

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA
MEZCLAS ASIMETRICAS NO POLARES, CON UNA
REGLA DE MEZCLADO NO CLASICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)
P R E S E N T A :
ING. MARTHA IMELDA MORENO BRAVO



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

I N D I C E

	Págs.
Resumen	
Lista de símbolos	
I. INTRODUCCION	1
1.1 Estructura de este estudio	3
II. ECUACIONES DE ESTADO BASADAS EN LA MECANICA ESTADISTICA	6
2.1 Conjuntos de Gibbs	6
2.2 Funciones de Partición	7
2.3 Función de Partición para un gas ideal	10
2.4 Función de partición para un fluido real	12
2.5 Funciones de distribución en el conjunto canónico	13
2.6 Forma funcional de la función de distribución radial	17
2.7 Potencial de esferas duras	20
2.8 Potencial de Lennard-Jones	24
2.9 Potencial de tres parámetros de Miyano et al.	26
2.10 Teoría de perturbación de líquidos	28
2.11 Ecuación de estado propuesta por Miyano et al.	31
2.12 Cálculo de propiedades de un fluido real con la ecuación de Miyano	33
2.13 Ecuación de estado para mezclas	35
2.13.1 Aproximación de un fluido	35
2.13.2 Nueva regla de mezclado (NRM)	35
2.13.3 Cálculo de propiedades	40

III.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
	3.1 Sistemas binarios	43
	3.2 Sistemas ternarios	58
IV.	CONCLUSIONES	73
V.	BIBLIOGRAFIA	76
APENDICES		
A.	Algoritmo para evaluar la energía de Helmholtz para mezclas, A^N/NKT . (Rutina HELM)	79
B.	Obtención numérica de la presión, P, y de la derivada, $(\partial P/\partial \rho)_{T,N}$. (Rutina PREDER)	87
	B.1 Algoritmo de solución para la obtención numérica de la presión y de la derivada	88
	B.2 Obtención del valor óptimo del incremento en la densidad, $\Delta \rho$	89
C.	Solución de la ecuación de estado con el algoritmo Mathias modificado. (Rutina MATHI)	93
	C.1 Algoritmo de Mathias et al.	93
	C.2 Modificación al algoritmo de Mathias	99
	C.3 Algoritmo de solución para la fase líquida	101
	C.4 Algoritmo de solución para la fase vapor	102
	C.5 Extrapolación para la fase líquida	104
	C.6 Extrapolación para la fase vapor	104
D.	Cálculo del potencial químico, μ_1 , y del coeficiente de fugacidad, ϕ_1 . (Rutina POTQUIM)	105
	D.1 Algoritmo de solución para la obtención del potencial químico y del coeficiente de fugacidad	106
	D.2 Obtención del valor óptimo ΔN_1 para el cálculo numérico del potencial químico	107
E.	Función de distribución radial propuesta por Miyano y Masuoka	109

RESUMEN

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA MEZCLAS ASIMETRICAS NO POLARES, CON UNA REGLA DE MEZCLADO NO CLASICA

En el presente trabajo se ha empleado una ecuación de estado de la mecánica estadística con una regla de mezclado no clásica, que convierte a la ecuación de estado de componente puro en una para la mezcla, sin utilizar el concepto de pseudocomponente.

La ecuación de estado también se puede extender a mezclas utilizando la teoría de un fluido. De aquí se obtienen dos ecuaciones de estado diferentes. La primera utiliza la regla de mezclado no clásica y la segunda utiliza la regla de mezclado clásica de van der Waals usando el concepto de pseudocomponente. En ambos casos se parte de la misma ecuación de estado para fluido puro.

De lo anterior se desprende el primer objetivo de este trabajo:

1. Comparación del cálculo del equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias y ternarias de componentes con moléculas de diferente tamaño no polares, utilizando la nueva regla de mezclado (NRM), con los cálculos obtenidos al utilizar un modelo de mezcla de van der Waals o de un fluido (vdW1), partiendo de la misma ecuación de estado para componentes puros.

Debido a la gran importancia que tienen las ecuaciones cúbicas de estado como la ecuación de Peng-Robinson, se consideró conveniente comparar los resultados de estas ecuaciones y los obtenidos con la ecuación de estado de la mecánica estadística, cubriéndose así el siguiente objetivo:

2. Comparación en los cálculos del equilibrio líquido-vapor para mezclas utilizando la regla de mezclado de un fluido o de van der Waals, aplicada a la ecuación de estado de la mecánica estadística y a la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Los resultados obtenidos del cálculo del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios y ternarios, ha permitido obtener conclusiones acerca del camino a seguir en el desarrollo de una nueva ecuación de estado y sus reglas de mezclado, para la representación adecuada del equilibrio de fases de mezclas multicomponentes.

Lista de símbolos.

a	parámetro de atracción de la ecuación de estado
A	energía de Helmholtz
d	diámetro de esfera dura
f	fugacidad
g	función de distribución radial
k	constante de Boltzmann
k_{ij}	parámetro de interacción binaria
N	número de moléculas o número de moles
P	presión
r	distancia intermolecular
t	distancia relativa, r/d
T	temperatura
u	potencial intermolecular
V	volumen
x	fracción mol
y	densidad reducida
Z	factor de compresibilidad

Superíndices.

CS	Carnahan-Starling
h*	esfera dura
M	propiedad de la mezcla
PV	Pecus-Yevick
r	propiedad residual
•	cantidad adimensional
*	propiedad en el estado ideal

Subíndices.

c	constante crítica
cl _{as}	función clásica
esp	propiedad especificada
hs	esfera dura
i	componente i
lla	propiedad en el límite de la región permitida
mc	propiedad mecánica crítica
x	propiedad de la mezcla
o	modelo de esfera dura

Letras griegas.

β	parámetro definido en la sección 2.1
γ	tercer parámetro definido en la ec. (2-47)
δ_{ij}	parámetro definido en la ec. (2-95)
Δ	incremento de la propiedad
c	parámetro de profundidad en la función de potencial
μ	potencial químico
ρ	densidad
ϕ	coeficiente de fugacidad o función de potencial
σ	diámetro de colisión

Capítulo I

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

El uso de modelos que relacionen los efectos de la temperatura, presión y composición, para la adecuada predicción del equilibrio de fases de mezclas multicomponentes, son frecuentemente requeridos para propósitos de diseño de equipo y procesos.

Entre estos modelos se encuentran las ecuaciones de estado, las cuales se dividen principalmente en dos tipos: empíricas o semiteóricas; y aquellas que se basan en la mecánica estadística.

Las ecuaciones semiteóricas están basadas en modelos moleculares simplificados; los parámetros de tales ecuaciones generalmente tienen un significado físico. Las ecuaciones más comunes de este tipo se desarrollan a partir de la teoría de van der Waals y se conocen comúnmente como ecuaciones de estado cúbicas, porque la presión es una función cúbica del volumen. Tales ecuaciones contienen parámetros ajustables, los cuales son determinados a partir de datos experimentales. Su extensión a mezclas es obtenida mediante reglas de mezclado, las cuales pueden contener uno o más parámetros de interacción binaria, y que convierten a las ecuaciones de estado de componentes puros en una ecuación de estado de mezclas utilizando el concepto de pseudocomponente. Estas ecuaciones son utilizadas con gran frecuencia en los cálculos de equilibrio líquido-vapor, y constituyen la mejor alternativa con que cuentan los simuladores de proceso actuales para este propósito [1], [2] y [3].

Ecuaciones de estado basadas en la mecánica estadística se han desarrollado para varias mezclas de fluidos, tales como mezclas de especies polares y no polares, o especies de formas y tamaños diferentes. Las ecuaciones de este tipo más utilizadas para cálculos

de equilibrio líquido-vapor se han desarrollado a partir de la teoría de perturbación. En la mayoría de los casos la extensión a mezclas se hace con apoyo del concepto de pseudocomponente, aunque ya se han formulado algunos modelos que tratan de evitar esta aproximación.

Miyano et al. [4], [5] y [6] han propuesto una ecuación de estado generalizada que emplea una nueva regla de mezclado basada en la teoría de perturbación de la mecánica estadística, que convierte a la ecuación de estado de fluido puro en una para la mezcla sin utilizar el concepto de pseudocomponente.

Sin embargo, la ecuación de estado de Miyano et al. se puede extender también a mezclas utilizando la teoría de un fluido. De aquí que se obtienen dos ecuaciones de estado diferentes. La primera utiliza una regla de mezclado no clásica y la segunda utiliza la regla de mezclado clásica de van der Waals. En ambos casos se parte de la misma ecuación de estado para fluidos puros.

De lo anterior se desprende el primer objetivo de este trabajo:

1. Comparación del cálculo del equilibrio líquido-vapor para mezclas de moléculas de diferente tamaño (asimétricas) no polares, utilizando la nueva regla de mezclado propuesta por Miyano et al. (NRM), con los cálculos obtenidos al utilizar un modelo de mezcla de van der Waals o de un fluido (vdW1), partiendo de la misma ecuación de estado para componentes puros.

Dada la gran importancia que tienen las ecuaciones cúbicas de estado es conveniente comparar los resultados que se obtienen con estas ecuaciones y los que proporcionan la ecuación de estado de Miyano, que tiene un fundamento más riguroso. Así, el segundo objetivo de este trabajo es el siguiente:

2. Comparación en los cálculos del equilibrio líquido-vapor para mezclas asimétricas no polares utilizando la regla de

mezclado de un fluido o de van der Waals, aplicada en la ecuación de estado de Miyano y en la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson.

El primer objetivo nos proporciona la influencia de la regla de mezclado. En el segundo propósito, se estudia la influencia de la ecuación de estado de fluido puro, más no la que tiene la nueva regla de mezclado, ya que en ambos casos se usa la teoría de un fluido.

De los resultados que se obtengan al realizar los cálculos de equilibrio de fases de sistemas binarios y ternarios, permitirá concluir acerca del camino a seguir en el desarrollo de una nueva ecuación de estado y regla de mezclado, para la representación adecuada del equilibrio de fases de mezclas multicomponentes.

1.1 Estructura de este estudio.

En el capítulo II se plantean los conceptos teóricos fundamentales de la mecánica estadística. Las propiedades termodinámicas se calculan a partir de la función de partición canónica, Q , teniendo como variables (N, V, T) . Después se presentan los principios fundamentales de la teoría de perturbación de Barker y Henderson, que ha servido de base al desarrollo de muchas ecuaciones de estado. Por último se introduce la ecuación de Miyano, que se deduce en el marco de la teoría de perturbación, y se presenta su extensión a mezclas por dos caminos. El primero se apoya en la teoría de un fluido y el segundo utiliza un aproximación para la función radial de distribución de mezclas, dando origen a la nueva regla de mezclado. En el capítulo III, se presentan los resultados obtenidos en el cálculo del equilibrio líquido-vapor para algunos sistemas binarios y ternarios asimétricos no polares. Para cada una de las mezclas se presenta el comportamiento que siguen cada uno de los siguientes modelos:

- 1) Modelo de nueva regla de mezclado (NRM) en la ecuación de estado generalizada, propuesta por Miyano.
- 2) Modelo de regla de mezclado de un fluido o de van der Waals (vdW1) aplicada en la ecuación de estado de Miyano.
- 3) Modelo de regla de mezclado clásica aplicada en la ecuación de Peng-Robinson (P-R).

Se indican también los valores de los parámetros de interacción binaria empleados en las reglas de mezclado.

En el capítulo IV se presentan las conclusiones obtenidas a partir de la información generada en el capítulo anterior, y se dan recomendaciones para el desarrollo de futuras ecuaciones de estado sobre todo en lo referente a las reglas de mezclado.

En el apéndice A se presentan tablas que contienen la información necesaria, así como el algoritmo para la obtención de la energía de Helmholtz para mezclas, A^N/KT , con el modelo de Miyano. En el apéndice B se presentan las ecuaciones para el cálculo numérico de la presión y su derivada con el volumen. Con el fin de garantizar una buena exactitud y estabilidad en los cálculos de la presión y su derivada, se reporta el análisis de la obtención del valor óptimo del incremento de la densidad, $\Delta\rho$ para el cálculo de las derivadas numéricas. En el apéndice C, se presenta la solución de la ecuación de estado generalizada, utilizando el algoritmo de Mathias [7], al cual se le hicieron ciertas modificaciones en el presente trabajo, con el fin de no emplear información acerca del valor de la densidad mecánica crítica, ρ_{nc} , como criterio de extrapolación para la fase líquida. En el apéndice D se presentan las ecuaciones para la obtención del potencial químico y de los coeficientes de fugacidad. Los cálculos de los potenciales químicos son realizados por diferenciación numérica de tres puntos. Se presenta también el criterio que se siguió para la obtención del valor óptimo del incremento en el número de moles, ΔN_1 , para el

cálculo de las derivadas numéricas. Por último, en el apéndice E se presentan las gráficas del comportamiento que sigue la función de distribución radial en el punto de contacto, $g_{ij}^0(r = d_{ij})$, con distintos valores de la composición, x_i , y la densidad reducida, y , para la aproximación de Percus-Yevick y Miyano-Masuoka.

Para los cálculos del equilibrio líquido-vapor se utilizó el algoritmo desarrollado por Romero et al. [8] para mezclas multicomponentes. Los programas de cómputo de Romero usan las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong [9] y Peng-Robinson [10] con reglas de mezclado de un fluido.

La subrutina KEQUIL del programa principal de equilibrio de fases presentado por Romero et al., PHASEQ, fue modificada y se introdujeron las rutinas de cálculo descritas en los apéndice A-D, lo cual permite al empleo de este programa no sólo para ecuaciones de estado cúbicas sino también para ecuaciones generadas a partir de la mecánica estadística. En caso de querer introducir una nueva ecuación de estado sólo se necesita escribir la rutina de cálculo de la energía de Helmholtz, A , en función de la temperatura, composición y densidad. El programa de cómputo se encarga de todos los cálculos necesarios para predecir el equilibrio de fases líquido-líquido-vapor.

Capítulo II

ECUACIONES DE ESTADO BASADAS EN LA MECANICA ESTADISTICA

Las ecuaciones de estado teóricas generalmente son desarrolladas usando la teoría del virial, las teorías de la función de distribución o alguna forma de modelo de celda o teoría de volumen libre.

Las ecuaciones de estado que usan la teoría del virial dan buenos resultados en el tratamiento de gases y mezclas gaseosas, pero fallan para representar el estado líquido.

Las primeras ecuaciones teóricas que representaron la fase líquida fueron originadas utilizando modelos de celda o teorías de volumen libre. En los últimos veinte años se han desarrollado un buen número de ecuaciones que utilizan funciones de distribución, sobre todo en el marco de la teoría de perturbación. Estas ecuaciones pueden describir tanto el estado gaseoso como el líquido para mezclas multicomponentes. Se espera que este tema se siga desarrollando ya que los resultados obtenidos muestran que van en la dirección correcta. En este trabajo se estudia el comportamiento de una ecuación de estado desarrollada en el marco de la teoría de perturbación de líquidos.

2.1 Conjuntos de Gibbs.

La definición de un conjunto de sistemas (del inglés "ensemble") fué introducido por Gibbs [11] en 1902 como la base conceptual de la mecánica estadística. Un conjunto es una construcción conceptual de un gran número de sistemas, cada uno construido para ser una réplica del sistema termodinámico macroscópico.

Gibbs dió la siguiente descripción "... imaginemos un gran número de sistemas independientes e idénticos en naturaleza, pero en los cuales las moléculas tuvieran diferentes posiciones y

velocidades ...". Por lo tanto, dado un sistema macroscópico, K_0 , con una distribución de posiciones y velocidades, podemos hacer X imágenes de K_0 (esto es K_1, K_2, \dots , etc.), cada uno con diferente distribución de configuraciones y velocidades. En el espacio de fase $6N$ -dimensional originalmente construido por K_0 , (es decir, el estado dinámico de un sistema tridimensional de N partículas, determinado por la especificación de las posiciones r_i y momentos P_i de las moléculas) cada uno de los X sistemas es representado por un punto. Todos ellos forman una nube en el espacio de fase. Esta colección de sistemas es llamado un conjunto.

Por ejemplo, si se tiene un sistema contenido en un volumen V , formado por N moléculas de un solo componente y se conoce que tiene una energía E , es decir, es un sistema aislado con N, V y E fijos, entonces cada miembro del conjunto es un sistema con las restricciones impuestas pero donde las moléculas pueden estar en diferentes posiciones y tener diferentes velocidades. Las propiedades termodinámicas se calculan como el valor promedio de esta propiedad sobre todos los miembros del conjunto, utilizando el principio de igualdad de probabilidades a priori. De aquí que se postule que el promedio de una propiedad mecánica calculada en el conjunto de sistemas pueda ser igualada a su propiedad termodinámica correspondiente.

El conjunto más comunmente usado en la termodinámica estadística es el *conjunto canónico*, en el cual el sistema individual contiene N partículas, volumen total V y temperatura T fijos. Si se tienen las restricciones macroscópicas de N, V y la energía total E , el resultado es un *conjunto microcanónico*. Si las restricciones son V, T y μ (potencial químico) constantes se obtiene un *conjunto gran canónico*.

2.2 Funciones de Partición.

La conexión fundamental entre los niveles de energía de la mecánica cuántica disponibles en un sistema de N -cuerpos y sus

propiedades termodinámicas se lleva a cabo por una función llamada *función de partición*.

A cada conjunto se asocia una función de partición, las cuales se relacionan con funciones termodinámicas conocidas.

En la Tabla 2.1 se presentan las funciones de partición más comunes y las ecuaciones que las relacionan con las propiedades termodinámicas.

Tabla 2.1 Resumen de Conjuntos.

Tipo de conjunto	Variables fijadas	Función de partición	Relación termodinámica
Canónico	N, V, T	$Q = \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i)$	$A = -KT \ln Q$
Microcanónico	N, V, E	$\Omega = \sum_i 1$	$-TS = -KT \ln \Omega$
Gran canónico	μ, V, T	$\Theta = \sum_{i, M} \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]$	$-PV = -KT \ln \Theta$
Isotérmico - isobárico	N, P, T	$Y = \sum_{i, V} \exp[-\beta(PV + \epsilon_i)]$	$G = -KT \ln Y$

En las ecuaciones de la Tabla 2.1, $\beta = 1/kT$ y ϵ_i son las energías de los diferentes estados cuánticos en que puede estar el sistema de las N moléculas, respetando siempre las restricciones impuestas por las variables fijadas.

Para un sistema que está formado por un número grande de moléculas y a temperaturas suficientemente altas, las leyes de la mecánica clásica pueden ser usadas en lugar de la mecánica cuántica. Este tratamiento clásico es posible si la diferencia de energía entre los estados cuánticos adyacentes ΔE son mucho más pequeños que kT . La energía del sistema se calcula sumando las contribuciones de la energía cinética de las moléculas y la energía potencial de atracción entre ellas, $V_M(r_M)$. Usando la formulación Hamiltoniana se tiene:

$$H_N(P^N, r^N) = \frac{1}{2m} \sum_1 P_i^2 + V_N(r^N) \quad (2-1)$$

donde el Hamiltoniano H_N del sistema es definido como la energía total, y es una función de las variables cinéticas (esto es, el momento lineal, P) y de las variables espaciales (de las posiciones al centro de masa r_i de las partículas). En la ecuación (2-1) se incluyen solamente la energía translacional de las moléculas por simplicidad.

La función de partición del conjunto canónico, en el límite clásico se calcula mediante la siguiente ecuación

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dP_1 \dots dP_N dr_1 \dots dr_N \exp[-\beta H_N(P^N, r^N)] \quad (2-2)$$

donde h es la constante de Planck.

Esta función de partición Q puede servir para derivar una ecuación para la energía de Helmholtz, A , usando la siguiente relación

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad (2-3)$$

Se debe notar que la energía de Helmholtz, A , es el potencial termodinámico cuyas variables independientes naturales son las mismas del conjunto canónico, esto es (N, V, T) . La ecuación (2-3) es la conexión entre la termodinámica y la función de partición canónica, y es posible derivar a partir de ella todas las propiedades termodinámicas.

Utilizando las relaciones usuales de la termodinámica, se tiene que

$$P = -kT \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2-4)$$

de donde al sustituir la ec. (2-3) en la ec. (2-4) queda:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2-5)$$

o bien

$$P = kT\rho^2 \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial\rho} \right)_{N,T} = -kT\rho^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\rho} \right)_{N,T} \quad (2-6)$$

Para el potencial químico se tiene

$$\mu_1 = -kT \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial N_1} \right)_{V,T} = kT \left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial N_1} \right)_{V,T} \quad (2-7)$$

La expresión para la energía interna es la siguiente

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial T} \right)_{N,V} = -kT^2 \left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2-8)$$

y para la entropía, la ecuación es

$$S = kT \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial T} \right)_{N,V} = -kT \left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2-9)$$

Las ecuaciones (2-6) y (2-7) son las ecuaciones básicas para obtener la presión y el potencial químico en función de la energía de Helmholtz, que a su vez se obtuvo de la función de partición mediante la ecuación (2-3). Ver los Apéndices B y D.

Entonces se puede afirmar que la función de partición conecta cantidades a nivel molecular (tales como potenciales de interacción y frecuencias vibracionales) con propiedades macroscópicas (tales como PV y energía). Para sistemas muy simples como moléculas de gas ideal (no tienen energía potencial) es posible evaluar la función de partición en forma sencilla. Para moléculas con interacciones más reales, la dificultad para evaluar la función de partición aumenta.

2.3 Función de partición para un gas ideal.

En un gas ideal no existen fuerzas de interacción entre las moléculas y por lo tanto $V_M(r_M) = 0$.

En un gas monoatómico, únicamente el movimiento

translacional de las partículas contribuye a la energía cinética, $P^2/2m$, donde P es el momento y m es la masa de la molécula. Entonces el Hamiltoniano (la energía total) para N moléculas está dada por

$$H_N = \sum_i^N \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (2-10)$$

donde i es para la i -ésima molécula. Para partículas idénticas, la masa m es la misma. El momento P_i es una cantidad vectorial y en tres dimensiones se calcula sumando cada contribución

$$P_i^2 = P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2 \quad (2-11)$$

y de acuerdo a la ec. (2-2) la función de partición estará dada por

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^L dx_1 \int_0^L dy_1 \int_0^L dz_1 \dots \int_0^L dz_N \int_{-\infty}^{+\infty} dP_{1x} \int_{-\infty}^{+\infty} dP_{1y} \int_{-\infty}^{+\infty} dP_{1z} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dP_{Nz} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N \left(P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2 \right) \right] \quad (2-12)$$

donde L es la longitud de los lados del volumen, $V = L^3$. Puesto que la integral es independiente de las posiciones ($x_1, y_1, z_1, \dots, z_N$), la integración espacial da un factor de L^{3N} ó V^N . La integración sobre el momento está dada por términos de la forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} p^2 \right] dp = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} = (2\pi mkT)^{1/2} \quad (2-13)$$

Entonces,

$$Q = \frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \quad (2-14)$$

si se introduce la longitud de onda térmica de Broglie,

$\Lambda = (h^2/2mkT)^{1/2}$, se obtiene

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (\text{gas ideal}) \quad (2-15)$$

Esta función de partición puede ser usada para derivar las propiedades termodinámicas del gas ideal.

2.4 Función de partición para un fluido real.

En un fluido real se debe tomar en cuenta el potencial de interacción entre las moléculas. Una aproximación muy común, la cual se adoptará en este trabajo, es que la energía potencial de interacción entre todas las moléculas, $V_N(r_N)$, se puede calcular sumando las energías de interacción entre las parejas de moléculas, esto es:

$$V_N(r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2-16)$$

donde $u(r_{ij})$ es la energía potencial par de interacción entre las moléculas i y j , r_{ij} es la distancia que separa a los centros de las moléculas i y j . La suma se hace sobre todas las parejas, pero cuidando de no contarlas dos veces, por eso la restricción en la suma dada por $i < j$.

La energía total estará dada entonces por la siguiente expresión (ver ecuación 2-1):

$$H_N = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2-17)$$

En la ecuación anterior el lado derecho tiene dos términos. El primero depende sólo de la cantidad de movimiento y el segundo sólo de las posiciones de las moléculas. Entonces, al sustituir la ecuación (2-17) en la ecuación (2-2), la integral se puede agrupar en dos partes, como se indica en la siguiente expresión:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp_1 \dots dp_N \exp \left[- \frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2 \right] \cdot \int dr_1 \dots dr_N \exp \left[- \beta \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right] \quad (2-18)$$

La primera integral es idéntica a la función de partición del gas ideal, excepto por el término V^N de la ecuación (2-15). Sustituyendo el resultado que se obtuvo en el punto anterior (2.3), se obtiene la siguiente expresión

$$Q = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dr_1 \dots dr_N \exp \left[- \beta \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right] \quad (2-19)$$

Esta ecuación es la función de partición general para un gas real monoatómico. La integral se conoce como integral configuracional o función de partición configuracional y se designa por Q_{conf}

$$Q_{\text{conf}} = \int dr_1 \dots dr_N \exp \left[- \beta \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right] \quad (2-20)$$

y la función de partición para el fluido real queda:

$$Q = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_{\text{conf}} \quad (2-21)$$

donde

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{1/2} \quad (2-22)$$

Para un gas ideal $Q_{\text{conf}} = V^N$.

2.5 Funciones de distribución en el conjunto canónico.

La función de partición se obtiene con relativa facilidad para sistemas físicos simples, tales como los gases ideales, pero

para potenciales de interacción más generales $u(r)$, las funciones de partición son difíciles de evaluar. Como una alternativa, se han desarrollado entonces las funciones de distribución.

En mecánica estadística la estructura de un líquido (esto es, como las moléculas están arregladas espacialmente) es expresada en términos de cantidades probabilísticas: las funciones de distribución molecular. Las funciones de distribución dan la configuración espacial en tiempo promediado de las moléculas en el líquido y son obtenidas experimentalmente como funciones de distribución radial a partir de la dispersión de rayos X. La descripción estadística se necesita por el gran número de partículas involucradas. Por ejemplo, para una mol de gas, existen 10^{23} moléculas. Es impráctico contarlas a ellas individualmente, es suficiente para propósitos estadísticos conocer como ellas están distribuidas con respecto una de las otras. En el equilibrio, únicamente la distribución espacial de tiempo promediado es de interés. Para procesos dependientes del tiempo, la dinámica del sistema es determinado por un factor adicional, que es una función de distribución de momento.

Existen varias funciones de distribución importantes como: La Función de distribución radial, $g(r)$, especificando la distribución espacial de un par de moléculas; la función de correlación directa, $C(r)$; función de correlación total, $h(r)$ y la función de correlación de fondo, $y(r)$. Para todos los casos prácticos, estas funciones de distribución dan una adecuada descripción de la estructura de los líquidos. Existen tres formas de obtener estas funciones de distribución : (i) a partir de experimentos de dispersión de rayos X; (ii) a partir de simulación por computadora, usando el método de Monte Carlo o el método de Dinámica molecular; y (iii) a partir de las teorías de ecuación integral. Los métodos (ii) y (iii) trabajan con modelos de fluido hipotético basados sobre ciertos potenciales de interacción

molecular, generalmente expresados en la forma de funciones matemáticas (por ejemplo, el potencial de esferas duras, o el potencial de Lennard-Jones).

