

RAUL FERNANDO MACÍAS HERNÁNDEZ

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

TESIS: " PREDICCIÓN DE SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES  
POR MEDIO DE GRUPOS FUNCIONALES "

DIRECTOR DE TESIS:

R. ENRIQUE BAZUA RUEDA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Dedico esta tesis a todos (instituciones o personas físicas) que de una u otra forma contribuyeron a que terminara mis estudios de maestría y/o el trabajo que comprende esta tesis.

(Las instituciones a las que se la dedico de manera especial son a: El CONACYT que durante los primeros tres semestres de la maestría me otorgó complemento alimenticio y a la UNAM que me becó durante los primeros semestres de la maestría).. *1770 1979.*

I N D I C E

		I
	INDICE	I
	SINOPSIS	
1.	INTRODUCCION	1.1
1.1	ECUACION VIRIAL DE ESTADO	1.1
1.2	MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR	1.7
1.2.1	MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR SIN NINGUN PARAMETRO	1.7
1.2.2	MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR CON UN PARAMETRO	1.8
1.2.3	MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR CON DOS PARAMETROS	1.9
1.2.3.1	MODELO DE POTENCIAL DE SUTHERLAND	1.9
1.2.3.2	MODELO DE POTENCIAL LENNARD-JONES (MIE)	1.10
1.2.3.3	MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER	1.11
1.2.4	MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR DE TRES PARAMETROS	1.11
1.2.4.1	MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO	1.11
1.2.4.2	MODELO DE POTENCIAL DE EXPONENCIAL SEXTA (EXP6)	1.12
1.2.4.3	MODELO DE POTENCIAL DE KIHARA (CORAZA ESFERICA)	1.14
1.3	CORRELACIONES EMPIRICAS DE SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES MAS USADAS	1.15
1.3.1	MC-GLASHAN	1.15
1.3.2	PITZER Y CURL	1.16
1.3.3	VETERE	1.18
1.3.4	NOTHNAGEL-ABRAHAMS-PRAUSNITZ	1.18

		II
1.3.5	TSONOUPoulos KONSTANTINE	1.21
1.3.6	O'CONNEL-HAYDEN	1.23
1.3.7	TARAKAD-DANNER	1.29
1.4	PROPIEDADES TERMODINAMICAS A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL	1.31
1.4.1	CALCULO DE LA FUGACIDAD	1.31
1.4.2	CALCULO DE ENTALPIA Y ENTROPIA	1.34
2	DESARROLLO DEL MODELO	2.1
2.1	SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL A PARTIR DEL POTENCIAL DE POZO CUADRADO	2.2
2.2	DESARROLLO POR GRUPOS	2.4
2.2.1	MODELO TEORICO PARA MOLECULAS NO ESFERICAS	2.7
2.2.2	APLICACION DEL MODELO TEORICO A SUSTANCIAS REALES	2.12
2.2.3	EVALUACION DE PARAMETROS	2.15
2.2.4	EJEMPLOS DE LA UTILIZACION DEL MODELO EJEMPLO 1 (FLUOR) EJEMPLO 2 (ISOBUTANOL) EJEMPLO 3 (DIOXIDO DE CARBONO-METIL ETIL CETONA)	2.17 2.17 2.18 2.23
3	RESULTADOS	3.1
3.1	ANALISIS DE SUSTANCIAS PURAS (TABLA 1 A LA TABLA 8)	3.3
3.2	ANALISIS DE MEZCLAS (TABLA 9 A 15)	3.9
3.3	ANALISIS GLOBAL DE SUSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS (16)	3.14
4	CONCLUSIONES	4.1
APENDICE:	SUSTANCIAS DE UN SOLO GRUPO FUNCIONAL	A.1
	SUSTANCIAS DE VARIOS GRUPOS FUNCIONALES	A.5
	BIBLIOGRAFIA	B.1

S I N O P S I S

A presiones moderadas los segundos coeficientes viriales de sustancias puras y sus mezclas, son las herramientas necesarias para calcular los coeficientes de fugacidad en fase vapor que se requieren para determinar el equilibrio vapor-líquido en mezclas multicomponentes.

En la actualidad hay muchas correlaciones para calcular segundos coeficientes viriales, pero la mayor parte de las correlaciones necesitan las propiedades críticas de sustancias puras y uno ó más parámetros extras calculados, ya sea con reglas especiales, ó a partir de datos experimentales. Para muchas sustancias no se cuenta con datos de propiedades críticas ó con datos experimentales de segundos coeficientes viriales, lo cual imposibilita de una forma u otra el cálculo de segundos coeficientes viriales al no poder usar las correlaciones existentes. Con objeto de subsanar las deficiencias antes mencionadas se propone un modelo que permite el cálculo del segundo coeficiente virial por contribución de grupos que, en lugar de propiedades críticas, necesita radios de Van der Waals y dos parámetros extra por grupo funcional, la extensión de la correlación para mezclas no involucra parámetros ó reglas de mezclado adicional.

Cuando varias sustancias tienen el mismo grupo funcional y no se tienen datos experimentales para todas ellas lo único que se necesita hacer es calcular los tres parámetros del grupo funcional necesarios en la correlación, y con ellos es posible predecir los segundos coeficientes viriales de las sustancias para las que no se tienen datos experimentales. Todo lo anterior le da un gran poder de extrapolación a este modelo.

