRITE(*,*) ' N 5'
WRITE(*,*) ' N (aminas) 6'
WRITE(*,*) ' F 7'
WRITE(*,*) ' Cl 8'
WRITE(*,*) ' Br 9'
WRITE(*,*) ' I 10'
WRITE(*,*) ' S 11'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (CONTINUAS DESARROLLANDO MAS GRUPOS? ES/NO)'
READ(*,10)SI
10 FORMAT(8)
IF (SI.EQ.'N') GOTO 20
WRITE(*,*) ' anillos de 3 miembros 12'
WRITE(*,*) ' anillos de 4 miembros 13'
WRITE(*,*) ' anillos de 5 miembros 14'
WRITE(*,*) ' anillos de 6 miembros 15'
WRITE(*,*) ' doble enlace 16'
WRITE(*,*) ' triple enlace 17'
WRITE(*,*) ' cada anillo adicional unido directamente
WRITE(*,*) ' a otro anillo (tales como, bifenol, nafta-

```

```

30 WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL'
   READ(*,*) IFOT
   WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS SON DEL NUMERO ELEGIDO?)'
   READ(*,*) NGRUP
   WRITE(*,*) ' TAB211=' ,TAB211(IFOT,1) , ' ' ,TAB211(IFOT,2) , ' ' ,TAB211(I
   *FOT,3)
   SUMTC=SUMTC+TAB211(IFOT,1)*NGRUP
   SUMFC=SUMFC+TAB211(IFOT,2)*NGRUP
   SUMVC=SUMVC+TAB211(IFOT,3)*NGRUP
   WRITE(*,*) ' (HAY MAS GRUPOS FUNCIONALES HA ELEGIR? ES/NO'
   READ(*,100) SI
   IF (SI.EQ.'S') GOTO 7
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' (CUAL ES PESO MOLECULAR DEL COMPUESTO?'
   READ(*,*) FMOLEC
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' (DESEA EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA? ES/NO'
   READ(*,100) SI
   IF (SI.EQ.'S') GOTO 50
55 WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' (DESEA EL VALOR DE LA PRESION CRITICA? ES/NO'
   READ(*,100) SI
   IF (SI.EQ.'S') GOTO 60
65 WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' (DESEA EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO? ES/NO'
   READ(*,100) SI
   IF (SI.EQ.'S') GOTO 70
   IF (SI.NE.'S') GOTO 80
70 WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA TEMPERATURA DE EBULLICION DEL COMPUESTO?'
   READ(*,*) TEBULL
   TORIT=(S,4-0.77)*FMOLEC+1.55*TEBULL+SUMTC
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA ES=' ,TORIT, ' (O)'
   GOTO 55
80 FCRTI=(FMOLEC/((0.33+0.01)*FMOLEC+SUMFC**2))
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA PRESION CRITICA ES=' ,FCRTI, ' (atm)'
   GOTO 65
70 VCRIT=(25.2+2.80)*FMOLEC+SUMVC
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO ES=' ,VCRIT, ' (cm3/mol)'
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' '
80 WRITE(*,*) ' (DESEA CONTINUAR CON ESTE METODO? ES/NO'
   READ(*,100) SI
   IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
100 FORMAT(A)
   END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE Tc, Pc Y Vc, POR EL METODO DESARROLLADO
C ***** FOR LYDERSEN *****
C
C

```

```

SUBROUTINE LYDER
REAL TAB28(36,3)
COMMON /TA28/TAB28,TIP28
CHARACTER TIP28(36)*20
5 CALL LIMPID
SUMFC=0

```

```

SUMTC=0
SUMTC2=0
SUMVC=0
FMOLEC=0
WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) ' *
* *
WRITE(*,*) ' * CALCULO DE TEMPERATURA CRITICA, PRESION CRITICA Y V
* MOLIEN CRITICO *
WRITE(*,*) ' * CON EL METODO DESARROLLADO POR LYDERSEN
* *
WRITE(*,*) ' *
* *
WRITE(*,*) ' *****
*****
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' ***** RECUERDA QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE METODO'
WRITE(*,*) ' * NECESITAS ADEMÁS DE LOS GRUPOS FUNCIONALES Y EL'
WRITE(*,*) ' * PESO MOLECULAR, LA TEMPERATURA DE EBULLICION, EN'
WRITE(*,*) ' * CoC, PARA LA EVALUACION DE LA TEMPERATURA CRI-
WRITE(*,*) ' * TICA.
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (DESEAS VER LA TABLA DE GRUPOS FUNCIONALES?'
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
7 WRITE(*,*) ' SE LES HA ASIGNADO LOS SIGUIENTES NUMEROS A LOS GRUPO
* S FUNCIONALES:'
DO 20 I=1,36
WRITE(*,10) TIP28(I), 'SE LE ASIGNA EL NUMERO: ', I

IF (I.EQ.20) WRITE(*,*) 'DESEAS VER MAS GRUPOS FUNCIONALES (S/N)'
IF (I.EQ.20) READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
10 FORMAT(24,2A25,14)
20 CONTINUE
30 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS SON DEL NUMERO ELEGIDO?'
READ(*,*) NGRUP
WRITE(*,*) ' TAB28', TAB28(IPOT,1), ' ', TAB28(IPOT,2), ' ', TAB28(IP
*OT,3)
SUMTC=SUMTC+TAB28(IPOT,1)*NGRUP
SUMTC2=(SUMTC+TAB28(IPOT,1)*NGRUP)**2
SUMVC=SUMVC+TAB28(IPOT,2)*NGRUP
SUMNC=SUMNC+TAB28(IPOT,3)*NGRUP
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ¿HAY MAS GRUPOS FUNCIONALES HA ELEGIR? (S/N)'
READ(*,100)SI

```

```

IF (SI.EQ.'S') GOTO 7
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES PESO MOLECULAR DEL COMPUESTO?'
READ(*,*) PMOLEC
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL VALOR DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION?'
READ(*,*) TEBULL
TCRIT=(TEBULL/(0.567+SUMTC-SUMTC2))
WRITE(*,*) '
*
*
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA ES=',TCRIT,' [K]'
WRITE(*,*) '
*
*
*
PORIT=(PMOLEC*(0.33+SUMPCI)**(-2))
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA PRESION CRITICA ES=',PORIT,' [atm]'
WRITE(*,*) '
*
*
VCRIT=40.+SUMVC
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO =',VCRIT,' [cm3/mol]'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEA CONTINUAR CON EL METODO?'
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
100 FORMAT(A)

```

END

```

C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE Tc, Pc Y Vc POR EL METODO DESARROLLADO
C ***** POR AMBROSE *****
C
C

```

```

SUBROUTINE AMBROSE
5 CALL LIMPID
WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) '
* *
WRITE(*,*) ' CALCULO DE TEMPERATURA CRITICA, PRESION CRITICA Y V
VOLUMEN CRITICO *
WRITE(*,*) ' CON EL METODO DESARROLLADO POR AMBROSE
* *
WRITE(*,*) '
* *
WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) '
*
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ***** ESTE METODO SE ENCUENTRA EN EL ARCHIVO "AMBROSE"

```

```

WRITE(*,*)
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) 'OPRIME ENTER PARA VOLVER AL MENU LOCAL'
READ(*,*) SI
END

C
C SUBROUTINA PARA CALCULO DE Pc, Vc Y Zc POR EL METODO DESARROLLADO POR
C ***** I. C. SANCHES *****
C
SUBROUTINE SANCHES
REAL TAB212(20,2)
COMMON /TA212/TAB212,TIP212
CHARACTER TIP212(20)*25
$ CALL LIMPID
R=92.06
C LAS UNIDADES DE R SON cm3*atm/(MOL K) ; 1 atm = 1.0325*105 N/m2 (Pa) = 1.0325
C bares
TCVC=0.
FCVC=0.
A2=(5./3.)

WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*) '*'
WRITE(*,*) '* ESTIMACION DE PRESION, VOLUMEN Y FACTOR DE COMPRESI
* BILIDAD CRIT- *
WRITE(*,*) '* TICO POR EL METODO DESARROLLADO POR I. C. SANCHES
* *
WRITE(*,*) '* *
* *
WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*) '*'
WRITE(*,*) '000000 RECUERDA QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE
WRITE(*,*) ' METODO NECESITAS DEL CONOCIMIENTO PREVIO
WRITE(*,*) ' DE LA TEMPERATURA CRITICA, EN 'K.'
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (DESEAS VER LOS GRUPOS FUNCIONALES DISPONIBLES? S/N
*'
READ(*,100) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
WRITE(*,*) '
? WRITE(*,*) ' SE LES HA ASIGNADO LOS SIGUIENTES NUMEROS A LOS GRUPO
* S FUNCIONALES:'

```

```

DO 20 I=1,28
WRITE(*,10) TIF212(D,'LE CORRESPONDE EL NUMERO: ',I
IF (I.EQ.15) WRITE(*,*) '(DESEAS VER MAS GRUPOS FUNCIONALES? ES/NO)'
IF (I.EQ.15) READ(*,100) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 30
10 FORMAT(2I,2A27,I3)
20 CONTINUE
30 WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) '(CUANTOS GRUPOS FUNCIONALES SON DEL NUMERO ELEGIDO?)'
READ(*,*) NGRUP
TCVC=TCVC+TAB212(IPOT,1)*NGRUP
FCVC=FCVC+TAB212(IPOT,2)*NGRUP

WRITE(*,*) ' TAB212= ',TAB212(IPOT,1), ' ',TAB212(IPOT,2)
WRITE(*,*) ' TCVC= ',TCVC, ' FCVC= ',FCVC
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) '(EL COMPUESTO TIENE MAS GRUPOS FUNCIONALES? ES/NO)'
READ(*,100) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 7
WRITE(*,*) '(CUAL ES EL VALOR DE LA TEMPERATURA CRITICA?)'
READ(*,*) TCRIT
VCRIT=TCVC/TCRIT
WRITE(*,*) ' TCRIT= ',TCRIT
WRITE(*,*) ' VCRIT= ',VCRIT
VCRIT=(EXP(1.5*LOG(VCRIT)))
WRITE(*,*) ' VCRIT**1.5= ',VCRIT
PCRIT=PCVC/EXP((AZ)*LOG(VCRIT))
PCRIT=PCRIT*1.E6/1.013255
ZCRIT=((PCRIT*VCRIT)/(R*TCRIT))
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO ES= ',VCRIT, ' [cm3/mol]'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA PRESION CRITICA ES= ',PCRIT, ' [atm]'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL FACTOR Zc = ',ZCRIT
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (DESEAS CONTINUAR CON ESTE METODO? ES/NO)'
READ(*,100) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
50 FORMAT(A35,F8.6)
100 FORMAT(A)

```

END

C
C
C
C
C
C

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE TEMPERATURA CRITICA Y PRESION CRITICA
FOR EL METODO DESARROLLADO POR JOSEPH W. JALOWKA Y THOMAS E. DAUBERT

SUBROUTINE DAUBERT
REAL TAB215(116),TAB216(116)
CHARACTER TIP215(116)*45
COMMON /TAB215/TAB215,TAB216,TIP215

A1=1.806
A2=43.387
SI=' '
N=' '
S=' '

5 CALL LIMPIO

WRITE(*,*)'*****'

*****'

WRITE(*,*)'*'

* *'

WRITE(*,*)'* ESTIMACION DE TEMPERATURA Y PRESION CRITICAS POR

* EL METODO *'

WRITE(*,*)'* DESARROLLADO POR J. W. JALOWKA Y THOMAS E. DAUB

*ERT. *'

WRITE(*,*)'*'

* *'

WRITE(*,*)'*****'

*****'

WRITE(*,*)'

*

*

WRITE(*,*)'!!!!!! RECUERDA QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE METODO'

ES NECESARIO QUE DISPONGAS DE LA TEMPERATURA DE'

WRITE(*,*)' DE EBULLICION DEL COMPUESTO, EN %.'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)'

SUMIC=0

SUMPC=0

11 WRITE(*,*)'**** ESTIMACION DE LA TEMPERATURA CRITICA'

WRITE(*,*)'

WRITE(*,*)' DESEAS VER LOS NUMEROS ASIGNADOS A LOS GRUPOS FUNC'

*IONALES? (S/NO)'

READ(*,490)SI

IF (SI.EQ.'N') GOTO 50

DO 40 I=1,116

WRITE(*,15) TIP215(I),' NUMERO: ',I

IF (I.EQ.22) WRITE(*,*)' (DESAS VER MAS GRUPOS? (S/NO)'

IF (I.EQ.22) READ(*,490)SI

IF (I.EQ.45) WRITE(*,*)' (DESAS VER MAS GRUPOS? (S/NO)'

IF (I.EQ.45) READ(*,490)SI

IF (I.EQ.68) WRITE(*,*)' (DESAS VER MAS GRUPOS? (S/NO)'

IF (I.EQ.68) READ(*,490)SI

IF (I.EQ.91) WRITE(*,*)' (DESAS VER MAS GRUPOS? (S/NO)'

IF (I.EQ.91) READ(*,490)SI

IF (I.EQ.114) WRITE(*,*)' (DESAS VER MAS GRUPOS? (S/NO)'

IF (I.EQ.114) READ(*,490)SI

```

* A ESTE GRUPO *****
IF (TAB216(IPOT).EQ.0) GOTO 355
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS SON DEL NUMERO ELEGIDO?)'
READ(*,*) NGRUP
SUMFC=SUMFC+TAB216(IPOT)*NGRUP
WRITE(*,*) ' '
355 WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE MAS GRUPOS? CS/NO'
READ(*,490) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 320
WRITE(*,*) ' '
PCRIT=EXP(3*LOG(TCRIT)-2*LOG(TEBULL)-LOG(A2+SUMFC))
PCRIT=PCRIT*1.E6/1.01325E5
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' ##### LA PRESION CRITICA ES = ',PCRIT
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (DESAS CONTINUAR CON EL METODO? CS/NO'
READ(*,490) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
IF (SI.EQ.'S') GOTO 500
490 FORMAT(A)

```

500 END

C
C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR POR EL METODO DESA-
C ROLLADO POR A. B. MACHNICK Y J. M. FRAUNITZ.
C
C
C

```

SUBROUTINE FRAUSN
REAL TAB217(19,3),TAB215(116)
COMMON /TA217/TAB217
5 CALL LIMPID
R=22.06
ALFA=0.0966
SUMAS=0
SUMEOR=0
SUMAN=0
WRITE(*,*) '*****'
*****
WRITE(*,*) '*'
* *
WRITE(*,*) '*' ESTIMACION DE DE PRESION DE VAPOR POR EL METODO D
*ESASROLLADO *
WRITE(*,*) '*' POR A. B. MACHNICK Y J. M. FRAUNITZ
* *
WRITE(*,*) '*' Y LAS EXTENSIONES REALIZADAS POR VASTIHIL RUZI
*ORA Y *
WRITE(*,*) '*' LAURENCE P. BURHARD
* *

```