El significado de la función de distribución radial se puede explicar en función de los términos de probabilidades. Dada una molécula en el volumen diferencial dr_1 a una posición r_1 , la probabilidad de encontrar cualquier molécula de las $N-1$ moléculas restantes en dr_2 a r_2 está relacionada a la función de distribución radial de dos cuerpos $g^{(2)}(r_{12})$ por

$$\frac{\rho^2}{N} g^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 \quad (2-23)$$

Llevando a cabo una transformación de variables para los vectores posición $r'_1=r_1$ y $r'_{12}=|r_2-r_1|$ se obtiene la probabilidad de que una molécula específica esté en dr'_1 a r'_1 mientras cualquiera de las restantes $N-1$ moléculas es encontrada en dr'_2 a r'_2 con relación a la primera molécula

$$\frac{\rho^2}{N} g^{(2)}(r'_{12}) dr'_1 dr'_2 \quad (2-24)$$

Si la molécula se mueve sobre el volumen entero (es decir r'_1 puede estar donde sea en V), la integración de la ecuación (2-24) con respecto a dr'_1 da

$$\int_V dr'_1 \frac{\rho^2}{N} dr'_{12} g^{(2)}(r'_{12}) = \frac{\rho^2}{N} V g^{(2)}(r'_{12}) dr'_{12} \\ = \rho g^{(2)}(r'_{12}) dr'_{12} \quad (2-25)$$

La ecuación (2-25) da la probabilidad de que una segunda molécula se encuentre en el volumen dr'_{12} a una distancia r'_{12} desde una molécula central. Para $g^{(2)}$ independientes de las orientaciones, se podría construir una envoltente esférica de espesor dr a una distancia $r(=r'_{12})$ desde una molécula central y calcular la probabilidad de encontrar una segunda molécula (entre las restantes $N-1$ moléculas)

en el espacio anular $4\pi r^2 dr$:

$$\int_0^\pi d\theta \text{ Sen } \theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \rho g^{(2)}(r) dr = \rho g^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2-26)$$

Esta expresión da el número de moléculas en la envoltura esférica de espesor dr a la distancia r desde una molécula central. (Ver la Figura 2.1). Integrando la ecuación (2-26) sobre una distancia de coordinación L se obtiene el número de coordinación $N(L)$:

$$N(L) = \int_0^L \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2-27)$$

donde $N(L)$ cuenta el número de moléculas dentro de una esfera de radio L alrededor de una molécula central, llamado comunmente un contador de vecinos.

La función de distribución $g(r)$ da la distribución de las moléculas a una distancia radial r desde un centro dado. Experimentalmente, corresponde a la función de distribución radial, $g^{(2)}(r) = g(r)$.

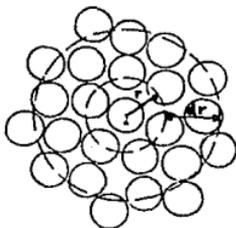


Fig. 2.1 Envoltura esférica de espesor dr a una distancia r desde una molécula central.

2.6 Forma funcional de la función de distribución radial.

La forma funcional de $g(r)$ es dependiente del potencial de interacción y de la densidad. En caso de no existir orden se tendría $g(r) = 1$, lo cual indicaría que las moléculas se distribuyen totalmente al azar y la probabilidad de encontrar una molécula en cualquier parte es la misma siempre. En la Figura 2.2 se muestra el comportamiento cualitativo de $g(r)$ para algunos de los potenciales más comunmente usados, tales como el potencial de esferas duras, el potencial de pozo cuadrado y el potencial de Lennard-Jones para densidades correspondientes al líquido. Cada uno refleja algunas características de su potencial original. La función de distribución radial de esferas duras da un pico afilado en $r=d$ (donde d es el diámetro de las esferas) para los primeros vecinos. Las oscilaciones de más rango representan capas de vecinos sucesivos. Para el potencial de pozo cuadrado, se puede observar dos cúspides afiladas, una elevándose desde la discontinuidad repulsiva y la otra desde la discontinuidad atractiva, en el potencial intermolecular. Para el potencial de Lennard-Jones, la transición desde la repulsión a la atracción es suave, y esto se refleja en la función de distribución radial que es continua y suavizada alrededor de las esquinas.

La función de distribución radial muestra distintas diferencias estructurales para los estados sólido, líquido y gaseoso. Para sólidos cristalinos, las moléculas están arregladas en sitios enrejados. Las moléculas pueden vibrar con respecto a las posiciones de equilibrio, pero raramente ejecutar movimientos de translación a gran escala. Entonces para sólidos cristalinos, la función de distribución radial exhibe un orden de largo alcance. Ver la Figura 2.3 (d). En la Figura 2.3 la densidad aumenta al pasar de la Figura (a) hacia la (b), (c) y (d).

Por otro lado, la función de distribución radial para gases diluidos da un pico sobresaliente en la localización r_0 .

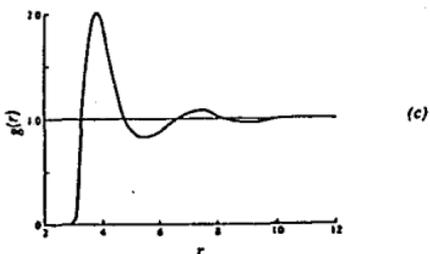
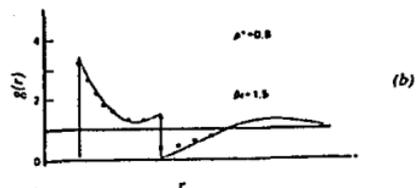
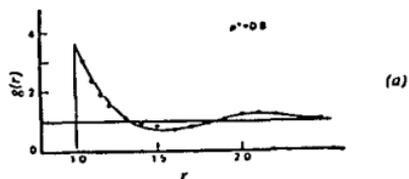


Figura 2.2 Funciones de distribución radial para diferentes potenciales para densidades correspondientes al líquido: (a) $g(r)$ para esferas duras; (b) $g(r)$ para potencial de pozo cuadrado; y (c) $g(r)$ para potencial de Lennard-Jones.

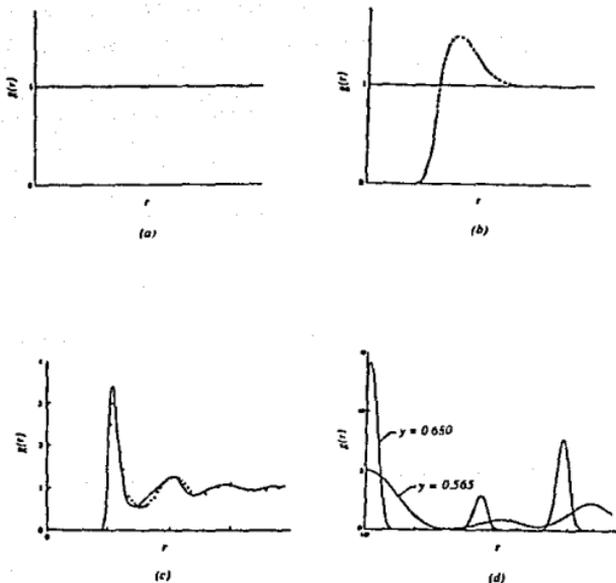


Figura 2.3 Efecto del estado (densidad) sobre las funciones de distribución radial: (a) gas ideal; (b) estado de gas diluido; (c) estado de gas denso; y (d) estado sólido. $\gamma = \pi \rho d^3/6$ es la fracción de empaquetado y es proporcional a la densidad. La densidad aumenta de (a) a (d).

correspondiente a el mínimo en el potencial par. Ver la Figura 2.3 (b). Esta es la distancia donde es más probable encontrar una molécula vecina. Más allá de r_0 , la oportunidad de encontrar otra molécula no es mayor que las obtenidas en el caso promedio (es decir $g(r)=1$). Para un gas ideal, el potencial par es cero, y $g(r)$ es la unidad donde sea. Ver la Figura 2.3 (a). A partir de un punto de vista estructural el gas ideal no tiene estructura y por ello se tiene que $g(r) = 1$ siempre. Para gases reales existe una envoltura de vecinos cercanos lo cual da el máximo que se observa en la Figura 2.3 (b).

En el estado líquido (incluyendo el gas denso), se encuentra una situación intermedia entre el sólido y el gas. La función de distribución par exhibe varios picos, indicando la presencia de envolturas de primeros, segundos y terceros vecinos. Ver la Figura 2.3 (c). Las moléculas no están tan separadas como en los gases diluidos, sin embargo, la estructura es menos regular que en un sólido. Para distancias limitadas, los líquidos y los gases densos poseen un orden de corto alcance.

2.7 Potencial de esferas duras.

El estudio de los fluidos compuestos por esferas duras representa un primer intento en la corrección del comportamiento de un gas ideal. Como se ha mencionado anteriormente, el gas ideal es considerado como aquel en que sus moléculas no tienen energía de interacción. Por consiguiente, las moléculas del gas ideal no tienen volumen excluido y no tienen fuerzas de cohesión, contrario al comportamiento de los gases reales. Para mejorar esto, cada una de las moléculas se rodea de un volumen excluido, es decir, de una coraza dura. La forma más simple de presentarlas es como esferas duras. La energía potencial de interacción u_{H_s} , se puede escribir como

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} +\infty & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (2-28)$$

donde r es la distancia entre los centros de las esferas duras y el subíndice HS se refiere a esferas duras (del inglés "hard spheres"), y d es el diámetro de las esferas. Las fuerzas de interacción, en función del potencial u_{HS} , serán

$$f_{ij} = -\nabla u_{HS}(r_{ij}) \quad r_{ij} = |r_j - r_i| \quad (2-29)$$

donde f_{ij} es la fuerza sobre la molécula i por la molécula j ; y r_j es el vector posición de la molécula j . El gradiente es cero donde sea, excepto a $r=d$, donde $u_{HS}(d) = -\infty$, por lo que la fuerza es una repulsión infinita, $f_{ij} = +\infty$. La energía total, o el Hamiltoniano H_N , es la suma de la energía cinética y la energía potencial (ver la ecuación 2-17)

$$H_N(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{p_j^2}{m} + \sum_{i < j} u_{HS}(r_{ij}) \quad (2-30)$$

y para un conjunto canónico, la función de partición Q será entonces (ver ecuación 2-19)

$$Q = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dr^N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} u_{HS}(r_{ij}) \right] \quad (2-31)$$

La integral configuracional de la ecuación (2-31), aún con el potencial de esferas duras u_{HS} , no es tan simple de resolver en forma analítica.

Puesto que el modelo de esferas duras es idealizado y no existe en la naturaleza, no se pueden obtener sus propiedades a partir de los experimentos. Entonces, existen dos formas de obtener esta información: por simulación por computadora y/o por ecuaciones integrales.

A partir de las ecuaciones integrales y con las aproximaciones de Percus-Yevick [12], dos valores de la presión se obtuvieron: la ecuación virial y la ecuación de compresibilidad.

La ecuación de estado de Percus-Yevick , a partir de la ecuación de compresibilidad resulta como

$$\frac{P^c}{\rho kT} = \frac{1 + \gamma + \gamma^2}{(1 - \gamma)^3} \quad (2-32)$$

y a partir de la ecuación virial

$$\frac{P^v}{\rho kT} = \frac{1 + 2\gamma + 3\gamma^2}{(1 - \gamma)^2} \quad (2-33)$$

donde $\rho = N/V$ y es el número de densidad , γ es la fracción de empaquetado, definida como $\gamma = (\pi/6)\rho d^3$ y γ^2 da la fracción del volumen ocupado por las esferas duras.

Si las aproximaciones de Percus-Yevick fueran exactas se hubieran obtenido los mismos resultados para las dos ecuaciones, esto es, las ecuaciones (2-27) y (2-28) debieran ser iguales. Los resultados obtenidos por simulaciones en computadora pueden considerarse como los valores reales para la ecuación de estado del fluido de esferas duras. Estos resultados están entre los valores que se obtienen de las ecuaciones (2-27) y (2-28), siendo la ecuación de compresibilidad (2-27) la que se acerca más a los valores "experimentales".

Basándose en los coeficientes viriales, Carnahan y Starling [13] y [14] desarrollaron la aproximación de Padé, para representar los datos de simulación de esferas duras,

$$\frac{P^{CS}}{\rho kT} = \frac{1 + \gamma + \gamma^2 - \gamma^3}{(1 - \gamma)^3} \quad (2-34)$$

donde el superescrito CS indica la ecuación de Carnahan y Starling. Esta ecuación se obtiene tomando un promedio de la presión virial (2-33) y la presión de compresibilidad (2-32):

$$\frac{P^{CS}}{\rho kT} = \frac{1}{3} \frac{P^v}{\rho kT} + \frac{2}{3} \frac{P^c}{\rho kT} \quad (2-35)$$

La energía de Helmholtz de esferas duras basada en la ecuación de Carnahan-Starling se obtiene por integración de la ecuación de la presión con el siguiente procedimiento. Integrando la ecuación (2-4) para despejar A se obtiene

$$A = - \int p \, dV + C \quad (2-36)$$

donde la constante de integración C se obtendrá aplicando el límite del gas ideal. Sustituyendo la ecuación (2-34) en (2-36) y tomando en cuenta que $V = N/\rho$ se obtiene

$$A = NkT \int \frac{1 + y + y^2 - y^3}{\rho (1 - y)^3} \, d\rho + C \quad (2-37)$$

Como $\rho = (6/\pi d^3)y$, $y \, d\rho = (6/\pi d^3)dy$ se obtiene

$$A = NkT \int \frac{1 + y + y^2 - y^3}{y (1 - y)^3} \, dy + C \quad (2-38)$$

Efectuando la integral en la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión

$$A = NkT \left[\ln y + \frac{3 - 2y}{(1-y)^2} \right] + C \quad (2-39)$$

Para un gas ideal la ecuación anterior tiene el siguiente límite ($y \rightarrow 0$)

$$A^{gi} = NkT [\ln y + 3] + C \quad (2-40)$$

Por otro lado, utilizando la ecuación de la Tabla 2.1,

$$A = - kT \ln Q \quad (2-41)$$

y con el resultado obtenido para el gas ideal con la ecuación (2-15) se obtiene la siguiente expresión

$$A^{gi} = NkT \ln \left(\rho \Lambda^3 \right) - 1 \quad (2-42)$$

Para obtener la ecuación anterior se utilizó la aproximación de Stirling, válida para números grandes, $\ln N! = N \ln N - N$.

Comparando las ecuaciones (2-40) y (2-42) se obtiene en valor de la constante de integración:

$$c = NkT \left[\ln \frac{\rho}{y} - 4 + \ln \Lambda^3 \right] \quad (2-43)$$

Sustituyendo la ecuación (2-43) en la ecuación (2-39) se obtiene el resultado final para la energía de Helmholtz de un fluido de esferas duras

$$\frac{\Lambda^{c_s}}{NkT} = \ln (\rho \Lambda^3) - 1 + \frac{4y - 3y^2}{(1 - y)^2} \quad (2-44)$$

El superíndice CS es para enfatizar que se utilizó la aproximación de Carnahan-Starling.

La función de partición para este fluido de esferas duras se obtiene sustituyendo la ecuación (2-44) en la ecuación (2-41)

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \exp \left[\frac{N (3y^2 - 4y)}{(1 - y)^2} \right] \quad (2-45)$$

2.8 Potencial de Lennard-Jones.

El potencial de Lennard-Jones es un potencial simple de la forma

$$u(r) = 4c \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-46)$$

donde r es la separación intermolecular, σ y c son las constantes de la fuerza característica de las especies moleculares. Este potencial de Lennard-Jones es presentado en la Figura 2.4.

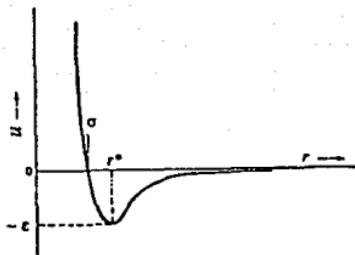


Fig. 2.4 Potencial de Lennard-Jones. El mínimo del potencial ($-c$) ocurre a r^* .

El significado de las constantes c y σ son:

1. El parámetro de energía c tiene unidades de energía y es la profundidad del pozo del potencial $u(r)$ de Lennard-Jones

$$\min u(r) = -c$$
2. El parámetro del tamaño σ tiene la unidad de longitud y se localiza donde $u(r) = 0$

$$u(\sigma) = 0$$
3. La distancia r^* para el mínimo de $u(r)$ ($= -c$) puede ser obtenida estableciendo que $du/dr = 0$ y es relacionada con σ por

$$r^* = (2)^{1/6} \sigma = 1.12246 \sigma$$

Generalmente, σ es expresado en Angstroms (\AA) y ϵ/k (k es la constante de Boltzmann) en Kelvin. Estos valores se pueden determinar a partir de segundos coeficientes viriales y viscosidades de la sustancia.

2.9 Potencial de tres parámetros de Miyano et al.

Con el objeto de representar mejor las propiedades de fluidos reales Miyano et al. [4] y [6] introdujeron un tercer parámetro en la función de potencial como una forma simple de aplicación a cálculos industriales. La función de potencial de tres parámetros empleada, es expresada como

$$\begin{aligned}\phi(r) &= u(r) & \text{a } 0 < r < \sigma \\ &= \gamma u(r) & \text{a } r > \sigma\end{aligned}\quad (2-47)$$

donde γ es el tercer parámetro, el cual es un parámetro de intensidad para la región atractiva y es expresado como una función de la temperatura

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 / T^* + \gamma_2 / T^{*2} \quad (2-48)$$

donde γ_0 , γ_1 y γ_2 son constantes características de la sustancia y son reportadas en la Tabla A.1; $T^* = kT/c$ y es la temperatura reducida.

Miyano et al. correlacionaron segundos coeficientes viriales del Argón usando un potencial m-6, y encontraron que el potencial 18-6 dió el mejor ajuste con los datos experimentales, quedando el potencial expresado como sigue

$$u(r) = \frac{1}{2} 3^{3/2} c \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{18} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-49)$$

el cual es comparado frente al potencial (12-6) en la Figura 2.5.

Para mezclas binarias cuyas moléculas interactúan con el potencial de Lennard-Jones 18-6, la ecuación (2-49) se generaliza de la siguiente forma

$$u_{ij}(r) = \frac{1}{2} 3^{3/2} c_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{18} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2-50)$$

donde i, j son la pareja de moléculas; σ_{ij} y c_{ij} son los parámetros de tamaño y energía, respectivamente. Estos parámetros de interacción cruzada son evaluados como

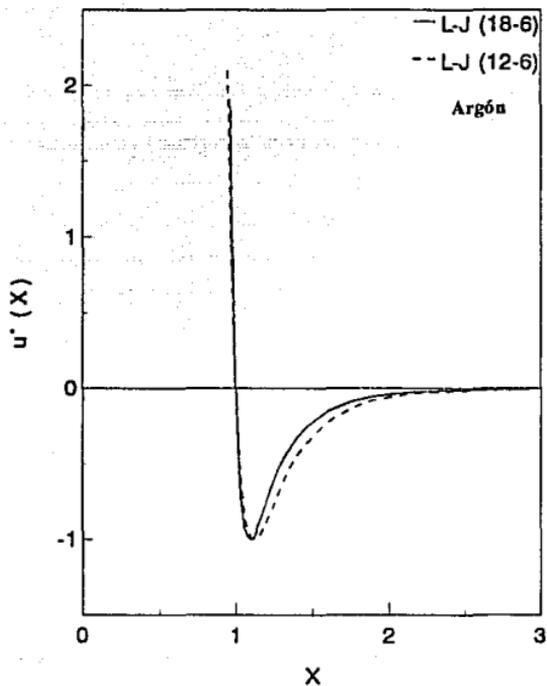


Fig. 2.5 Comparación del potencial de Lennard-Jones (12-6) con el propuesto por Miyano y Masuoka (18-6), donde $X = r/\sigma$ y $u^*(X) = u(X)/\epsilon$.

$$\sigma_{1j} = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_j}{2} \right) \quad (2-51)$$

$$c_{1j} = \left(1 - k_{1j} \right) \left(c_1 c_j \right)^{1/2} \quad (2-52)$$

y

$$\gamma_{1j} = \left(\gamma_1 \gamma_j \right)^{1/2} \quad (2-53)$$

y es el parámetro necesario para utilizarlo en la ecuación (2-47), donde

$$\gamma_1 = \gamma_{01} + \gamma_{11} / T_1^* + \gamma_{21} / T_1^{*2} \quad (2-54)$$

El parámetro k_{1j} es el parámetro de interacción binaria y es reportado en la Tabla A.4 para varios sistemas binarios. Los valores para c_1 , σ_1 , γ_{01} , γ_{11} y γ_{21} son reportados en la Tabla A.1 para distintas sustancias.

2.10 Teoría de perturbación de líquidos.

Entre las teorías de los líquidos, la aproximación por perturbación es una de las más empleadas. El sistema de moléculas es gobernada por un potencial repulsivo y un potencial atractivo, considerado éste último como una perturbación al sistema hipotético de esferas duras.

Van der Waals [18] en 1873, fué uno de los primeros que usó las ideas de la teoría de perturbación, pues consideró a un líquido como un sistema de moléculas de esferas duras con un potencial atractivo

$$P = P_{\text{rep}} + P_{\text{atrac}} \quad (2-55)$$

donde P_{rep} es la contribución a P debida a la parte de repulsión representado por el sistema de esferas duras y P_{atrac} es el correspondiente término del potencial atractivo. De aquí que a partir de esta fecha, surgiera una ecuación de estado aplicable

tanto para gases como para líquidos.

Las técnicas de perturbación pueden ser aplicadas a las propiedades de equilibrio del fluido o a la estructura del fluido. Para las propiedades termodinámicas, la perturbación es aplicada a la energía de Helmholtz a partir de una expansión en series de un parámetro de perturbación λ . La expansión de λ está directamente relacionado con el potencial de perturbación $u_p(r)$, como se explicará a continuación.

Para un fluido cuyo potencial de interacción $u(r)$ puede ser representado por $u_0(r)$, la parte de referencia; y $u_p(r)$, la parte de perturbación, se puede escribir:

$$u(r, \lambda) = u_0(r) + \lambda u_p(r) \quad (2-56)$$

donde λ es un parámetro que varía entre 0 y 1 ($0 \leq \lambda \leq 1$). Cuando $\lambda = 0$, se recupera el sistema de referencia ($u = u_0$) y cuando $\lambda = 1$ se obtiene el sistema total ($u = u_0 + u_p$). La función de partición es (ver ecuación 2-19)

$$Q(\lambda) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dr^N \exp \left\{ -\beta \sum [u_0(r_{ij}) + \lambda u_p(r_{ij})] \right\} \quad (2-57)$$

y puesto que la energía de Helmholtz está relacionada con $Q(\lambda)$ por $A(\lambda) = -kT \ln Q(\lambda)$, se puede hacer un desarrollo de $A(\lambda)$ en términos de λ en una serie de Taylor alrededor de un valor de $\lambda = 0$:

$$A(\lambda) = A(0) + \lambda \frac{\partial A(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 A(0)}{\partial \lambda^2} + \frac{\lambda^3}{3!} \frac{\partial^3 A(0)}{\partial \lambda^3} + \dots \quad (2-58)$$

Por comodidad, cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación anterior se expresarán en forma abreviada de la siguiente forma:

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 \quad (2-59)$$

El término $A_0 = A(0)$ es la energía de Helmholtz del sistema de referencia. En este trabajo, se considerará en la teoría de perturbación al sistema de referencia como un fluido de esferas duras y se utilizará la ecuación (2-44) para representar sus propiedades.

Para obtener las expresiones para A_1 , A_2 y A_3 se debe sustituir la ecuación (2-57) en $A = -kT \ln Q$ y efectuar un desarrollo en series de Taylor. Después se identifican los diferentes términos con las ecuaciones (2-58) y (2-59). Este procedimiento requiere de muchos pasos y se encuentra muy bien explicado en varias referencias. Se recomienda consultar los trabajos de Barker y Henderson [19], [20] y [21] quienes desarrollaron las ecuaciones necesarias para aplicar la teoría de perturbación a fluidos reales.

El término de primer orden se calcula mediante la siguiente expresión

$$A_1 = \frac{N}{2} \lambda \rho \int_0^{\infty} 4\pi r_{12}^2 u_p(r_{12}) g_0(r_{12}) dr_{12} \quad (2-60)$$

El término de segundo orden es expresado como,

$$\begin{aligned} A_2 = & - \frac{\lambda^2 \beta \rho N}{4} \int [u_p(r_{12})]^2 g_0(r_{12}) dr_2 \\ & - \frac{\lambda^2 \beta \rho^2 N}{2} \int u_p(r_{12}) u_p(r_{23}) g_0^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_2 dr_3 \\ & - \frac{\lambda^2 \beta \rho^3 N}{8} \int u_p(r_{12}) u_p(r_{34}) [g_0^{(4)}(r_{12}, r_{13}, r_{14}, \\ & r_{23}, r_{24}, r_{34}) - g_0(r_{12}) g_0(r_{34})] \\ & + \frac{\lambda^2 N}{8} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_0 \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int u_p(r) g_0(r) \right] \right]^2 \quad (2-61) \end{aligned}$$

Si siguiendo la aproximación de Superposición de Kikwood la función de distribución de tres cuerpos, $g_0^{(3)}$, se expresa mediante:

$$g_0^{(3)} = g_0(12) g_0(13) g_0(23) \quad (2-62)$$

2.11 Ecuación de estado propuesta por Miyano et al.

Miyano et al. [4] y [6] utilizan una expresión de la energía de Helmholtz para fluidos puros siguiendo la teoría de perturbación de líquidos de Barker y Henderson [19], [20] y [21] desarrollada en el inciso anterior

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A_0}{NkT} + \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (2-63)$$

A_0/NkT es la energía de Helmholtz del fluido de esferas duras, A_1/NkT y A_2/NkT son las energías de Helmholtz de primer y segundo orden de perturbación al sistema; y A/NkT es la energía de Helmholtz total del fluido en estudio.

La energía de Helmholtz de un fluido de esfera dura es representada por la ecuación de Carnahan y Starling, ec. (2-44),

$$\frac{A_0}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 + \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2} \quad (2-64)$$

donde $y = \pi\rho d^3/6$; $\Lambda = (h^2/2\pi m kT)^{1/2}$ y d es el diámetro de esferas duras.

Siguiendo a Barker y Henderson, Miyano et al. calculan el diámetro de esferas duras d mediante la siguiente ecuación

$$d = \int_0^\sigma \left\{ 1 - \exp[-\beta\phi(r)] \right\} dr \quad (2-65)$$

donde $\phi(r)$ se calcula mediante el procedimiento del inciso 2.9 (ver ecuaciones 2-47 y 2-49).

Para el término de primer orden en la energía de Helmholtz, A_1 , Miyano et al. emplearon una expresión basada en la teoría de perturbación de Barker y Henderson:

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{2\pi\rho}{kT} \int_\sigma^\infty g_0(\rho, r) \phi(r) r^2 dr \quad (2-66)$$

donde g_0 es la función de distribución radial de esferas duras.

Miyano et al. emplean la ecuación de Verlet y Weis para representar g_0 :

$$g_0(r/d, \rho d^3) = 0 \quad r < d$$

$$= g_0^{PV}(r/d_0, \rho d_0^3) + (1/r) \exp[-m(r-d)] \cos[m(r-d)] \quad r > d$$

(2-67)

donde d_0 es el diámetro de esfera dura de Percus-Yevick, y d es el diámetro de esfera dura de Verlet y Weis; m y l son parámetros de corrección determinados por ajuste a las expresiones de Carnahan-Starling.