1 INTRODUCTION

En el diseño de equipos de separación es necesario conocer las condiciones de equilibrio de la mezcla que se desea separar. En caso de fases vapor es necesario conocer el coeficiente de fugacidad de cada componente en la mezcla, el cual se calcula a partir de una ecuación de estado.

Para mezclas gaseosas a presiones moderadas, la ecuación de estado virial representa adecuadamente sus propiedades termodinámicas. En la aplicación de la ecuación virial en el cálculo de propiedades es necesario contar con información del segundo coeficiente virial. En este trabajo se desarrolla una correlación para el cálculo de segundos coeficientes viriales por contribución de grupos.

La ecuación de estado no solamente sirve para el cálculo de coeficientes de fugacidad, sino además con ella se pueden calcular otras propiedades como entalpías, entropías y energías internas (propiedades termodinámicas necesarias en el diseño de muchos equipos de procesos).

### 1.1 ECUACION VIRIAL DE ESTADO.

El factor de compresibilidad puede ser expresado como una serie de potencias infinita ya sea de  $P$  ó de  $V$  a  $T$  constante de lo que se tiene:

$$Z = (PV)/(nRT) = 1 + \sum_{L=2}^N A_L/V^{L-1} \quad (1)$$

De acuerdo a series de Taylor:

$$A_i = \frac{1}{(i-1)!} \left( \frac{\partial^i Z}{\partial (1/V)^{i-1}} \right)_{(1/V) \rightarrow 0} \quad (2)$$

Se sabe que la parcial cero  $\left[ \frac{\partial^0 Z}{\partial (1/V)^0} \right]$  es igual a uno y como  $0! = 1$  sustituyendolo y usando (2) se obtiene:

$$A_1 = \frac{1}{0!} \left[ \frac{\partial^0 Z}{\partial (1/V)^0} \right]_{(1/V) \rightarrow 0} = 1 \quad (3)$$

Sustituyendo (2) y (3) en (1)

$$Z = \sum_{i=1}^N \frac{1}{(i-1)!} \left[ \frac{\partial^i Z}{\partial (1/V)^{i-1}} \right]_{(1/V) \rightarrow 0} (1/V)^{i-1} \quad (4)$$

El primer coeficiente virial ( $A_1$ ) representa el comportamiento del gas ideal. El segundo coeficiente y los de mayor orden representan correcciones por la no idealidad del gas.

Para la mayoría de los gases solamente existe información experimental del segundo coeficiente virial y en muy raros casos del tercero. En el presente trabajo se toma solo el estudio del segundo coeficiente virial.

La ecuación virial puede escribirse también en serie de potencias de la presión así:

$$Z = \sum B_i P^{i-1} \quad (5)$$

Los coeficientes  $B_2$  y  $A_2$  se calculan cuando  $V \rightarrow \infty$  y cuando  $P \rightarrow 0$ , por consecuencia no dependen de la presión ni del volúmen, sólo dependen de la temperatura.

Las relaciones entre los coeficientes de la ecuación virial ( 1 ) y los de la ecuación virial ( 5 ) son los siguientes (Prausnitz 1969):

$$B_1 = A_1 = 1 \quad ( 6 )$$

$$B_2 = A_2 / (RT) \quad ( 7 )$$

$$B_3 = (A_3 - A_2^2) / (RT)^2 \quad ( 8 )$$

$$B_4 = (A_4 - 3 A_3 A_2 + 2 A_2^3) / (RT)^3 \quad ( 9 )$$

Y así sucesivamente.

La falta de información experimental sobre el tercer coeficiente virial ó de los de mayor orden, hace que la utilidad de la ecuación virial queda restringida a la inclusión solamente del segundo coeficiente virial, con lo cual se obtiene solamente la primera corrección por no idealidad de los gases. Por esta razón la aplicación de la ecuación virial está limitada a presiones moderadas (máximo, aproximadamente 50 atmosferas).

De aquí en adelante se trabajará con la ecuación virial truncada después del segundo coeficiente virial en la expansión en series de presión, así:

$$Z = 1 + B \left[ P / (RT) \right]$$

( 10 )

Lo anterior se debe a que en la industria de proceso, las variables que determinan la característica de una corriente son  $T$  y  $P$  y no  $T$  y  $V$

En la ecuación anterior el segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) se le ha designado por  $B$ , una notación que se utiliza con más frecuencia.

A partir de mecánica estadística es posible encontrar relaciones viriales y funciones de potencial intermolecular. Por simplicidad se considerará un gas compuesto de moléculas simples, esféricas y simétricas como el Argón ó el Metano. El potencial energético entre dos moléculas es designado por  $\Pi(r)$ , donde " $r$ " es la distancia entre los centros moleculares y  $\Pi(r)$  representa la energía potencial que se necesita suministrar a las moléculas para acercarlas desde el infinito hasta la distancia " $r$ " de separación.