```

WRITE(*,*) '*'
*
*
WRITE(*,*) '*****'
WRITE(*,*) '*'
*
*
*
*
*
*
*
*
WRITE(*,*) '(DESEAS VER LOS GRUPOS DISPONIBLES?   CS/NO'
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 20
15 WRITE(*,*) ' SE TIENEN LOS SIGUIENTES GRUPOS:'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '      -CH3 alifatico           NUMERO: 1'
WRITE(*,*) '      -CH2 alifatico           NUMERO: 2'
WRITE(*,*) '      !'
WRITE(*,*) '      -C-H alifatico           NUMERO 3'
WRITE(*,*) '      !'
WRITE(*,*) '      !'
WRITE(*,*) '      -C- alifatico           NUMERO 4'
WRITE(*,*) '      !'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      \\'
WRITE(*,*) '      C-H aromatico           NUMERO 5'
WRITE(*,*) '      /'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      \\'
WRITE(*,*) '      C-R aromatico           NUMERO 6'
WRITE(*,*) '      /'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) ' (DESEAS VER MAS GRUPOS?'
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 20
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      \\'
WRITE(*,*) '      C      aromatico conden. NUMERO 7'
WRITE(*,*) '      / \cond'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      An'
WRITE(*,*) '      \\'
WRITE(*,*) '      C-cond. Aromatico conden. NUMERO 8'
WRITE(*,*) '      /'
WRITE(*,*) '      cond.'
C
C GRUPOS QUE SE EMPLEAN EN LA EXTENSION REALIZADA POR WASTIMIL RUIJIZICA
C AL METODO DE ABRAMS Y FRAUSNITZ
C
WRITE(*,*) '      Naftenicos >CH2'
WRITE(*,*) '      (Anillo de 5 miembros) NUMERO: 9'
WRITE(*,*) '      Naftenicos >CH2'
WRITE(*,*) '      (Anillo de 6 miembros) NUMERO: 10'
WRITE(*,*) '      Naftenicos >C(H)2'
WRITE(*,*) '      (Anillo de 5 miembros) NUMERO: 11'
WRITE(*,*) '      Naftenico >C(H)2'

```

```

WRITE(*,*)      (Anillo de 6 miembros)      NUMERO: 12'
WRITE(*,*)      Naftenico >C2              NUMERO: 13'
WRITE(*,*)      Naftenico >C(HR)           NUMERO: 14'
WRITE(*,*)      Naftenico condensado
WRITE(*,*)      >C(H, cond)                 NUMERO: 15'
WRITE(*,*)      (DESEAS VER MAS GRUPOS?  [S/N]
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 20

C
C LOS SIGUIENTES GRUPOS SON UNA EXTENSION HECHA POR LAURENCE P. BURNARD
C EN 1985, UTILIZANDO EL MISMO METODO DE MACKINICK Y FRAUSNITZ (1979)
C
WRITE(*,*)      -F                          NUMERO: 16'
WRITE(*,*)      -C1                         NUMERO: 17'
WRITE(*,*)      -Br                         NUMERO: 18'
WRITE(*,*)      -I                          NUMERO: 19'
20 WRITE(*,*)      DAME EL NUMERO DE CONTRIBUCION DESEADA'
READ(*,*)IFOT
WRITE(*,*)      Si=' ,TAB217(IFOT,1),' E0/R=' ,TAB217(IFOT,2),' W=' ,TAB
*217(IFOT,3)
WRITE(*,*)      (CUANTOS GRUPOS SON DEL NUMERO ELEGIDOT?'
READ(*,*)NGRUP
SUMAS=SUMAS+TAB217(IFOT,1)*NGRUP
SUNEOR=SUNEOR+TAB217(IFOT,2)*NGRUP
SUMAW=SUMAW+TAB217(IFOT,3)*NGRUP
WRITE(*,*)      SUMA S=' ,SUMAS,' SUNEOR=' ,SUNEOR,' SUMAW=' ,SUMAW
WRITE(*,*)      (EL COMPUESTO TIENE MAS GRUPOS?  [S/N]
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 15
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      (CUAL EL LA TEMPERATURA DEL LIQUIDO?  CEN 10'
READ(*,*)TEBULL
B=SUNEOR
C=1.5-SUMAS
D=(SUMAS-1)/SUNEOR
E=((SUMAS-3)*(SUMAS-1))/(2*SUNEOR*SUNEOR)
S=SUMAS
SUMAS=NINT(SUMAS)
WRITE(*,*)      S ENTERO =' ,SUMAS
SUMAS=SUMAS-1
TAB215(1)=SUMAS
WRITE(*,*)      SUMAS ANTES DEL FACTORIAL =' ,SUMAS
C CALCULANDO FACTORIAL PARA LA ECUACION AIP (Ln(s-1)!)
DO 30 I=2, (SUMAS-1)
TAB215(I)=TAB215(I-1)*(TAB215(I)-(I-1))
WRITE(*,*)      'S-1 FACTORIAL' ,TAB215(I)
30 CONTINUE
LIMITE=I
SFAC=TAB215(LIMITE-1)
WRITE(*,*)      LIMITE=' ,LIMITE,' TAB215(LIMITE)' =',TAB215(LIMITE-1)
WRITE(*,*)      S-1 FACTORIAL=' ,SFAC
A=LOG(R/SUMAW)+(S-0.5)*LOG(SUNEOR)-LOG(SFAC)+LOG(ALFA)
WRITE(*,*)      'A=' ,A,' B=' ,B,' C=' ,C,' D=' ,D,' E=' ,E
FWAF=EXP(A+B/TEBULL+C*LOG(TEBULL)+D*TEBULL+E*TEBULL*TEBULL)
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      LA PRESION DE VAPOR DEL COMPUESTO ES: ',FWAF,' Catm'
WRITE(*,*)      '
WRITE(*,*)      O BIEN:          ',FWAF*760,' Cmm

```

```

*HJ'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (DESEAS CONTINUAR CON EL METODO? ES/NO)
READ(*,100)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5

```

```

100 FORMAT(A)
END

```

```

C
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE PRESIONES DE VAPORES POR EL METODO DESARROLLADO
C ** POR DAISUKE HOSHINO, XU-RONG ZHU, JUNIO NAGAHAMA Y MITSUHO HIRATA **
C APLICABLE A BENZENOS SUSTITUIDOS
C

```

```

SUBROUTINE XURONG
5 CALL LIMPIO
WRITE(*,*)'*****'
WRITE(*,*)'*
* *'
WRITE(*,*)'* ESTIMACION DE PRESIONES DE VAPORES POR EL METODO DE
*DESARROLLADO *'
WRITE(*,*)'* FOR DAISUKE HOSHINO, XU-RONG ZHU, JUNIO NAGAHAMA
*Y MITSUHO *'
WRITE(*,*)'* HIRATA. ESTE METODO ES APLICABLE SOLO A BENZENOS
*SUSTITUIDOS *'
WRITE(*,*)'*
* *'
WRITE(*,*)'*****'
WRITE(*,*)'
*
*
*
*
*
WRITE(*,*)' ESTE METODO SE ENCUENTRA EN FICHERO PWFOR.E'
END

```

```

SUBROUTINE CMOTT
C SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA
C *****POR EL METODO DE MOIT SOUDES*****
REAL TAB31(14,29),TAB31A(11,29)
CHARACTER TIP31(14)*8,TIP31A(11)*15
COMMON /TAB31/TAB31,TAB31A,TIP31,TIP31A

```

```

2 CALL LIMPIO
S=0
I=0
J=0
SUMVIB=0
SUMROT=0
WRITE(*,*)'*****'
WRITE(*,*)'*
* *'
WRITE(*,*)'* CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA POR EL METODO
* DE *'

```

```

WRITE(*,*) '      MOTT SOUBERS et. al. (PARA LIQUIDOS)
*      *
WRITE(*,*) '
*      *
WRITE(*,*) '*****
*****'
WRITE(*,*) '
*
*
*
WRITE(*,*) '      LAS TEMPERATURAS DISPONIBLES SON:'
WRITE(*,*) '      -250, -200, -100, 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600,
*700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700,
*1800, 1900, 2000,          2200, 2400, 2600, 2800, 3000 'F'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE (*,*) ' (CUAL ES LA TEMPERATURA QUE ELIGES?'
READ(*,*)J
CALL TEMPERAT (J)
5 NFUNC=1
WRITE(*,*) '      CONTRIBUCIONES VIBRACIONALES'
DO 10 I=1,14
WRITE(*,7) TIP31(I), ' NUMERO:', I
7 FORMAT(2I, 2A15, I4)
10 CONTINUE
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DEL GRUPO FUNCIONAL?'
READ(*,*) I
WRITE(*,*) 'TAB(' ,I,J,')=' ,TAB31(I,J)
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS HAY DE ESTE TIPO?'
READ(*,*) NFUNC
SUMVIB=SUMVIB+TAB31(I,J)*NFUNC
WRITE(*,*) ' SUMVIB=' ,SUMVIB
WRITE(*,*) ' (EXISTEN MAS CONTRIBUCIONES VIBRACIONALES? (S/NO)'
READ(*,300) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
12 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '      CONTRIBUCIONES ROTACIONALES INTERNAS'
DO 15 I=1,11
WRITE(*,7) TIP31A(I), ' NUMERO:', I
15 CONTINUE
WRITE(*,*) '      ELIGE EL NUMERO DE CONTRIBUCION'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS SON DEL TIPO ELEGIDO?'
READ(*,*) NGRUPO
SUMROT=SUMROT+TAB31A(IPOT,J)*NGRUPO

WRITE(*,*) ' (HAY MAS CONTRIBUCIONES ROTACIONALES INTERNAS? (S/NO)'
READ(*,300) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 12
ROTEXT=7.95
CPTOTA=SUMVIB+SUMROT+ROTEXT
WRITE(*,*) '
*
*
*
WRITE(*,*) ' LA CAPACIDAD CALORIFICA ES ' ,CPTOTA, ' (Btu/(lbmol F))
*'
WRITE(*,*) '
O BIEN =' ,CPTOTA*0.566*1.8, ' [cal/g

```

```
      *no1 C)
      WRITE(*,*) ' (DESEAS CONTINUAR CON EL METODO? (S/N))'
      READ(*,300) SI
      IF (SI.EQ.'S') GOTO 2
300 FORMAT(A)
      END
      SUBROUTINE TEMPERAT (J)
      IF (J.EQ.-250) J=1
      IF (J.EQ.-200) J=2
      IF (J.EQ.-100) J=3
      IF (J.EQ.0) J=4
      IF (J.EQ.100) J=5
      IF (J.EQ.200) J=6
      IF (J.EQ.300) J=7
      IF (J.EQ.400) J=8
      IF (J.EQ.500) J=9
      IF (J.EQ.600) J=10
      IF (J.EQ.700) J=11
      IF (J.EQ.800) J=12
      IF (J.EQ.900) J=13
      IF (J.EQ.1000) J=14
      IF (J.EQ.1100) J=15
      IF (J.EQ.1200) J=16
      IF (J.EQ.1300) J=17
      IF (J.EQ.1400) J=18
      IF (J.EQ.1500) J=19
      IF (J.EQ.1600) J=20
      IF (J.EQ.1700) J=21
      IF (J.EQ.1800) J=22
      IF (J.EQ.1900) J=23
      IF (J.EQ.2000) J=24
      IF (J.EQ.2200) J=25
      IF (J.EQ.2400) J=26
      IF (J.EQ.2600) J=27
      IF (J.EQ.2800) J=28
      IF (J.EQ.3000) J=29