La función $\phi(r)$ representa el potencial de interacción entre dos moléculas, y es el potencial modificado de Lennard-Jones con coeficientes 18-6 con tres parámetros, ec. (2-47), donde el tercer parámetro, γ , es un parámetro de intensidad para la región atractiva y es dependiente de la temperatura.

Después de efectuar la integral de la ec. (2-66) para una serie de valores de T y ρ , los resultados fueron ajustados por Miyano et al. como una función polinomial en densidad, dando la siguiente ecuación

$$\frac{A_1}{NkT} = 6(3)^{3/2} \gamma \left(\frac{\gamma}{T^*} \right) \left[Z(\gamma, c)_{\text{puro}}^{(18)} / c^{18} - Z(\gamma, c)_{\text{puro}}^{(6)} / c^6 \right]$$

(2-68)

siendo $c = d/\sigma$, $\gamma = \pi \rho d^3 / 6$, $T^* = kT/\epsilon$.

Las funciones $Z(\gamma, c)_{\text{puro}}^{(n)}$ ($n = 18, 6$) son expresadas como

$$Z(\gamma, c)_{\text{puro}}^{(n)} = I_{\text{puro}}^{(n)} - \left[\frac{G_1 - G_2}{n-3} (1-c^{n-3}) + \frac{G_2}{n-4} (1-c^{n-4}) \right]$$

(2-69)

donde

$$G_1 = (1 - \gamma/2) / (1 - \gamma)^3 \quad (2-70)$$

$$G_2 = \sum_{k=1}^4 b_k \gamma^k \quad (2-71)$$

donde las constantes $b_1 = -0.4083$, $b_2 = -103.4673$, $b_3 = 481.417$ y $b_4 = -1247.92$.

Las funciones $I_{\text{puro}}^{(n)}$ ($n = 18, 6$) están dadas por la siguiente expresión

$$I_{\text{puro}}^{(n)} = \sum_{i=1}^{10} \alpha_{n,i} Y^{i-1} \quad (2-72)$$

los valores de las constantes $\alpha_{n,i}$ son listadas en la Tabla A.2.

Para el término de perturbación de segundo orden, Miyano et al. proponen una expresión empírica de la forma siguiente:

$$\frac{A_2}{NKT} = -40.5 \left(\frac{Y}{T^*} \right)^2 Y F(Y, T^*)_{\text{puro}} \quad (2-73)$$

donde $F(Y, T^*)$ es expresada en la siguiente forma simple:

$$F(Y, T^*)_{\text{puro}} = \sum_{i=1}^6 E_i (T^*) Y^{i-1} \quad (2-74)$$

$$E_i (T^*) = E_{i1} + E_{i2} T^* + E_{i3} / T^* + E_{i4} / T^{*2} + E_{i5} / T^{*5} \quad (2-75)$$

Las constantes $E_{i,j}$ fueron determinados por Miyano et al. utilizando el método de mínimos cuadrados a partir de las propiedades del argón y etano. Los valores de $E_{i,j}$ son reportados en la Tabla A.3.

2.12 Cálculo de propiedades de un fluido real con la ecuación de Miyano et al.

Las propiedades se obtienen utilizando las ecuaciones del inciso 2.2, que para comodidad se transcriben a continuación.

$$P = kT \rho^2 \left(\frac{\partial (A/kT)}{\partial \rho} \right)_{N,T} \quad (2-6)$$

$$\mu_1 = -kT \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial N_1} \right)_{N,T} \quad (2-7)$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial(A/kT)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2-8)$$

Las expresiones para A del inciso anterior se sustituyen en las ecuaciones (2-6) a (2-8) y se obtienen las propiedades deseadas. Es conveniente utilizar las propiedades residuales definidas de la siguiente manera:

$$A^r = A - A^{q1} \quad (2-76)$$

Utilizando la ecuación (2-63) se obtiene

$$\frac{A^r}{NkT} = \frac{A_0^r}{NkT} + \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (2-77)$$

En esta ecuación sólo se utiliza el superíndice r en el término de A_0 , ya que éste término es el único que incluye a las propiedades

$$\frac{A_0^r}{NkT} = \frac{A_0}{NkT} - \frac{A^{q1}}{NkT} \quad (2-78)$$

Utilizando las ecuaciones (2-42) y (2-44) se obtiene

$$\frac{A_0^r}{NkT} = \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2} \quad (2-79)$$

Sustituyendo la ecuación (2-76) en las ecuaciones (2-6) a (2-8) se obtiene

$$P = \rho kT \left[1 + \rho \left(\frac{\partial A^r}{\partial \rho} \right)_{N,T} \right] \quad (2-80)$$

$$\mu_1 = \mu_1^{q1} - kT \left(\frac{\partial(A^r/kT)}{\partial N_1} \right)_{V,T} \quad (2-81)$$

$$U = U^{q1} + kT^2 \left(\frac{\partial(A^r/kT)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2-82)$$

La energía de Helmholtz residual A^r se calcula mediante la ecuación (2-77), con A_0^r dada por (2-79); A_1 y A_2 dadas por las ecuaciones del inciso 2.11.

Se siguió un procedimiento numérico para la evaluación de las derivadas, lo cual se explica en los Apéndices B, C y D. Las propiedades del gas ideal se calculan en la forma acostumbrada.

Las ecuaciones de esta sección pueden aplicarse a mezclas como se verá en las siguientes páginas.

2.13 Ecuación de estado para mezclas.

La ecuación de estado para mezclas puede ser desarrollada siguiendo dos caminos: a) utilizar la ecuación de estado de componentes puros y substituir parámetros de mezclas, lo cual da la aproximación de un fluido y en este trabajo se llamará regla de mezclado de un fluido (vdW1); b) establecer un desarrollo paralelo que considere desde un principio las características propias de la mezcla, dando lugar a reglas de mezclado no clásicas, en este trabajo se llamará a este procedimiento la nueva regla de mezclado (NRM).

2.13.1 Aproximación de un fluido (vdW1).

En este caso se utilizan todas las ecuaciones del inciso 2.11 substituyendo parámetros promedio de mezcla c_M , d_M y γ_M calculados con las ecuaciones (2-106) del inciso 2.13.2. Los parámetros binarios c_{ij} , σ_{ij} y γ_{ij} se obtienen con las ecuaciones (2-51) a (2-54). También se utiliza la ecuación (2-99) para evaluar d_{ij} a partir del valor de σ_{ij} .

2.13.2 Nueva regla de mezclado (NRM).

La energía de Helmholtz residual para mezclas A^M es expresada por Miyano et al. [5] como sigue

$$\frac{A^M}{NKT} = \frac{A_0^M}{NKT} + \frac{A_1^M}{NKT} + \frac{A_2^M}{NKT} \quad (2-83)$$

donde A_0^M es la energía de Helmholtz residual para una mezcla de esferas duras, la cual es dada por Mansoori et al. [22], [23] y [24] basada en la ecuación de estado de Carnahan-Starling:

$$\frac{A_0^M}{NKT} = (y_3 - 1) \ln(1-y) + \frac{y(3y_2 + 4y_3) - 3(1-y_1)y^2}{(1-y)^2} \quad (2-84)$$

$$y_1 = 1 - \frac{D_1 D_2}{D_3} \quad (2-85)$$

$$y_2 = \frac{D_1 D_2}{D_3} - \frac{D_2^3}{D_3^2} \quad (2-86)$$

$$y_3 = \frac{D_2^3}{D_3^2} \quad (2-87)$$

$$y = \frac{\pi}{6} \rho \sum_1 x_i d_i^3 \quad (2-88)$$

$$D_k = \sum_1 x_i d_i^k \quad ; k = 1, 2, 3 \quad (2-89)$$

donde x_i es la fracción mol de cada uno de los componentes de la mezcla; d_i es el diámetro de esfera dura de cada componente, definido por $d_i = c_i \sigma_i$ mediante la siguiente ecuación

$$c_i = \frac{d_i}{\sigma_i} = \int_0^1 \left[1 - \exp\left(-\frac{u_i^*}{T_i^*}\right) \right] d\left(\frac{r}{\sigma_i}\right) = f(T_i^*) \quad (2-90)$$

siendo $u_i^* = u_i/c_i$ y $T_i^* = kT/c_i$. La función $f(T_i^*)$ fué aproximada en este trabajo a un polinomio de grado $n=10$, realizando la integración de la ec. (2-90) por el método de Gauss, para un rango de $0 < T^* < 0.7T_c$ del metano,

$$c_i = f(T_i^*) = \sum_{k=1}^{10} l_k T_i^{*k-1} \quad (2-91)$$

donde los valores de las constantes son: $l_1 = 1.0E+00$; $l_2 = -3.21518E-02$; $l_3 = 2.1352E-02$; $l_4 = -1.59648E-02$; $l_5 = 8.468E-02$; $l_6 = -2.92188E-03$; $l_7 = 6.48963E-04$; $l_8 = -9.17914E-04$; $l_9 = 7.97203E-05$; $l_{10} = -8.02813E-09$.

La energía de Helmholtz de primer orden para mezclas es expresada por Miyano et al. como sigue

$$\frac{A_1^H}{NkT} = \frac{2\pi\rho}{kT} \sum_i \sum_j x_i x_j \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} \phi_{ij} g_{ij}^0 r^2 dr \quad (2-92)$$

donde ϕ_{ij} es el potencial intermolecular entre las moléculas i y j ; y g_{ij}^0 es la función de distribución radial para mezclas de esferas duras. El valor de la $g(r)$ en contacto, es decir, $g_{ij}^0(d_{ij})$ en la aproximación de Percus-Yevick es:

$$g_{ij}^0(d_{ij}) = g_{\text{puro}}^0(d) + \left[\frac{2d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{D_2}{D_3} - 1 \right] \left[g_{\text{puro}}^0(d) - \frac{1}{1-\gamma} \right] \quad (2-93)$$

A partir de la ec. (2-93), Miyano et al. generalizan para obtener la función de distribución radial para cualquier valor de la distancia r ,

$$g_{ij}^0(r) = g_{\text{puro}}^0(r) + \delta_{ij} \left[g_{\text{puro}}^0(r) - \frac{1}{1-\gamma} \right] \quad (2-94)$$

donde δ_{ij} es calculada con la siguiente ecuación

$$\delta_{ij} = (1 - \alpha\gamma) \ln \left[\left(d_i d_j \right)^{0.5} D_2 / D_3 \right] \quad (2-95)$$

siendo $\alpha = 1.1$. Miyano et al. obtienen resultados satisfactorios para $g_{ij}^0(r)$ comparados con los valores obtenidos a partir de la ecuación de Percus-Yevick. En el Apéndice E se presentan algunos

resultados para mostrar el comportamiento de la aproximación de Miyano et al. dada por la ecuación (2-95), que representa la nueva regla de mezclado (NRM).

Reescribiendo la integral de la ecuación (2-92) se obtiene

$$\int_{d_{1j}}^{\infty} \phi_{1j} g_{1j}^0 \cdot r^2 dr = 4 c_{1j} d_{1j}^3 S_{1j} \gamma_{1j} \quad (2-96)$$

donde S_{1j} es expresada como una función de la integral $I_{1j}^{(n)}$

$$S_{1j} = I_{1j}^{(18)} / c_{1j}^{18} - I_{1j}^{(6)} / c_{1j}^6 \quad (2-97)$$

siendo

$$I_{1j}^{(n)} = \int_1^{\infty} \frac{1}{t_{1j}^{n-2}} g_{1j}^0 dt_{1j} \quad (2-98)$$

donde $t_{1j} = r/d_{1j}$, y d_{1j} es el diámetro de esfera dura obtenido como $d_{1j} = c_{1j} \sigma_{1j}$, siendo c_{1j} expresado como

$$c_{1j} = \int_0^1 \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{1j}^*}{T_{1j}^*}\right) \right] d\left(\frac{r}{d_{1j}}\right) = f\left(T_{1j}^*\right) \quad (2-99)$$

empleándose la misma ec. (2-91) para evaluar la función $f(T_{1j}^*)$. Con fines industriales, Miyano et al. definen a $I_{1j}^{(n)}$ como una expresión empírica aproximada a partir de la analogía de la función de distribución radial a $r = d_{1j}$, para mezclas de esferas duras, ec. (2-94),

$$I_{1j}^{(n)} = I_{\text{puro}}^{(n)} + \delta_{1j} \left[I_{\text{puro}}^{(n)} - \frac{1}{(1-y)(n-3)} \right] \quad (2-100)$$

donde

$$I_{\text{puro}}^{(n)} = \int_1^{\infty} \frac{1}{t^{n-2}} g_{\text{puro}}^0 dt = \sum_{i=1}^{10} \alpha_{n,i} y^{i-1} \quad (2-101)$$

los valores de las constantes $\alpha_{n,i}$ son reportadas en la Tabla A.2. La ecuación (2-100) es llamada la Nueva Regla de Mezclado.

Considerando las ecuaciones anteriores y rearrreglando términos, la energía de Helmholtz para el término de perturbación de primer orden queda expresada como

$$\frac{A_1^N}{NKT} = 3^{3/2} \pi \rho \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{\gamma_{ij}}{T_{ij}^*} \right) \left(\frac{Z_{ij}^{(1B)}}{c_{ij}^{1B}} - \frac{Z_{ij}^{(6)}}{c_{ij}^6} \right) d_{ij}^3 \quad (2-102)$$

Para el término de segundo orden A_2^N , se utiliza una expresión empírica desarrollada por Miyano et al. como sigue

$$\frac{A_2^N}{NKT} = - \frac{27}{4} \pi \rho \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{\gamma_{ij}}{T_{ij}^*} \right)^2 d_{ij}^3 F_{ij} \quad (2-103)$$

A partir de la Nueva Regla de Mezclado (NRM), ecuación (2-100), $Z_{ij}^{(n)}$ y F_{ij} son expresados como sigue

$$Z_{ij}^{(n)} = Z(Y, c_M)_{\text{puro}}^{(n)} + \delta_{ij} \left[Z(Y, c_M)_{\text{puro}}^{(n)} - \frac{c_M^{n-3}}{(1-Y)(n-3)} \right] \quad (2-104)$$

$$F_{ij} = F(Y, T_M^*)_{\text{puro}} + \delta_{ij} \left[F(Y, T_M^*)_{\text{puro}} - \frac{E_1(T_M^*)}{(1-Y)} \right] \quad (2-105)$$

Los valores de c_M y T_M^* son evaluados a partir de la resolución de las ecuaciones de las reglas de mezclado para los parámetros, obtenidas a partir de la teoría de solución conformal usando la aproximación de densidad media:

$$\left. \begin{aligned} c_M d_M^3 &= \sum \sum x_i x_j c_{ij} d_{ij}^3 \\ \gamma_M c_M d_M^3 &= \sum \sum x_i x_j \gamma_{ij} c_{ij} d_{ij}^3 \\ \gamma_M^2 c_M^2 d_M^3 &= \sum \sum x_i x_j \gamma_{ij}^2 c_{ij}^2 d_{ij}^3 \end{aligned} \right\} \quad (2-106)$$

de las cuales se obtiene c_N , d_N^2 y γ_N . A partir de estos valores se pueden evaluar $T_N^* = kT/c_N$; y $c_N = d_N/\sigma_N = f(T_N^*)$, empleando para la función $f(T_N^*)$ las constantes de la ecuación (2-91),

$$c_N = \sum_{k=1}^{10} l_k T_N^{*k-1} \quad (2-107)$$

Las funciones $Z(y, c_N)_{\text{puro}}^{(n)}$ y $F(y, T_N^*)_{\text{puro}}$ son entonces evaluadas empleando las ecuaciones (2-68) y (2-73), para componentes puros.

2.13.3 Cálculo de propiedades.

Las propiedades de la mezcla se calculan mediante el procedimiento del inciso 2.12 substituyendo A^N en lugar de A^r . Las ecuaciones resultantes se transcriben a continuación:

$$P = \rho kT \left[1 + \rho \left(\frac{\partial A^N}{\partial \rho} \right)_{N,T} \right] \quad (2-108)$$

$$\mu_i = \mu_i^{g1} - kT \left(\frac{\partial (A^N/kT)}{\partial \rho} \right)_{N,T} \quad (2-109)$$

$$U = U^{g1} + kT^2 \left(\frac{\partial (A^N/kT)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2-110)$$

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados que aquí se presentan, se obtuvieron realizando cálculos del equilibrio Líquido-Vapor (ELV) para algunos sistemas binarios y ternarios de componentes de diferente tamaño no polares, a diferentes condiciones de temperatura y presión.

Se empleó la ecuación de Miyano et al. que utiliza una nueva regla de mezclado (NRM) que extiende a la ecuación de estado de fluidos puros a una ecuación de estado para mezclas. La ecuación de Miyano et al. también se extiende a mezclas utilizando la teoría de un fluido o de van der Waals (vdW1).

Se tiene entonces dos ecuaciones de estado diferentes. La primera utiliza una regla de mezclado no clásica y la segunda utiliza la regla de mezclado clásica de van der Waals. En ambos casos se parte de la misma ecuación generalizada para fluidos puros.

La comparación en el cálculo del equilibrio de fases en mezclas binarias y ternarias es hecha en base a los siguientes modelos:

- 1) Ecuación de Miyano et al. con regla de mezclado no clásica, (NRM), descrita en la sección 2.13.2.
- 2) Ecuación de Miyano et al. con regla de mezclado de un fluido (vdW1), descrita en la sección 2.13.1.
- 3) Ecuación de Peng-Robinson con regla de mezclado de un fluido (P-R).

La comparación entre los modelos 2 y 3 proporciona la influencia de la ecuación del fluido puro, más no la que tiene la nueva regla de mezclado, ya que en ambos casos se usa la teoría de un fluido, con un parámetro binario.

La comparación de los modelos 1 y 2 proporciona la influencia de la regla de mezclado, partiendo de la misma ecuación de estado

para componentes puros.

Los sistemas que aquí se presentan fueron elegidos de mezclas de componentes no polares para las que hay suficiente información experimental del equilibrio Líquido-Vapor para los sistemas ternarios y los binarios correspondientes, buscando cubrir un rango amplio de diferencias en tamaño de las moléculas.

La información experimental del ELV para los sistemas binarios fue consultada de Gmehling et al [25]. En esta referencia también se reportan los parámetros de interacción binaria, K_{ij} , para la ecuación de estado de Peng-Robinson. Los parámetros para la ecuación generalizada que utiliza la regla de mezclado no clásica son reportados para algunos sistemas por Miyano et al., y para algunos otros fueron ajustados en el presente trabajo a valores experimentales de datos de equilibrio líquido-vapor. El valor óptimo de los parámetros K_{ij} , fué encontrado cuando el error $E = [(\text{Presión}_{\text{cal}} - \text{Presión}_{\text{exp}})]^2$, resultó ser un mínimo para el intervalo de presiones que se estudió. Esto se reporta en la Tabla A.4 del Apéndice A, marcando con (*) los sistemas para los cuales fue necesario calcular el parámetro K_{ij} . La información obtenida de los parámetros binarios permitió calcular el equilibrio líquido-vapor para los sistemas ternarios, sin necesidad de parámetros adicionales.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, se utilizó el programa de cálculo de equilibrio de fases, PHASEQ, presentado por Romero et al. [25], al cual en el presente trabajo, se le modificó la rutina KEQUIL, introduciendo la nueva ecuación de estado generalizada, utilizando la nueva regla de mezclado. Algunos aspectos de los cálculos necesarios en estas rutinas se presentan en los Apéndices A-D.

Durante el cálculo del equilibrio de fases, fué necesario considerar un procedimiento de inicialización en la gran mayoría de los sistemas, para poder llegar a una solución factible, sobre todo en la región de altas presiones. Para obtener una solución cerca de la región crítica, fue necesario un mayor número de iteraciones que a presiones moderadas, consumiendo así más tiempo de proceso de cómputo.

Para los sistemas binarios que se presentan, el parámetro de interacción, K_{ij} , utilizado en el modelo NRM es también asignado al modelo de vdW1, para permitir una comparación más nítida.

3.1 Sistemas binarios

En las Figuras 3.1 y 3.2, se presentan los equilibrios Líquido-Vapor calculados y experimentales para el sistema (1) N_2 - (2) CH_4 a las temperaturas de 150 K y 160 K. Como se puede observar, no existe una desviación considerable de los modelos NRM, vdW1 y P-R en el cálculo del ELV, en comparación con los datos experimentales, para ambas temperaturas.

En las Figuras 3.3 y 3.4, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) CH_4 - (2) CO_2 a las temperaturas de 219.26 K y 230 K. Aquí se puede apreciar que el modelo NRM representa en forma apropiada a los datos experimentales, mejorando la predicción del modelo vdW1 para la fase líquida. Para este sistema la nueva ecuación de estado mejora la predicción lograda por la ecuación de Peng-Robinson.

(1) N₂ - (2) CH₄

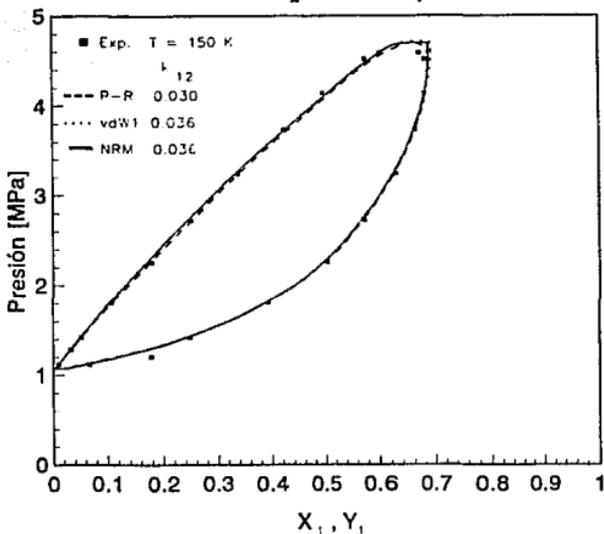


Fig. 3.1 ELV para el Sistema
(1) N₂ - (2) CH₄ a 150.0 K.

(1) N₂ - (2) CH₄

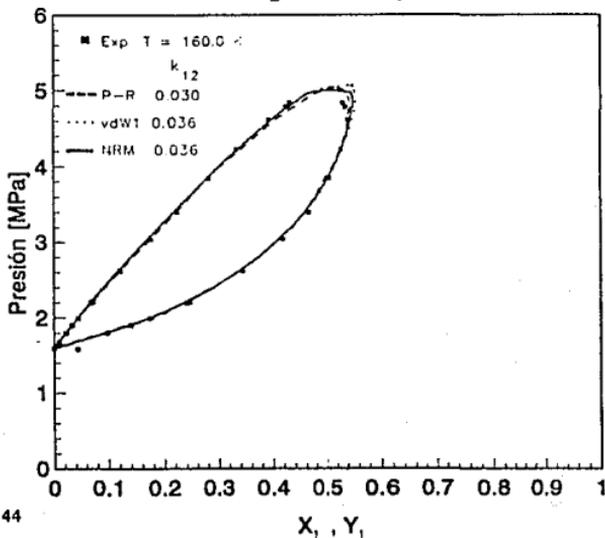


Fig. 3.2 ELV para el Sistema
(1) N₂ - (2) CH₄ a 160.0 K.

Fig. 3.3 ELV para el Sistema
(1) CH_4 - (2) CO_2 a 219.3 K.

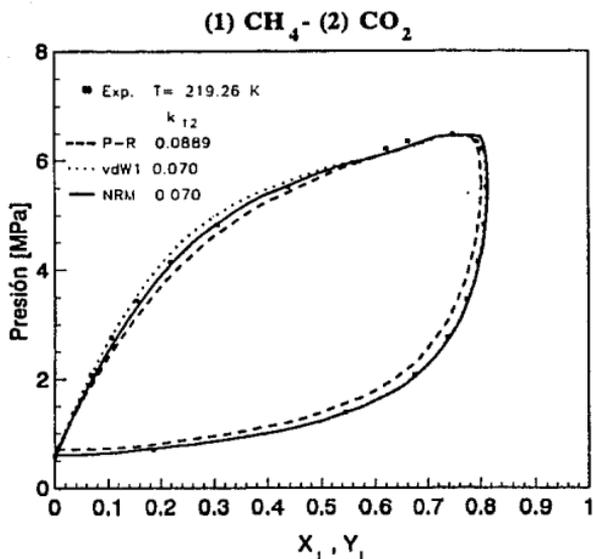
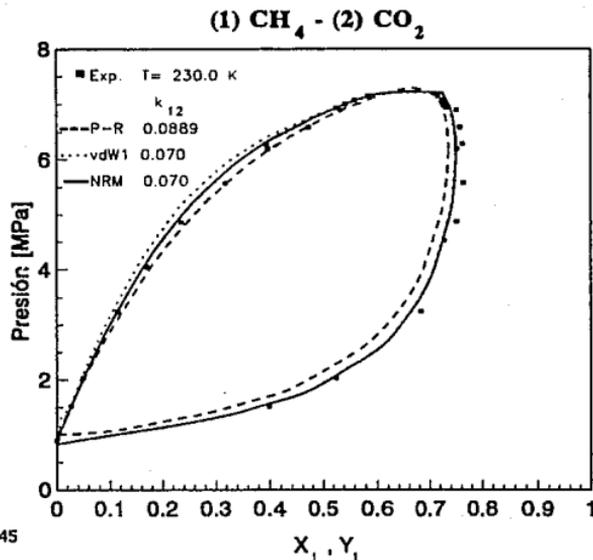
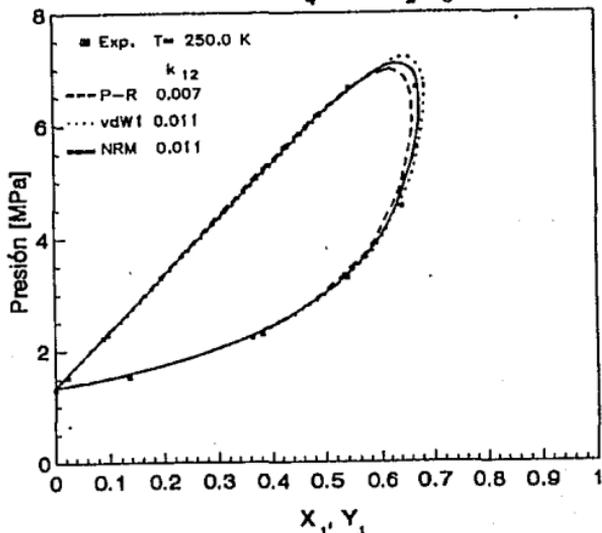


Fig. 3.4 ELV para el Sistema
(1) CH_4 - (2) CO_2 a 230.0 K.



En el ELV calculado y experimental para el sistema (1) CH_4 - (2) C_2H_6 a la temperatura de 250 K, los tres modelos representan bien el equilibrio en la fase líquida, no tanto así los modelos de vdW1 y P-R para la fase vapor. En la región por encima de una presión de 6.68 MPa, los modelos de NRM y vdW1 presentaron un comportamiento erróneo en el equilibrio Líquido-Vapor, en los cuales se observó un achatamiento en las curvas del equilibrio. Estos cálculos de equilibrio fueron repetidos pero suponiendo un equilibrio Líquido-Líquido, y resultó que las curvas tuvieron una continuidad con tendencia más apropiada. En la Figura 3.5 se muestran los valores corregidos del ELV para este sistema. Esto muestra la dificultad de asignación de fases en sistemas a alta presión, donde la fase vapor tiene densidades equivalentes a la del líquido.