El segundo y tercer coeficiente viriales estan dados como funciones de temperatura por las relaciones (Hirschfelder, Curtis y Bird 1954):

$$B = 2\pi N a^2 \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp(\Pi(r)/(RT)) \right] r^2 dr$$

( 11 )

$$a = - \left( \frac{8\pi N a^2}{3} \right) \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_{12}+r_{13}|}^{|r_{12}+r_{23}|} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (12)$$

$$\text{Donde } f_{ij} = \exp \left[ -\frac{\Pi_{ij}}{(RT)} \right] \quad (13)$$

Expresiones similares se obtienen para los coeficientes de orden mayor. En una molécula compleja el potencial intermolecular depende no solo de la distancia entre los centros moleculares y sino también de su orientación relativa por lo que las expresiones matemáticas se vuelven más complejas.

La dependencia de la composición de todos los coeficientes viriales esta dado por una generalización de la derivación de la mecánica estadística usada para desarrollar la ecuación virial para gases puros.

El segundo coeficiente virial incluye contribuciones debido a las interacciones entre dos moléculas. En un gas puro la identidad química de cada una de las moléculas que interactúan es siempre la misma, en una mezcla, no obstante, hay varios tipos de interacciones bimoleculares, los cuales para el caso de una mezcla de dos componentes, pueden designarse por  $i-i$ ,  $j-j$  y  $j-i$ .

Para cada una de estas interacciones bimoleculares hay un correspondiente segundo coeficiente virial, el cual depende del potencial intermolecular entre las moléculas bajo consideración. Así  $B_{ii}$  es el segundo coeficiente virial de " $i$ " puro, el cual depende de  $\Pi_{ii}$ .  $B_{jj}$  es el segundo coeficiente virial correspondiente a la interacción de " $j$ " puro y por último  $B_{ij}$  es el segundo coeficiente

virial correspondiente a las interacciones  $l-j$  las cuales son determinadas por  $\Pi_{lj}$  y el potencial energético entre las moléculas  $l$  y  $j$ . Si  $l$  y  $j$  son moléculas esféricas simétricas,  $B_{lj}$  está determinado por la misma expresión dada por la ecuación ( 11 ):

$$B_{lj} = 2\pi N a \int_0^{\infty} [1 - \exp\{\Pi_{lj}(r)/(RT)\}] r^2 dr \quad ( 14 )$$

Los tres coeficientes viriales  $B_{ll}$ ,  $B_{jj}$  y  $B_{lj}$  son funciones sólo de la temperatura, son independientes del volumen ó de la presión y lo que es más importante son independientes de la composición. Este último aspecto es uno de los mayores atractivos de la ecuación virial.

El segundo coeficiente virial de una mezcla es una función cuadrática de las fracciones moleculares  $(y_l, y_j)$ . Para una mezcla binaria de componentes "l" y "j"

$$B_{MEZCLA} = y_l^2 B_{ll} + 2y_l y_j B_{lj} + y_j^2 B_{jj} \quad ( 15 )$$

Para componentes, en una mezcla, el segundo coeficiente virial, está dado por una generalización de la ecuación ( 15 ):

$$B_{MEZCLA} = \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M y_l y_j B_{lj} \quad ( 16 )$$

YA QUE  $B_{lj} = B_{ji}$

## 1.2 MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR

El cálculo del segundo coeficiente virial ha seguido dos caminos. El primero involucra suponer una forma para  $\Pi(\gamma)$  y determinar las constantes que aparecen en la expresión del potencial intermolecular ajustando contra datos experimentales.

El segundo camino ha sido el precursor de correlaciones empíricas en donde se utilizan propiedades críticas y parámetros dimensionales encontrados por ajuste contra los datos experimentales.

En la sección 1.3 se muestran las correlaciones de mayor uso en la actualidad.

Si sustituimos en la ecuación ( 14 ) la forma de la ecuación del potencial intermolecular, podremos calcular el coeficiente virial por la integración de la ecuación.

Los modelos clasificados de acuerdo al número de parámetros que contienen son:

## 1.2.1 MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR SIN NINGUN PARAMETRO

Solo hay uno y ese es el gas ideal, para el cual se tiene la siguiente condición (Prausnitz 1969).

$\textcircled{a} \quad \gamma = \gamma \quad , \quad \Pi = 0$

( 17 )

De la ecuación ( 17 ) y se obtiene:

$$B = 0 \quad ( 18 )$$

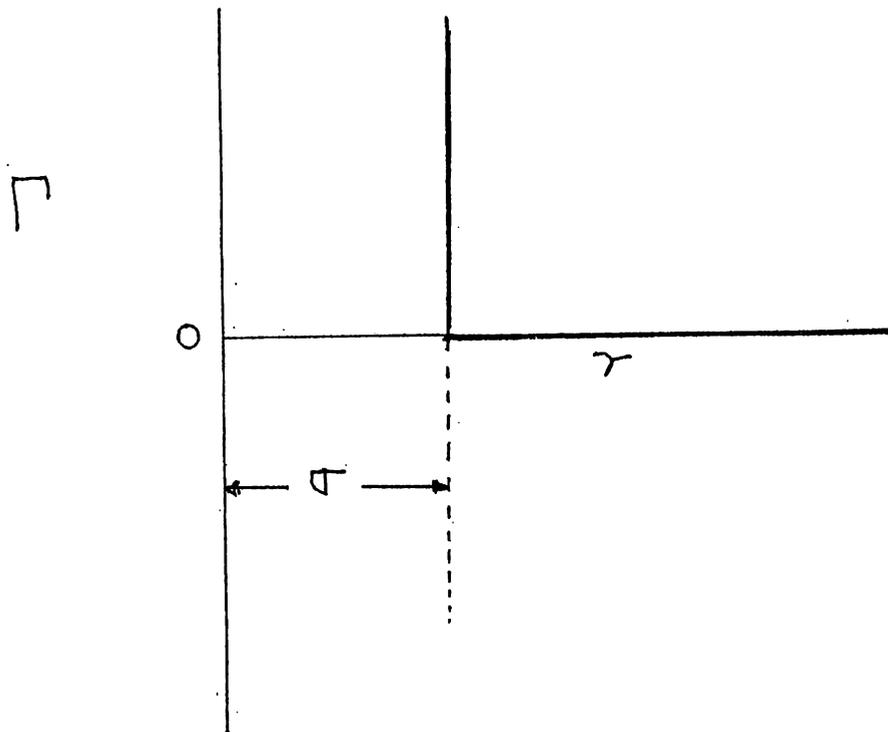
El cual corresponde al segundo coeficiente virial del gas ideal.

### 1.2.2 MODELO DE POTENCIAL INTERMOLECULAR CON UN PARAMETRO

El único modelo que tiene un parámetro es el de ESFERA RIGIDA, el potencial está representado por las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma(r) = 0 \quad @ \quad r > \sigma \\ \Gamma(r) = \infty \quad @ \quad r \leq \sigma \end{array} \right\} \quad ( 19 )$$

Estas ecuaciones pueden ser representadas gráficamente así:



Sustituyéndolas en la ecuación ( 11 ) la ecuación ( 19 ) se encuentra:

$$B_{ii} = 2\pi N a \sigma_i^3 / 3 \quad ( 20 )$$

y para mezclas.

$$B_{ij} = 2\pi N a \left[ (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \right]^3 \quad ( 21 )$$

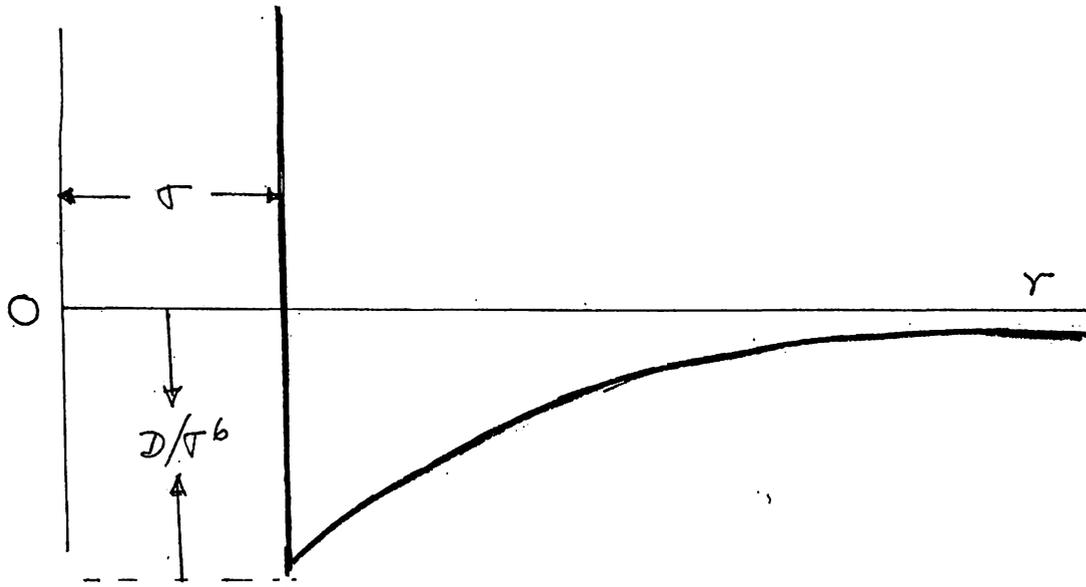
### 1.2.3 MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR DE LOS PARAMETROS

#### 1.2.3.1 MODELO DE POTENCIAL DE SUTHERLAND

Este modelo puede representarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Prausnitz 1969).

$$\left. \begin{array}{l} \Pi = \infty \quad @ \quad r \leq \sigma \\ \Pi = -D/r^6 \quad @ \quad r > \sigma \end{array} \right\} \quad ( 22 )$$

Donde  $\sigma$  es la distancia máxima de acercamiento molecular.  
(radio)