      WRITE(*,*) 'J=' ,J
      END
```

BLOCK DATA

REAL TAB21(8,15),TAB22(16,2),TAB23(8,2),TAB24(8,2),TAB25(31)
 REAL TAB26(18),TAB211(35,3),TAB28(36,3),TAB212(28,2),TAB215(116)
 REAL TAB216(116),TAB217(19,3),TAB31(14,29),TAB31A(11,29)
 CHARACTER TIF0(16)*7,TIF211(35)*18,TIF28(36)*20,TIF212(28)*25
 CHARACTER TIF215(116)*45,TIF25(31)*30,TIF31(14)*8
 CHARACTER TIF31A(11)*15
 COMMON /TA21/TAB21,TAB22,TAB23,TAB24,TIF0/TA25/TAB25,TIF25
 COMMON /TA26/TAB26/TA217/TAB217
 COMMON /TA211/TAB211,TIF211/TA28/TAB28,TIF28/TA212/TAB212,TIF212
 COMMON /TA215/TAB215,TAB216,TIF215
 COMMON /TA31/TAB31,TAB31A,TIF31,TIF31A

C 1

DATA TAB21/8*0.,15577.,3*0.,11.453,3*0.,
 *15216.,13678.,2*0.,11.453,6.262,2*0.,
 *15035.,13678.,2*0.,11.453,6.262,2*0.,
 *14977.,13678.,11189.,6181.,11.453,6.262,0.886,-4.937,
 *14854.,13678.,10270.,4980.,11.453,6.262,0.101,-6.670,
 *11803.,13678.,9614.,4123.,11.453,6.262,-0.460,-7.909,
 *14764.,13678.,9122.,3480.,11.453,6.262,-0.880,-8.837,
 *14734.,13678.,8739.,2979.,11.453,6.262,-1.207,-9.559,
 *14710.,13678.,8433.,2579.,11.453,6.262,-1.469,-10.337,
 *14690.,13678.,8182.,2252.,11.453,6.262,-1.683,-10.160,
 *14674.,13678.,7974.,1979.,11.453,6.262,-1.862,-11.004,
 *14660.,13678.,7797.,1748.,11.453,6.262,-2.012,-11.337,
 *14648.,13678.,7646.,1550.,11.453,6.262,-2.142,-11.623,
 *14638.,13678.,7514.,1379.,11.453,6.262,-2.254,-11.87/

C 2

DATA TAB22/-3808.,-3154.,-2551.,-1518.,-928.,-540.,-828.,-496.,
 *-1332.,-1324.,-1315.,-1687.,-910.,-4269.,-1931.,-1331.,-2.021,
 *-1.895,-2.009,-1.706,-1.82,-1.93,-4.259,-1.343,-1.745,-1.862,
 *-1.979,-1.399,-1.485,-3.680,-3.008,-3.422/

C 3

DATA TAB23/12535.,9910.,2066.,2658.,-427.,-2525.,-2525.,-4195.,
 *5.338,0.073,-8.094,9.073,-0.866,-1.493,-1.493,-2.491/

C 4

DATA TAB24/11646.,11144.,11561.,-830.,-1977.,155.,279.,488.,
 *5.991,1.043,1.634,-1.253,-0.806,0.212,0.254,0.525/

C 5

DATA TIF0/'1-1','2-1','2-2','3-1','3-2','3-3','3-1',
 *'3-2','3u-1','3u-2','3u-3','3u-2-1','3u-2-1','1-1','1-2','2-2'/
 DATA TAB25/3.36,2.888,3*2.940,2.908,2*2.648,2.813,2.538,0.77,
 *1.237,0.899,0.702,0.704,1.553,1.075,0.79,0.71,1.765,1.5,2.333,
 *1.652,1.607,2.184,2.333,1.736,1.793,1.883,2.784,1.559/
 DATA TIF25/'-CH3,-CH2->CH>,>C<(lineal)','-CH3,-CH2->CH>,>C<(ra
 *miA)', '=CH2', '=CH+', '=C<', '=C+', '=CH+', '=C-', '-CH2->CH>,>
 *C<(anillos)', '=CH>,>C<,>C=(anillos)', 'F', 'Cl', 'Br', 'I', '-OH(
 *alcoholes)', '-OH(fevoles)', '-O(no ciclicos)', '-O-(anillos)', '-
 *O-(epoxidos)', '>C=O(no-ciclico)', '>C=O(ciclico)', '-HC=O(aldehyd
 *o)', '-COOH(acido)', '-COO(ester)', '-NH2', '>NH(no ciclico)',
 *'>NH(ciclico)', '>N-(no ciclico)', '>N-(ciclico)', '-ON-', '-NO2'/

C 6

DATA TAB26/34.426,9.172,20.291,18.0,48.855,47.422,22.242,52.801,
 *71.774,96.402,50.866,-15.824,-17.242,-39.126,-39.508,5.028,0.7973,
 *35.524/

C 7

DATA TAB211/-2.433,0.353,4.253,6.266,-0.335,16.416,12.435,-0.991,
 *3.786,3.373,7.169,5.623,-4.561,7.341,-28.930,5.369,7.127,4.332,
 *-25.085,8.89,-4.453,2.005,2.773,12.253,8.239,-10.381,28.529,23.905
 *31.537,5.191,18.353,53.456,94.186,-1.77,11.709, 0.026,-0.015,

*-0.046,-0.063,-0.027,-0.136,-0.111,-0.015,-0.05,-0.066,-0.067,
 *-0.069,-0.056,-0.112,-0.190,-0.143,-0.116,-0.196,-0.251,-0.277,
 *-0.127,-0.18,-0.172,-0.163,-0.104,-0.064,-0.303,-0.311,-0.208,
 *-0.067,-0.244,-0.692,-1.051,0.032,-0.325. 16.2,16.1,8.2,12.1,
 *7.4,8.95,-6.6,13.9,9.8,5.1,2.7,0.2,7.5,3.0,-24,-26.1,-36.6,-6.7,
 *-37,-28.2,-0.88,53.7,-8,-0.7,-18.4,12,-27.7,-27.3,-61.9,-34.1,
 *-47.4,-148.1,-270.6,0.8,-39.2/

C 8

DATA TIP211/ -CH3', -CH2', -CH2-(anillo)', >CH+', >CH-(anillo
 *), >C<', >C<(anillo)', =CH2', =CH+', =CH-(anillo)', >C<=,
 *C<', >C<(anillo)', =CH+', =C<', =CH+', -O-', -O-(anillo)',
 * >CO, -CHO', -COOH', -CO-O', -NH2', >NH', >NH(anillo)', >N<'
 *, =N-(anillo)', -ON', -SH', -S-', -S-(anillo)', -F', -Cl',
 * -Br', -I', -MCK(X=halog)', -NO2'/

C 9

DATA TAB2B/0.020,0.013,2*0.012,0.,-0.007,0.018,0.011,0.,0.011,
 *0.005,0.018,0.017,0.01,0.012,0.021,0.014,0.082,0.035,0.04,0.033,
 *0.048,0.047,0.065,2*0.031,0.024,0.014,0.007,0.06,0.015,0.008,
 *0.003,0.005,2*0.03, 0.226,0.183,0.209,0.191,0.209,0.153,0.197,
 *0.153,0.197,0.153,0.152,0.223,0.328,0.5,0.83,0.16,0.12,0.06,-0.02,
 *0.29,0.2,0.33,0.47,0.4,0.094,0.134,0.09,0.17,0.13,0.36,0.27,2*0.24
 *,0.42,0.54,0., 55.,44.5,51.,46.,41.,31.,45.,37.,3*36.,18.,49.,
 *70.,75.,20.,8.,18.,3.,60.,50.,73.,2*60.,28.,37.,27.,42.,32.,80.,
 *55.,45.,47.,78.,0.,0./

C 10

DATA TIP2B/ -CH3, -CH2', -CH2-(anillo)', >CH+', >CH-(anillo
 *), >C<', >C<(anillo)', =CH2, =CH+', =CH-(anillo)', >C<=, =C<'
 *, >C<(anillo)', =CH+', =C<', -F', Cl', -Br', -I', -O-', -O-(a
 *nillo)', -OH(alcoholes)', -OH(fenoles)', >CO', >CO(anillo)',
 * -CHO', -CO-O', -COOH', -NH2', >NH', >NH(anillo)', >N<'
 *, >N-(anillo)', >ON', -SH, -S-', -S-(anillo)', =S', -NO2',
 * >Si<', >B-/

C 11

DATA TAB212/4410.,4260.,3470.,2320.,3670.,3820.,4000.,4300.,
 *3600.,4270.,6320.,3200.,4880.,2940.,460.,5250.,5950.,5340.,3730.,
 *5900.,8080.,9250.,9070.,14100.,9710.,9530.,12380.,23100., 9930.,
 *9310.,5560.,4520.,8620.,8820.,5660.,8840.,8100.,9940.,13300.,4690.
 *,5530.,4590.,1610.,11600.,12600.,13400.,9860.,13100.,6350.,17300.,
 *20400.,22800.,18900.,22000.,16300.,49800./

C 12

DATA TIP212/ -CH3', >CH2', >CH+', >C<', =CH2', =CH+', =C<
 *', =C<=', =CH(triples enlaces)', =C-para C o N', -OH(alc. alif
 *)', -OH(alc. arom)', -OH(acido)', -O-(eter)', -O-(ester)',
 * =O', -NH2', >NH', -N<', =N', =N-', >C=O(cetona)',
 * HC=O(aldehido)', -COOH(acido)', -COO-(ester)', HC=O',
 * -ON nitrilo', C#N femil'/

C 13

DATA TAB215/14.932,19.931,18.607,14.718,19.953,19.585,3.03,17.481,
 *8.45,5.34,25.078,11.407,18.534,24.88,18.691,13.872,17.707,13.022,
 *12.962,24.394,17.699,17.816,15.235,-2.444,-6.988, -29.593,-33.978
 *, -23.757,-22.,-30.81,-30.063,-28.406,-8.326,-8.041, 93.061,25.063
 *, 73.708,75.719,41.291,65.009,49.214,10.829,75.710,28.161,31.403,
 *94.169,54.520,28.401,122.236,-11.13,-11.167,-5.793,-9.546,-24.308,
 *-15.344,-7.109,-2.599,-3.811,28.401,26.049,29.161, -25.896,-25.16
 *9,-38.614,-34.505,77.95,119.626,146.657,4.218,49.046,74.614,17.491
 *,14.103,58.398,17.816,90.123,72.611, 32.684,39.071,35.071,19.921
 *,58.873,10.285,41.065,49.879,54.866,45.43,71.401,63.973,38.69,45.9
 *02,67.899,55.312,32.864,35.403,38.69,19.841,24.703,46.143,68.988,
 *24.421,15.265,34.464,20.695,34.599,38.164,47.69, 14.932,22.486,
 *9.309,8.535,25.371,25.965,9.309,11.733,7.35/

C 14

```

*6.56,7.58,8.56,5.27,9.34,10.33,11.34,12.78,9.84,10.58,6.75,7.96,4.
*4,5.07,6.83,7.83,8.68,5.33, 9.82,10.71,11.6,12.9,10.22,10.95,6.97
*8.06,4.53,5.13,7.19,8.06,8.79,5.39, 10.25,11.06,11.84,13.,10.57,
*11.3,7.16,8.14,4.66,5.19,7.48,8.27,8.89,5.44, 10.65,11.37,12.04,
*13.,10.89,11.61,7.34,8.2,4.78,5.23,7.75,8.46,8.98,5.48, 11.03,11.
*66,12.24,13.16,11.18,11.89,7.5,8.26,4.89,5.27,7.99,8.63,9.05,5.52,
* 11.39,11.93,12.42,13.22,11.45,12.15,7.75,8.3,5.,5.32,8.21,8.78,
*9.12,5.56, 11.72,12.18,12.58,13.28,11.8,12.38,7.79,8.34,5.11,5.36
*8.42,8.91,9.18,5.59, 12.01,12.4,12.73,13.33,11.93,12.6,7.92,8.39
*5.2,5.4,8.02,9.04,9.24,5.61, 12.29,12.61,12.86,13.88,12.14,12.8,
*8.04,8.41,5.29,5.43,8.81,9.16,9.28,5.63, 12.78,12.97,13.1,13.45,
*12.52,13.15,8.26,8.47,5.45,5.48,9.14,9.37,9.36,5.68, 13.21,12.28,
*13.3,13.51,12.85,13.46,8.45,8.53,5.6,5.52,9.43,9.55,9.41,5.72,
*13.58,13.55,13.47,13.57,13.14,13.71,8.59,8.59,5.72,5.56,9.67,9.69,
*9.46,5.74, 13.9,13.78,13.62,13.61,13.38,13.93,8.71,8.65,5.83,5.6,
*9.89,9.81,9.5,5.76, 14.17,13.9,13.74,13.64,13.59,14.11,8.82,8.69,
*5.93,5.64,10.08,9.92,9.55,5.78/
DATA TIP31A/1.,1.03,1.12,0.93,1.44,1.8,0.84,
*0.6,1.24,0.87,0.99, 1.99,1.33,1.39,1.21,1.73,1.69,1.34,0.67,1.54,
*1.2,0.99, 2.64,1.74,1.76,1.6,2.02,1.48,2.09,0.81,1.91,1.66,0.99,
* 3.08,1.98,2.,1.85,2.08,1.34,2.7,0.91,2.1,1.93,0.99, 3.17,2.11,
*2.13,2.02,2.,1.24,3.07,0.91,2.16,2.03,0.99, 2.9,2.17,2.19,2.13,
*1.89,1.18,3.27,0.83,2.14,2.04,0.99, 2.65,2.16,2.18,2.2,1.79,1.14,
*3.21,0.72,2.07,1.99,0.99, 2.46,2.1,2.11,2.22,1.69,1.11,3.03,0.63,
*1.98,1.92,0.99, 2.3,2.05,2.08,2.22,1.6,1.09,2.86,0.55,1.89,1.84,
*0.99, 2.15,1.98,2.01,2.18,1.52,1.07,2.7,0.49,1.81,1.76,0.99,
*2.02,1.9,1.93,2.13,1.45,1.06,2.56,0.44,1.72,1.69,0.99, 1.9,1.82,
*1.85,2.08,1.4,1.05,2.44,0.39,1.45,1.62,0.99, 1.8,1.74,1.76,2.02,
*1.36,1.04,2.33,0.36,1.58,1.56,0.99, 1.72,1.68,1.71,1.95,1.32,
*1.04,2.23,0.34,1.53,1.5,0.99, 1.64,1.63,1.66,1.89,1.28,1.03,2.14
*0.33,1.48,1.45,0.99, 1.58,1.57,1.6,1.83,1.25,1.03,2.06,0.32,1.44,
*1.41,0.99, 1.53,1.53,1.56,1.78,1.22,1.02,1.99,0.31,1.4,1.38,0.99,
* 1.48,1.48,1.51,1.73,1.2,1.02,1.93,0.3,1.36,1.34,0.99, 1.43,
*1.43,1.47,1.68,1.18,1.02,1.88,0.28,1.33,1.32,0.99, 1.4,1.4,1.43,
*1.64,1.16,1.02,1.83,0.27,1.31,1.29,0.99, 1.36,1.38,1.4,1.6,1.15,
*1.01,1.78,0.26,1.28,1.27,0.99, 1.33,1.34,1.38,1.56,1.14,1.01,1.74
*0.25,1.26,1.25,0.99, 1.3,1.33,1.35,1.52,1.12,1.01,1.7,0.24,1.2
*3,1.23,0.99, 1.27,1.3,1.33,1.49,1.11,1.01,1.66,0.23,1.21,1.22,0.
*99, 1.22,1.27,1.29,1.44,1.1,1.01,1.58,0.22,1.18,1.19,0.99, 1.18,
*1.24,1.25,1.39,1.09,1.01,1.52,0.21,1.16,1.16,0.99, 1.16,1.21,1.22
*1.35,1.08,1.,1.47,0.2,1.14,1.14,0.99, 1.15,1.18,1.2,1.31,1.08,1.
*1.42,0.19,1.12,1.12,0.99, 1.14,1.16,1.18,1.28,1.07,1.1,1.36,0.18,
*1.1,1.11,0.99/
DATA TIP31/ '-C3', '-C2-', '>C1', '>C', '-C-C(S)', '-C-C',
*(S', '-H=C', '>C=', 'H=C', '-C=', 'H=C=', '-H=C', '>C=', '=C=/
DATA TIP31A/I -CH2CH2', II CH3CH2-, III >CH-C, IV >XC
*, 'Va R-CH=', 'Vb R-C=(Vb)', 'VI =C-C=', 'VII -C-C=', 'VIII
*>RC=', 'IX CH3CH2', 'X 1/2R/'

```

C

END

DATA TAB216/65.441,47,049,28,004,5,911,52,223,30,689,0,-.57,975,
 *41.175,25,056,20,585,56,334,40,88,28,953,45,03,42,041,44,949,31,55
 *7,40,938,25,831,-2,685,29,085,0,-0,633,-4,078,10,524,0,-,7,598,
 *=-9,65,21,886,0,-,7,598,-53,288,-70,872,21,786,24,338,89,349,37,882,
 *47,714,45,772,75,202,3*0,26,821,227,265,87,178,0,145,665,62,335,
 *34,763,0,-,14,619,22,561,-5,491,-15,215,-41,098,-55,201,20,286,28,478
 *,-93,771,-36,867,-85,365,-78,104,132,406,184,213,253,096,-,3,789,
 *=-6,375,96,290,28,995,0,-,62,93,0,-,175,804,128,6,107,651,91,749,80,7
 *52,47,138,0,-,6,424,121,473,151,52,176,218,144,916,203,701,159,531
 *,112,477,0,-,70,898,0,-,107,651,0,-,112,477,84,524,73,299,72,221,
 *206,927,0,-,38,622,105,79,48,369,64,412,126,345,141,419,65,441,44,1
 *59,0,-,75,202,85,573,72,818,0,-,7,868,0./

C 15

DATA TIP215/'C-(H)3(C),C-(H)3(Cb),C-(H)3(Cd),C-(H)3(CD)',C-(H)2(C
 *)2',C-(H)2(C3),C-(C)4',C-(H)2(Cd)(C)',C-(H)2(Cd)(C2)',C-(H)2(C
 *)'(C)',C-(H)2(C)(Cb)',C-(H)2(Cb)(C2)',C-(Cb)(C3)',C-(H)2(Cb)2',
 *Cd-(H)2',Cd-(H)2(C)',Cd-(C)2',Cd-(H)(Cd)',Cd-(H)(Cb)',Ct-H',
 *Ct-C',Cb-H',Cb-C',Cb-Db',Cb (anillo disuelto)',Ca',cis-alca
 *no',orto-subst)',ciclo-penteno',ciclo-hexeno',ciclo-butano',cicl
 *opentano',ciclo-hexano',ciclo-heptano',ciclo-octano',ciclo-nonano'
 *,ciclododecano',O-(H)(D)',O-(H)(Cb)',O-(H)(CD)',O-(C)2',O-(C)
 *(Cb)',O-(C)(Cb)',O-(C)(CD)',O-(Cb)2',O-(H)(C)',O-(H)(Cb)',O
 *-(H)(C)',O-(C)2',O-(C)(D)',O-(C)(D)(D)',O-(C)(CD)',C-(H)3(C)
 *)',C-(H)2(C)(C)',C-(H)2(C)(Cd)',C-(H)2(C)2',C-(H)2(C)(C2)',C-(
 *H)2(C3)',C-(H)3(CD)',C-(H)2(CD)(C)',C-(H)2(CD)(C2)',Cd-(H)(CD)',
 *Cd-(C)3',Cb-(CD)',C-(H)(H)3',C-(H)(C)(H)2',C-(H)(C)2(H)',C-(
 *H)2(C)3',N-(C)(H)2',N-(C)2(H)',N-(C)3',N-(Cb)(H)2',C-(C)(C)(H
 *)',N-(Cb)(C)2',N-(Cb)2(H)',N-(Cb)(Cb)H)',Cb-(H)',Cb-(Cb)H)
 *(Cb)H)',C-(C)2(H)2',Cb-(C)2',C-(F)3(C)',C-(F)2(H)(C)',C-(F
 *)H)2(C)',C-(F)2(C)2',C-(F)(H)(C)2',C-(F)(C)3',C-(F)2(C)(C)
 *)',C-(F)(C)2(C)',C-(F)(C)(Br)(C)',C-(F)2(Br)(C)',C-(C)3(C)',C-(
 *C)2(H)(C)',C-(C)H)2(C)',C-(C)H)2(C2)',C-(Br)H)2(C)',C-(
 *H)2(C)',C-(C)H)3',C-(C)H)2(C)2',C-(C)H)3(H)2',C-(C)H)
 *)3',Cd-(F)2',Cd-(C)2',Cd-(Br)2',Cd-(F)(C)',Cd-(F)(H)',Cd-(C
 *)H)3',Cb-(F)',Cb-(C)',Cb-(Br)',Cb-(C)',C-(S)(H)3',C-(S)
 *)H)2',C-(S)(C)H)2',Cd-(H)(S)',S-(C)(H)',S-(C)2',S-(C)(C)',
 *S-(C)2',S-(S)(C)'/

C 16

DATA TAB217/2.359,0.479,-2.189,-4.318,1.175,-0.520,-0.774,0.321,
 *1.335,1.175,-1.281,-1.458,1.17,-1.038,-1.565,2.094,2.13,1.999,1.93
 *4, 1162,7,674,-372,9,-1127,1,939,5,583,432,5,632,5,985,4,925,5
 *, -19,37,-116,6,914,7,98,46,-397,6,533,4,1335,7,1689,1,2235,7,
 *13,67,10,23,6,78,0,-,8,06,5,54,4,74,0,-,9,3,9,47,9,3,9,47,3,9,5,8
 *,12,15,12,19,64/

C 17

DATA TAB31/0.02,0.33,0.86,2.12,0.39,0.57,0,0,0,0.09,1.1,0,0.33,
 *1.56,1.01, 0.06,0.66,1.51,3.42,0.53,0.8,0,0,0.24,1.68,0.04,0.69
 *,2.46,1.61, 0.29,1.35,2.97,5.58,1,1,4,0,0,0.76,2.58,0.27,1,5,
 *3,94,2,58, 0.77,2.14,4,1,7,19,1,71,2,18,1,41,4,37,1,37,3,13,0,74,
 *2,3,4,98,3,27, 1,47,3,04,5,1,8,36,2,58,3,11,2,1,4,93,1,9,3,53,
 *1,38,3,03,5,68,3,77, 2,33,3,96,6,05,9,28,3,5,4,09,2,76,5,43,2,33,
 *3,83,2,06,3,74,6,2,4,12, 3,2,4,87,6,89,10,01,4,41,5,05,3,38,5,88,
 *2,67,4,07,2,74,4,36,6,64,4,37, 4,06,5,76,7,65,10,61,5,25,5,93,
 *3,96,6,26,2,96,4,26,3,37,4,94,7,02,4,56, 4,89,6,54,8,34,11,09,
 *6,02,6,74,4,46,6,60,3,2,4,42,3,94,5,46,7,34,4,72, 5,66,7,22,8,94,
 *11,48,6,74,7,46,4,9,6,9,3,42,4,55,4,47,5,92,7,63,4,85, 6,34,7,87,
 *9,47,11,81,7,38,8,11,5,28,7,15,3,61,4,67,4,96,6,34,7,88,4,95,7,06,
 *8,47,9,93,12,08,7,97,8,70,5,64,7,36,3,79,4,77,5,41,6,71,8,09,5,04,
 * 7,69,9,02,10,3,12,3,8,5,9,24,5,96,7,55,3,95,4,86,5,82,7,03,8,27,
 *5,12, 8,28,9,5,10,71,12,49,8,99,9,74,6,26,7,71,4,11,4,94,6,2,7,32
 *,8,43,5,19, 8,83,9,93,11,04,12,64,9,43,10,18,6,52,7,84,4,26,5,01,

C
C
C
C
C

SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE Tc, Pc Y Vc POR EL METODO DESARROLLADO
***** FOR AMBROSE *****

REAL TAB29(52,3)

CHARACTER TIP29(52)*30
COMMON /TAB29/TAB29,TIP29