(1) CH_4 - (2) C_2H_6



En las Figuras 3.6 y 3.7, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) N_2 - (2) CO_2 a las temperaturas de 223.15 K y 273.15 K. Se puede apreciar que el modelo NRM presenta una curvatura adecuada tal que ajusta en buena medida los valores experimentales del equilibrio, en ambas temperaturas. Se puede observar también, que los modelos vdW1 y P-R siguen un comportamiento similar, pero ambos modelos se desvían en mayor medida de los experimentales en la fase vapor.

En las Figuras 3.8 y 3.9, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) N_2 - (2) C_2H_6 a las temperaturas de 200 K y 230 K. Los modelos NRM y vdW1 siguen un comportamiento similar en la representación del equilibrio de ambas fases, pero el modelo P-R presenta una considerable desviación a altas presiones, para ambas temperaturas.

Nuevamente, para el sistema (1) N_2 - (2) nC_4H_{10} a las temperaturas de 310.9 K y 344.26 K se presentó cierta dificultad para representar el ELV por encima de una presión de 15.8 MPa para los modelos vdW1 y NRM, en donde la convergencia no se alcanzó en un tiempo razonable. El equilibrio se calculó suponiendo ELL, con lo cual se obtuvo la continuidad de las curvas del ELV hasta su presión más elevada. En las Figuras 3.10 y 3.11, se presenta el ELV corregido para este sistema. Se puede observar que el modelo NRM presenta un comportamiento muy apropiado para representar los valores del equilibrio experimentales, en ambas temperaturas. Aquí se observa una desviación del modelo vdW1 mucho mayor con respecto al modelo NRM; y se obtienen desviaciones considerables para el modelo P-R para ambas temperaturas. En este caso la diferencia de tamaño entre las moléculas es mayor que en los sistemas analizados con anterioridad.

(1) N₂ - (2) CO₂

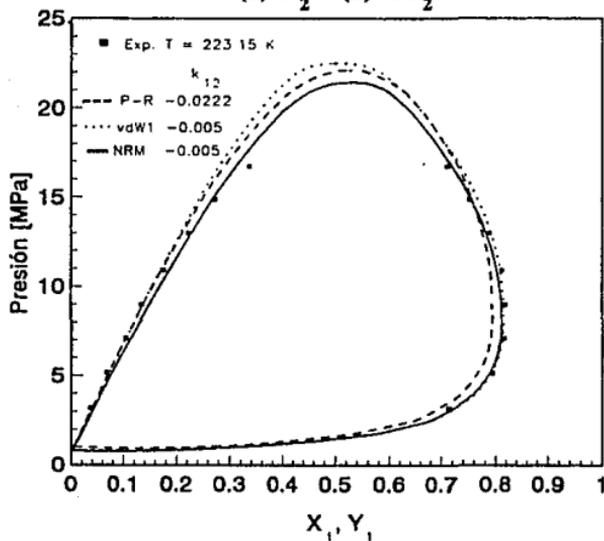


Fig. 3.6 ELV para el Sistema
(1) N₂ - (2) CO₂ a 223.1 K.

(1) N₂ - (2) CO₂

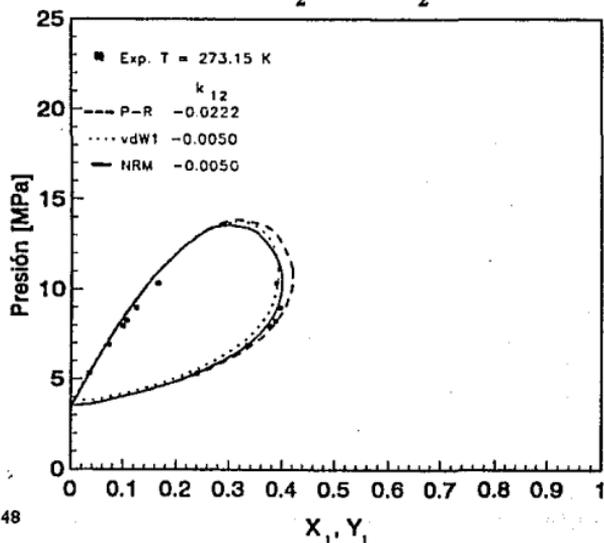


Fig. 3.7 ELV para el Sistema
(1) N₂ - (2) CO₂ a 273.1 K.

Fig. 3.8 ELV para el Sistema
(1) N_2 - (2) C_2H_6 a 200.0 K.

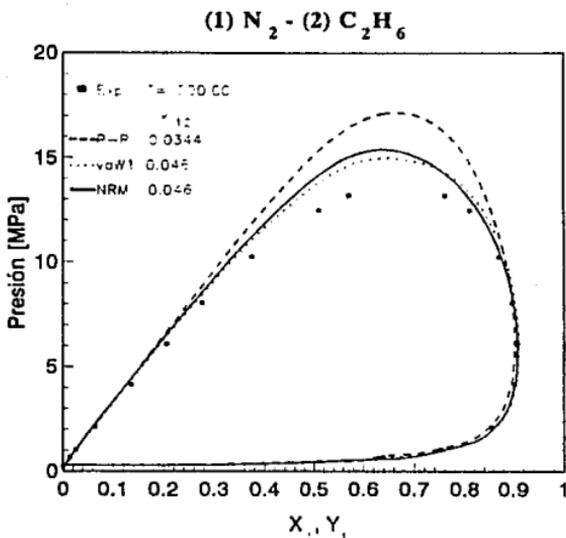


Fig. 3.9 ELV para el Sistema
(1) N_2 - (2) C_2H_6 a 230.0 K.

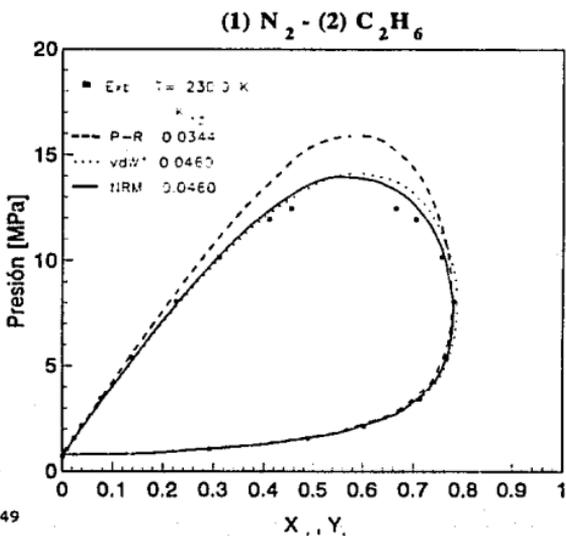


Fig. 3.10 ELV para el Sistema
(1) N_2 - (2) nC_4H_{10} a 310.9 K.

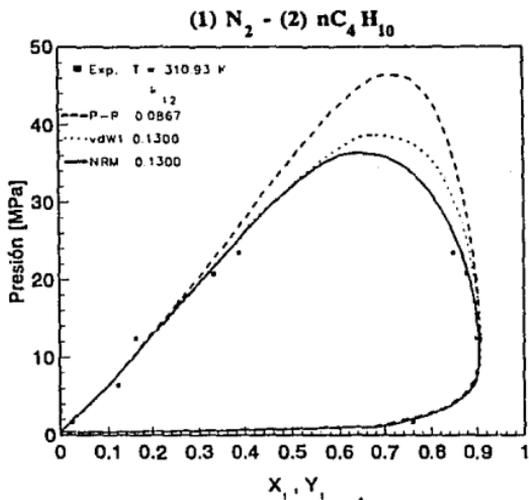
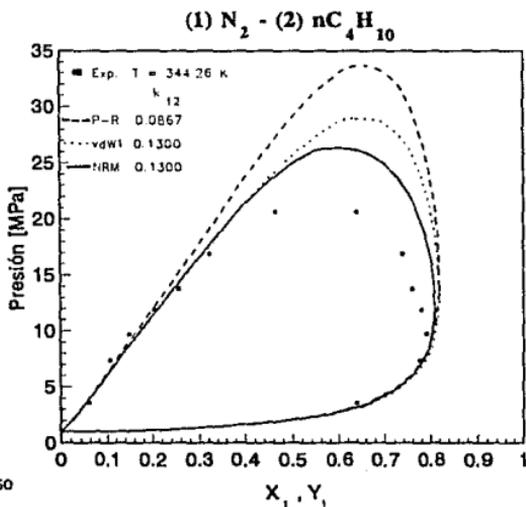


Fig. 3.11 ELV para el Sistema
(1) N_2 - (2) nC_4H_{10} a 344.3 K.



En las Figuras 3.12 y 3.13, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) CH_4 - (2) nC_4H_{10} a las temperaturas de 233.18 K y 277.59 K. En este sistema se puede observar que el modelo NRM logra representar adecuadamente el equilibrio de fases, con mayor exactitud en la fase vapor, no obstante sus desviaciones por encima de los valores experimentales de la fase líquida, y muestra una curvatura más apropiada en la región de altas presiones que los modelos vdW1 y P-R. Es importante hacer notar que el modelo NRM presenta mayor desviación en el cálculo del equilibrio de fases con respecto al modelo vdW1 a temperaturas bajas, en donde ni encontrando el mejor valor del parámetro de interacción, K_{1j} , se mejoran los resultados.

En las Figuras 3.14 y 3.15, se presentan los cálculos del equilibrio de fases, para el sistema (1) CH_4 - (2) nC_6H_{14} , a las temperaturas de 373.15 K y 423.15 K. El modelo NRM supera en buena medida a los modelos vdW1 y P-R en el cálculo del ELV. Se puede observar que el modelo vdW1 presenta mayor desviación con los valores experimentales para la fase líquida, ocurriendo algo similar para el modelo P-R para la fase vapor. Nuevamente, en este caso se tiene una mayor diferencia de tamaño molecular que para el sistema anterior (CH_4 - nC_4H_{10}).

En las Figuras 3.16 y 3.17, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) CO_2 - (2) nC_6H_{14} , a las temperaturas de 313.15 K y 353.15 K. Como en el sistema anterior, el modelo NRM representa en forma apropiada el equilibrio en ambas fases, existiendo cierta desviación del equilibrio calculado con los modelos vdW1 y P-R con los datos experimentales en la fase líquida y vapor, respectivamente.

Fig. 3.12 ELV para el Sistema
(1) CH_4 - (2) nC_4H_{10} a 233.2 K.

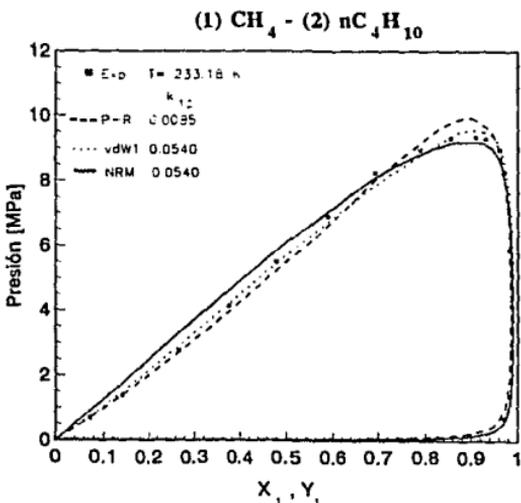
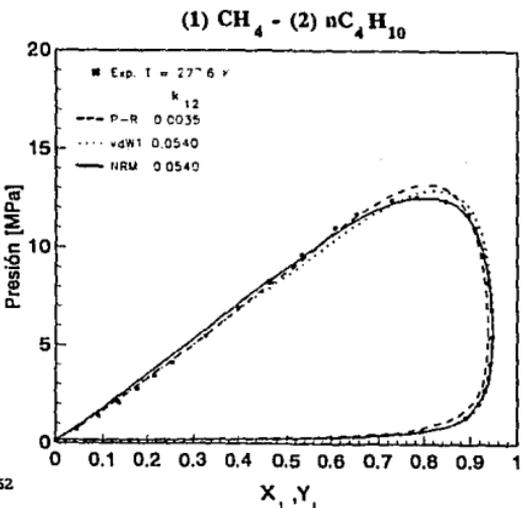


Fig. 3.13 ELV para el Sistema
(1) CH_4 - (2) nC_4H_{10} a 277.6 K.



(1) CH₄ - (2) nC₆H₁₄

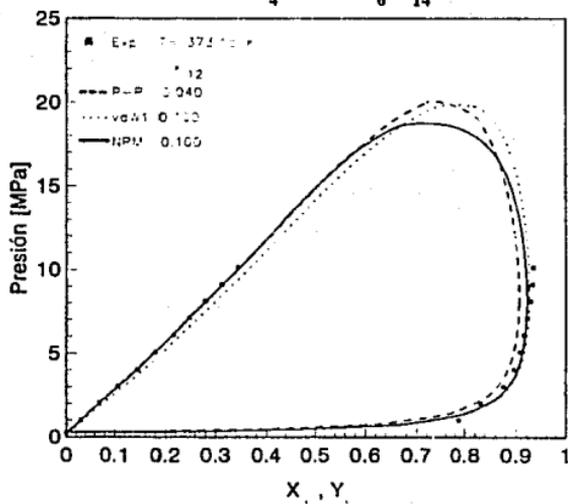


Fig. 3.14 ELV para el Sistema
(1) CH₄ - (2) nC₆H₁₄ a 373.1 K.

(1) CH₄ - (2) nC₆H₁₄

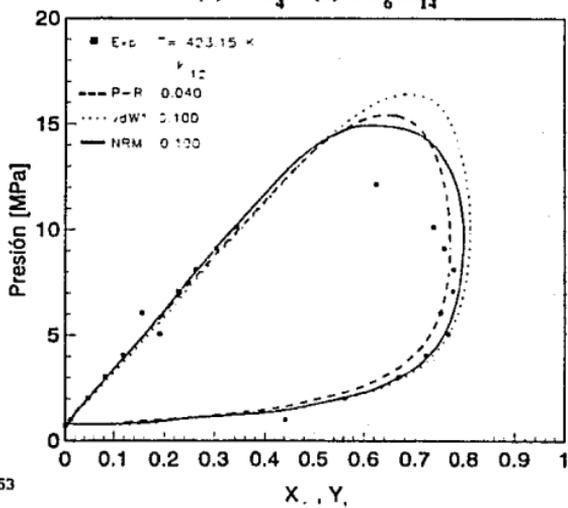


Fig. 3.15 ELV para el Sistema
(1) CH₄ - (2) nC₆H₁₄ a 423.1 K.

Fig. 3.16 ELV para el Sistema
(1) CO_2 - (2) nC_6H_{14} a 313.1 K.

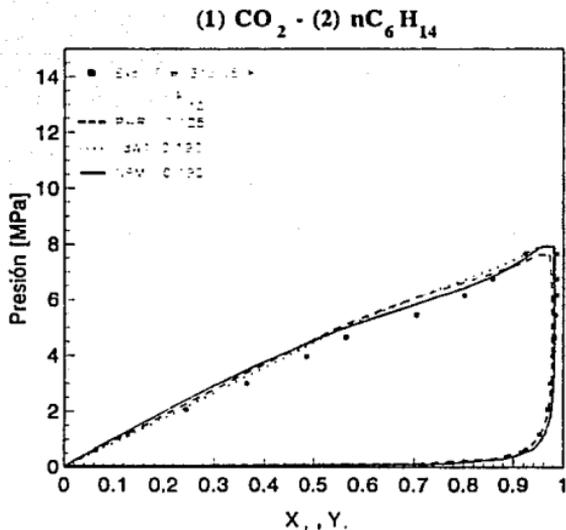
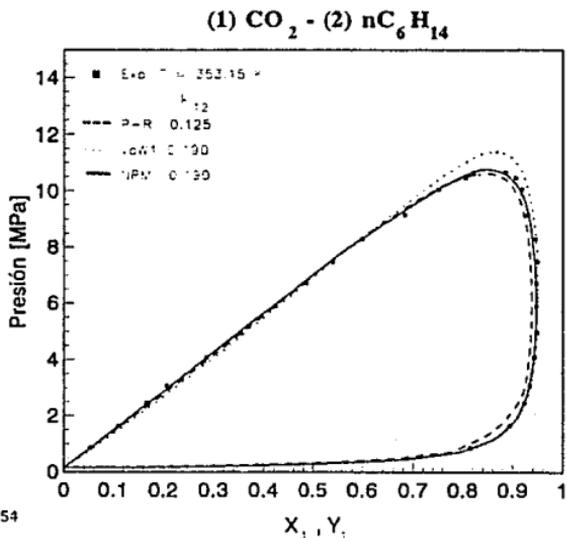


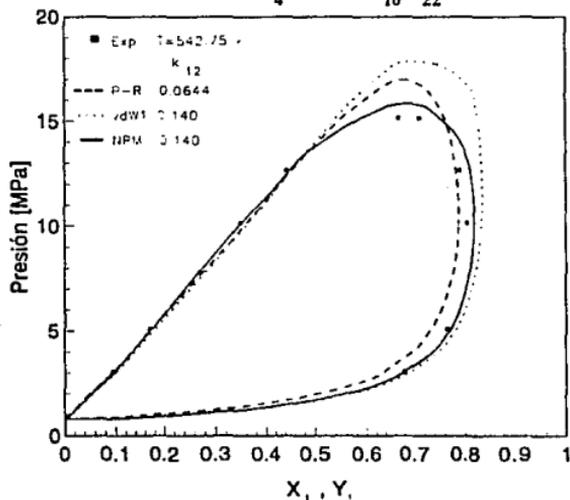
Fig. 3.17 ELV para el Sistema
(1) CO_2 - (2) nC_6H_{14} a 353.1 K.



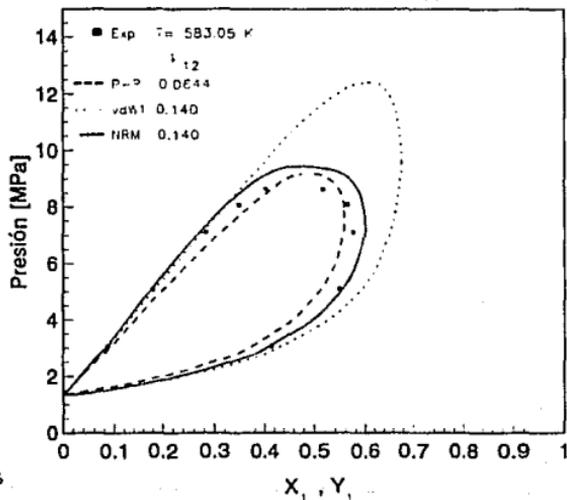
En las Figuras 3.18 y 3.19, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) CH_4 - (2) $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, a las temperaturas de 542.75 K y 583.05 K. Para este sistema, el modelo NRM supera al modelo de P-R y al de vdW1, teniendo éste último considerables desviaciones en el cálculo del equilibrio con respecto a los valores experimentales, para ambas temperaturas. Nótese nuevamente una mayor diferencia en tamaño molecular que los sistemas anteriores. En este sistema los cálculos del ELV obtenidos con los modelos vdW1 y NRM presentaron un achatamiento en las curvas de equilibrio, tales curvas fueron mejoradas al realizar cálculos de ELL. El criterio de elección de la mejor representación del equilibrio en esta zona fué para el caso en que se obtuvo el mínimo valor para la energía de libre, así como también el número mínimo de iteraciones de convergencia.

Finalmente, en las Figuras 3.20 y 3.21, se presentan los equilibrios de fases calculados y experimentales para el sistema binario (1) $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ - (2) $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, a las temperaturas de 444.26 K y 477.59 K. Aquí se puede observar que los modelos vdW1 y NRM siguen un comportamiento muy similar para todo el rango de presiones. El modelo de P-R presenta mayores desviaciones con los valores experimentales para la fase vapor. En la región de presiones altas, los modelos vdW1 y NRM sobrepasan esta región.

(1) CH₄ - (2) nC₁₀H₂₂



(1) CH₄ - (2) nC₁₀H₂₂



(1) nC_4H_{10} - (2) $nC_{10}H_{22}$

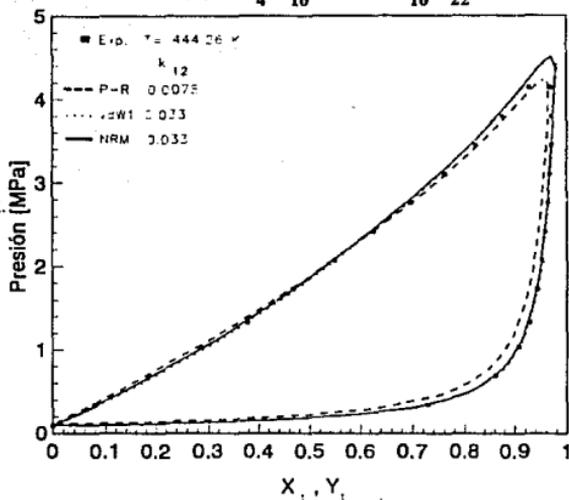


Fig. 3.20 ELV para el Sistema
(1) nC_4H_{10} - (2) $nC_{10}H_{22}$ a 444.3 K.

(1) nC_4H_{10} - (2) $nC_{10}H_{22}$

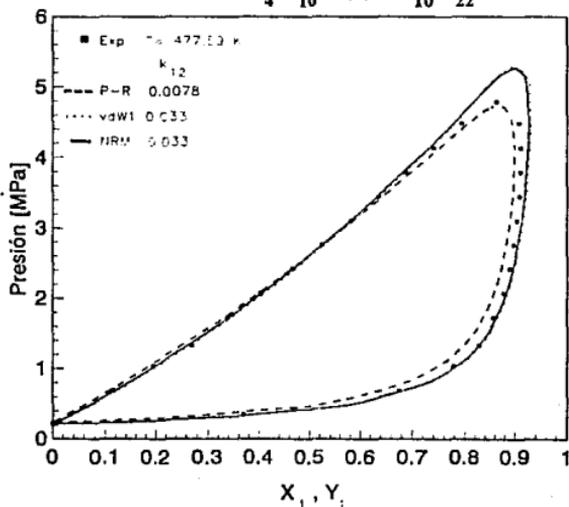


Fig. 3.21 ELV para el Sistema
(1) nC_4H_{10} - (2) $nC_{10}H_{22}$ a 477.6 K.

3.2 Sistemas ternarios

En la Figura 3.22 se presenta el ELV para el sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) C_2H_6 , a la temperatura de 260 K y presión de 7.6 MPa. En esta figura se puede apreciar que el modelo NRM representa muy bien los valores experimentales del ELV [26]. El modelo vdW1 presenta mayores desviaciones en comparación con el modelo P-R.

En las Figuras 3.23 y 3.24, se presentan los ELV para el mismo sistema a una temperatura de 280 K. Aquí se puede apreciar el comportamiento tan similar que siguen los modelos vdW1 y NRM para la presión de 6.58 MPa, en donde el modelo P-R ajusta mejor, que los dos anteriores, los datos experimentales; a la presión de 7.6 MPa, con el modelo de vdW1 se obtienen desviaciones mayores que los modelos NRM y P-R, siendo este último el mejor de los tres.

En las Figuras 3.25 y 3.26 se presentan los ELV para el sistema ternario (1) N_2 - (2) CO_2 - (3) CH_4 a la temperatura de 270 K y a las presiones de 6.08 MPa y 9.626 MPa. En la Figura 3.25 se puede apreciar la buena representación que se obtiene con el modelo NRM para el cálculo del equilibrio de fases, y el modelo P-R presenta una mayor desviación con los valores experimentales para la fase vapor [27]. En la figura 3.26, para el mismo sistema y a la presión de 9.63 MPa, el modelo P-R representa el equilibrio de fases mejor que los modelos NRM y vdW1, existiendo mayores desviaciones en el cálculo del equilibrio de la fase vapor para este último modelo.

• Exp. $T = 260.0 \text{ K}$, $P = 7.60 \text{ MPa}$

	k_{12}	k_{13}	k_{23}
— P-R	0.0300	0.0344	0.0070
--- vdW	0.0360	0.0460	0.0110
— NRM	0.0360	0.0460	0.0110

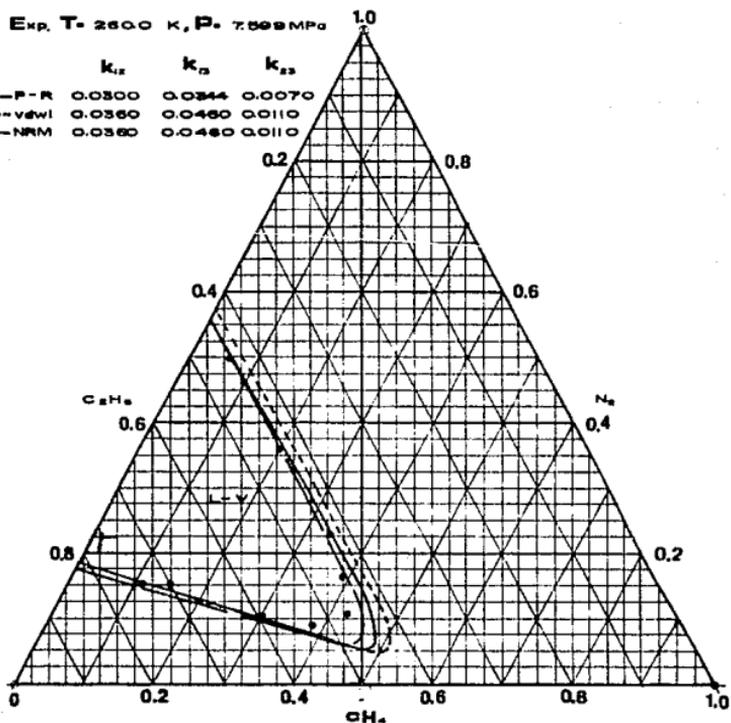


Figura 3.22 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) C_2H_6 a 260.0 K y 7.60 MPa .

• EXP. $T = 280.0 \text{ K}$, $P = 6.586 \text{ MPa}$

	K_{12}	K_{13}	K_{23}
--PR	0.0300	0.0344	0.0070
---vdw	0.0360	0.0460	0.0110
—NRM	0.0360	0.0460	0.0110

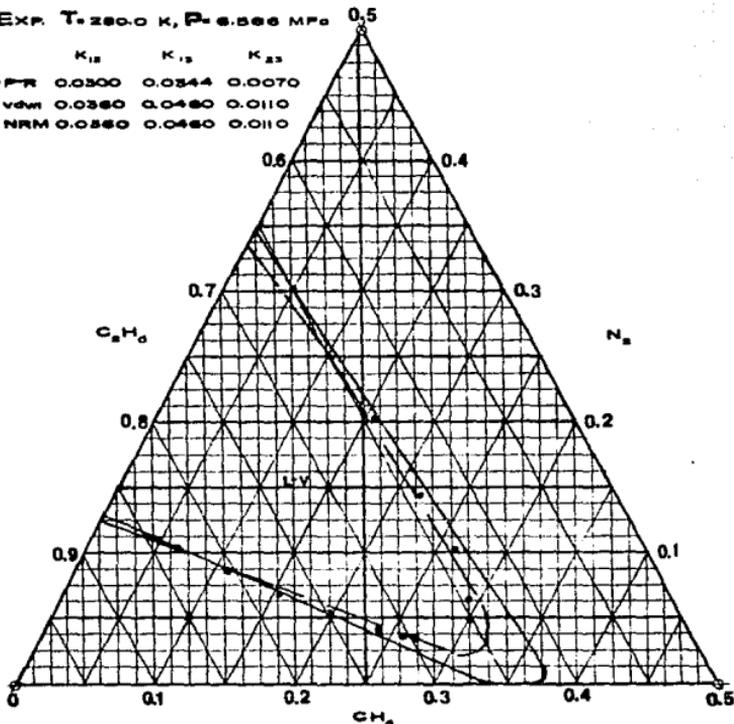


Figura 3.23 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) C_2H_6 a 280.0 K y 6.586 MPa .