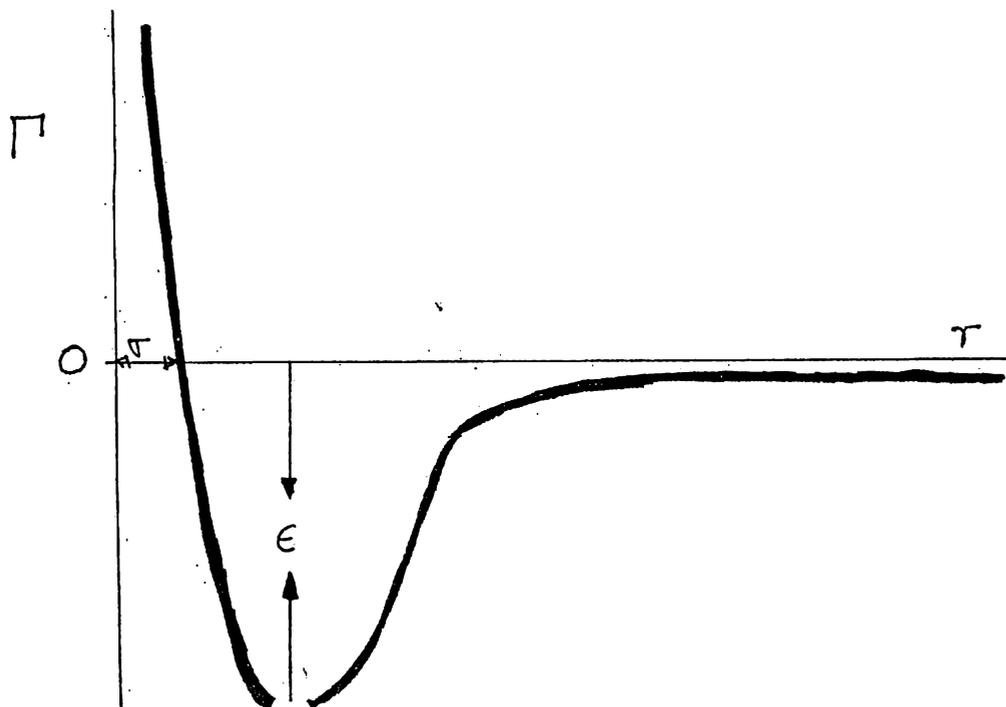
Este modelo se forma de acuerdo a la teoría de las fuerzas de dispersión de London.

#### 1.2.3.2 MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES (MIE)

Este es el potencial de dos parámetros más usados. El potencial se representa por las siguiente ecuación (Prausnitz D 69):

$$\Pi = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (23)$$

La ecuación ( 23 ) puede ser representada gráficamente así:



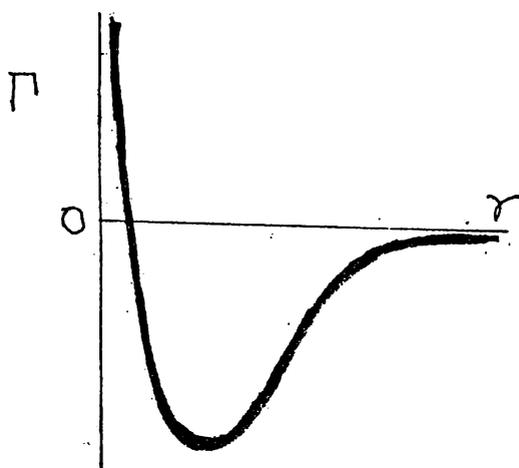
## 1.2.3.3 MODELO DE POTENCIAL DE STOCKMAYER

Este modelo de potencial es la extensión a sustancias polares del potencial de Lennard-Jones. Ya que el potencial de Lennard-Jones no funciona muy bien para polares. El potencial queda representado por la siguiente ecuación (Prausnitz 1969):

$$\Pi = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{-12} - 1\right] + \mu^2 f_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (24)$$

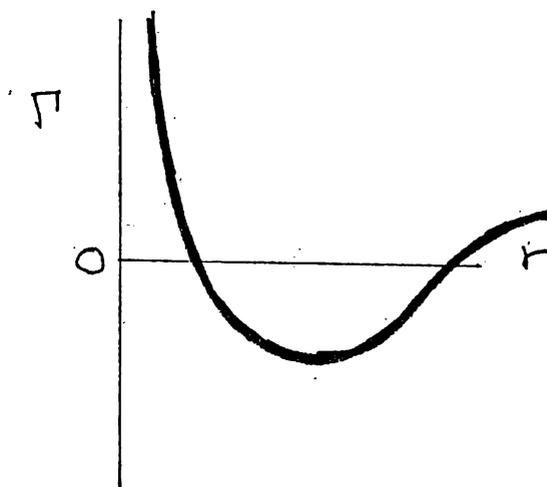
En donde el segundo término del lado derecho de la ecuación representa la contribución por la interacción dipolo-dipolo.

Dos casos de potenciales pueden ser explicados gráficamente.



Dipolos en posición

Atractiva.



Dipolos en posición

Repulsiva.