```
5 SUMFC=0
  SUMTC=0
  SUMPC=0
  INFLATT=0
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) '*****'
  WRITE(*,*) '*
*
*
  WRITE(*,*) '* CALCULO DE TEMPERATURA CRITICA, PRESION CRITICA Y V
  *VOLUMEN CRITICO *
  WRITE(*,*) '* CON EL METODO DESARROLLADO FOR AMBROSE
*
*
  WRITE(*,*) '*
*
  WRITE(*,*) '*****'
  WRITE(*,*) '
*
  WRITE(*,*) '##### RECUERDA QUE PARA LA UTILIZACION DE ESTE METODO'
  WRITE(*,*) ' ADEMAS DE REVISAR LOS GRUPOS FUNCIONALES EN LA'
  WRITE(*,*) ' TABLA 2.9 Y EL PESO MOLECULAR, NECESITAS LA'
  WRITE(*,*) ' TEMPERATURA DE EBULLICION, EN 'K', PARA LA EVA-
  WRITE(*,*) ' LUACION DE LA TEMPERATURA CRITICA. ADEMAS RE-
  WRITE(*,*) ' QUIERES (EN SU CASO) QUE PROPORCIONES EL VALOR '
  WRITE(*,*) ' DEL DELTA FLATT
*
*
*
*
  WRITE(*,*) ' DE SER POSIBLE TEN A LA MANO LA TABLA 2.9 '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA TEMP. DE EBULLICION DEL COMP.? C 'K) '
  READ(*,*) TEBULL
  WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL PESO MOLECULAR DEL COMPUESTO?'
  READ(*,*) PMOLEC
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' EL METODO CALCULA EL VOLUMEN CRITICO FOR SEPARADO'
  WRITE(*,*) ' SI DESEAS CALCULAR SOLAMENTE EL VOLUMEN CRITICO '
  WRITE(*,*) ' PRESIONA LA LETRA "S", DE LO CONTRARIO DA "ENTRAR"
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  READ(*,1000) SI
  IF (SI.EQ.'S') GOTO 67
  WRITE(*,*) ' (DESEAS VER LA TABLA DE GRUPOS FUNCIONALES?
  *S/NO'
```

```

READ(*,1000)SI
  IF (SI.EQ.'N') GOTO 50
100 DO 20 I=1,52
  WRITE(*,10) TIP29(I), ' NUMERO: ', I
10 FORMAT(2I, A35, A12, I3)
  IF (I.EQ.1) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES:'
  IF (I.EQ.6) WRITE(*,*) ' GRUPOS ALIFATICOS:'
  IF (I.EQ.20) WRITE(*,*) ' (DESEAS OBSERVAR MAS GRUPOS? CS/NO)'
  IF (I.EQ.20) READ(*,1000)SI
  IF (I.EQ.25) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES EN COMPUESTOS HALOGENADOS:'
  IF (I.EQ.28) WRITE(*,*) ' INCREMENTOS EN ANILLOS:'
  IF (I.EQ.34) WRITE(*,*) ' COMPUESTOS AROMATICOS:'
  IF (I.EQ.40) WRITE(*,*) ' (DESEAS OBSERVAR MAS GRUPOS? CS/NO)'
  IF (I.EQ.40) READ(*,1000)SI
  IF (I.EQ.42) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES EN SUSTITUCIONES NO HALO:'
  IF (I.EQ.46) WRITE(*,*) ' COMP. ALIFATICOS ALTAMENTE FLUORINADOS:'
  IF (SI.EQ.'N') GOTO 50
20 CONTINUE

50 WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' (QUE NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL ELIGE?'
  READ(*,*) IPOT
  IF (IPOT.EQ.28) GOTO 60
  WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS (O ATOMOS) SON DEL NUMERO ELEGIDO?)'
  READ(*,*) NGRUPO
  NPLATT=NPLATT+1
  IF (NPLATT.GT.1) GOTO 60
  WRITE(*,*) ' (CONSIDERAS EL NUMERO DE DELTA PLATT? CS/NO)'
  READ(*,1000)SI
  IF (SI.EQ.'N') GOTO 60
  IF (NPLATT.GT.1) THEN
    WRITE(*,*) '***** ERROR *** EL NUMERO DE PLATT SOLO SE CON
    *SIDERA UNA VEZ EN ALCANOS RAMIFICADOS Y CON SU ISOMER
    *O'
  ENDIF
  IF (NPLATT.GT.1) GOTO 60
  WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE DELTA PLATT'
  READ(*,*) DPLATT
  SUMTC=SUMTC+TAB29(6,1)*DPLATT
  SUMFC=SUMFC+TAB29(6,2)*DPLATT
60 SUMTC=SUMTC+TAB29(IPOT,1)*NGRUPO
  SUMFC=SUMFC+TAB29(IPOT,2)*NGRUPO
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  IF (IPOT.NE.28) GOTO 65
  YN=(TEBULL-314.1)/19
  CORREC=(0.87-0.11)*YN+.009*YN**2)
  WRITE(*,*) ' YN=', YN, ' CORRECCION=', CORREC
  WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS -OH SUSTITUISTE FOR CH3?'
  READ(*,*) NDCORRE
  SUMTC=SUMTC-0.138*NDCORRE+CORREC
  SUMFC=SUMFC-0.226*NDCORRE+(0.1-0.013*Y)N0
65 WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE MAS GRUPOS? CS/NO)'
  READ(*,1000)SI
  IF (SI.EQ.'S') GOTO 100
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' '
  WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO ES PFLUORADO O CONTIENE SOLAMENTE HAL
  *OGENOS? CS/NO)'

```

```

READ(*,1000) SI
IF (SI.EQ.'S') THEN
  TCRIT=TEBALL*(1+(1.570+SUNDT)**(-1))
ELSE
  TCRIT=TEBALL*(1+(1.242+SUNTC)**(-1))
ENDIF
IF (SI.EQ.'S') THEN
  PCRIT=PMOLEC/(1+SUNPC)**2
ELSE
  PCRIT=PMOLEC/(0.339+SUNPC)**2
ENDIF
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' LA TEMPERATURA CRITICA ES Tc=',TCRIT,' [K]'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' LA PRESION CRITICA ES Pc=',PCRIT,' [bar]'
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (DESEAS CALCULAR EL VALOR DEL VOLUMEN CRITICO? [S/N
*)'
READ(*,1000) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 80
67 DO TO I=1,52
WRITE(*,10) TIF29(I), ' NUMERO:',I
IF (I.EQ.1) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES:'
IF (I.EQ.6) WRITE(*,*) ' GRUPOS ALIFATICOS:'
IF (I.EQ.19) WRITE(*,*) ' 0000 (DESEAS OBSERVAR MAS GRUPOS? 000'
IF (I.EQ.19) READ(*,1000) SI
IF (I.EQ.25) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES EN COMPUESTOS HALOGENADOS:'
IF (I.EQ.28) WRITE(*,*) ' INCREMENTOS EN ANILLOS:'
IF (I.EQ.34) WRITE(*,*) ' COMPUESTOS AROMATICOS:'
IF (I.EQ.39) WRITE(*,*) ' 0000 (DESEAS OBSERVAR MAS GRUPOS? 000'
IF (I.EQ.39) READ(*,1000) SI
IF (I.EQ.42) WRITE(*,*) ' CORRECCIONES EN SUSTITUCIONES NO-HALOG'
IF (I.EQ.44) WRITE(*,*) ' COMP. ALIFATICOS ALTAMENTE FLUORINADOS:'
IF (SI.EQ.'N') GOTO 75
70 CONTINUE
75 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (QUE NUMERO DE GRUPO FUNCIONAL ELIGES?'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS O (ATOMOS) SON DEL NUMERO ELEGIDO?'
READ(*,*) NGRUP
SUMPC=SUMPC+TAB29(IPOT,3)*NGRUP
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE MAS GRUPOS O REQUIERES DE MAS
CORRECCIONES? [S/N]'
READ(*,1000) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 67
VCRIT=40+SUMPC
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' EL VOLUMEN CRITICO ES Vc=',VCRIT,' [cc/mol]'

```

```
WRITE(*,*)
```

```
*  
*  
*  
*  
*  
*  
*
```

```
80 WRITE(*,*) ' ¿DESEAS CONTINUAR CON EL METODO? (S/N)'
```

```
READ(*,1000)SI
```

```
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
```

```
1000 FORMAT (A)
```

```
END
```

LOAD DATA
NAME TAB29(S2.3)
CHARACTER TIF29(S2)*30
COMMON /TAB29/TAB29.TIF29

C

DATA TAB29/0.138,-0.043,-0.12,-0.05,-0.2,-0.023,0.138,2*0.22,
-0.578,1.156,0.33,0.37,2*0.208,0.088,0.423,0.105,0.09,0.2,0.496,
*4*0.055,0.125,0.055,0.,0.09,0.03,-0.03,3*0.09,2*0.448,0.22,4*0.08,
*0.198,0.01,0.03,-0.06,-0.04,0.2,0.14,0.03,-0.05,-0.15,-0.03,
*0.226,-0.006,-0.03,-0.065,-0.170,-0.026,0.16,0.282,0.22,0.45,0.9,
-0.47,0.42,0.095,0.135,0.17,0.39,2*0.27,0.46,0.,0.223,0.318,0.5,4*0
*.,2*0.187,4*0.,0.924,0.85,0.515,0.183,0.318,0.6,0.85,-0.025,0.,0.2
*.,-0.05,-0.05,0.53,0.42,0.,-0.35,-0.5,0., 55.1,-8.,-17.,-20.,-40
*.,0.,20.,60.,55.,80.,160.,80.,78.,3*30.,80.,2*55,119.,0.,14.,45.,
*67.,90.,2*0.,15.,2*44.5,-15.,10.,0.,30.,18-0./
DATA TIF29/'Carbons en grup. alquilo.' (cada) >CH', (cada)
* >C', 'doble enlace no arom', 'triple enlace', 'mult por delta plus
>t?', '-O', '>O', '-CHO', '-COOH', '-CO-O-CO-', '-CO-O-', '-NH2'
*, '-NH2', '-NH', '>N', '-ON', '-S', '-SH', '-SiH3', '-O-Si(OH)
>2', '-F', '-Cl', 'Br', '-I', 'estando presente F', 'f ausente, Cl, Br
>*, I present', 'alcoholes alif', '>OH2', '>CH en anillo fusionado',
>'doble enlace', '-O-', '-NH-', '-S-', 'benzeno', 'piridina', 'C4H (',
>'fusionado como naftaleno', '-F', '-Cl', '-Br', '-I', '-OH', 'prise
>'ar', 'subsecuentes', 'pares orto con -OH', 'pares orto sin -OH', '-CF
>*3, '-CF2, '>CF-', '-CF2, '>CF-(anillo)', '>CF- (en anillo fusionado)',
>*, (monosustitucion) '-H', 'doble enlace', 'doble enlace (en anillo)',
>*/

C

END