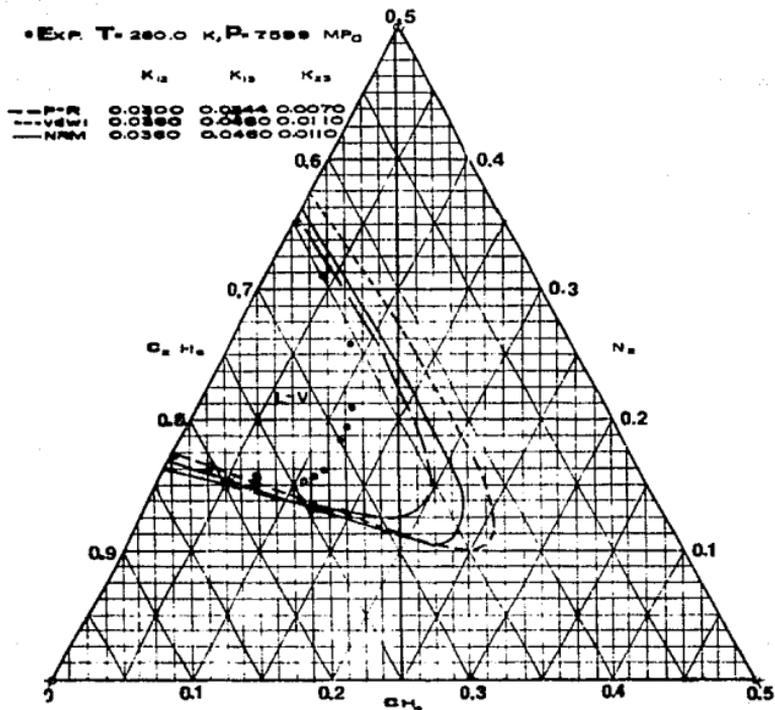


Figura 3.24 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) C_2H_6 a 280.0 K y 7.60 MPa.

• Exp. T= 270.0 K, P= 6.080 MPa.

	K_{12}	K_{13}	K_{23}
---P-R	-0.0222	0.0300	0.0888
---vdw	-0.0080	0.0380	0.0700
---NRM	-0.0080	0.0380	0.0700

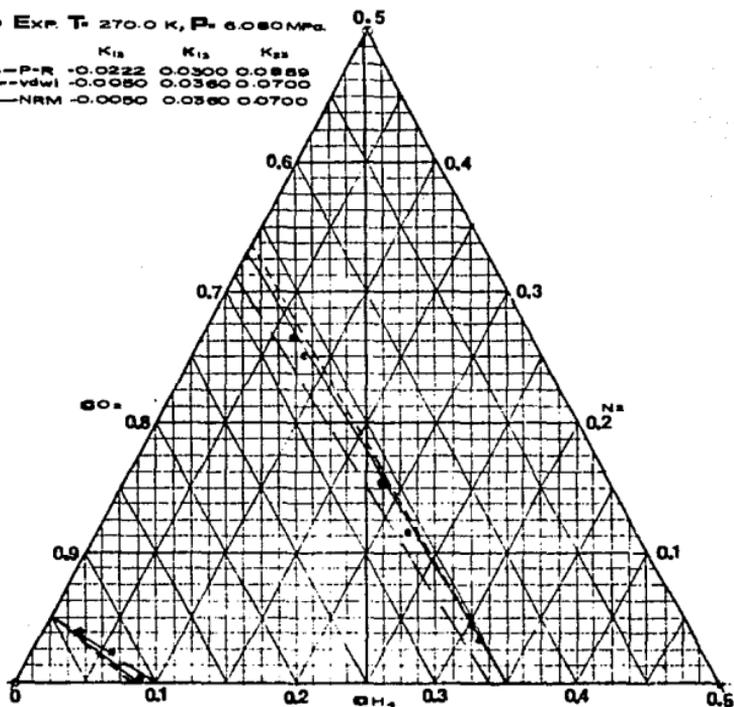


Figura 3.25 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CO_2 - (3) CH_4 a 270.0 K y 6.08 MPa.

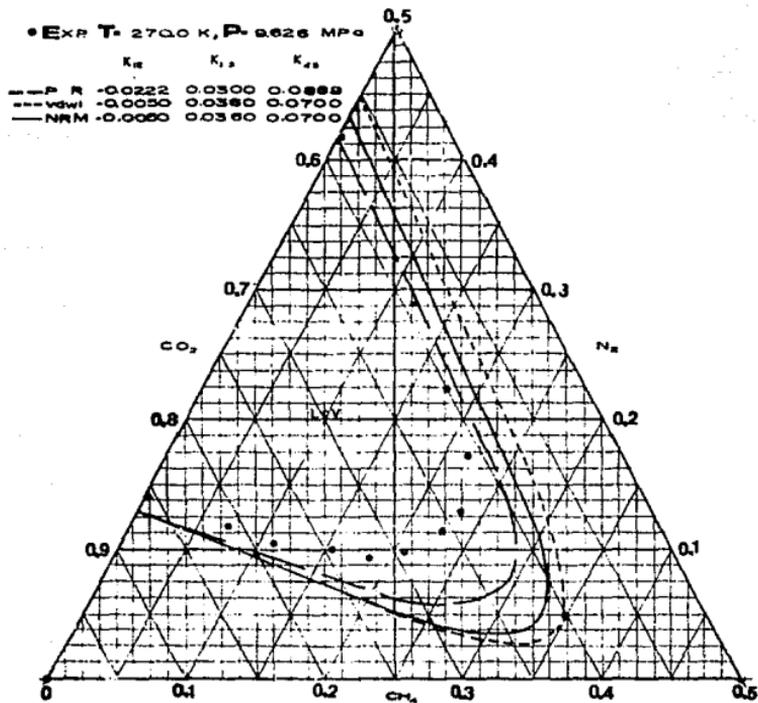


Figura 3.26 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CO_2 - (3) CH_4 a 270.0 K y 9.63 MPa.

En las Figuras 3.27 y 3.28, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$, a la temperatura de 310.9 K y presiones de 6.89 MPa y 13.78 MPa. Resultados similares a los valores experimentales [28] y en la representación del equilibrio de las fases, fueron obtenidos con los modelos vdW1 y NRM, para la presión de 6.89 MPa. A la presión de 13.78 MPa, el modelo de NRM representa en forma apropiada el ELV; se puede observar que el modelo vdW1 presenta mayor desviación que el modelo P-R.

En las Figuras 3.29 y 3.30, se presentan los cálculos del ELV para el mismo sistema a la temperatura de 377.6 K y presiones de 3.44 MPa y 10.34 MPa. En la primera figura, se puede observar, en escala ampliada, que los tres modelos siguen un comportamiento muy cercano entre sí, y similares desviaciones ocurren para con los datos experimentales; en la segunda figura, el modelo de P-R representa mejor los valores experimentales del equilibrio de fases que los modelos NRM y vdW1, ocurriendo en este último las mayores desviaciones.

En las Figuras 3.31 a 3.34, se presentan los cálculos del ELV para el sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$, a las temperaturas de 310.93 K y 377.6 K, y a las presiones de 6.89 MPa y 20.68 MPa. En cada uno de los equilibrios presentados en estas figuras, los tres modelos siguen un comportamiento muy cercano entre sí, representando con mucha precisión el cálculo del equilibrio de la fase vapor; para la fase líquida el modelo de P-R supera a los otros dos modelos, ya que logra representar en forma muy adecuada a los valores experimentales [29].

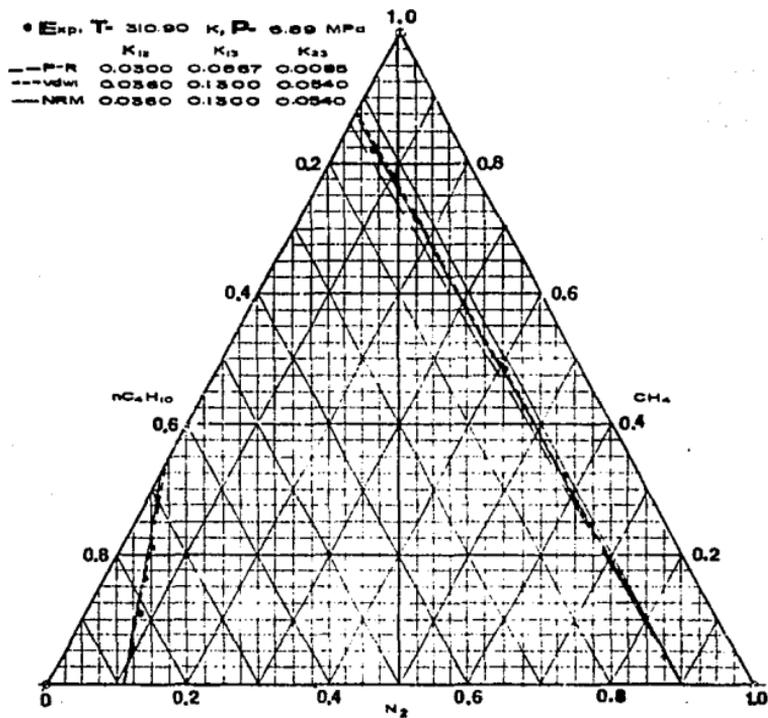


Figura 3.27 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) nC_4H_{10} a 310.9 K y 6.89 MPa.

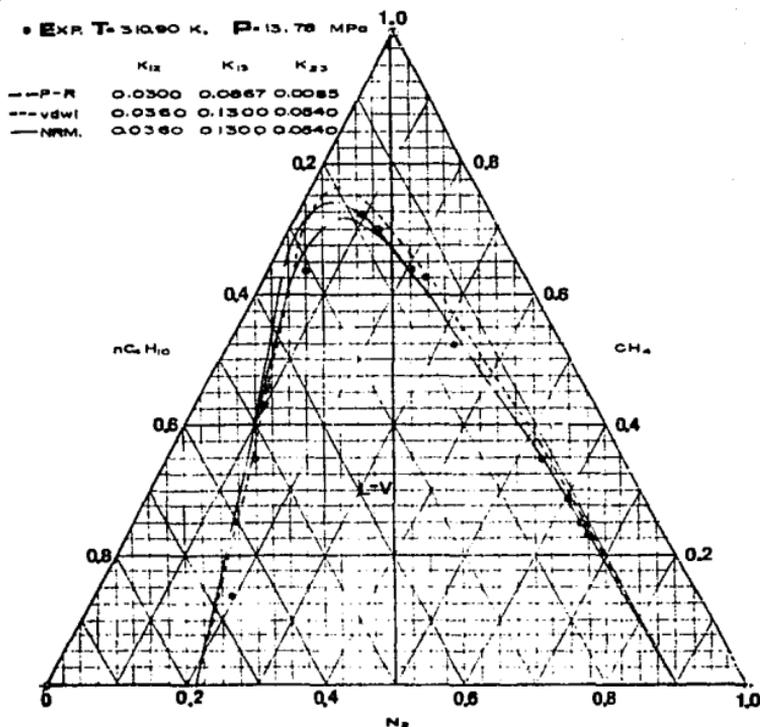


Figura 3.28 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) nC_4H_{10} a 310.9 K y 13.78 MPa.

• Exp. T= 377.60 K, P= 3.445 MPa

	K_{12}	K_{13}	K_{23}
---PR	0.0300	0.0867	0.0085
---vdw	0.0360	0.1300	0.0040
---NRM	0.0360	0.1300	0.0040

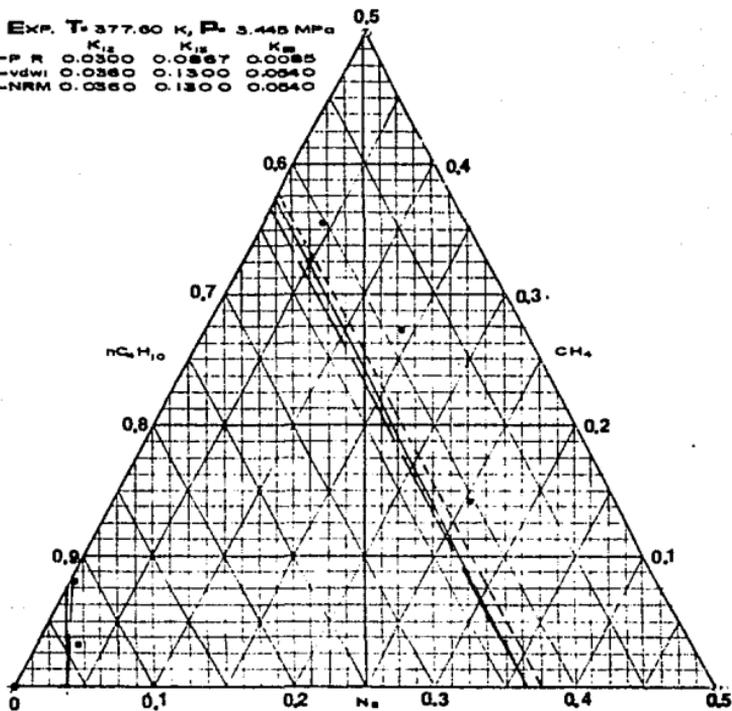


Figura 3.29 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) nC_4H_{10} a 377.6 K y 3.445 MPa.

• EXP T= 377.60K, P=10339 MPa

	K_{12}	K_{13}	K_{23}
--- P-R	0.0300	0.0867	0.0085
--- V&W	0.0360	0.1300	0.0540
— NRM	0.0380	0.1300	0.0540

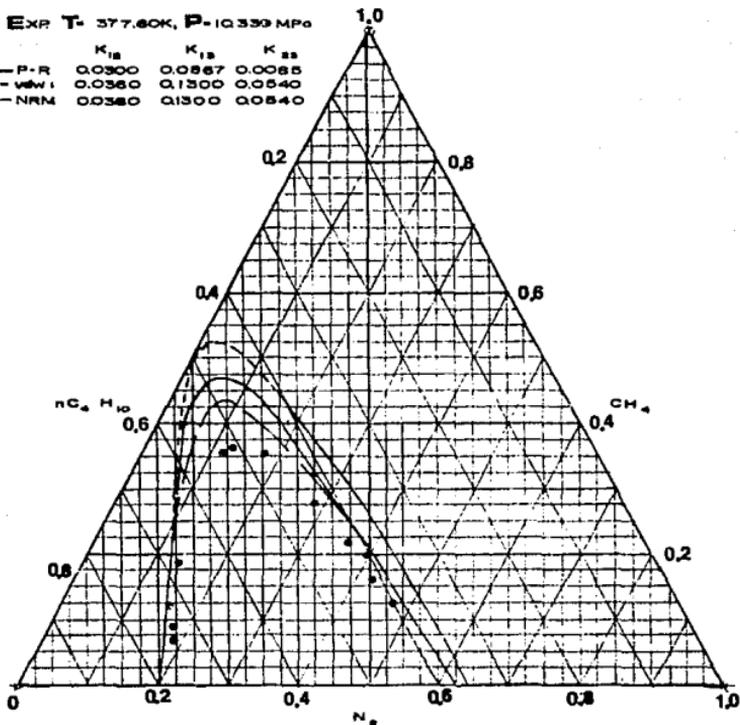


Figura 3.30 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) nC_4H_{10} a 377.6 K y 10.34 MPa.

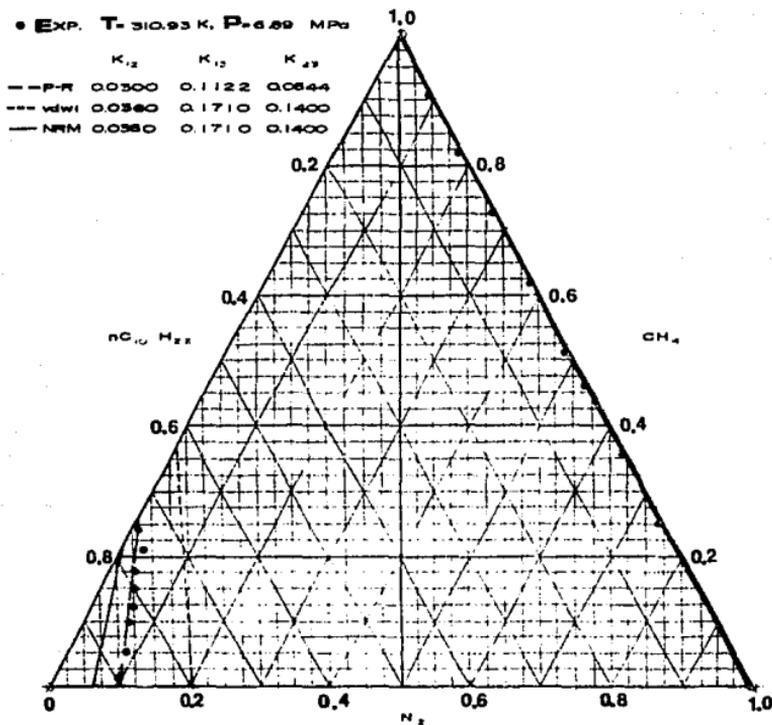


Figura 3.31 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$ a 310.9 K y 6.89 MPa .

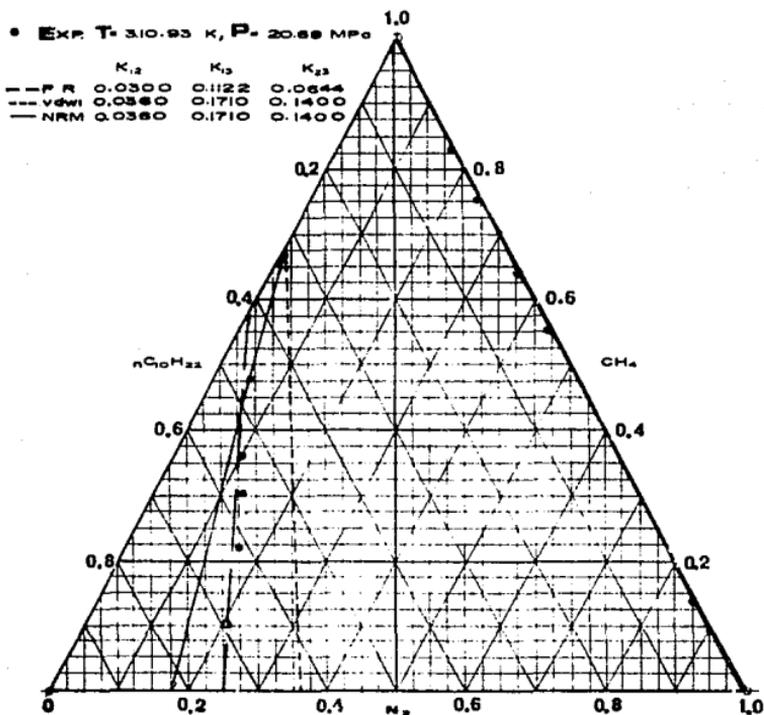


Figura 3.32 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$ a 310.9 K y 20.68 MPa.

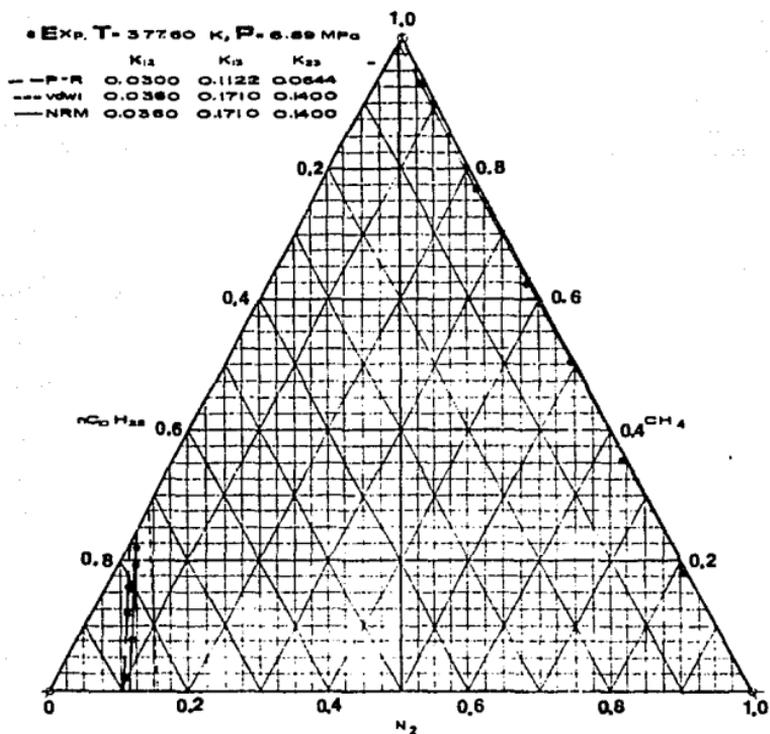


Figura 3.33 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$ a 377.6 K y 6.89 MPa.

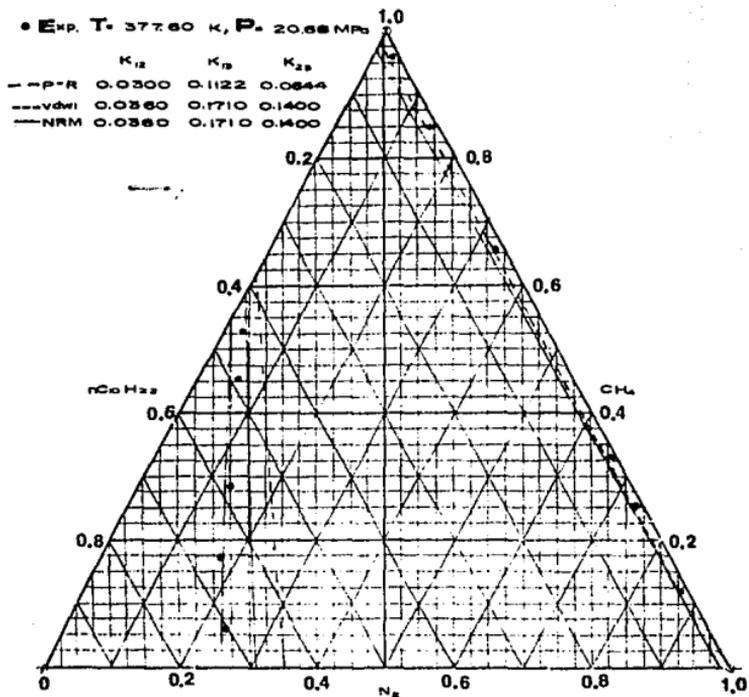


Figura 3.34 Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema (1) N_2 - (2) CH_4 - (3) $nC_{10}H_{22}$ a 377.6 K y 20.68 MPa.

Capítulo IV CONCLUSIONES

Como principales conclusiones al realizar el análisis de los resultados obtenidos del cálculo del equilibrio líquido-vapor se tienen los siguientes puntos:

Sistemas Binarios.

A medida que aumenta la diferencia de tamaño de las moléculas ocurre también una mayor diferencia de comportamiento entre los modelos NRM y vdW1, siendo el modelo NRM el que mejor predice los valores del ELV experimentales. Ver por ejemplo las Figuras 3.11, 3.14 y 3.18. Por otro lado, existe poca diferencia entre el comportamiento del modelo NRM y vdW1 en el cálculo del equilibrio líquido-vapor para sistemas de moléculas de tamaño semejante. Ver por ejemplo las Figuras 3.1, 3.3 y 3.20. Con esto puede decirse que la nueva regla de mezclado (NRM) es superior en la representación del cálculo del equilibrio líquido-vapor que vdW1, pues al convertir a la ecuación de estado en una para la mezcla, sin utilizar el concepto de pseudocomponente, mejora la predicción del equilibrio líquido-vapor, sobretodo para sistemas con moléculas de tamaño diferente.

A través de la observación del cálculo del equilibrio líquido-vapor, por ejemplo en las Figuras 3.6, 3.10, 3.12, 3.15, 3.18 y 3.21 se puede decir que el modelo vdW1 no es mejor que el modelo P-R, por lo que el haber mejorado la ecuación de estado de componente puro desarrollada a partir de la mecánica estadística, no contribuye mucho a la mejora en la representación del equilibrio líquido-vapor, si se sigue empleando para las mezclas la regla de un fluido.

Cabe mencionar que con los métodos existentes de cálculo de equilibrio líquido-vapor la asignación de fases a alta presión no siempre es fácil (como sucedió por ejemplo para el Sistema (1) CH_4 - (2) C_2H_6 , Figura 3.5) ya que algunas veces hay que cambiar la asignación de vapor a líquido, pues el programa no distingue donde termina la fase vapor y comienza la fase líquida. Ver el Apéndice C.

En las Figuras E.1 a E.6, se puede apreciar el comportamiento que presenta la aproximación de la función de distribución radial de Miyano et al., la cual sigue la tendencia de las funciones de distribución dadas por Percus-Yevick, aunque se observaron mayores desviaciones en los extremos opuestos de composición, sobre todo a medida que aumenta la relación de los diámetros de las moléculas y la densidad reducida.

Las diferencias entre las funciones g_{11} , g_{22} y g_{12} en las mismas figuras hacen patente la necesidad de utilizar una ecuación de estado que las considere, y que no se aproxime la ecuación por un comportamiento de componente puro.

Es de esperarse, que una mejor representación de g_{ij} , tenga como consecuencia una ecuación de estado que se aproxime mejor al comportamiento de la mezcla.

Sistemas Ternarios.

En estos sistemas, el cálculo del equilibrio líquido-vapor con el modelo NRM presentó un mejor comportamiento que el modelo vdW1, ver por ejemplo las Figuras 3.22 a 3.35. Aquí se puede apreciar el efecto que tiene la nueva regla de mezclado sobre la de un fluido o

de van der Waals, aplicadas ambas reglas en la misma ecuación de estado de componente puro.

Se puede observar, también en estas mismas figuras, que no se conserva el mismo comportamiento relativo de los sistemas binarios entre los modelos NRM y P-R, por lo que se puede decir que una ecuación sencilla como la de Peng-Robinson ha dado resultados más satisfactorios que la ecuación de la mecánica estadística.

Por lo mencionado anteriormente, hace falta realizar un mayor estudio acerca de la creación de una ecuación de estado para multicomponentes, que utilice solo información de parámetros de interacción binaria.

Rutinas de cálculo de equilibrio.

Las rutinas de evaluación numérica de las derivadas para obtener las propiedades como la presión, P , y su derivada, $\partial P/\partial p$, así como el potencial químico, μ_1 , a partir del cálculo de la energía de Helmholtz, A , demostraron ser robustas. Todos los cálculos de equilibrio pudieron ser realizados sin que el método numérico utilizado en la evaluación de las derivadas introdujera inestabilidades adicionales. Por lo tanto, se cuenta con una infraestructura de cálculo de equilibrio sólida y flexible. En caso de emplear otra ecuación de estado solo se requiere construir la rutina de cálculo de A a partir de los datos de temperatura, densidad y composición de la mezcla.