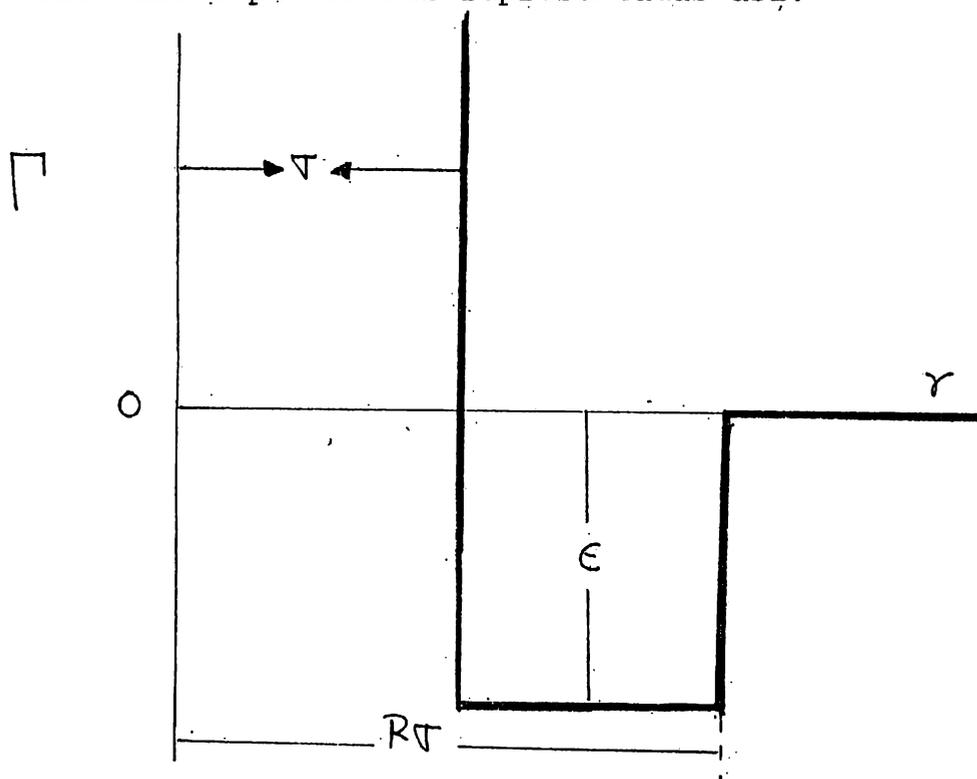
## 1.2.4 MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULARES CON TRES PARAMETROS

## 1.2.4.1 MODELO DE POTENCIAL DE POZO CUADRADO.

El potencial se define por las siguientes ecuaciones, (Prausnitz 1969):

$$\left. \begin{aligned} \Pi &= \infty & @ & r \leq \sigma \\ \Pi &= \epsilon & @ & \sigma < r \leq R\sigma \\ \Pi &= 0 & @ & r = R\sigma \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Las cuales pueden ser representadas así:



#### 1.2.4.2 POTENCIAL EXPONENCIAL SEXTA

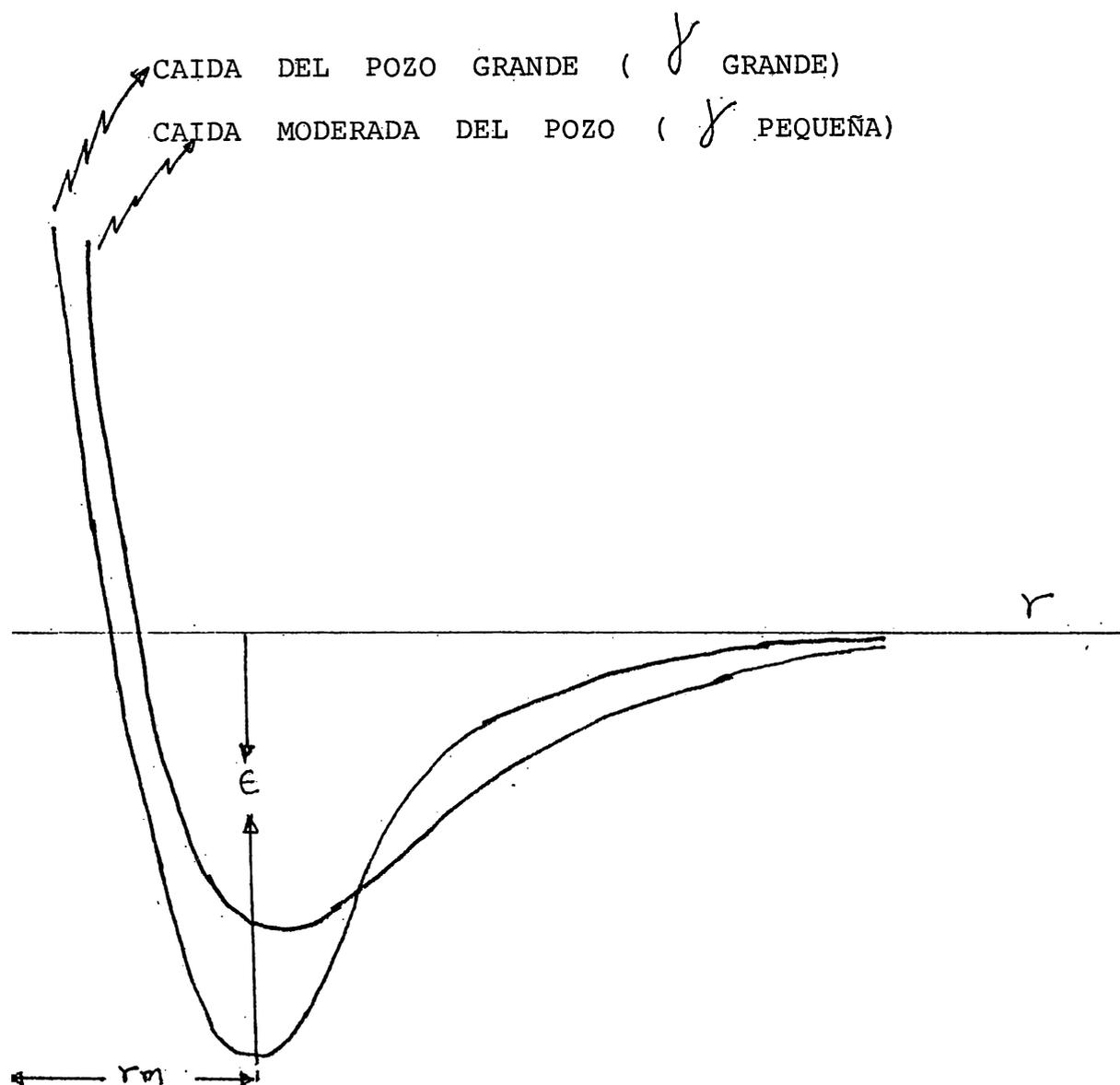
( EXP 6 )