```

DO 40 J=1,36
IF (I.GE.L) GOTO 45
WRITE(*,10) TIF220(J), 'NUMERO:', (J)
IF (J.EQ.19) WRITE(*,*) '(DESEAS VER MAS GRUPOS INTERACTUANTES? ES/
*ND)'
IF (J.EQ.19) READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 45
40 CONTINUE

45 WRITE(*,*) ' BFIFJ(' ,I,L,')'
IF (I.GE.L) GOTO 50
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE LOS GRUPOS INTERACTUANTES'
READ(*,*)NITER

IF (NITER.EQ.0) GOTO 60
BFIFJ(I,L)=TAB220(NITER)
WRITE(*,*) ' (EXISTEN MAS GRUPOS INTERACTUANTES? ES/ND)'
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 60
50 CONTINUE
60 WRITE(*,*) ' '
DO 65 I=1,(LTIPO-1)
DO 65 J=1,LTIPO
WRITE(*,*) I,BFIFJ(I,J)
SBFIFJ=BFIFJ(I,J)*((1-RFI(I)**M(I))/(1-RFI(I)))*(1-RFI(J)**M(J))/(
*(1-RFI(J))+SBFIFJ
65 CONTINUE
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
DO 70 I=1,LTIPO
SBFBFC=(BFI(I)+BFC(I)*((1-RC**NRCAB)/(1-RC)))*((1-RFI(I)**M(I))/(
*(1-RFI(I))+SBFBFC
70 CONTINUE
71 CD=103.59+BC*((1-RC**NRCAB)/(1-RC))+SBFBFC+SBFIFJ
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' C.G. =', CD
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE ENLAZAMIENTO DE HIDROGENO? ES/ND)'
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 50
72 WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' SE TIENEN LAS SIGUIENTES CORRECCIONES CUANDO '
WRITE(*,*) ' NO EXISTEN "ENLAZAMIENTOS DE HIDROGENO"'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' 1.- EFECTOS DE POSICION DE GRUPOS FUNCIONALES af'
WRITE(*,*) ' 2.- CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES EN CADENA ab'
WRITE(*,*) ' 3.- CORRECCIONES DE ESTRUCTURAS CICLICAS (NO ARO- ac'
WRITE(*,*) ' MATICAS'

```

```

WRITE(*,*) 4.- CORRECCIONES POR ANILLOS AROMATICOS aa
WRITE(*,*) 5.- MISCELANEA DE CORRECCIONES am
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 6.- NO SE HACEN CORRECCIONES
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) (QUE OPCION ELIGES?
READ(*,*) NOPC
IF (NOPC.EQ.1) GOTO 1000
IF (NOPC.EQ.2) GOTO 2000
IF (NOPC.EQ.3) GOTO 3000
IF (NOPC.EQ.4) GOTO 4000
IF (NOPC.EQ.5) GOTO 5000
IF (NOPC.EQ.6) GOTO 6000
IF (NOPC.LT.1) GOTO 72
IF (NOPC.GT.6) GOTO 72
WRITE(*,*)
*
*
*
1000 WRITE(*,*) (REQUIERES CONSIDERAR LOS EFECTOS DE POSICION DE GRU
*POS FUNCIONALES? (S/NO)
READ(*,*) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 72
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN LA CADENA PRINCIPAL?
*(NC)
READ(*,*) NC
IF (NC.EQ.3) GOTO 80

DO 74 I=1,LTIPO
DO 74 J=1,NC
WRITE(*,75) (CUAL ES LA POSICION DEL GRUPO FUNCIONAL 'J,' DEL TIPO
*,I
75 FORMAT(2X,A3,I2,A10,I2)
READ(*,*) POS(I,J)
IF (POS(I,J).LE.((NC+1)/2)) THEN
EPSIL(I,J)=(POS(I,J)-2)/((NC+1)/2-2)
ELSE
EPSIL(I,J)=(NC-POS(I,J)-1)/((NC+1)/2-2)
ENDIF
WRITE(*,*) EPSILON('I,J,')=EPSIL(I,J)
74 CONTINUE
WRITE(*,*)
*
WRITE(*,*) GRUPOS PARA LA ELECCION DE LA CTE. CARACTERISTICA LAMDA
*
WRITE(*,*)
DO 79 J=1,LTIPO
DO 78 I=1,11
WRITE(*,10) TIP221(I), NNERO: ',I

78 CONTINUE
WRITE(*,*) (QUE NUMERO ELIGES PARA CORRECCION DE POSICION?
READ(*,*) LAMDA
TAB221(J)=TAB221(LAMDA)
WRITE(*,*) LAMDA='J,' ',TAB221(J)
WRITE(*,*) (DESEAS ELEJIR MAS GRUPOS PARA LAMDA? (S/NO)
READ(*,*) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 80

```

79 CONTINUE

C

C SECUENCIAS PARA EL CALCULO DE Cof

C

```
80 WRITE(*,*) ' (CUANTAS COPOSICIONES TIENE EL COMPUESTO?)'
   READ(*,*) NCOFOS
   DO 85 K=1, NCOFOS
     WRITE(*,*) ' CUANTOS GRUPOS ESTAN COPOSICIONADOS EN LA POSICION', K
     READ(*,*) NK(I)
     NKTOT=NKTOT+1
     NFACT(I)=NK(I)
     NMIEN2(I)=NK(I)-2
     NMI2FA(I)=NMIEN2(I)
85 CONTINUE
```

C

C CALCULAR EL FACTORIAL PARA LOS VALORES DE NK(I)

C

```
   WRITE(*,*) ' '
   DO 91 I=1, NCOFOS
     NFACT(I-1)=0

     NFACT(I-1)=NK(I)
     IF (NK(I).EQ.2) THEN
       NKTOT=2
       ENDIF
     IF (NK(I).EQ.2) GOTO 91
     WRITE(*,*) ' ENTANDO A DO I=1, NCOFOS  NFACT(' , I-1, ')=' , NFACT(I-1)
     * , ' N(' , I, ')=' , NK(I)
     DO 90 J=2, (NK(I)-1)
       NMI2FA(I-1)=NMIEN2(I)
     DO 89 K=1, (NMIEN2(I)-1)
       NMI2FA(I)=NMI2FA(K-1)*(NMIEN2(I)-0)
     NMIET=NMI2FA(I)
     WRITE(*,*) ' ##### NMI2FA=' , NMI2FA(I)
89 CONTINUE
     NFACT(J)=NFACT(J-1)*(NK(I)-(J-1))
     WRITE(*,*) ' +++ NK', J, '=' , NFACT(J)
     WRITE(*,*) ' '
     NKTOT=NFACT(J)
```

90 CONTINUE

NFACT(I)=NKTOT

NMI2FA(I)=NMIET

91 CONTINUE

DO 95 K=1, NCOFOS

IF (NMI2FA(K).EQ.0) THEN

NMI2FA(K)=1

ENDIF

COF=COF*NFACT(K)/(NMI2FA(K)*2)

95 CONTINUE

```
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' '
   WRITE(*,*) ' ##### Cof=' , COF
   WRITE(*,*) ' TAB221(LANDA)=' , TAB221(1)
   DO 97 I=1, LTIPO
     DO 97 J=1, N(I)
       AIJ(I, J)=TAB221(I)*EPSIL(I, J)
```

```

WRITE(*,*) ' EPSILON', I, J, '=' , EPSIL(I, J) , ' LAMDA=' , TAB221(D)
AF=TAB221(D)*EPSIL(I, J)+AF
97 WRITE(*,*) ' ALJ(' , I, J, ')=' , ALJ(I, J) , ' AF=' , AF
AF=AF+TAB*DOF
WRITE(*,*) '
*
*
*          AF (TOTAL)=' , AF

```

C
C
C
C
C

```

2000 WRITE(*,*) ' REQUIERES CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES EN LA CAD
*ENR? (S/NO)
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 72
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES EN LA CADENA PRINC
*IPAL'
NE=0
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
IF (NC.EQ.0) WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS TIENE LA CADENA PRINCIPA
*LC: MC?'
IF (NC.EQ.0) READ(*,*) MC
IF (NC.EQ.3) GOTO 190
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ||||| MC=' , MC
WRITE(*,*) ' (CUANTOS LUGARES OCUPAN LAS RAMIFICACIONES VIA-TRES
*EN LA CADENA?'
READ(*,*) NT
IF (NT.EQ.0) GOTO 106
DO 105 I=1,NT
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA POSICION DE LA(S) RAMIFICACIONES EN:' , I
READ(*,*) PTI(D)
WRITE(*,*) ' PTI=' , PTI(D) , ' , MC
IF (PTI(D).LE.MC) THEN
    EPSITI(D)=((MC+1)/2-PTI(D))/(MC+1)/2-2)
ELSE
    EPSITI(D)=(PTI(D)-(MC+1)/2)/(MC+1)/2-2)
ENDIF
WRITE(*,*) ' EPSILON Ti(' , I, ')=' , EPSITI(D)
105 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
106 WRITE(*,*) ' (CUANTOS LUGARES OCUPAN LAS RAMIFICACIONES VIA-CUATRO
*EN LA CADENA?'
READ(*,*) NMS
WRITE(*,*) '
IF (NMS.EQ.0) GOTO 110
DO 107 J=1,NMS
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA POSICION DE LOS ND HIDROCARBUROS EN:' , J
READ(*,*) FMSJ(J)
IF (FMSJ(J).LE.MC) THEN
    EPMSJ(J)=((MC+1)/2-FMSJ(J))/(MC+1)/2-2)
ELSE
    EPMSJ(J)=(FMSJ(J)-(MC+1)/2)/(MC+1)/2-2)
ENDIF

```

```

WRITE(*,*) EPSILON+j(' ',j,'')=',EPMSJ(J)
107 CONTINUE
110 WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
    DO 120 K=1,NT
    WRITE(*,*) '(CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN LA I-ESIMA RAMA VIA-T
    *RES? I+1'
    WRITE(*,*) ' EN LA POSICION:',INT(PTI(I))
    READ(*,*)LTI(I)
120 CONTINUE
    DO 125 J=1,NMRS
    WRITE(*,*) '(CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN LA J-ESIMA RAMA VIA-C
    *UATRO? I+j'
    WRITE(*,*) ' EN LA POSICION:',PMRSJ(J)
    READ(*,*)LMRSJ(J)
125 CONTINUE
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
130 WRITE(*,*) ' ----- EFECTO VECINO ----- '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' R1 R2 '
    WRITE(*,*) ' | | '
    WRITE(*,*) ' R-C - C-R '
    WRITE(*,*) ' | | '
    WRITE(*,*) ' R2 R4 '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' R1 R3 '
    WRITE(*,*) ' | | '
    WRITE(*,*) ' R-C -C- C-R '
    WRITE(*,*) ' | | '
    WRITE(*,*) ' R2 R4 '
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE EFECTO VECINO (NE) '
    READ(*,*)NE1
    NE=NE+NE1
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' (ES NECESARIO MAS VALORES DE NE ? CS/NO) '
    READ(*,600)SI
    IF (SI.EQ.'S') GOTO 130
    WRITE(*,*) ' '
    WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE RAMIFICACIONES TIPO HIDROCARBURO?
    *CS/NO) '
    READ(*,600)SI
    IF (SI.EQ.'N') GOTO 135
    ALFA=-3.71
    BETA=-4.34
    GAMMA=-3.95
    DELTA=-5.81
    EPSI=-2.28
    GOTO 140
135 ALFA=-0.6
    BETA=-11.44
    GAMMA=4.1
    DELTA=1.92
    EPSI=15.05
140 DO 150 I=1,NT

```

```

SUMNT=SUMNT+(ALFA*EPSITI(D)+BETA)*LTI(D)**0.5
WRITE(*,*) ' SUMNT=',SUMNT
150 CONTINUE
DO 160 J=1,NMPS
SNMPS=SNMPS+(DELTA*EPSMPS(J)+EPSID)*LMPS(J)
WRITE(*,*) ' SUMMPS=',SNMPS
160 CONTINUE
AB=SUMNT+SNMPS*GRMPS*NE
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' EL VALOR DEL FACTOR DE CORRECCION ES: ab=',AB
GOTO 3000
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
*
IF (MC,NE.3) GOTO 3000
190 WRITE(*,*) ' 888888888888 NO APLICA ESTA FORMA DE CORRECCION (MC
MC=3) 888888888'
3000 WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
NE=0
SUMMPS=0
WRITE(*,*) ' (REQUIERES DE CORRECCIONES POR ESTRUCTURA CICLICA?)'
WRITE(*,*) ' (NO AROMATICA) ES/NO'
READ(*,600)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 72
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE UNIDADES CICLICAS?'
WRITE(*,*) ' (no aromaticas)'
READ(*,*)NCICLI
DO 210 J=1,NCICLI
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL TAMAÑO DEL ANILLO?','J
READ(*,*)CJ(J)
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL GRADO DE FUSION DE LA UNIDAD CICLICA','J,'
*)'
READ(*,*)FCJ(J)
210 CONTINUE
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' CUAL ES EL NUMERO DE ESTRUCTURAS COPOSICIONADAS?'
READ(*,*)NCO
WRITE(*,*) ' '
215 WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' DAME EL VALOR DEL EFECTO VECINO (NE) '
READ(*,*)NE1
NE=NE1+NE
WRITE(*,*) ' (SE TIENEN MAS VALORES PARA NE? ES/NO'
READ(*,600)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 215
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (SE TIENEN RAMIFICACIONES DE TIPO HIDROCARBUROS? ES/NO'
*)'
READ(*,600)SI

```

```

IF (SI.EQ.'N') GOTO 220
ALFBIP=29.94
XNUC=3.32
e=-1.55
BETBIP=1.46
LAMBIP=-12.87
GOTO 225
220 ALFBIP=20.07
XNUC=1
e=-0.38
BETBIP=1.46
LAMBIP=-12.87
225 ACPRII=BETBIP*NE+LAMBIP*NDQ
DO 230 J=1,NCICLI
SUMAFI=SUMAFI+(FCJ(J)**XNUC)*(CJ(J)**e)
WRITE(*,*) ' SUMA DE Ar=' ,SUMAFI
230 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          ac=' ,ACPRIM
WRITE(*,*) '
AFPRIM=ALFBIP*SUMAFI
WRITE(*,*) '          ar=' ,AFPRIM
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
AC=AFPRIM+ACPRIM
WRITE(*,*) '          ac=' ,AC
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
4000 WRITE(*,*) ' (REQUIERES CORRECCIONES POR ANILLOS AROMATICOS? ES/NO'
READ(*,600)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 72
NE=0
SUMAFI=0
SUMFJ=0
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ANILLOS AROMATICOS?'
READ(*,*)NB
DO 305 J=1,NB
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL GRADO DE FUSION DEL ANILLO AROMATICO' ,J,
*'?'
305 READ(*,*)FBJ(J)