Así mismo, la modificación al algoritmo de Mathias para evitar la solución trivial en el cálculo de equilibrio líquido-vapor es eficiente y permite lograr resultados cerca del punto crítico.

Capítulo V
BIBLIOGRAFIA

- [1] Adachi, Y., y Sugie, H., Development of van der Waals Type of Equation of State. *J. Chem. Eng. Japan.* 18, 1, 1985.
- [2] Schwartzentruber, J., Renon, H., y Wantanasiri, S., Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equil.* 52, 1989.
- [3] Vera, J., Huron, M., y Vidal, J., On the Flexibility and limitations of Cubic Equations of State. *Chem. Eng. Commun.* 26, 1984.
- [4] Miyano, Y., Generalized Equation of State Applicable to Polar Substances. *J. Chem. Eng. Japan.* 16, 2, 1983.
- [5] Miyano, Y., Masuoka, H., A New Mixing Rule Based on a Statistical Mechanical Perturbation Theory Applicable to Nonpolar Asymmetric Mixtures. *J. Chem. Eng. Japan.* 18, 1, 1985.
- [6] Yorizane, M., y Miyano, Y., Calculation of P-V-T Relations for Nonpolar and Polar Substances by The Second-Order Perturbation Theory. *J. Chem. Eng. Japan.* 13, 6, 1980.
- [7] Mathias, P., y Boston, J., y Watanasiri, S., Effective Utilization of Equation of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation. *AIChE Journal.* 30, 2, 1984.
- [8] Romero, A., Phase-Splitting Prediction in Isothermal Flash Calculations. *The University of British Columbia. Vancouver, Canadá. Tesis Maestría.* 1989.
- [9] Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 27, 1972.
- [10] Peng, D. y Robinson, D., A New Two Constants Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 23, 1976.
- [11] Gibbs, J. W., *Statistical Mechanics.* Yale University Press. New Haven, Connecticut, 1902.

- [12] Percus, J., y Yevick, G., *Phys. Rev.* 110, 1, 1958.
- [13] Carnahan, N., y Starling, K., Equation of State for Non-attracting Rigid Spheres. *The Journal of Chemical Phys.* 51, 2, 1969.
- [14] Carnahan, N., y Starling, K., Intermolecular Repulsions and The Equation of State for Fluids. *AIChE Journal.* 18, 6, 1972.
- [15] Gubbins, K., y Reed, T., Applied Statistical Mechanis Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. *McGraw-Hill Kogakusha, LTD*, 1973.
- [16] Lee, L. L., Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids. *Butterworth Publishers*, 1988.
- [17] McQuarrie ,D. A., Statistical Mechanics. *Harpers's Chemistry Series*. 1976.
- [18] Van der Waals , J. D. Z. *Phys. Chem.* 5, 1890.
- [19] Barker, J., y Henderson, D., Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* 7, 11, 1967.
- [20] Barker, J., y Henderson, D., Approximate Evaluation of The Second-Order Term in The Perturbation Theory of Fluids. *J. Chem. Phys.* 53, 2, 1970.
- [21] Barker, J., y Henderson, D., Perturbation Theory. *Phys. Chem.* 8, A, 1971.
- [22] Mansoori, G., y Canfield, F., Variational Approach to The Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* 51, 11, 1969.
- [23] Mansoori, G., Canfield, F., Perturbation and Variational Approaches to Equilibrium Thermodynamics of Gases, Liquids and Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* 62, 8, 1970.
- [24] Mansoori, G., Leland, T., Carnahan, N., y Starling, K., Equilibrium Thermodynamic Properties of The Mixture of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.* 54, 4, 1971.

- [25] Knapp, H., Döring, R., Oellrich, L., Plöcker, U., y Prausnitz, J., Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances, Binary Systems, *Chemistry Data Series, Vol. VI*, DECHEMA, 1977.
- [26] Kidnay, J., Gupta, M., Gardner, G., y Hegarty, M., Liquid-Vapor Equilibria for $N_2+CH_4+C_2H_6$ System from 260 to 280 K. *J. Chem. Eng. Data*, 25, 4, 1980.
- [27] Kidnay, J., y Somait, F., Liquid-Vapor Equilibria at 270.0 K for Systems Containing Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, 23, 4, 1978.
- [28] McKetta, J., y Roberts, L., Vapor-Liquid Equilibrium in the nButane-Methane-Nitrogen System. *J. Chem. Eng. Data*, 8, 2, 1963.
- [29] McKetta, J., y Azarnoosh, A., Vapor-Liquid Equilibrium in the Methane-nDecane-Nitrogen System. *J. Chem. Eng. Data*, 8, 4, 1963.
- [30] Wertheim, M., Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard-Spheres, *Phys. Rev. Letters*, 10, 8, 1963.
- [31] Throop, G., y Bearman, R., Numerical Solutions of the Percus-Yevick Equation for the Hard-Sphere Potential, *J. Chem. Phys.*, 42, 7, 1965.
- [32] Smith, W., y Henderson, D., Analytical Representation of the Percus-Yevick Hard-Sphere Radial Distribution Function, *Mol. Phys.*, 19, 3, 1970.
- [33] Lebowitz, J., y Rowlinson, J., Thermodynamic Properties of Mixtures of Hard Spheres, *J. Chem. Phys.*, 41, 1, 1964.
- [34] Grunke, E., y Henderson, D., Distribution Functions of Multi-component Fluid Mixtures of Hard Spheres, *Mol. Phys.*, 24, 2, 1972.

A P E N D I C E A

Algoritmo para evaluar la energía de Helmholtz residual para mezclas, A^N/NKT . (Rutina HELM).

En este apéndice se presentan las ecuaciones necesarias para calcular la energía residual de Helmholtz de una mezcla, de acuerdo con el procedimiento del inciso 2.13.2, en el orden en que se efectúan los cálculos.

DATOS : Temperatura T , densidad ρ y fracción mol x_i .

1. Los parámetros T_i^* , γ_i y c_i de componente puro se calculan como

$$\left. \begin{aligned} T_i^* &= kT / c_i \\ \gamma_i &= \gamma_{0i} + \gamma_{1i}/T_i^* + \gamma_{2i}/T_i^{*2} \\ c_i &= \sum_{n=1}^{10} l_n T_i^{*n-1} \end{aligned} \right\} \quad (A.1)$$

donde c_i , σ_i , γ_{0i} , γ_{1i} y γ_{2i} se leen de la Tabla A.1, y las constantes l_n son : $l_1 = 1.0E+00$; $l_2 = -3.21518E-02$; $l_3 = 2.13520E-02$; $l_4 = -1.59648E-02$; $l_5 = 8.468E-03$; $l_6 = -2.92188E-03$; $l_7 = 6.48963E-04$; $l_8 = -9.17914E-05$; $l_9 = 7.972E-06$; $l_{10} = -8.02813E-09$.

2. Los parámetros binarios c_{ij} , σ_{ij} y γ_{ij} se evalúan para todas las parejas con las ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} c_{ij} &= (1 - k_{ij}) (c_i c_j)^{1/2} \\ \sigma_{ij} &= (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \\ \gamma_{ij} &= (\gamma_i \gamma_j)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (A.2)$$

Los parámetros k_{ij} se obtienen de la Tabla A.4.

3. Los parámetros T_{ij}^* , c_{ij} y d_{ij} son calculados para todas las parejas i, j como:

$$\left. \begin{aligned} T_{ij}^* &= kT/c_{ij} \\ c_{ij} &= \sum_{n=0}^{10} l_n T_{ij}^{*n-1} \\ d_{ij} &= c_{ij} \sigma_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.3})$$

4. Se evalúan los parámetros para la mezcla c_M , γ_M y d_M con las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} d_{ij}^3 \\ S_2 &= \sum_i \sum_j x_i x_j \gamma_{ij} c_{ij} d_{ij}^3 \\ S_3 &= \sum_i \sum_j x_i x_j \gamma_{ij}^2 c_{ij}^2 d_{ij}^3 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.4})$$

$$\left. \begin{aligned} c_M &= \frac{S_1 S_3}{S_2^2} \\ d_M^2 &= \frac{S_2^2}{S_3} \\ \gamma_M &= \frac{S_2}{S_1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.5})$$

5. A partir de las ecuaciones anteriores se pueden evaluar

$$\left. \begin{aligned} T_M^* &= KT/c_M \\ c_M &= \sum_{n=0}^{10} I_n T_M^{*n-1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.6})$$

6. Se calculan y, Y_1, Y_2, Y_3 con las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} D_k &= \sum_i x_i d_i^k \quad ; k = 1, 2, 3 \\ y &= (\pi/6)\rho \sum_i x_i d_i^3 \\ Y_1 &= 1 - D_1 D_2 / D_3 \\ Y_2 &= D_1 D_2 / D_3 - D_2^3 / D_3^2 \\ Y_3 &= D_2^3 / D_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7})$$

7. Se evalúan G_1 y G_2 de la siguiente manera:

$$\left. \begin{aligned} G_1 &= (1 - 0.5y) / (1-y)^3 \\ G_2 &= \sum_{k=1}^4 b_k y^k \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

donde las constantes b_k son: $b_1 = -0.4083, b_2 = -103.4673,$
 $b_3 = 481.417$ y $b_4 = -1247.92.$

8. Se calculan $I_{\text{puro}}^{(n)}$ y $Z(y, c_M)^{(n)}$ como :

$$I_{\text{puro}}^{(n)} = \sum_{i=1}^{10} \alpha_{n,i} Y_i^{i-1} \quad (\text{A.9})$$

$$Z(Y, C_N)_{\text{puro}}^{(n)} = I_{\text{puro}}^{(n)} - \left[\frac{G_1 - G_2}{n-3} (1 - C_N^{n-3}) + \frac{G_2}{n-4} (1 - C_N^{n-4}) \right] \quad (\text{A.10})$$

donde $n = 6, 18$. Los datos para $\alpha_{n,1}$ son los reportados en la tabla A.2.

9. La $F(y, T^*)$ se evalúa como:

$$F(y, T^*)_{\text{puro}} = \sum_{i=1}^6 E_i(T^*) y^{i-1} \quad (\text{A.11})$$

donde

$$E_i(T^*) = E_{i1} + E_{i2} T^* + E_{i3}/T^* + E_{i4}/T^{*2} + E_{i5}/T^{*5} \quad (\text{A.12})$$

y las constantes E_{ij} están dadas en la Tabla A.3.

10. Se calcula δ_{ij} para todas las parejas con la ecuación:

$$\delta_{ij} = (1-\alpha y) \ln[(d_i d_j)^{0.5} y_2/y_3] \quad (\text{A.13})$$

donde $\alpha = 1.1$.

11. Se evalúan $Z_{ij}^{(n)}$ y F_{ij} según las siguientes ecuaciones para todas las parejas i, j :

$$Z_{ij}^{(n)} = Z(Y, C_N)_{\text{puro}}^{(n)} + \delta_{ij} \left[Z(Y, C_N)_{\text{puro}}^{(n)} - \frac{C_N}{(1-Y)(n-3)} \right] \quad (\text{A.14})$$

donde $n = 6, 18$

$$F_{ij} = F(Y, T_N^*)_{\text{puro}} + \delta_{ij} \left[F(Y, T_N^*)_{\text{puro}} - \frac{E_1(T_N^*)}{(1-Y)} \right] \quad (\text{A.15})$$

12. Finalmente se calculan la energía residual de Helmholtz para la mezcla :

$$\frac{A_0^M}{kT} = \frac{(y_3-1) \log(1-y) + [y(3y_2+4y_3) - 3(1-y_1)y^2]}{(1-y)^2} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{A_1^M}{kT} = 3^{3/2} (\pi\rho/1000) N_{Av} S_4 \quad (\text{A.17})$$

donde N_{Av} es el número de Avogadro y S_4 es definida como:

$$S_4 = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{\gamma_{ij}}{T_{ij}} \right) d_{ij}^3 \left(Z_{ij}^{(18)} / c_{ij}^{18} - Z_{ij}^{(6)} / c_{ij}^6 \right) \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{A_2^M}{kT} = - \frac{27}{4} (\pi\rho/1000) N_{Av} S_5 \quad (\text{A.19})$$

donde S_5 es definido como :

$$S_5 = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{\gamma_{ij}}{T_{ij}} \right)^2 D_{ij}^3 F_{ij} \quad (\text{A.20})$$

Así que la expresión final para la energía residual de Helmholtz para la mezcla será:

$$\frac{A^M}{kT} = \frac{A_0^M}{kT} + \frac{A_1^M}{kT} + \frac{A_2^M}{kT} \quad (\text{A.21})$$

Tabla A.1 Parámetros del Potencial Lennard-Jones (18-6)
para sustancias puras no polares.

Sustancia	ϵ/K (K)	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	γ_0	γ_1	γ_2
N ₂	145.13	3.4801	0.8996	0.0099	0.0042
CO ₂	409.45	3.5561	0.6628	0.0939	-0.0007
Metano	210.04	3.6128	0.9590	-0.0068	0.0044
Etano	332.00	4.1050	0.8713	0.0896	0.0000
Propano	412.40	4.5650	0.8093	0.1227	0.0000
nButano	457.70	4.9300	0.8029	0.1714	0.0000
nPentano	528.40	5.282	0.7283	0.1922	0.0000
nHexano	710.36	5.6809	0.5929	0.1237	-0.0031
nHeptano	767.35	5.9311	0.5461	0.1525	-0.0057
nDecano	897.06	6.7001	0.4358	0.2269	-0.0124
Benceno	750.40	5.0089	0.6765	0.0883	-0.0002
Tolueno	810.63	5.3788	0.6308	0.1081	-0.0018
mXileno	869.97	5.6944	0.5635	0.1436	-0.0050

Tabla A.2 Valores de las constantes $\alpha_{n,i}$

i	n = 6	n = 18
1	0.33333330	$0.66666668 \times 10^{-1}$
2	0.42992781	0.14642744
3	0.26889458	0.21871871
4	$0.90961391 \times 10^{-1}$	0.26675735
5	- 0.16621952x10	0.25063601
6	0.78193507x10	- 0.35820245
7	- 0.18602013x10 ²	0.23247247x10
8	0.25356026x10 ²	- 0.39592685x10
9	- 0.18905495x10 ²	0.40401186x10
10	0.59290070x10	- 0.15459238x10

Tabla A.3 Valores de las constantes $E_{i,j}$

i/j	1	2	3
1	$0.43279089 \times 10^{-1}$	$-0.73873016 \times 10^{-3}$	$0.27499819 \times 10^{-1}$
2	0.48412964	-0.20699336	-0.14028928x10
3	0.61547199x10	-0.31025191x10	0.15169124x10
4	-0.59532919×10^2	0.22537207×10^2	0.32512336×10^2
5	0.14973325×10^3	-0.47787917×10^2	-0.11014521×10^3
6	-0.11253025×10^3	0.25423654×10^2	0.97298008×10^2
i/j	4	5	
1	$-0.37308915 \times 10^{-2}$	$0.11546122 \times 10^{-3}$	
2	0.79873509	$-0.16886972 \times 10^{-1}$	
3	-0.50249419x10	0.14689369	
4	0.87096168x10	-0.48420603	
5	0.14282079x10	0.70052590	
6	-0.99060637x10	-0.37277183	

Tabla A.4 Parámetros de interacción binaria, K_{12} ,
para varias mezclas no polares.

Sistema	Temperatura [K]	Presión máxima [MPa]	K_{12}
•N ₂ - CH ₄	150 - 160	4.8	0.0360
•N ₂ - CO ₂	223 - 273	16.7	-0.0005
•N ₂ - C ₂ H ₆	200 - 230	13.2	0.0460
•N ₂ - nC ₄ H ₁₀	310 - 344	23.3	0.1300
N ₂ - nC ₇ H ₁₆	424.15	27.0	0.1850
•CH ₄ - CO ₂	219 - 230	7.1	0.0700
•CH ₄ - C ₂ H ₆	250.0	6.7	0.0110
•CH ₄ - nC ₄ H ₁₀	233 - 277	9.2	0.0540
•CH ₄ - nC ₆ H ₁₄	323 - 423	10.1	0.1000
CH ₄ - nC ₆ H ₆	421 - 501	24.0	0.0700
CH ₄ - C ₇ H ₁₈	422 - 543	25.0	0.0850
CH ₄ - nC ₁₀ H ₂₂	542 - 583	13.0	0.1400
CO ₂ - nC ₆ H ₁₄	313 - 353	11.0	0.1900
CO ₂ - C ₇ H ₁₈	393 - 543	5.0	0.1450
CO ₂ - nC ₁₀ H ₂₂	462 - 543	5.0	0.2400
•nC ₄ H ₁₀ - nC ₁₀ H ₂₂	444 - 477	4.7	0.0330

• Parámetros evaluados en el presente trabajo.

A P E N D I C E B

Obtención Numérica de la Presión, P, y de la Derivada, $(\partial P/\partial \rho)_{T,N}$. (Rutina PREDER).

A partir de consideraciones termodinámicas, la presión es obtenida como:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (B.1)$$

o bien, en función de la densidad, ρ ,

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{T,N} \quad (B.2)$$

que expresada en forma adimensional, resulta

$$\frac{P}{\rho^2 kT} = \left[\frac{\partial (A/kT)}{\partial \rho} \right]_{T,N} \quad (B.3)$$

de la cual se puede obtener el factor de compresibilidad Z

$$Z = \rho \left[\frac{\partial (A/kT)}{\partial \rho} \right]_{T,N} \quad (B.4)$$

donde A/kT es la energía de Helmholtz.

En términos de la energía residual de Helmholtz para la mezcla, A^M , calculada de acuerdo con el procedimiento del Apéndice A, la presión P y el factor de compresibilidad Z se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$P = \rho kT [1 + Z^r] \quad (B.5)$$

$$Z = 1 + Z^r \quad (B.6)$$

$$Z^r = \rho \left[\frac{\partial A^M/kT}{\partial \rho} \right]_{T,N} \quad (B.7)$$

donde Z^r es el factor de compresibilidad residual.

La derivada de la presión es obtenida al derivar la ec. (B.5) con respecto a la densidad, ρ :

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = kT \left[1 + 2\rho \left(\frac{\partial A^M/kT}{\partial \rho} \right)_{T,N} + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 A^M/kT}{\partial \rho^2} \right)_{T,N} \right] \quad (B.8)$$

donde la primera y segunda derivadas de A^M/kT son calculadas por diferenciación numérica de cinco puntos:

$$\left(\frac{\partial A^M/kT}{\partial \rho} \right)_{T,N} = \frac{1}{\Delta \rho} \left[\frac{1}{12} A_{-2} - \frac{2}{3} A_{-1} + \frac{2}{3} A_1 - \frac{1}{12} A_2 \right] \quad (B.9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 A^M/kT}{\partial \rho^2} \right)_{T,N} = \frac{1}{\Delta \rho^2} \left[-\frac{1}{12} A_{-2} + \frac{4}{3} A_{-1} - \frac{5}{2} A_0 \right. \\ \left. + \frac{4}{3} A_1 - \frac{1}{12} A_2 \right] \quad (B.10) \end{aligned}$$

donde A_{-2} , A_{-1} , A_0 , A_1 y A_2 se calcula por el siguiente procedimiento:

B.1 Algoritmo de solución para la obtención numérica de la presión, P , y de la derivada, $\partial P/\partial \rho$.

1. Dados los valores de la densidad, ρ , la temperatura, T , la composición, x_1 , se evalúa A^M/kT , de acuerdo al procedimiento del Apéndice A. A este valor se le llama A_0 .
2. Se repite el cálculo de A^M/kT pero ahora con una densidad $\rho' = \rho + \Delta \rho$. A este valor lo llamamos A_1 .
3. De igual forma se obtienen A_2 , A_{-1} y A_{-2} , con densidades iguales a $\rho' = \rho + 2\Delta \rho$, $\rho' = \rho - \Delta \rho$ y $\rho' = \rho - 2\Delta \rho$, respectivamente.
4. Se evalúan las derivadas de A^M/kT con las ecuaciones (B.9) y (B.10).

5. Se calcula la presión P y su derivada $dP/d\rho$, con las ecuaciones (B-5) a (B.8).

B.2 Obtención del valor óptimo del incremento en la densidad, $\Delta\rho$.

Se consideraron dos situaciones para elegir el valor más adecuado de $\Delta\rho$:

(a) Primeramente, se calculó la presión, P_{exac} , para un componente puro (Metano) de la siguiente manera:

$$P_{\text{exac}} = \rho kT Z \quad (\text{B.11})$$

donde

$$Z = Z_{\text{hs}} + Z_1 + Z_2 \quad (\text{B.12})$$

$$Z_{\text{hs}} = \frac{1 + \gamma + \gamma^2 - \gamma^3}{(1 - \gamma)^3} \quad (\text{B.13})$$

$$Z_1 = \frac{A_1}{kT} + 6 (3)^{3/2} \left(\frac{\gamma}{T^*} \right) [Z^{(18)}/C^{18} - Z^{(6)}/C^6] \quad (\text{B.14})$$

$$Z_2 = \frac{A_2}{kT} - 40.5 \left(\frac{\gamma}{T^*} \right)^2 Y F \quad (\text{B.15})$$

La presión obtenida a partir de la ec. (B.11), P_{exac} , se comparó con la presión obtenida numéricamente según la ec. (B.5), P_{num} .

(b) Se consideró la comparación del valor de la derivada obtenida a partir de un diferencia en las presiones exactas

$$\frac{dP}{d\rho} = \frac{P_{+1} - P_{-1}}{2\Delta\rho} \quad (\text{B.16})$$

y la obtenida a partir de una diferencia de energías de Helmholtz con tres y cinco puntos:

b.1. Con tres puntos

$$\frac{\partial(A/kT)}{\partial\rho} = \frac{A_{.1} - A_{-1}}{2\Delta\rho} \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial^2(A/kT)}{\partial\rho^2} = \frac{A_{.1} - 2A_0 - A_{-1}}{\Delta\rho^2} \quad (\text{B.18})$$

b.2. Con cinco puntos se calculó como las referidas en las ecs. (B.9) y (B.10).

Los cálculos de las presiones y de las derivadas se realizaron para el Metano a diferentes temperaturas (170 K, 180 K y 190 K), y a diferentes densidades, empleando valores para el incremento en la densidad constantes, $\Delta\rho = c$; así como valores variables, $\Delta\rho = \rho c$. Los valores asignados para c fueron 0.1, 0.01, 0.001 y 0.0001. Tales cálculos a la temperatura de 190 K, son mostrados para la derivada numérica con tres y cinco puntos con $\Delta\rho = c$ en las Tablas B.1 y B.3; y para la derivada numérica con tres y cinco puntos con $\Delta\rho = \rho c$ en las Tablas B.2 y B.4. Para facilitar la notación en las tablas, a la derivada $dP/d\rho$ se le llama P_ρ .

Tabla B.1 Resultados para P y (P_ρ) numéricas con tres puntos y $\Delta\rho = c$, a T = 190 K y $\rho = 8.0706$ mol/l.

c	P_{exacta}	$P_{\text{num.}}$	$(P_\rho)_{\text{exacta}}$	$(P_\rho)_{\text{num.}}$
0.1000	45.2014	45.2015	-0.05913	-0.02059
0.0100	45.2014	45.1947	-0.03700	1.53550
0.0010	45.2014	45.2806	-0.01144	1.794E2
0.0001	45.2014	45.9240	0.00010	-1.227E4

Tabla B.2 Resultados para P y (P_ρ) numéricas con tres puntos y $\Delta\rho = \rho c$, a T = 190 K y $\rho = 8.0706$ mol/l.

c	P_{exacta}	$P_{\text{num.}}$	$(P_\rho)_{\text{exacta}}$	$(P_\rho)_{\text{num.}}$
0.1000	45.2014	45.1762	-0.20954	-0.04011
0.0100	45.2014	45.2009	-0.05435	0.00839
0.0010	45.2014	45.1983	-0.03639	1.99450
0.0001	45.2014	45.2705	-0.05672	-1.930E2

Tabla B.3 Resultados para P y (P_ρ) numéricas con cinco puntos y $\Delta\rho = c$, a T = 190 K y $\rho = 8.0706$ mol/l.

c	P_{exacta}	$P_{\text{num.}}$	$(P_\rho)_{\text{exacta}}$	$(P_\rho)_{\text{num.}}$
0.1000	45.2014	45.2021	-0.05913	-0.01687
0.0100	45.2014	45.1948	-0.03700	1.73990
0.0010	45.2014	45.3011	-0.01144	2.612E2
0.0001	45.2014	46.1802	0.00011	-1.482E4

Tabla B.4 Resultados para P y (P_ρ) numéricas con cinco puntos y $\Delta\rho = \rho c$, a T = 190 K y $\rho = 8.0706$ mol/l.

c	P_{exacta}	$P_{\text{num.}}$	$(P_\rho)_{\text{exacta}}$	$(P_\rho)_{\text{num.}}$
0.1000	45.2014	45.2011	-0.20954	-0.0339
0.0100	45.2014	45.2013	-0.05435	0.0204
0.0010	45.2014	45.1996	-0.03639	2.9364
0.0001	45.2014	45.3148	-0.05670	-2.950E2

mejor valor para c es 0.1, en el cálculo de la presión y la derivada numéricas con tres y cinco puntos, respectivamente. En las Tablas B.2 y B.4 se observa que para $\Delta\rho = \rho c$, el valor para c fluctúa entre 0.1 y 0.01 en el cálculo de la presión numérica; y para el cálculo de la derivada numérica c es igual a 0.1. En la Tabla B.5 se

reportan los valores óptimos de c , obtenidos a las distintas temperaturas y densidades.

Para conservar la robustés del cálculo de las presiones, así como también el de las derivadas, se eligió el valor de $c = 0.1$, para un $\Delta\rho = \rho c$, con cálculos en las derivadas de la energía de Helmholtz con cinco puntos, ecuaciones (B.7) y (B.8).

Tabla B.5 Valores numéricos óptimos de c en el cálculo de $\Delta\rho$.

T (K)	170	180	190	
$P_{num.}$	0.100	0.100	0.100	P y $\partial P/\partial\rho$ numéricas con 3 puntos y $\Delta\rho = c$
$(P_\rho)_{exacta}$	0.001	0.001	0.001	
$(P_\rho)_{num.}$	0.100	0.100	0.100	
$P_{num.}$	0.100	0.100	0.100	P y $\partial P/\partial\rho$ numéricas con 5 puntos y $\Delta\rho = c$
$(P_\rho)_{exacta}$	0.001	0.001	0.001	
$(P_\rho)_{num.}$	0.100	0.100	0.100	
$P_{num.}$	0.010	0.010	0.010	P y $\partial P/\partial\rho$ numéricas con 3 puntos y $\Delta\rho = \rho c$
$(P_\rho)_{exacta}$	0.0001	0.0001	0.001	
$(P_\rho)_{num.}$	0.100	0.100	0.100	
$P_{num.}$	0.010	0.010	0.010	P y $\partial P/\partial\rho$ numéricas con 5 puntos y $\Delta\rho = \rho c$
$(P_\rho)_{exacta}$	0.001	0.001	0.001	
$(P_\rho)_{num.}$	0.100	0.100	0.100	

A P E N D I C E C

Solución de la Ecuación de Estado con Algoritmo de Mathias Modificado. (Rutina MATHI).