El potencial exp 6 tiene un término atractivo del tipo de London (prausnitz 1969) y un término repulsivo del tipo exponencial sugerido por cálculos teóricos (esto a veces es referido al potencial modifica-

do de Buckingham), escribiéndose de la siguiente forma:

$$\Gamma = \left\{ \epsilon / \left[ 1 - (6/\sigma) \right] \right\} \left[ (6/\sigma) \exp \left\{ \gamma \left[ 1 - (\gamma/\gamma_m) \right] \right\} - (r_m/r)^6 \right] \quad (26)$$

De acuerdo al término  $\gamma$  que nos indica qué tan grande es la caída del pozo, así se puede graficar la ecuación (26):



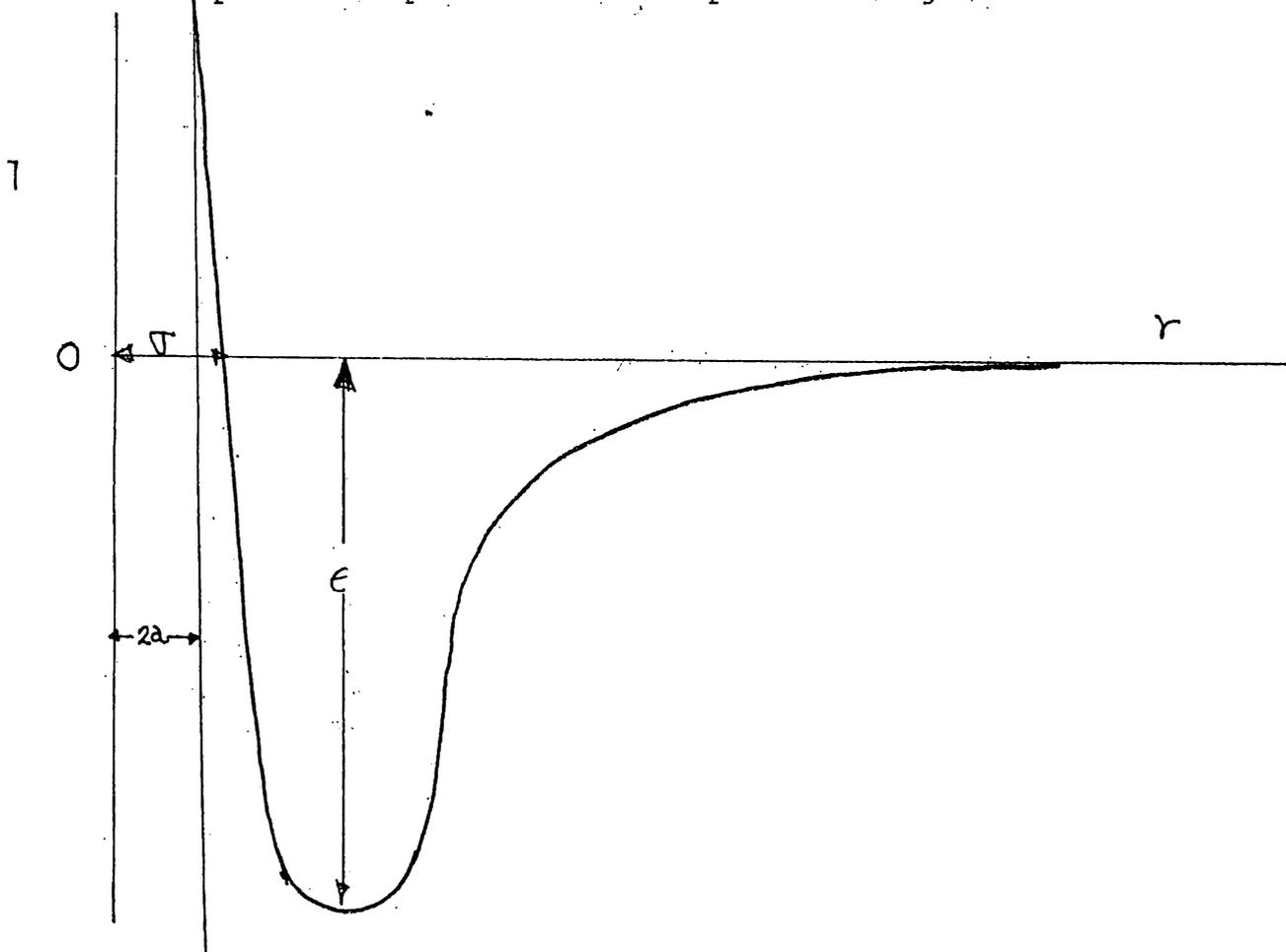
## 1.2.4.3 MODELO DEL POTENCIAL DE KIHARA