WRITE(*,*) ' (CUANTOS TIPOS DE ANILLOS HETEROCICLICOS SE TIENEN?'
READ(*,*)NH
IF (NH.LEQ.0) GOTO 315
DO 310 K=1,NH
WRITE(*,*) ' CUAL ES EL NUMERO PARA EL ANILLO HETEROCICLICO TIPO' ,K
READ(*,*)HK(K)
SUMAFI=(SUMAFI+ATRIPR(K)**K(K))
310 CONTINUE
315 WRITE(*,*) '
*

```

```

*
*
WRITE(*,*) ' (¿CUAL ES EL NUMERO DEL EFECTO VECINO (NE) ?'
READ(*,*) NE1
NE=NE+NE1
WRITE(*,*) ' (¿SE TIENEN MAS VALORES PARA NE?  CS/NO'
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 315
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE RAMIFICACIONES TIPO HIDROCARBUROS
*? CS/NO'
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 320
ALFPRI=7.92
BETPRI=15.8
HNUA=1.94
GAMPRI=-10.66
DELPRI=0.91
EPSPRI=3.68
GOTO 325
320 ALFPRI=5.01
BETPRI=2.45
HNUA=2.5
GAMPRI=-6.51
DELPRI=-6.24
EPSPRI=-7.69
325 DO 330 J=1,NB
SUMFBJ=SUMFBJ+(ALFPRI*FBJ(J)+HNUA)
WRITE(*,*) ' SUMFBJ=',SUMFBJ
330 CONTINUE
APPRIN=SUMFBJ+SUMHAK
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' aa=' ,APPRIN
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION ORTO)'
READ(*,*) ORTO
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION META)'
READ(*,*) META
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION PARA)'
READ(*,*) PARA
APPRIN=BETPRI*NE+GAMPRI*ORTO+DELPRI*META+EPSPRI*PARA
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' aa=' ,APPRIN
WRITE(*,*) '
*
*
*
WRITE(*,*) ' EL VALOR POR CORRECCION DE ANILLOS AROMATICOS ES:'
WRITE(*,*) '
AA=APPRIN*APPRIN
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' aa=' ,AA
*
*
*
*

```


C MISCELANEA DE CORRECCIONES PARA COMPUESTOS SIN ENLAZAMIENTOS DE HIDROGENO
C

```

5000 WRITE(*,*) ' (REQUIRES DE LA MISCELANEA DE CORRECCIONES? (S/N) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'N') GOTO 72
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE DOBLES ENLACES PRESENTES?'
      READ(*,*)DOBLE
      IF (DOBLE.EQ.0) GOTO 405
      WRITE(*,*) ' (EL DOBLE ENLACE ES ENTRE HIDROCARBUROS? (S/N) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'S') THEN
        GPM1=-2.16
      ELSE
        GPM1=5.42
      ENDIF
405 WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE DOBLES ENLACES CONJUGADOS PRESEN
      *YES?'
      READ(*,*)DCONU
      IF (DCONU.EQ.0) GOTO 410
      WRITE(*,*) ' (LOS DOBLES ENLACES CONJUGADOS ES ENTRE HIDROCARBUROS?'
      * (S/N) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'S') THEN
        GPM2=6.65
      ELSE
        GPM2=1.0
      ENDIF
410 WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ENLACES TRIPLES CONJUGADOS?'
      READ(*,*)TRIPLE
      IF (TRIPLE.EQ.0) GOTO 420
      WRITE(*,*) ' (LOS TRIPLES ENLACES SE DA ENTRE HIDROCARBUROS? (S/N) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'S') THEN
        PI=9.46
      ELSE
        PI=1.0
      ENDIF
420 WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (EL COMPUESTO TIENE ESTRUCTURAS EN LA POSICION CIS Y
      WRITE(*,*) ' ADEMÁS ES DE LOS SIGUIENTES TIPOS: AROMATICOS, CI-
      WRITE(*,*) ' CLIDOS NO-AROMATICOS O HIDROCARBURO ALIFATICOS? (S/N
      *) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'N') GOTO 440
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUANTAS ESTRUCTURAS ESTAN EN ESTA POSICION?'
      READ(*,*)CIS
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (LA POSICION CIS SE DA CON COMPUESTOS AROMATICOS? (S/N
      *) '
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'S') THEN
        FI=2.19
      ENDIF
      WRITE(*,*) ' (LA POSICION CIS SE DA CON HIDRO CICLICOS NO-AROMATIC
      *OS? (S/N) '
      READ(*,600)SI
  
```

```

IF (SLEQ.'S') THEN
  FI=2.53
ENDIF
WRITE(.,.) (LA POSICION CIS SE DA CON HIDROC. ALIFATICOS? SI/NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'S') THEN
  FI=11.65
ENDIF
440 WRITE(.,.) (EL COMPLEJO TIENE ESTRUCTURAS EN LA POSICION TRANS)
WRITE(.,.) Y ADEMAS ES DE LOS SIGUIENTES TIPOS: AROMATICO, CI-
WRITE(.,.) CLUIDO NO-AROMATICO O ALIFATICO? SI/NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'N') THEN
  PSI=1
ENDIF
IF (SLEQ.'M') GOTO 445
WRITE(.,.) (CUANTAS ESTRUCTURAS ESTAN EN ESTA POSICION?)
REPR(.,.) TRANS
WRITE(.,.) (LA POSICION TRANS ES CON AROMATICOS? SI/NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'S') THEN
  PSI=10.7
ENDIF
WRITE(.,.) (LA POSICION TRANS ES CON CICLIDOS NO-AROMATICOS? SI/
NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'S') THEN
  PSI=-6.9
ENDIF
WRITE(.,.)
WRITE(.,.) (LA POSICION TRANS SE DA CON ALIFATICOS? SI/NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'S') THEN
  PSI=10.42
ENDIF
WRITE(.,.)
445 AN=GRA*MOLE*GRA*OCID*UM*PI*TRIPLE*FINCIS*PSI*TRANS
WRITE(.,.)
WRITE(.,.)
WRITE(.,.)
WRITE(.,.) LA CORRECCION = ,PI
WRITE(.,.)
WRITE(.,.)
6000 TEBLL=CB*F*WB*AC*AA*AI
WRITE(.,.)
WRITE(.,.) C.G.= ,CG, AF= ,AF, AB= ,AB, AC= ,AC
WRITE(.,.) AA= ,AA, AI= ,AI
WRITE(.,.)
WRITE(.,.) EL VALOR DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION ES:
WRITE(.,.)
WRITE(.,.) T= ,TEBLL, DC)
WRITE(.,.)
*
*
WRITE(.,.) (DEBERA CONTINUAR CON EL METODO? SI/NO)
REPR(.,.)600 SI
IF (SLEQ.'S') GOTO 5
IF (SLEQ.'N') GOTO 605

```

C
 C SECUENCIAS PARA EL CALCULO DE TEMP. DE EBULL. CUANDO EXISTEN ENLAZAMIENTOS DE
 C DE HIDROGENO (ES DECIR RAMIFICACIONES QUE NO TIENEN CARBONO PERO SI TIENEN HI-
 C DROGENO; OH, NH2, etc.) EN EL COMPUESTO
 C

```

500 WRITE(*,*) ' SE TIENEN LAS SIGUIENTES CORRECCIONES POR ENLAZAMIENTOS
      *HIDROGENO (E-H)'
      AHF=0
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 1.- EFECTOS DE POSICION DE GRUPOS FUNCIONALES ahf'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 2.- CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES EN CADENA ahb'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 3.- CORRECCIONES DE ANILLOS CICLICOS (NO AROMATICO
      *S) ahc'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 4.- CORRECCIONES POR ANILLOS AROMATICOS aah'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 5.- NO SE REQUIEREN MAS CORRECCIONES'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (QUE OPCION REQUIERES?'
      READ(*,*)NOPC
      IF (NOPC.EQ.1) GOTO 510
      IF (NOPC.EQ.2) GOTO 610
      IF (NOPC.EQ.3) GOTO 700
      IF (NOPC.EQ.4) GOTO 800
      IF (NOPC.EQ.5) GOTO 900
      IF (NOPC.LT.1) GOTO 500
      IF (NOPC.GT.5) GOTO 500
  
```

```

C
510 WRITE(*,*) ' (REQUIERES DE CORRECCIONES POR EFECTOS DE POSICION (
      *S/NO?'
      READ(*,600)SI
      IF (SI.EQ.'N') GOTO 500
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE TIPOS DE GRUPOS FUNCIONALES (E
      *H)?'
      READ(*,*)LTIPO
      DO 515 I=1,LTIPO
      WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS FUNCIONALES (E-H) SON DEL TIPO',I
      READ(*,*)N(I)
515 CONTINUE
      WRITE(*,*) ' (LOS GRUPOS FUNCIONALES (E-H) ESTAN EN LA POSICION:'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' 1.- PRIMARIA, SECUNDARIA O TERCIARIA'
      WRITE(*,*) ' 2.- POSICION CENTRAL'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' E L I G E'
      READ(*,*)NOPC

      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' GRUPOS ENLAZAMIENTO-HIDROGENO PARA SIGMA Y LAMDA'
      DO 519 I=1,LTIPO
      DO 517 K=1,3
517 WRITE(*,10)TIZZ1A(K),'NUMERO:',K
      WRITE(*,*) ' (CUAL GRUPO FUNCIONAL ELIGES?'
  
```

```

READ(*,*)NGRUP
;LAMBDA(I)=TAZZIA(NGRUP,2)
519 SIGMA(I)=TAZZIA(NGRUP,1)
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN LA CADENA PRINCIPAL?'
WRITE(*,*)' (MC)
READ(*,*)MC
DO 520 I=1,LTIFO
DO 520 J=1,M(I)
WRITE(*,75) ' CUAL ES LA POSICION DEL GRUPO FUNCIONAL 'J,' DEL TI
*FO',I
READ(*,*)FOS(I,J)
IF (FOS(I,J).LE.((MC+1)/2)) THEN
EPSIL(I,J)=(FOS(I,J)-2)/(((MC+1)/2)-2)
ELSE
EPSIL(I,J)=(MC-FOS(I,J)-1)/(((MC+1)/2)-2)
ENDIF
WRITE(*,*)' EPSILON(' ,I,J,')=' ,EPSIL(I,J)
520 CONTINUE
IF (MFC.EQ.2) GOTO 525
DO 523 I=1,LTIFO
DO 523 J=1,M(I)
523 AHF=AHF+(SIGMA(I)+LAMBDA(I)*EPSIL(I,J))
WRITE(*,*)' ahf=' ,AHF
GOTO 550
525 DO 530 I=1,LTIFO
DO 530 J=1,M(I)
AHF=AHF+LAMBDA(I)*(1-EPSIL(I,J))
530 CONTINUE
WRITE(*,*)' ahf=' ,AHF
WRITE(*,*)'
550 WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
AHF1=AHF
WRITE(*,*)' ahf=' ,AHF1
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (DESEAS CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES EN CADENA? (S
*/N)
READ(*,600)SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 500
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
*
*
*
610 WRITE(*,*)' ++ CORRECCIONES POR RAMIFICACIONES (E-H) EN CADENA +++'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)'
WRITE(*,*)' (CUAL ES EL NUMERO DE CORTES LE CADENA TOMADOS DESDE'
WRITE(*,*)' LA ASOCIACION CENTRAL? (ns?)
READ(*,*)NS
WRITE(*,*)' DAME EL NUMERO DE RAMAS VIA-TRES EN EL CORTE DE CA-
WRITE(*,*)' DENA (nTK?)
READ(*,*)NTK
DO 670 I=1,NS
DO 670 J=1,NTK
WRITE(*,*)' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN EL CORTE VIA-TRES 'I,
* ' ?'

```

```

670 READ(*,*)LTKJ(K,J)
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO DE RAMAS VIA-CUATRO EN EL CORTE DE '
WRITE(*,*) ' CADENA (n+k)?'
READ(*,*)NPKK
DO 675 K=1,NS
DO 675 J=1,NPKK
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS EN EL CORTE VIA-CUATRO',
* ,K, ' ?'
675 READ(*,*)LMPKJ(K,J)
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ASOCIACIONES CENTRALES EN EL CO
*MPUESTO? (n+0)'
READ(*,*)NA
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE GRUPOS COPOSICIONADOS EN EL'
WRITE(*,*) ' CORTE DE CADENA CON EL GRUPO FUNCIONAL E-H?'
READ(*,*)LCO
WRITE(*,*) '
*
*
*
DO 615 K=1,NS
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA LONGITUD DE HASTA EL EL CORTE DE CADENA'
* ,K
WRITE(*,*) ' A PARTIR DE LA ASOCIACION CENTRAL? SC<'
READ(*,*)SC(10)
615 CONTINUE
DO 621 K=1,NS
DO 621 J=1,NTK
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA POSICION DE LA RAMIFICACION VIA-TRES', J, '
* EN EL CORTE DE CADENA? Q<J', K
READ(*,*)QKJ(K,J)
IF (SC(10).EQ.2) GOTO 623
NNTKJ(K,J)=(QKJ(K,J)-1)/(SC(10)-2)
WRITE(*,*) ' nt(' ,K,J,')=' ,NNTKJ(K,J)
GOTO 621
623 NNTKJ(K,J)=0
621 CONTINUE
DO 624 K=1,NS
DO 624 J=1,NPKK
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA POSICION DE LA RAMIFICACION VIA-CUATRO', J
* , EN EL CORTE DE CADENA? Q<J', K
READ(*,*)QKJ(K,J)
IF (SC(10).EQ.2) GOTO 625
NMPKJ(K,J)=(QKJ(K,J)-1)/(SC(10)-2)
WRITE(*,*) ' nt(' ,K,J,')=' ,NMPKJ(K,J)
GOTO 624
625 NMPKJ(K,J)=0
624 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' GRUPOS CON ENLAZAMIENTO HIDRUENO'
WRITE(*,*) '
DO 640 I=1,NA
DO 635 J=1,4
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) TIP224(J), ' NUMERO:', J
635 CONTINUE
WRITE(*,*) ' ELEE LA RAMIFICACION ENLACE-HIDRUENO (E-H)'
READ(*,*)NCTE
TAB224(1,1)=TAB224(NCTE,1)

```