C.1 Algoritmo de Mathias et al. Cuando se llevan a cabo cálculos de separación instantánea, destilación y otros que involucren equilibrio líquido-vapor, mediante algoritmos de alto nivel en la simulación de procesos y que son iterativos, pueden darse combinaciones de T-P-composición que no son factibles porque de acuerdo con la ecuación de estado utilizada, corresponde a una fase diferente a la especificada y la solución alcanza una solución trivial.

Mathias et al. [7] han desarrollado un método en el cual "el modelo de la ecuación de estado maneja las especificaciones no factibles retornando pseudopropiedades determinadas adecuadamente y que son continuas a través de la frontera de la región factible". De este modo, en el algoritmo de alto nivel no se presentan discontinuidades que puedan desestabilizarlo y por lo tanto se asegura su convergencia a pesar de haber incursionado en regiones no permitidas.

Su estrategia se basa en analizar la estabilidad del sistema multicomponente, tomando en cuenta que en regiones dentro del domo "espinodal" la mezcla es intrínsecamente inestable. Para un componente puro el límite de estabilidad está dado por el domo de inestabilidad mecánica insipiente, formado por la unión de puntos en que $(\partial P/\partial \rho)_{T,x} = 0$ (ver Figura C.1). Para el caso de mezclas, la región de inestabilidad es más amplia que para componentes puros, de modo que el domo "espinodal" se encuentra siempre por fuera del domo de inestabilidad mecánica y dentro del domo de equilibrio, encontrándose tangencialmente con éste en el punto crítico (pc) (ver Figura C.2). Entre el domo de equilibrio y el domo "espinodal" se encuentra una región en que la mezcla es metaestable, lo cual sucede

Fig. C.1 Para un componente puro los puntos crítico y mecánico crítico coinciden. En la zona entre el domo de equilibrio y la zona de inestabilidad mecánica crítica se tiene equilibrio metaestable, indicando este último domo el límite de estabilidad.

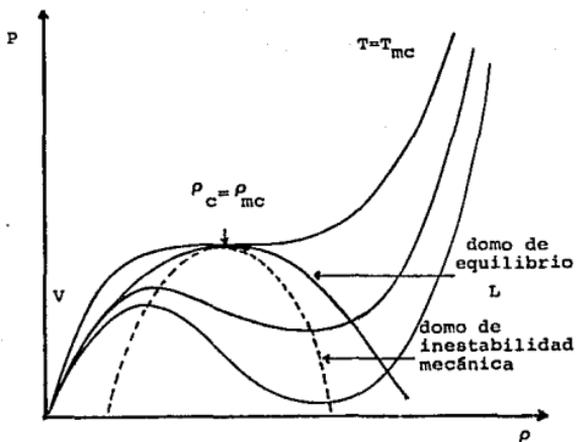
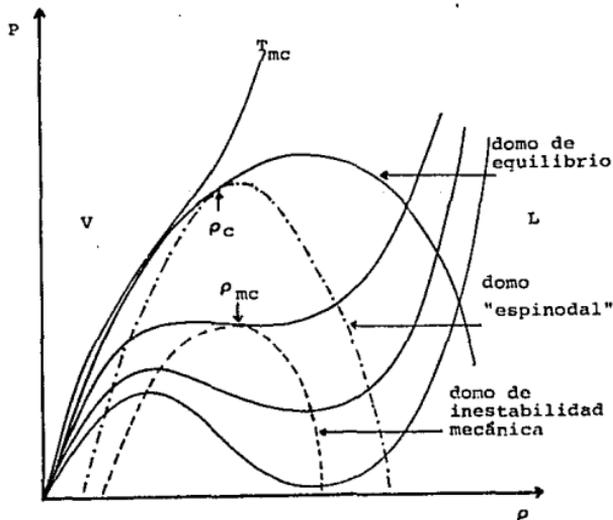


Fig. C.2 Para mezclas multicomponentes el punto crítico se encuentra donde el domo de equilibrio y el domo "espinodal" son tangentes y no coincide con el punto mecánico crítico. Los puntos dentro del domo "espinodal" son inestables y entre éste y el domo de equilibrio son metaestables.



para un componente puro entre el domo de equilibrio y el de inestabilidad mecánica. En la parte superior del domo de inestabilidad mecánica se encuentra el punto mecánico crítico (pmc), en el cual se cumple que $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{T,z} = 0$, que corresponde al punto crítico para componentes puros, pero no para una mezcla.

Mathias et al. emplean un método heurístico basado en la variación de la presión con respecto a la densidad molar a temperatura y presión constante, $P_\rho = (\partial P / \partial \rho)_{T,z}$. Proponen que se calculen "pseudopropiedades" cuando se está dentro de una región en forma de domo cuyo límite se localiza donde (P_ρ) tiene un valor cercano a cero. Empíricamente establecen dicho valor como un décimo del producto de la constante universal de los gases por la temperatura, es decir, donde $P_\rho^* = 0.1 RT$, en donde "*" indica el valor de la propiedad en la frontera de la región permitida. En consecuencia, este domo queda por fuera del domo de inestabilidad mecánica.

Otra región no permitida en la que puede ocurrir la solución trivial y que no es detectada por el criterio anterior puede darse en el cálculo de propiedades para la fase líquida a temperatura arriba de la temperatura mecánica crítica y bajas presiones. Basados en la observación de que para muchos sistemas distintas ecuaciones de estado predicen que la densidad crítica es apenas mayor que la densidad mecánica crítica (ρ_{mc}), sugieren que para esta fase se calculen "pseudopropiedades" cuando su densidad es menor que ρ_{mc} .

En resumen, los criterios que consideran los autores para establecer que se tienen especificaciones dentro de la región permitida son:

$$\begin{aligned} P_\rho &> P_\rho^* && \text{para el líquido y el vapor} \\ \rho &> \rho_{mc} && \text{solo para el líquido} \end{aligned}$$

Para especificaciones fuera de la región permitida, el objetivo del método es obtener "pseudopropiedades" que sean continuas y que varíen en forma apropiada para la fase especificada. Estas

propiedades se calculan a partir de "pseudopropiedades" extrapoladas al valor de la presión especificada en el algoritmo de alto nivel. En el caso de obtener coeficientes de fugacidad para la fase líquida, encuentran que es necesario corregirlos debido a la diferencia entre la presión especificada y la presión calculada al valor de densidad extrapolada:

$$\phi_1^L = \phi_{1\text{calc}}^L P_{\text{calc}}/P_{\text{esp}} \quad (\text{C.1})$$

La extrapolación propuesta para el líquido es de tipo logarítmica y tiene la forma siguiente:

$$P = C_0 + C_1 \ln(\rho - 0.7\rho_{nc}) \quad (\text{C.2})$$

donde las constantes C_0 y C_1 se determinan obteniendo P y P_ρ en el límite de la región permitida.

Para la fase vapor la extrapolación propuesta es:

$$1/P = C_2 + C_3\rho + C_4\rho^2 \quad (\text{C.3})$$

imponiéndose la condición de que $1/P = 0$ cuando $\rho = (\rho^* + \rho_{nc})/2$, donde ρ^* es el valor de la densidad cuando $P_\rho = P_\rho^*$. Las constantes C_2 , C_3 y C_4 se evalúan en la frontera de la región permitida aplicando la condición anterior. La forma de estas extrapolaciones se presenta en las figuras C.3 y C.4.

Mathias et al. diseñan un proceso iterativo para encontrar la raíz de densidad, aplicable a todas las ecuaciones de estado, incluyendo aquellas en que la solución puede determinarse analíticamente, que consiste en ir calculando la raíz de la ecuación y evaluando el límite de la región no permitida en forma simultánea. Cuando se trata de la fase líquida, el algoritmo primero encuentra una densidad a la cual $P_{\text{calc}} > P_{\text{esp}}$ y $P_\rho > P_\rho^*$. Después se encuentra un segundo punto al cual $P_\rho > P_\rho^*$. Si en este punto $P_{\text{calc}} < P_{\text{esp}}$, empleando un método de Newton se garantiza la convergencia hacia la solución en la región permitida. Si en este segundo punto $P_{\text{calc}} > P_{\text{esp}}$ se sigue empleando el método de Newton para encontrar la raíz de densidad;

Fig. C.3 La curva continua muestra la isoterma predicha por la ecuación de estado. La forma de la extrapolación para el vapor se muestra con la línea punteada. Se observa que a la temperatura dada, para presiones mayores a la presión en que $P_p = 0.1RT$ (punto), se tiene que inventar una línea para no caer en la zona del líquido.

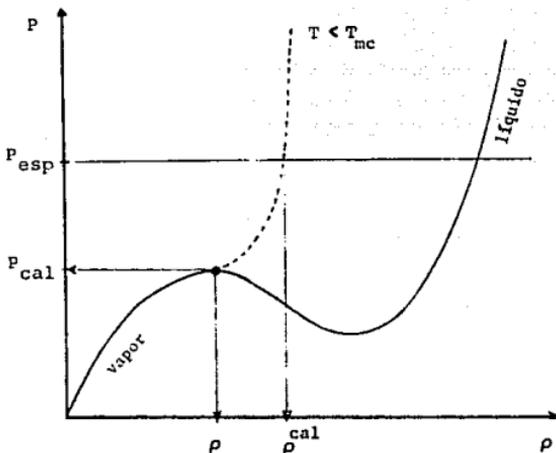
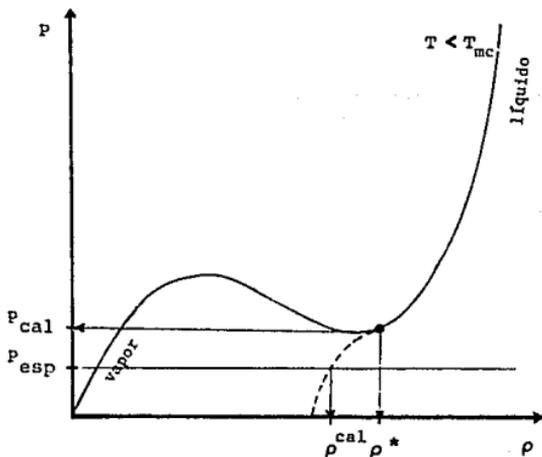
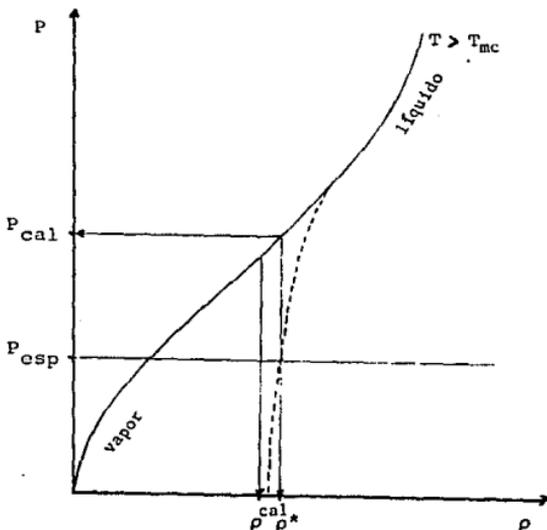


Fig. C.4 La línea punteada representa la forma de la extrapolación propuesta para la fase líquida, que se requiere a presiones menores a aquella en que $P_p = 0.1RT$ (punto), a las cuales esta fase no existe.



los valores de P_ρ de los dos puntos anteriores se usan para hacer una estimación de ρ a la cual $P_\rho = P_\rho^*$, que se emplea como un límite inferior de ρ . Al continuar el método iterativo este límite cambia, de modo que después de cierto número de iteraciones se converge hacia la solución o al límite de la región permitida. Dado que la isoterma $P-\rho$ es convexa hacia abajo en la región permitida, no ocurre divergencia para temperaturas menores a la temperatura mecánica crítica. Para temperaturas arriba de la mecánica crítica, proponen un método de la secante donde la región permitida es aquella en que $\rho > \rho_{mc}$. Para el vapor el algoritmo es análogo, de modo que cuando se detecta que se está en la región no permitida el valor de la densidad se calcula extrapolando.

Fig. C.5 La extrapolación para la densidad molar del líquido a $T > T_{mc}$ está dada por la línea punteada, en donde no se ha dado el criterio de la derivada pero si el criterio de la densidad mecánica crítica, por lo que es necesario calcular una densidad extrapolada.



C.2 Modificación al algoritmo de Mathias. Para ecuaciones como las utilizadas en este trabajo es difícil conocer de antemano los valores de T_{nc} y ρ_{nc} , necesarios para el algoritmo de Mathias, ya que cambian con la composición de las mezclas. La modificación hecha al algoritmo propuesto por Mathias et al. radica principalmente en la omisión del valor de ρ_{nc} como criterio de extrapolación en la fase líquida, para especificaciones fuera de la región permitida y para las temperaturas arriba de la temperatura mecánica crítica.

La extrapolación que se propone para la fase líquida es de la forma

$$P = C_0 + C_1 \ln [\rho(1-a)] \quad (C.4)$$

donde $a = 0.7$. Este valor se determinó a partir de un análisis del comportamiento de las extrapolaciones obtenidas a distintos valores de a para las fases líquida y vapor a $T < T_{nc}$, como es mostrado en las figuras C.6 y C.7.

En la figuras C.6 y C.7 se puede observar que a $T < T_{nc}$ la línea de extrapolación modificada con $a = 0.7$ no cruza la línea de extrapolación obtenida a partir del valor de ρ_{nc} , lo que sí ocurre con las líneas de extrapolación obtenidas con valores de $a = 0.5$ y 0.6 . Para la fase vapor, el valor de $a = 0.7$ genera extrapolaciones cercanas a las obtenidas a partir del valor de ρ_{nc} .

En la figura C.8 a $T > T_{nc}$, el criterio de extrapolación para el líquido se localiza en el punto donde $P_\rho > P_\rho^*$ y no donde $\rho > \rho_{nc}$. Para la fase vapor a $T > T_{nc}$, no se plantea extrapolación alguna, donde el valor de la densidad es obtenida a la presión especificada, para cualquier región de la curva P - ρ - T .

Cuando $T > T_{nc}$ en ocasiones no se encuentra ninguna solución para $P_\rho = P_\rho^*$. En este caso el algoritmo propuesto busca el punto de inflexión de la curva P - ρ y a partir de él comienza la extrapolación. La solución es similar a la mostrada en la Figura C.8.

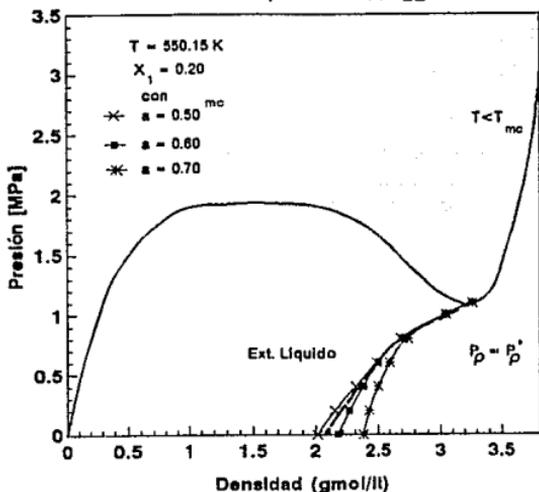
(1) CH₄ - (2) nC₁₀H₂₂

Fig. C.6 La línea punteada muestra la forma de la extrapolación obtenida para la fase líquida a partir del valor conocido de ρ_{mc} . Las otras líneas muestran las formas de las extrapolaciones obtenidas para los distintos valores del factor "a".

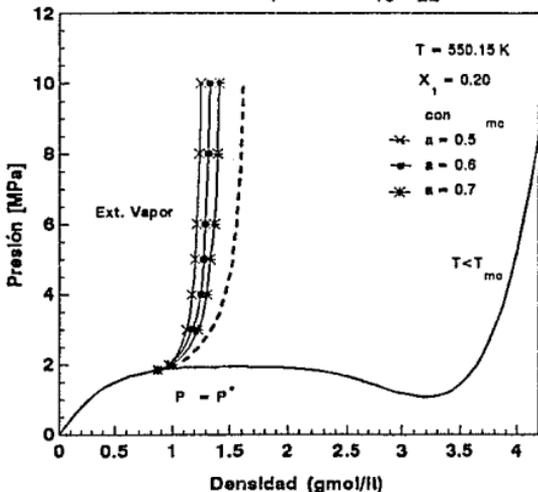
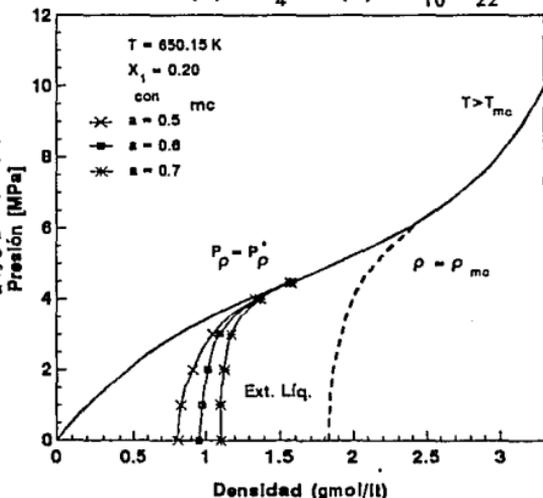
(1) CH₄ - (2) nC₁₀H₂₂

Fig. C.7 La extrapolación para la fase vapor está dada por la línea punteada a partir del valor de ρ_{mc} . Las otras líneas muestran las formas de las extrapolaciones obtenidas a partir de distintos valores del parámetro "a".

(1) CH₄ - (2) nC₁₀H₂₂

Fig. C.8 La extrapolación para la fase líquida a $T > T_{mc}$ está dada por la línea punteada obtenida cuando $\rho > \rho_{mc}$. Las otras líneas muestran la forma de las extrapolaciones para cuando $P\rho = 0.1RT$ para distintos valores del factor "a".



C.3 Algoritmo de solución para la fase líquida.

- Elegir una ρ_1^L tal que $P_1^L > P_{*sp}$ y $(P\rho)_1 > (P\rho)_{lim}$ ($= 0.1RT$).
 Se consideró un valor inicial de la densidad reducida del líquido igual a $\rho_1^L = 0.7$, tal que la presión sea grande.
- Se elige un valor $\rho_2^L < \rho_1^L$ tal que $(P\rho)_2 > (P\rho)_{lim}$ y se calcula P_2 .
- Se pregunta si $P_2 > P_{*sp}$ ó es $P_2 < P_{esp}$.

4. Si $P_2 < P_{esp}$ la solución se encuentra entre ρ_1 y ρ_2 , donde la densidad nueva se evalúa como

$$\rho_{nueva} = \rho_1 - \frac{(P_1 - P_{esp})}{(P_1 - P_2)} (\rho_1 - \rho_2)$$

donde $\rho_2 < \rho_{nueva} < \rho_1$, cumpliéndose que $(P_\rho)_{nueva} > (P_\rho)_{lim}$.

Se calcula P_{nueva} y $(P_\rho)_{nueva}$ y preguntar:

Si $(P_{nueva} - P_{esp}) < \text{tolerancia}$ entonces FIN.

Si $P_{nueva} > P_{esp}$ entonces $\rho_1 = \rho_{nueva}$ y $P_1 = P_{nueva}$, ir a 4.

Si $P_{nueva} < P_{esp}$ entonces $\rho_2 = \rho_{nueva}$ y $P_2 = P_{nueva}$, ir a 4.

5. Si $P_2 > P_{esp}$ entonces se evalúa ρ_{nueva} como

$$\rho_{nueva} = \rho_1 - \frac{(P_1)_{lim} - (P_1)_{lim}}{(P_1 - P_2)} (\rho_1 - \rho_2)$$

Calcular P_{nueva} y $(P_\rho)_{nueva}$ y preguntar:

Si $[(P_\rho)_{nueva} - (P_\rho)_{lim}] < \text{tolerancia}$, entonces ir a extrapolar la fase líquida.

Si $[(P)_{nueva} - (P)_{lim}] < \text{tolerancia}$ entonces se

intercambian los valores de

$\rho_1 = \rho_2$, $P_1 = P_2$, $\rho_2 = \rho_{nueva}$, $P_2 = P_{nueva}$ e ir al paso (3).

C.4 Algoritmo de solución para la fase vapor.

1. Dar una densidad inicial, ρ_1^V tal que la presión sea muy pequeña.

- Se elige un valor $\rho_2^L > \rho_1^L$ tal que $(P_\rho)_2 > (P_\rho)_{11m}$ y se calcula P_2 .
- Se pregunta si $P_2 < P_{esp}$ ó es $P_2 > P_{esp}$.
- Si $P_2 > P_{esp}$ la solución se encuentra entre ρ_1 y ρ_2 , donde la densidad nueva se evalúa como

$$\rho_{nueva} = \rho_1 - \frac{(P_1 - P_{esp})}{(P_1 - P_2)} (\rho_1 - \rho_2)$$

donde $\rho_2 > \rho_{nueva} > \rho_1$, cumpliéndose que $(P_\rho)_{nueva} > (P_\rho)_{11m}$.

Se calcula P_{nueva} y $(P_\rho)_{nueva}$ y preguntar:

Si $(P_{nueva} - P_{esp}) < \text{tolerancia}$ entonces FIN.

Si $P_{nueva} < P_{esp}$ entonces $\rho_1 = \rho_{nueva}$ y $P_1 = P_{nueva}$, ir a 4.

Si $P_{nueva} > P_{esp}$ entonces $\rho_2 = \rho_{nueva}$ y $P_2 = P_{nueva}$, ir a 4.

- Si $P_2 < P_{esp}$ entonces se evalúa ρ_{nueva} como

$$\rho_{nueva} = \rho_1 - \frac{(P_1) - (P_1)_{11m}}{(P_1 - P_2)} (\rho_1 - \rho_2)$$

Calcular P_{nueva} y $(P_\rho)_{nueva}$ y preguntar:

Si $[(P_\rho)_{nueva} - (P_\rho)_{11m}] < \text{tolerancia}$, entonces ir a extrapolar la fase líquida.

Si $[(P)_{nueva} - (P)_{11m}] < \text{tolerancia}$ entonces se

intercambian los valores de

$\rho_1 = \rho_2$, $P_1 = P_2$, $\rho_2 = \rho_{nueva}$, $P_2 = P_{nueva}$ e ir al paso (3).

C.5 Extrapolación para la fase líquida.

A partir de la ecuación (C.4) se evalúan las constantes C_0 y C_1 con los valores obtenidos en el límite de la región permitida.

$$C_1 = (1-a) \rho_{11m} (P \rho)_{11m}$$

$$C_0 = P_{11m} - C_1 \ln [(1-a)\rho_{11m}]$$

y la densidad del líquido a la presión especificada, ρ_{ext}^L , se evalúa como

$$\rho_{ext}^L = a \rho_{11m} + \exp [(P_{esp} - C_0)/C_1]$$

C.6. Extrapolación para la fase vapor.

La extrapolación para la fase vapor es realizada cuando $[(P \rho)_{nueva} - (P \rho)_{11m}] < \text{tolerancia}$, para cuando se tiene el caso en que $P_2 < P_{esp}$.

Por medio de la ec. (C.3), y aplicando los valores obtenidos en el límite de la región permitida junto con la condición de $1/P = 0$ cuando $\rho' = (1+a)\rho_{11m}$, se obtienen tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$\frac{1}{P} = C_2 + C_3 \rho_{11m} + C_4 \rho_{11m}^2$$

$$\frac{dP}{d\rho} = \frac{-C_3 - 2C_4 \rho_{11m}}{C_2 + C_3 \rho_{11m} + C_4 \rho_{11m}^2}$$

$$\frac{1}{P} = C_2 + C_3 \rho' + C_4 \rho'^2$$

Los valores de las constantes C_2 , C_3 y C_4 se obtienen por el método de Gauss-Jordan, a partir de las cuales se obtiene el valor de la ρ_{ext}^V de la fase vapor a la presión especificada, P_{esp} .

A P E N D I C E D

Cálculo del potencial químico, μ_1 , y del coeficiente de fugacidad, ϕ_1 . (Rutina POTQUIM).

Para el cálculo del equilibrio de fases, el potencial químico residual para el componente i es definido como:

$$\mu_1^r = \left(\frac{\partial A^N}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_1^* = N_1} \quad (D.1)$$

donde μ_1^r es el potencial químico residual:

$$\mu_1^r = \mu_1(T, \rho, x_1) - \mu_1^*(T, \rho, x_1) = RT \ln \frac{f_1}{f_1^*} \quad (D.2)$$

en donde el superíndice * indica el estado de gas ideal evaluado a la misma T, ρ y x_1 . Si se define a la fugacidad en el estado ideal como:

$$f_1^* = P^* y_1 = (\rho R T) y_1 \quad (D.3)$$

la cual al sustituirla en la ec. (D.2), se obtiene

$$\mu_1^r = RT \ln \frac{f_1}{(\rho RT) y_1} \quad (D.4)$$

y si

$$f_1 = P_1 y_1 \phi_1 \quad (D.5)$$

entonces el potencial químico queda expresado como:

$$\mu_1^r = RT \ln \frac{P \phi_1}{(\rho RT)} = RT \ln Z \phi_1 \quad (D.6)$$

Apartir de la ec. (D.6) se obtiene el coeficiente de fugacidad

$$\phi_1 = (1/Z) \exp \left[\mu_1^r / RT \right] \quad (D.7)$$

donde Z es el factor de compresibilidad de la mezcla.

D.1 Algoritmo de solución numérica para la obtención del potencial químico, μ_i , y del coeficiente de fugacidad, ϕ_i .

1. A las condiciones de T , ρ y x_i se calcula A/kT con la rutina HELM.
2. El número de moles i se incrementa, $\Delta N_i' = x_i c$, quedando el número de moles totales como :

$$\begin{array}{r} N_i' = x_i + \Delta N_i \\ N_j' = x_j \\ \hline N_T' = 1 + \Delta N_i \end{array}$$

y las nuevas fracciones mol se obtienen con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} x_i' &= \frac{x_i + \Delta N_i}{1 + \Delta N_i} \\ x_j' &= \frac{x_j}{1 + \Delta N_i} \quad \text{para } j \neq i \end{aligned}$$

3. La densidad se debe corregir por el aumento de moles, y considerando que el volumen debe ser constante, la nueva densidad es:

$$\rho' = \rho (1 + \Delta N_i)$$

4. Con ρ' y las fracciones mol (x') se calcula una energía de Helmholtz, $(A_i)/kT$, con la rutina HELM.
5. Se repite el cálculo anterior pero con un decremento en los moles del componente i :

$$\begin{array}{r} N_i'' = x_i - \Delta N_i \\ N_j'' = x_j \\ \hline N_T'' = 1 - \Delta N_i \end{array}$$

y se calculan las nuevas fracciones mol como

$$x_1'' = \frac{x_1 - \Delta N_1}{1 - \Delta N_1}$$

$$x_j'' = \frac{x_j}{1 - \Delta N_1} \quad \text{para } j \neq 1$$

6. La nueva densidad será en este caso:

$$\rho'' = \rho(1 - \Delta N_1)$$

7. Con ρ'' y (x'') se calcula la energía de Helmholtz, $(A_{-1})/kT$, con la rutina de HELM.
8. El potencial químico se obtiene entonces a partir de una diferenciación numérica de tres puntos:

$$\frac{\mu_1^r}{kT} = \frac{(A_{-1}/kT)(1 + \Delta N_1) - (A_{-1})/kT(1 - \Delta N_1)}{2\Delta N_1}$$

7. Finalmente, el coeficiente de fugacidad, ϕ_1 , se calcula a partir de la ec. (D.7).

D.2 Obtención del valor óptimo ΔN_1 para el cálculo numérico del potencial químico.

Para la elección adecuada del incremento del número de moles, ΔN_1 , se consideró una mezcla binaria de CH_4 - $n\text{C}_7\text{H}_{16}$ a diferentes temperaturas y composiciones, como se muestra en la Tabla D.1. Se define a $\Delta N_1 = x_1 c$; siendo c un valor constante.

El valor de A/kT exacto es calculado con la rutina HELM a T , ρ y x_1 . Un valor adicional de A/kT a partir de consideraciones termodinámicas es definida como:

$$\left(\frac{A^N}{kT} \right)_{\text{num.}} = \sum_i x_i \frac{\mu_i}{RT} - Z \quad (\text{D.8})$$

donde el potencial químico μ_i se evalúa numéricamente como se explica en el punto anterior. El error se define como la diferencia

entre los dos valores de A^N/kT .

Para todo el rango de composiciones (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) y temperaturas (200, 300 y 400 K) se puede observar, de los valores del error reportados en la Tabla D.1, que el valor c que genera menos error entre el cálculo de $(A/kT)_{\text{exacto}} - (A/kT)_{\text{numérico}}$ es el de $c = 0.001$.

Tabla D.1 Valores del Error, c , a diferentes composiciones y temperaturas para el Sistema (1) CH_4 - (2) $n\text{C}_7\text{H}_{16}$.

T (K)	x_1	c			
		0.0001	0.0010	0.0100	0.1000
200	0.00	8.47 E-4	-1.38 E-4	1.76 E-3	1.47 E-1
	0.25	-8.65 E-3	-4.55 E-3	-1.58 E-2	-1.55 E-1
	0.50	-1.48 E-2	-1.53 E-3	-9.27 E-3	-9.99 E-2
	0.75	-5.50 E-4	-7.80 E-4	-5.31 E-3	-5.09 E-2
	1.00	3.91 E-5	-2.11 E-5	-3.01 E-6	-2.55 E-4
300	0.00	-1.07 E-3	1.82 E-4	-1.20 E-4	-1.18 E-2
	0.25	-2.12 E-4	3.90 E-4	2.90 E-3	2.51 E-2
	0.50	-1.32 E-3	1.67 E-4	1.18 E-3	1.07 E-2
	0.75	2.30 E-4	-1.16 E-4	-1.14 E-3	-1.01 E-2
	1.00	-1.57 E-4	-6.00 E-5	-1.03 E-6	-1.47 E-4
400	0.00	-2.59 E-4	6.82 E-5	-4.41 E-5	-4.28 E-3
	0.25	2.15 E-4	3.34 E-4	1.48 E-3	1.33 E-2
	0.50	6.32 E-5	3.31 E-5	5.89 E-4	5.52 E-3
	0.75	6.01 E-4	-9.11 E-5	-6.05 E-4	-5.40 E-3
	1.00	-5.93 E-5	-3.01 E-7	1.35 E-6	-1.32 E-4

A P E N D I C E E

Función de Distribución Radial propuesta por Miyano y Masuoka.

En la aproximación de Percus-Yevick [30], [31] y [32], la función de distribución radial, g_{ij}^0 , en el punto de contacto, $r = d_{ij}$, para una mezcla binaria está dada por [33] y [34] :

$$g_{ij}^0(d_{ij}) = g_{puro}^0(d) + \left[\frac{2 d_1 d_j}{d_1 + d_j} \frac{D_2}{D_3} - 1 \right] \left[g_{puro}^0(d) - \frac{1}{1-y} \right] \quad (E.1)$$

donde $D_k = \sum x_i d_i^k$, $k = 1, 2$ y 3 ; $y = (\pi/6)\rho \sum x_i d_i^3$ es la densidad reducida; d_i es el diámetro de esfera dura del componente i ; y $g_{puro}^0(d)$ es la función de distribución radial del componente puro dada por Percus-Yevick,

$$g_{puro}^0(d) = \frac{1}{(1-y)} + \frac{3y}{2(1-y)^2} \quad (E.2)$$

En la mezcla binaria se tienen tres funciones g_{11} , g_{22} y g_{12} . Las expresiones que resultan al aplicar la ecuación (E.1) para cada una de estas funciones de distribución son:

$$g_{11}^{OPY} = \frac{1}{(1-y)} + \frac{3 D_2 d_1 y}{2 D_3 (1-y)^2} \quad (E.3)$$

$$g_{22}^{OPY} = \frac{1}{(1-y)} + \frac{3 D_2 d_2 y}{2 D_3 (1-y)^2} \quad (E.4)$$

$$g_{12}^{OPY} = \frac{1}{(1-y)} + \frac{3 d_1 d_2 D_2 y}{(d_1 + d_2) D_3 (1-y)^2} \quad (E.5)$$

En la aproximación de Miyano y Masuoka, la función de distribución radial para $r = d$, en una mezcla binaria es expresada como:

$$g_{1j}^{OHIV}(d) = g_{puro}^0(d) + \delta_{1j} \left[g_{puro}^0(d) - \frac{1}{1-y} \right] \quad (E.6)$$

donde g_{puro}^0 es la función de distribución de esfera dura de Percus-Yevick, y δ_{1j} es expresada por Miyano como:

$$\delta_{1j} = (1 - 1.1y) \ln \left[(d_1 d_j)^{0.5} \frac{D_2}{D_3} \right] \quad (E.7)$$

Las funciones g_{11}^{OHIV} , g_{22}^{OHIV} y g_{12}^{OHIV} para una mezcla binaria, que se obtienen a partir de la aproximación de Miyano, ec. (E.6), son:

$$g_{11}^{OHIV} = g_{puro}^{OPY} + \delta_{11} \left[g_{puro}^{OPY} - \frac{1}{1-y} \right] \quad (E.8)$$

$$g_{22}^{OHIV} = g_{puro}^{OPY} + \delta_{22} \left[g_{puro}^{OPY} - \frac{1}{1-y} \right] \quad (E.9)$$

$$g_{12}^{OHIV} = g_{puro}^{OPY} + \delta_{12} \left[g_{puro}^{OPY} - \frac{1}{1-y} \right] \quad (E.10)$$

donde

$$\delta_{11} = (1 - 1.1y) \ln \left[d_1 D_2/D_3 \right] \quad (E.11)$$

$$\delta_{22} = (1 - 1.1y) \ln \left[d_2 D_2/D_3 \right] \quad (E.12)$$

$$\delta_{12} = (1 - 1.1y) \ln \left[(d_1 d_2)^{0.5} D_2/D_3 \right] \quad (E.13)$$

En las Figuras E.1 y E.2, se muestra la comparación de los resultados obtenidos con las ecuaciones originales de Percus-Yevick, ecuaciones (E.2) a (E.5), y las aproximaciones de Miyano y Masuoka, ecuaciones (E.8) a (E.13), para la función de distribución radial, g_{ij}^0 ($r = d_{ij}$) para distintos valores de la densidad reducida, y , a una relación de diámetros, d_2/d_1 , de 2.0 y 5.0, y para una fracción mol, x_1 , de 0.5.

Aquí se puede observar como la aproximación de Miyano sigue una tendencia adecuada al comportamiento de Percus-Yevick para componentes puros para ambas relaciones de diámetros y para todo el rango de densidades. Se observa también como la aproximación de regla de mezclado de Miyano genera valores de la función de distribución de mezcla, g_{12}^0 , entre los valores de las funciones de distribución de los componentes puros, g_{11}^0 y g_{22}^0 .

En las Figuras E.3 a E.6, se presentan las comparaciones de la variación de la función de distribución radial, g_{ij}^0 ($r=d_{ij}$), con la fracción mol del componente 1, x_1 , para las densidades reducidas de 0.2 y 0.5, y para la relación de diámetros de 2.0 y 5.0.

Se puede observar en estas figuras como la aproximación de Miyano es exacta para componentes puros, donde en $x_1 = 1.0$ $g_{11}^{PY} = g_{11}^{MIY}$ y en $x_1 = 0$ $g_{22}^{PY} = g_{22}^{MIY}$. Se puede apreciar que la aproximación de Miyano et al. sigue la tendencia de las funciones dadas por Percus-Yevick, aunque se observan mayores desviaciones en los extremos opuestos de composición, sobre todo a medida que aumenta la relación de los diámetros de las moléculas y la densidad reducida. Esto es, que las desviaciones en la función g_{11} son grandes cuando $x_1 = 0$ y en la función g_{22} cuando $x_1 = 1$.

Las diferencias entre las funciones g_{11} , g_{12} y g_{22} hacen patente la necesidad de utilizar una ecuación de estado que las tome en cuenta, y que no se aproxime por un comportamiento de componente puro.

Es de esperarse que una mejor representación de g_{ij} tenga como resultado una ecuación de estado que se aproxime mejor al comportamiento de la mezcla.

Un trabajo futuro se puede encaminar a probar diferentes formas de la función δ_{ij} , ecuación (E.7), y observar su repercusión en el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

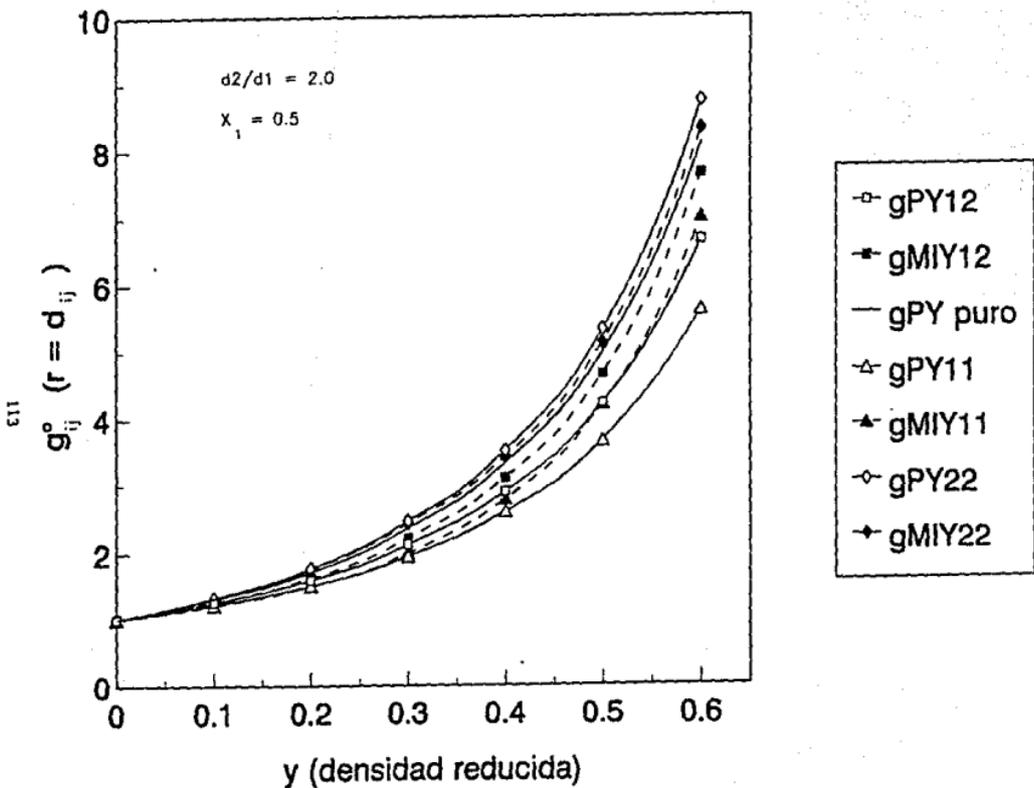


Fig. E.1 Funciones de distribución, $g_{ij}^0(r = d_{ij})$, a distintos valores de la densidad reducida, y ; $d_2/d_1 = 2.0$ y fracción mol, $x_1 = 0.5$.

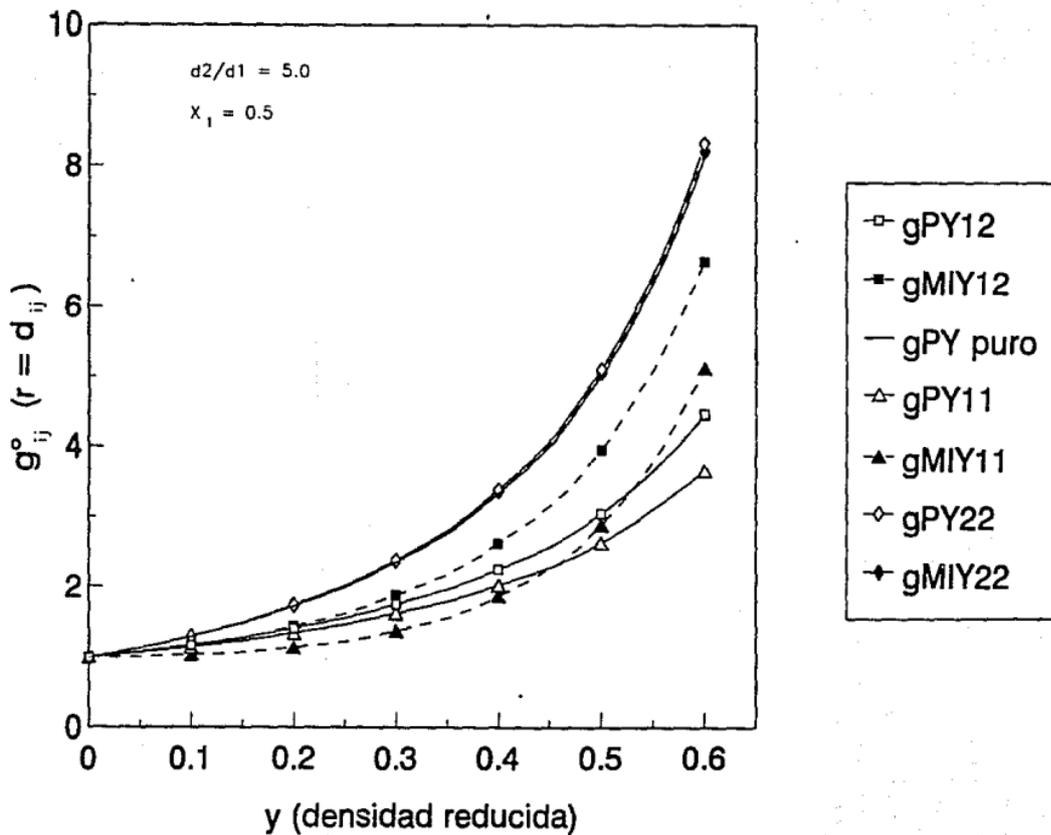


Fig. E.2 Funciones de distribución, $g_{ij}^0 (r = d_{ij})$, a distintos valores de la densidad reducida, y ; $d_2/d_1 = 5.0$ y fracción mol, $x_1 = 0.5$.

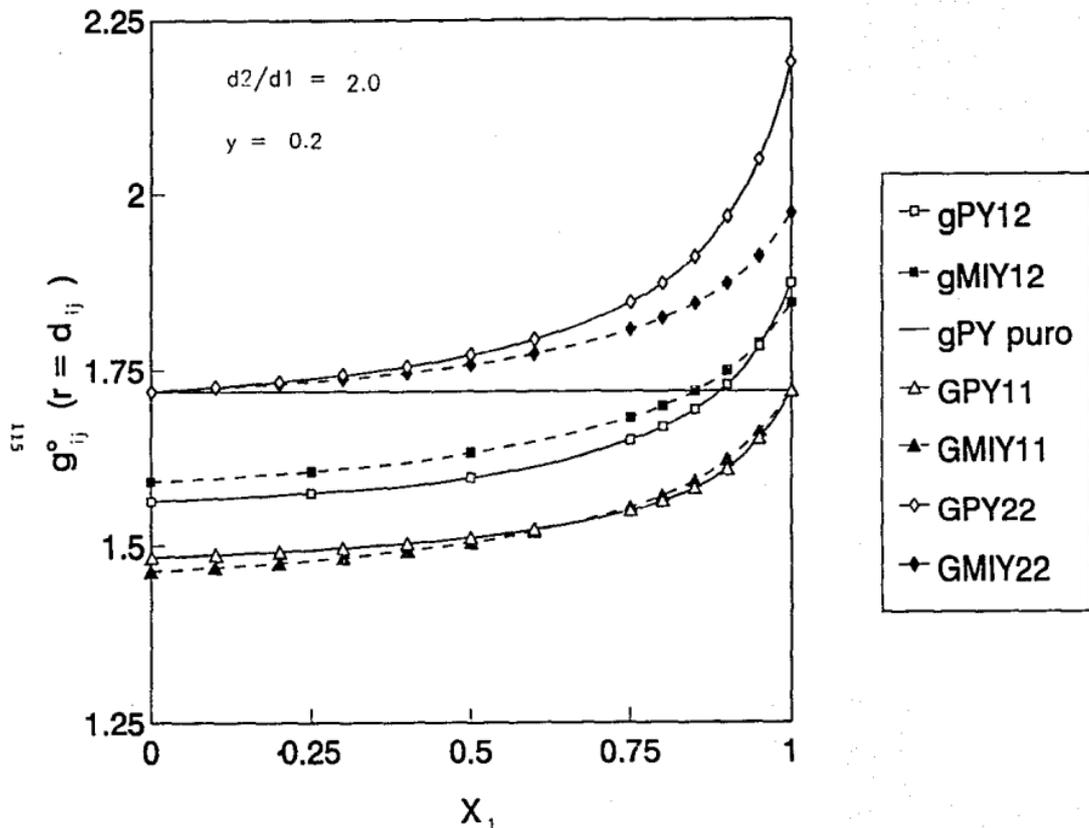


Fig. E.3 Funciones de distribución, $g^0 (r = d_{ij})$, a distintos valores de la fracción mol, x_1 ; $d_2/d_1 = 2.0$ y densidad reducida, $y = 0.2$.

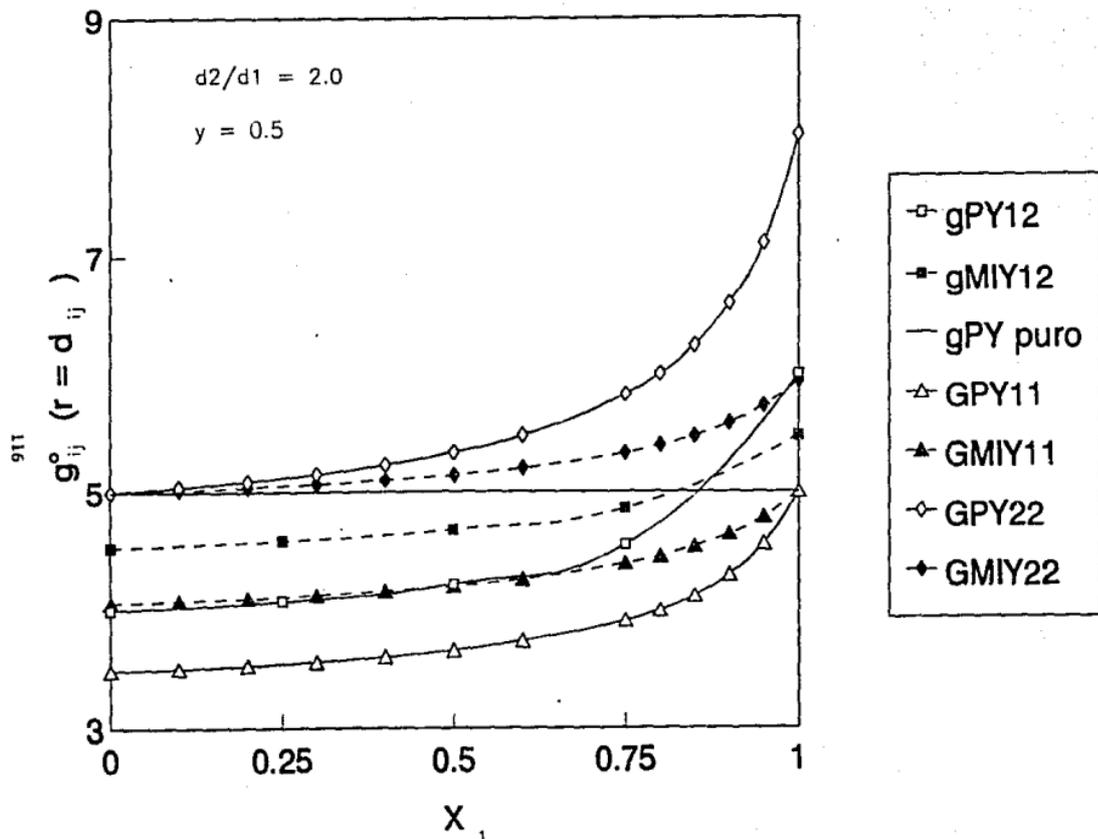


Fig. E.4 Funciones de distribución, $g_{ij}^0 (r = d_{ij})$, a distintos valores de la fracción mol, x_1 ; $d_2/d_1 = 2.0$ y densidad reducida, $y = 0.5$.

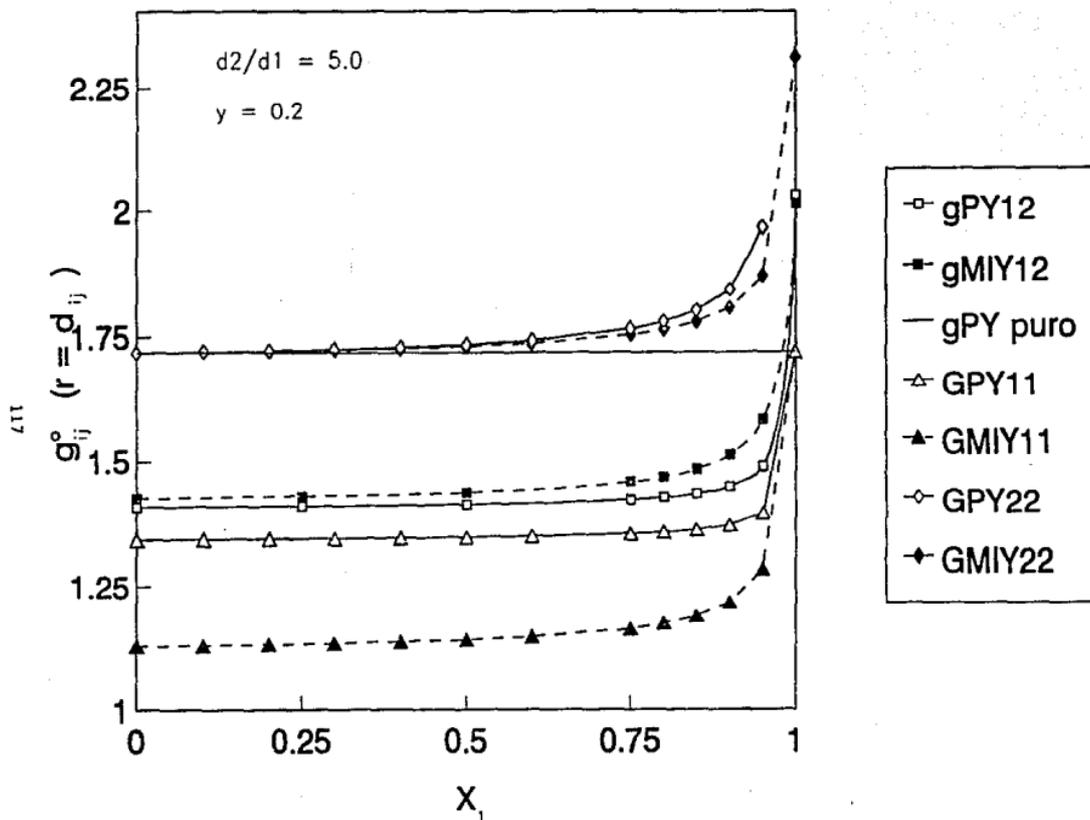


Fig. E.5 Funciones de distribución, $g_{ij}^0 (r = d_{ij})$, a distintos valores de la fracción mol, x_1 ; $d_2/d_1 = 5.0$ y densidad reducida, $y = 0.2$.

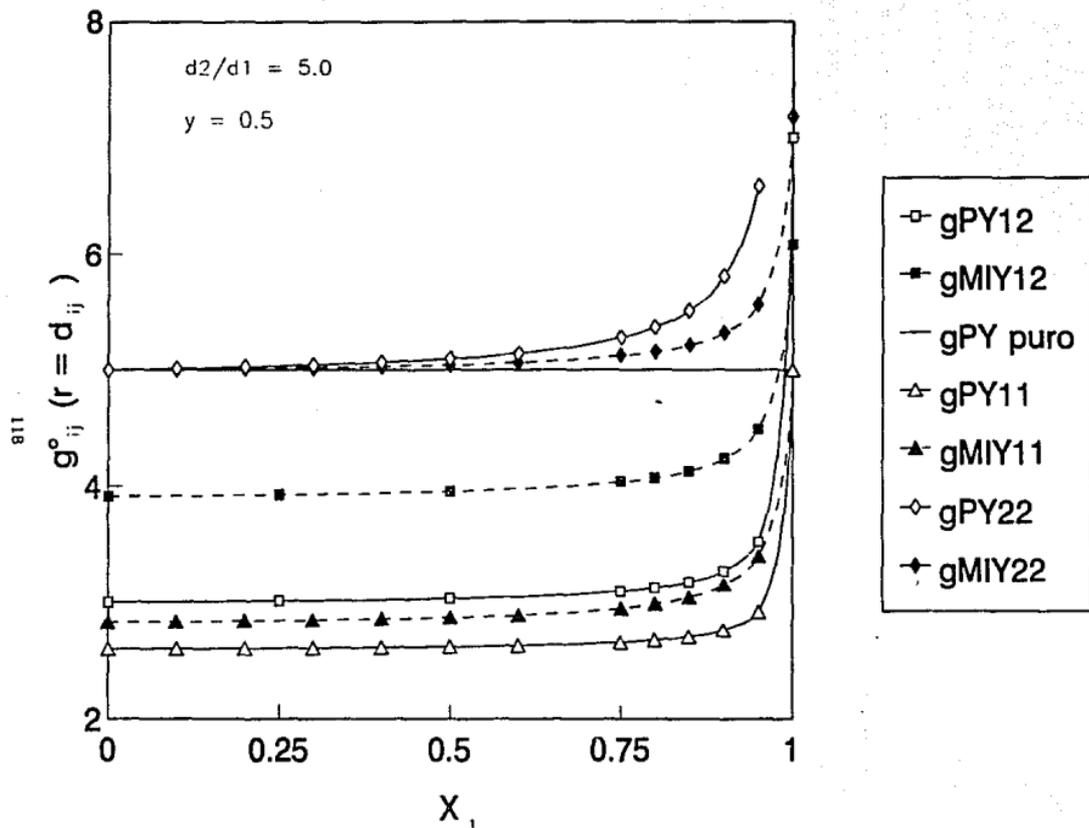


Fig. E.6 Funciones de distribución, $g_{ij}^{\circ} (r = d_{ij})$, a distintos valores de la fracción mol, x_1 ; $d_2/d_1 = 5.0$ y densidad reducida, $y = 0.5$.