```

TABZ24(I,2)=TABZ24(NCTE,2)
TABZ24(I,3)=TABZ24(NCTE,3)
TABZ24(I,4)=TABZ24(NCTE,4)
TABZ24(I,5)=TABZ24(NCTE,5)
WRITE(*,*) ' ALFA=' ,TABZ24(I,1) , ' BETA=' ,TABZ24(I,2) , ' GAMA=' ,TAB
*Z24(I,3) , ' DELTA=' ,TABZ24(I,4) , ' EPSILON=' ,TABZ24(I,5)
640 CONTINUE
DO 650 I=1,NA
DO 650 K=1,NS
DO 650 J=1,NTK
A#B11(D)=A#B11(D)+(TABZ24(I,1)*NNTKJ(K,J)+TABZ24(I,2)*LTKJ(K,J)**
#0.5
A#B12(D)=A#B12(D)+(TABZ24(I,4)*NNTSK(K,J)+TABZ24(I,5)*LNTSK(K,J)
*)
WRITE(*,*) ' a#b11=' ,A#B11(D) , ' a#b12=' ,A#B12(D)
650 CONTINUE
DO 655 I=1,NA
A#B=A#B+(A#B11(D)+TABZ24(I,3)*LCO+A#B12(D))
655 CONTINUE
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' a#b=' ,A#B
WRITE(*,*) ' '
*
*
*
700 WRITE(*,*) ' (REQUERIDES DE CORRECCIONES POR ESTRUCTURAS CICLICAS?'
WRITE(*,*) ' NO AROMATICAS? CS/NO'
READ(*,600)SI
IF (SI.NE.'S') GOTO 500
C
C
C CORRECCIONES ESTRUCTURALES POR LA PRESENCIA DE ANILLOS NO-AROMATICOS
C PARA COMPUESTOS CON ENLAZAMIENTO HIDROGENO
C
C
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) '88888 CORRECCIONES POR LA PRESENCIA DE ANILLOS NO
WRITE(*,*) ' AROMATICOS EN COMPUESTOS CON ENLACE-HIDROGENO 888
#8'
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE UNIDADES CICLICAS NO AROMATICA
#S?'
READ(*,*)NCICLI
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ASOCIACIONES CENTRALES?'
READ(*,*)NA
DO 705 I=1,NA
A#B12(D)=0
705 A#B11(D)=0
DO 710 I=1,NCICLI
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL TAMAÑO DEL ANILLO:' ,I

```

```

      READ(*,*) CJ(J)
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES GRADO DE FUSION DE LA UNIDAD CICLICA', J
      READ(*,*) FCJ(J)
710 CONTINUE
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ESTRUCTURAS COPOSICIONADAS?'
      READ(*,*) NCO
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      DO 720 I=1,NA
      DO 725 J=1,4
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) TIP24(J) , ' NUMERO: ', J
725 CONTINUE
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' ELIGE LA RAMIFICACION ENLACE-HIDROGENO (E+)'
      READ(*,*) NCTE
      TAB224(I, 6) = TAB224 (NCTE, 6)
      TAB224(I, 8) = TAB224 (NCTE, 8)
      TAB224(I, 9) = TAB224 (NCTE, 9)
      TAB224(I, 10) = TAB224 (NCTE, 10)
      WRITE(*,*) ' ALFA' = ', TAB224(I, 6) , ' NUC' = ', TAB224(I, 10) , ' e' = '
      *TAB224(I, 9) , ' LAMBDA' = ', TAB224(I, 8)
720 CONTINUE
      DO 730 I=1,NA
      DO 730 J=1,NCITLI
      AHB11(D)=TAB224(I, 6) *(AHB11(D)+(FCJ(J)**TAB224(I, 10))*CJ(J)**TAB22
      *4(I, 9)
      AHB12(D)=TAB224(I, 8) *NCO
730 CONTINUE
      DO 735 I=1,NA
      AHC1=AHC1+(AHB11(D)+AHB12(D))/NA
735 CONTINUE
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' ahc = ', AHC
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (REQUIERES DE CORRECCIONES POR ANILLOS AROMATICOS?'
      WRITE(*,*) ' (para grupos funcionales con enlazamiento hidrogeno)'
      READ(*, 600) SI
      IF (SI.NE.S) GOTO 500
500 CALL LIMPIO
      SUMA=0
      WRITE(*,*) ' CORRECCIONES POR PRESENCIA DE ANILLOS AROMATICOS
      *EN COMPLEJOS E-H'
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) '
      WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ANILLOS AROMATICOS?'
      READ(*,*) NB
      DO 810 J=1,NB
      WRITE(*,*) ' (DAFE EL GRADO DE FUSION DEL ANILLO AROMATICO' , J
810 READ(*,*) FBJ(J)
      WRITE(*,*) '

```

```

WRITE(*,*) ' ¿CUAL ES EL NUMERO DE ASOCIACIONES CENTRALES?'
READ(*,*) NA
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ¿CUANTOS TIPOS DE ANILLOS HETEROCICLICOS SE TIENEN?'
READ(*,*) NH
IF (NH.EQ.0) GOTO 830
DO 820 I=1,NA
DO 820 K=1,NH
WRITE(*,*) ' DAME EL NUMERO PARA EL ANILLO HETEROCICLICO TIPO',K
READ(*,*) HK(K)
SUMFH=(SUMFH+ATRIPR(K)*HK(K)
820 CONTINUE
HK(D)=SUMFH
821 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
830 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' GRUPOS CON ENLAZAMIENTO-HIDROGENO'
WRITE(*,*) '
DO 850 I=1,NA
DO 840 J=1,4
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) TIP224(J), ' NUMERO:',J
840 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ELIGE LA RAMIFICACION E-H'
READ(*,*) NCTE
TAB224(I,11)=TAB224(NCTE,11)
TAB224(I,12)=TAB224(NCTE,12)
TAB224(I,13)=TAB224(NCTE,13)
TAB224(I,14)=TAB224(NCTE,14)
TAB224(I,15)=TAB224(NCTE,15)
TAB224(I,16)=TAB224(NCTE,16)
850 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' ¿EXISTE CONEXION DIRECTA ENTRE EL GRUPO FUNCIONAL
WRITE(*,*) ' E-H Y EL HIDROCARBURO AROMATICO? CS/NO'
READ(*,600) SI
IF (SI.EQ.'S') THEN
C=1.
ELSE
C=0.
ENDIF
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION ORTO?)
READ(*,*) ORTO
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION META?)
READ(*,*) META
WRITE(*,*) ' (NUMERO DE ESTRUCTURAS EN LA POSICION PARA?)
READ(*,*) PARA
DO 860 I=1,NA
DO 860 J=1,NB
RBI1(D)=TAB224(I,11)+(TAB224(I,11)*FBJ(J)*TAB224(I,16))
RBI2(D)=TAB224(I,12)*C+TAB224(I,13)*ORTO+TAB224(I,14)*META+TAB22
*(I,15)*PARA
860 CONTINUE
DO 870 I=1,NA
RHR=RHR+(RBI1(D)+RBI2(D)*K(D))/NA

```



```

870 CONTINUE
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          aha=' ,AHA
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) '          *
WRITE(*,*) '
900 WRITE(*,*) ' CD=' ,CG, ' ahf=' ,AHF1, ' ahb=' ,AHB, ' ahc=' ,AHC
WRITE(*,*) '          aha=' ,AHA
WRITE(*,*) '
TEBULL=CG+AHF1+AHB+AHC+AHA
WRITE(*,*) ' EL VALOR DE LA TEMP. DE EBULLICION ES:' ,TEBULL, ' K'
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' ¿DESEAS CONTINUAR CON EL METODO? (S/N)'
READ(*,600)SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 5
600 FORMAT (A)
605 END

```

C

```

BLOCK DATA
REAL TAB219(21,3),TAB220(37),TAB221(11),ATRIPR(3)
REAL TAZ21A(3,2),TAB224(4,19)
CHARACTER TIP219(20)*30,TIP220(36)*15,TIP221(11)*7
CHARACTER T1221A(3)*3,TIP224(4)*4
COMMON /TA219/TAB219,TAB220,TIP219,TIP220,TAB221,TIP221,ATRIPR
COMMON /TA221/TAZ21A,T1221A,TAB224,TIP224

```

C

```

DATA TAB219/179.75,72.83,126.16,235.91,119.29,124.51,109.52,86.2,
*60.94,361.4,325.41,276.3,171.31,222.34,137.04,133.38,99.05,108.14,
*135.23,178.36,0.,-15.35,-6.98,-10.17,-16.64,-9.32,-10.39,-6.81,
*-7.27,-4.51,-35.8,-30.32,-28.91,-12.57,-16.08,-8.73,-7.47,-3.42,
*-6.76,-8.61,-9.79,0.,0.88,0.93,0.83,2*0.84,0.83,2*0.94,0.55,0.76
*0.78,0.63,0.77,0.7,0.81,0.82,0.83,0.75,0.83,0.77,0./
DATA TAB220/-28.53,-14.88,-14.08,4.18,-15.84,-6.02,-4.26,-13.97,
*-5.2,-5.87,-21.98,-40.83,-14.37,-17.73,-15.05,-40.27,-53.17,-18.7,
*-23.1,-19.6,-51.26,-30.97,-27.26,-13.16,-16.93,-14.02,-9.86,-36.,
*-39.75,-31.71,-16.26,-13.37,-11.38,-27.61,-32.58,-23.66,0./
DATA TIP219/'Alcoholes OH','etera O','etonas C(=O)',
*'acid carboxil C(=O)OH','aldehidos C(=O)H','ester C(=O)O',
*'primaria NH2','secundar NH','terciar N',1 C(=O)NH
*2',2 C(=O)NR',3 C(=O)NRR','nitrilo CN','nitros NO2',
*'trioles SH','sulfuros S','fluoruros F','cloruros Cl',
*'bromuros Br','ioduros I'/
DATA TIP220/'C(=O)OH/OH','O/OH','O/C(=O)H','NH2/OH',
*'NH2/C(=O)H','NH2/O','NH/OH','NH/C(=O)H','NH/O','NH/
*OH2','CN/OH','CN/C(=O)H','OH/O','CN/NH2','CN/NH','NO2/
*OH','NO2/C(=O)H','NO2/O','NO2/NH2','NO2/NH','NO2/OH',
*'Cl/OH','Cl/C(=O)H','Cl/O','Cl/NH2','Cl/NH','Cl/OH',
*'Cl/NO2','Br/OH','Br/C(=O)H','Br/O','Br/NH2','Br/NH',
*'Br/OH','Br/NO2','Br/Cl'/
DATA TAB221/-3.13,-14.7,-9.01,-10.6,-5.1,3.51,-9.01,2.85,-3.9,
*-7.,-11.32/
DATA TIP221/'O','O=C','COO','S','SH','CONRR','F','Cl','Br','I',
*,'NO2'/
DATA ATRIPR/-9.29,41.76,66.17/
DATA TAZ21A/-19.9,-14.75,0.,-0.39,-3.91,7.4/
DATA T1221A/'OH','NH2','NH'/
DATA TAB224/5.57,1.16,0.07,2.5,-9.5,-10.8,-7.94,-7.46,0.,-9.87,
*0.,-12.54,1.,0.01,-2.77,6.29,-10.91,-11.21,-8.63,-10.74,0.,6.,0.,
*1.28,4*0.,1.,-16.,1.,-16.,1.,-0.38,1.,0.9,4*1.,5.01,25.,1.,24.,15.
*2.,1.,0.,-10.,-10.28,1.,-14.,-7.,-7.28,1.,-3.,-10.,-10.28,1.,-3.
*4*1.,12*0./
DATA TIP224/'NH','NH2','COOH','OH'/
END

```

C

C SUBROUTINA PARA EL LIMPIADO DE PANTALLA

C

```

SUBROUTINE LIMPIO
DO 5 I=1,24
5 WRITE(*,*)
IF (I.EQ.23) WRITE(*,*)
PROGRAMA TESIS ***
**
END

```

```

REAL TAB424(20,10),TAB426(19,10),TAB428(22,10),TAB431(2,10)
REAL SDH298(10),SS298(10),SDF298(10),SINT2(500)
CHARACTER *20 TIP424(63)
COMMON /TA424/TAB424,TAB426,TAB428
COMMON /TA431/TAB431
COMMON /TI424/TIP424
COMMON /SIN/SINT2
COMMON /IP/IPOT,IFOT2,IFOT3,SDH298
WRITE(*,*) ' '
K=0
DO 3 I=1,10
SDH298(I)=0
SS298(I)=0
3 SDF298(I)=0
DH298=0
DF298=0
S298=0
WRITE(*,*) '#####'
*****
WRITE(*,*) '&'
* &'
WRITE(*,*) '&' CALCULO DEL CALOR ESTANDAR DE FORMACION, ENTROPIA
* ESTANDAR DE &'
WRITE(*,*) '&' FORMACION Y DE ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE FORMAC
*ION EN BASE &'
AL METODO DESARROLLADO POR TRAN HUU THINH Y
*TRUONG KHAC &'
WRITE(*,*) '&' TRUONG KHAC TRONG.
* &'
WRITE(*,*) '&'
* &'
WRITE(*,*) '#####'
*****
WRITE(*,*) '
*
*
*
WRITE(*,*) ' 00000 ESTE METODO TAMBIEN ES APLICABLE A'
WRITE(*,*) ' TEMPERATURAS MAYORES DE 298 K'
WRITE(*,*) '
*
*
WRITE(*,*) ' (CUAL ES LA TEMPERATURA DE EVALUACION? 298<T<3000'
WRITE(*,*) ' Solo acepto valores enteros y T en C 10'
READ(*,*) TEMP
WRITE(*,*) '
*
*
*
*
WRITE(*,*) ' (DESEAS DESERVAR LOS GRUPOS FUNCIONALES DISPONIBLE
*S? (S/N) '
READ (*,1000) SI
1000 FORMAT(A)
IF (SI.EQ.'S') GOTO 50
7 DO 10 I=1,63
WRITE(*,15) TIP424(I), 'NUMERO:', I
15 FORMAT(24,2A20,I4)
IF (I.EQ.20) WRITE(*,*) ' (DESEAS DESERVAR MAS GRUPOS? (S/N) '

```

```

IF (I.EQ.20) READ(*,1000) SI
IF (I.EQ.41) WRITE(*,*) ' (DESAS OBSERVAR MAS GRUPOS? ES/NO)'
IF (I.EQ.41) READ(*,1000) SI
IF (SI.EQ.'N') GOTO 50
10 CONTINUE
50 WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (QUE NUMERO DE CONTRIBUCION ELIGES?'
READ(*,*) IPOT
WRITE(*,*) ' TIP 1=',TAB424(IPOT,1), ' TIP 2=',TAB424(IPOT,2), ' T
*IP 3=',TAB424(IPOT,3)
WRITE(*,*) ' (CUANTOS GRUPOS ,TIP424(IPOT), 'REQUIERES?'
READ(*,*) NGRUP
K=K+1
IF (IPOT.GT.20) GOTO 100
SDH298(I0)=TAB424(IPOT,1)*NGRUP
SS298(I0)=TAB424(IPOT,2)*NGRUP
SDF298(I0)=TAB424(IPOT,3)*NGRUP
CALL INTEGRAL (TEMP,SUMTOT,H,I0)
GOTO 105
100 IF (IPOT.GT.39) GOTO 200
IPOT2=IPOT-20
SDH298(I0)=TAB424(IPOT2,1)*NGRUP
SS298(I0)=TAB424(IPOT2,2)*NGRUP
SDF298(I0)=TAB424(IPOT2,3)*NGRUP
CALL INTEGRAL (TEMP,SUMTOT,H,I0)
GOTO 105
200 IPOT3=IPOT-39
SDH298(I0)=TAB428(IPOT3,1)*NGRUP
SS298(I0)=TAB428(IPOT3,2)*NGRUP
SDF298(I0)=TAB428(IPOT3,3)*NGRUP
CALL INTEGRAL (TEMP,SUMTOT,H,I0)
105 WRITE(*,*) '
DH298=DH298+SDH298(I0)*SUMTOT
S298=S298+SS298(I0)*SUMTOT
DF298=DF298+SDF298(I0)*SUMTOT
H298=H298+SDH298(I0)
S298A=S298A+SS298(I0)
F298=F298+SDF298(I0)
WRITE(*,*) ' SDH298=',H298, ' S298=',S298A, ' F298=',F298
WRITE(*,*) ' (REQUIERES DE MAS GRUPOS FUNCIONALES? ES/NO)'
READ(*,1000) SI
IF (SI.EQ.'S') GOTO 7
WRITE(*,*) '
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO'
WRITE(*,*) ' PRESENTES EN EL COMPUESTO?'
READ(*,*) CARB
WRITE(*,*) ' (CUAL ES EL NUMERO DE ATOMOS DE HIDROGENO?'
READ(*,*) HID
C
C PASO 7 DEL METODO
C
S298B=S298B+S298A-TAB431(1,2)*CARB-(HID/2)*TAB431(2,2)
CALL SEGINT (TEMP,SUMINT2,SUMINT3)
DHF=H298+DH298-CARB*SUMINT2-(HID/2)*SUMINT3
ENTFOR=S298B+S298/TEMP-CARB*SUMINT2-(HID/2)*SUMINT3
ENLIEF=DHF-TEMP*ENTFOR
WRITE(*,*) '
*
*
WRITE(*,*) ' ENTROPIA A 298=',S298B

```

C
C
C
C

```

WRITE(*,*)
*
*
WRITE(*,*)      ENALPIA DE FORMACION A',INT(TEMP),' DIC=',DHF
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)      ENTROPIA DE FORMACION A',INT(TEMP),' DIC=',ENTFOR
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)      ENERGIA LIBRE DE FORM A',INT(TEMP),' DIC=',ENLIB

END

SUBROUTINE INTEGRAL (TEMP,SUMTOT,H,I0)
REAL Y(500),SDH298(10),SS298(10),SDF298(10),TAB424(20,10),TAB426(
*19,10),TAB428(22,10),TAB431(2,10),SINT2(500)
COMMON /TA431/TAB431
COMMON /TA424/TAB424,TAB426,TAB428
COMMON /SIN/SINT2
COMMON /IP/IPOT,IPOT2,IPOT3,SDH298
WRITE(*,*)'***** K=',K1,'*****'
SUMTOT=0
T298=298
H=2.00
SINTER=(TEMP-T298)/H
WRITE(*,*)' TEMP-T298',TEMP-298,' TEMP=',TEMP,' N=',SINTER
Y(0)=T298
WRITE(*,*)' Y(0)=' ,Y(0)
J=0
DO 10 I=1,((TEMP-T298)/H)
J=J+H
Y(I)=T298+J

10 CONTINUE
WRITE(*,*)
*
*
S=(TEMP-T298)/H
WRITE(*,*)' S=',S
WRITE(*,*)
DO 200 IHL=0,S

IF (IPOT.GT.20) GOTO 20

Y(IHL)=(TAB424(IPOT,4)+TAB424(IPOT,5)*EXP(-TAB424(IPOT,6
*)/(Y(IHL)**TAB424(IPOT,7)))-TAB424(IPOT,8)*EXP(-TAB424(IPOT,9)/Y(
*IHL)**TAB424(IPOT,10)))
GOTO 50

20 IF (IPOT.GT.39) GOTO 30

Y(IHL)=(TAB426(IPOT2,4)+TAB426(IPOT2,5)*EXP(-TAB426(IPOT
*2,6)/(Y(IHL)**TAB426(IPOT2,7)))-TAB426(IPOT2,8)*EXP(-TAB426(IPOT2,
*9)/Y(IHL)**TAB426(IPOT2,10)))
GOTO 50

30 Y(IHL)=(TAB428(IPOT3,4)+TAB428(IPOT3,5)*EXP(-TAB428(IPOT
*3,6)/(Y(IHL)**TAB428(IPOT3,7)))-TAB428(IPOT3,8)*EXP(-TAB428(IPOT3,
*9)/Y(IHL)**TAB428(IPOT3,10)))
50 XLIH=Y(IHL)

```

```

200 CONTINUE
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,*) S=' ,S,' NWRITE=' ,N,LI
    WRITE(*,*)
    DO 70 I=1,S
    IF (V(2*I).EQ.N,LI) GOTO 100

```

```

    SUMINT=SUMINT+2*Y(2*I)
70 CONTINUE
    DO 80 I=1,(S-1)
    IF (V(I).EQ.N,LI) GOTO 100
    SINT2(I)=Y(I)
80 CONTINUE
    DO 83 I=1,(S-1)
83 SUMINT=SUMINT+SINT2(I)
100 SINTOT=(V(0)+2*N,LI+SUMINT)/(H/2)

```

```

    WRITE(*,*)
    *
    *
    WRITE(*,*) SUMINT=' ,SUMINT
    WRITE(*,*)
    *
    END

```

C
C
C
C

```

SUBROUTINE SEGINT (TEMP,SJINT2,SJINT3)
REAL Y(500),TAB431(2,10)
COMMON /TAB431/TAB431
SINT2=0
K=0
20 H=2.0
Y(0)=298
S=((TEMP-298)/H)
K=K+1
DO 10 J=1,S
I=I+H
10 Y(J)=298+J
    DO 30 J=0,((TEMP-298)/H)
    Y(J)=TAB431(K,4)+TAB431(K,5)*EXP(-TAB431(K,6)/(V(J)**TAB431(K,7)))
    *-TAB431(K,8)*EXP(-TAB431(K,9)/(V(J)**TAB431(K,10)))
    N,LI=Y(J)
30 CONTINUE
    WRITE(*,*) S=' ,S
    DO 40 I=1,((TEMP-298)/H)
    IF (V(2*I).EQ.N,LI) GOTO 60
    SUMINT=SUMINT+2*Y(2*I)
40 CONTINUE
    DO 70 I=1,((TEMP-298)/H)
    IF (V(2*I-1).EQ.N,LI) GOTO 80
    SINT2=SINT2+4*Y(2*I-1)
70 CONTINUE
80 IF (K.EQ.1) THEN
    SJINT2=SJINT2+(Y(0)+SUMINT+SINT2)*N,LI
    ELSE
    SJINT3=SJINT3+(Y(0)+SUMINT+SINT2)*N,LI

```

```
ENDIF
WRITE(*,*) '0000000000000000000 K=',K,' 00000000000000000000'
IF (K.EQ.2) GOTO 100
GOTO 20
WRITE(*,*)
*
*
100 WRITE(*,*) ' SUINT2=',SUINT2,' SUINT3=',SUINT3
WRITE(*,*)
*
*
*
END
```

RUCI: DATA

RESL TAB424(20,10),TAB426(19,10),TAB428(2,10),TAB431(2,10)
 CHARACTER TIF424(63)*0
 COMMON /TAB24/TAB424,TAB426,TAB428
 COMMON /TAB31/TAB431
 COMMON /T1424/TIF424

DATA TAB424/-10118,-4930,-1796,602,6243,27340,27097,33424,-13165,
 *16196,24562,20184,18560,17566,51236,48808,53336,33003,3,551, 3,4486,
 *7, 27,425,9,31,-11,855,-36,47,26,225,7,8165,23,9965,5,85,30,31,1,
 *5,32,-23,03,-1,355,17,05,16,01,21,55,42,605,22,75,10,7273,-4,6217,
 *-2,5433, -3930,2000,6790,12060,8141,25243,25000,32060,18005,21740
 *32240,26050,23600,22910,55330,51360,57060,5164,8,7333,8,5644,7,
 * 4,7376,3,682,-,6214,-2,469,3,4382,2,499
 *1,6538,1,5307,1,6606,4,9218,-0,0015,2,6362,3,1836,5,9189,7,5007,8
 *5,5582,8,0606,1,4345,1,3635,2,3297, 20,441,136,8702,75,9952,89,67
 *97,15,3919,24,0973,12,4458,36,4231,31,4786,62,5821,102,8316,78,599
 *3,62,2851,60,2442,66,6656,49,9143,64,5906,10,8720,74,6089,47,6491,
 * 1013,8229,788,7739,601,8911,733,9538,527,1308,1133,5426,21,358
 *5,321,4962,134,8699,562,9594,511,5828,874,4157,1110,9532,990,4639,
 *578,8831,700,3515,949,4988,1174,9378,1269,0479,1587,2948, 1,0489
 *1,038,9953,1,0396,0,9644,1,0744,0,5,0,9048,0,803,0,999,0,9573,1,
 *0464,1,0843,1,059,0,987,1,0163,1,0596,241,1387,1,1915, 0,120,30
 *19,61,3229,81,7698,0,20,441,0,30,7839,0,40,8819,81,7638,61,3229
 *3,440,8819,20,441,40,8819,0,74,9247,43,4881, 0,832,8313,241013
 *8,8229,0,1013,8229,0,527,1306,0,8+1013,8229,0,986,1985,1174,937
 *8, 0,1,0452,241,0489,0,1,0489,0,0,9664,0,8+1,0489,0,1,092
 *8,1,1387/

DATA TAB426/24629,6190,4094,150,-546,-56,-622,1468,-242,-42,498
 *-576,138,2248,378,-762,1198,1178,-722, 31,0353,23,45,24,25,15,4
 *2,19,98,4,98,3,35,4,99,3-5,15,4,52,3,44,5,71,4,85,4,74,6,12,4,74,3
 *3,9, 15380,-770,-3120,-4410,-6480,-1540,-1620,-20,-1180,-1590,-1
 *040,-1930,-890,540,-1070,-2180,-630,-240,-1730, -1,7273,-5,556,
 *2,3485,-1,8728,-4,7552,2,6826,5,4945,5,1851,3-5,0336,1,556,4,5367,
 *3,6537,2,9896,4,7228,2*3,8571,3,4805, 30,1047,86,9988,70,5966,95
 *1,6365,91,0076,102,9302,115,3182,116,5713,3+117,2347,112,8656,124,6
 *332,126,792,128,1617,125,9625,2+127,331,126,9819, 4304,6037,1281
 *9,927,1877,9257,4311,289,972,7163,1040,8363,1362,2304,1170,5749,3*4
 *1084,4398,2470,485,3819,4942,2640,9182,2189,8807,3032,288,2+2403,6
 *929,2616,9819, 1,3222,1,1221,1,1852,1,321,1,1001,1,0906,1,1394,1
 *1,1148,3+1,1022,1,2944,1,3044,1,2462,1,2193,1,2661,2+1,2294,1,2473,
 * 32,9162,82,7124,70,5846,99,2549,87,0564,104,7224,5+122,2821,113
 *0,1267,7+130,5289, 5237,7501,545,5184,813,0059,545,5184,756,9254,
 *1062,1344,5+951,7636,3061,5352,7*2405,6012, 1,1173,0,9912,1,0804
 *0,0,9912,1,0481,1,1013,5+1,0909,1,2706,7-1,2375/

DATA TAB428/150,40,210,1500,460,-50,744,54,26,100,-220,-450,18
 *3,1813,91,41,60,870,650,1600,-276,2624, -4,18,3,01,-4,27,-1,0
 *8,-8,85,-6,43,0,35,0,65,0,62,0,17,0,12,0,69,0,895,3,295,2+0,9,-0,1
 *3,0,07,-0,41,-0,05,7,01,2,8, 1,71,938,1480,3613,2206,2466,246,-2
 *40,-140,-20,-423,-648,1015,885,-13,-153,110,860,790,1570,4660,1890
 *0, 2,2168,-4109,1,0741,3,2258,3,7823,1,4321,-1,6075,-0,5942,-0,3
 *156,-0,6231,0,9122,1,1845,1,8,693,3,0142,-1,9514,-0,2389,-7,2831,0,
 *1936,-0,523,3+0, 93,194,94,1667,93,3095,106,7469,105,6478,107,5
 *63,59,4196,74,1066,89,9889,96,7894,110,6626,126,5265,64,0369,78,53
 *61,54,0869,66,9791,140,4183,128,1843,147,1091,3+0, 1137,6665,12
 *66,8220,1414,2919,1416,3668,1513,4331,1482,6686,653,8562,745,5631,

*750.0491,972.3475,1065.8703,1024.6444,616.9205,721.9341,333.3507,5
 *33.4160,312.1951,2165.9117,1465.2225,3*0., 1.1076,1.1287,1.1428,
 *1.1311,1.1414,1.1443,0.9992,1.022,1.0256,1.098,1.1084,1.1005,0.997
 *3,1.0225,0.9005,.975,.901,1.2143,1.1521,3*0, 3*93.8766,3*108.063
 *1,57.839,74.5838,91.2438,95.8682,112.1937,128.5645,68.6181,84.9976
 *,49.9997,66.5609,119.3679,128.8507,144.9098,3*0. 3*1381.8801,3*1
 *496.1894,779.2506,694.6245,652.7659,1115.4125,1014.5118,943.454,31
 *3.8732,352.8265,504.9147,510.4336,956.997,2097.6983,1839.819,3*0,
 * 3*1.1442,3*1.1513,1.0174,1.0053,0.9996,1.1162,1.0997,1.087,0.89
 *83,0.918,0.9628,0.9686,1.0777,1.2081,1.187,3*0./

DATA TAB431/2*0., 1.3609,31.211, 2*0..0.6684,6.8983, 6.1271
 *,4.8049, 2207.0767,2036.5859,1.281,0.963, 6*0./

DATA TIP424/'-CH3', '>CH2', '>CH-', '>C<', '=CH2', '-C-', '=C
 *H', '=C-', '-CH=CH2', '>C=CH2', '>C<C<', '>C=CH-', '-CH=CH-(cis)',
 *'-CH=CH-(trans)', '>C=C=CH2', '-CH=C=CH2', '-CH=C=CH-', 'HC<', '-
 *C<', '-C<', 'anillo 3-miemb', 'ciclopentano', 'ciclopenteno', 'cicl
 *hexano', 'ciclohexeno', 'ram.simple', 'ram.doble pos 1,1', '1,cis
 *-2', '1,trans-2', '1,cis-3', '1,trans-3', 'ram.simple', 'ram.doble
 * pos 1,1', 'cis-1,2', 'trans-1,2', 'cis-1,3d', 'trans-1,3e', 'cis-
 *1,4', 'trans-1,4', 'ram.doble pos 1,2', 'pos 1,3', 'pos 1,4', 'ram
 *trip, pos 1,2,3', 'pos 1,2,4', 'pos 1,3,5', '1st >CH2', '1st y 2nd
 * >CH2', '1st y 2nd y 3rd >CH2', '1st >CH2', '1st y 2nd >CH2', '1st
 * y 2nd y 3rd >CH2', '1st >CH2', '1st y 2nd >CH2', '1st >CH2', '1st
 * y 2nd >CH2', '1st >CH2', '1st >CH2', '1st y 2nd >CH2', 'cad lat 2
 *o mas C', '3 grupos ady >CH-', 'gruposady >CH-C<', 'C(grafito)',
 * H2(gas)'/

END