De acuerdo al potencial de Lennard-Jones (Praisnitz D 69), dos moléculas pueden interpretarse completamente, si ellas tienen suficiente energía. El potencial de Kihara es idéntico al de Lennard-Jones excepto que la distancia intermolecular es llevada desde el infinito hasta una distancia mínima y que queda definida por una coraza esférica impenetrable, las ecuaciones que lo definen son las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \infty && @ r < 2a \\ \Gamma &= 4 \left\{ \left[ \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right]^6 \right\} && @ r \geq 2a \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Donde  $a$  es el radio de la coraza esférica molecular.

Este potencial puede así ser representado graficamente:



### 1.3 CORRELACIONES EMPIRICAS DE SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES MAS USADAS

Dentro de las más usadas estan:

#### 1.3.1 MC-GLASHSN

Mc-Glashan, Potter y Worwald (1962), midieron, los segundos coeficientes viriales para alcanos normales y alfa olefinas conteniendo hasta ocho carbonos representaron sus datos con la siguiente correlación.

$$B/V_c = .43 - .886(T/T_c) - .694(T_c/T)^2 - .0375(n-1)(T_c/T) \quad (28)$$

$$V_c = 25.07 + 50.87n + .479n^2 \text{ [cc/mol]} \quad (29)$$

Donde  $T$  es la temperatura en grados absolutos y  $T_c$  es la temperatura crítica absoluta y  $n$  es el número de carbonos.

Para mezclas se tiene:

$$n_{12} = (n_1 + n_2) / 2 \quad (30)$$

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{.5} \quad (31)$$

Esta correlación es válida solo para hidrocarburos lineales y sus mezclas. El error entre datos calculados y los experimentales es mayor que para las demás correlaciones y como solo servirán para hidrocarburos, su utilidad es limitada.

### 1.3.2 CORRELACION DE PITZER Y CURL

Pitzer (Prausnitz 1969) define el factor acéntrico ( $\omega$ ) de la siguiente forma:

$$\omega = - \log (P/P_c)_{T/T_c = 0.7} - 1 \quad (32)$$

Donde  $P$  es la presión de vapor cuando la temperatura reducida es de .7 y  $P_c$  es la presión crítica. La correlación encontrada por Pitzer y Curl es:

$$BP_c / (RT_c) = f_0(T/T_c) + \omega f_1(T/T_c) \quad (33)$$

Donde:

$$f_0(T/T_c) = 0.1445 - 0.33(T_c/T) - 0.1385(T_c/T)^2 - 0.0121(T_c/T)^3 \quad (34)$$

y

$$f_1(T/T_c) = 0.073 + 0.46(T_c/T) - 0.5(T_c/T)^2 - 0.097(T_c/T)^3 - 0.0073(T_c/T)^8 \quad (35)$$

Para mezclas se tiene:

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{0.5} \quad (36)$$

$$P_{c12} = Z_{c12} R T_{c12} / V_{c12} \quad (37)$$

$$V_{c12} = \left[ (V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}) / 2 \right]^3 \quad (38)$$

$$Z_c = 0.291 - 0.08 \omega \quad (39)$$

$$\omega_{12} = (\omega_1 + \omega_2) / 2 \quad (40)$$

$$Z_{c12} = (Z_{c1} + Z_{c2}) / 2 \quad (41)$$

## 1.3.3 CORRELACION DE VETERE

Vetere modifica la correlación de Pitzer y Curl (Reid-Sherwood-Prausnitz 1977) con un segundo parámetro que es función de la temperatura de ebullición y del peso molecular, su correlación es:

$$BP_c / (RT_c) = f_0(T/T_c) + \omega_1 f_1(T/T_c) + \omega_p f_2(T/T_c) \quad (42)$$

Donde:

$$f_2(T/T_c) = 0.1042 - 0.2717(T_c/T) + 0.2388(T_c/T)^2 - 0.0716(T_c/T)^3 + 0.0001502(T_c/T)^8 \quad (43)$$

El nuevo parámetro es definido así:

$$\omega_p = T_b^{1.72} / M - 263 \quad (44)$$

Donde  $M$  es el peso molecular de la sustancia y  $T_b$  es su temperatura de ebullición normal de la sustancia en grados Kelvin, con un condicionante. Si  $\omega_p$  es menor de cero se debe hacer a  $\omega_p = 0$ . Para mezclas son utilizadas las mismas reglas que Curl y Pitzer. con una regla nueva solamente:

$$\omega_{p12} = (\omega_{p1} + \omega_{p2}) / 2 \quad (45)$$

## 1.3.4 CORRELACION DE NOTHNAGEL-PRAUSNITZ

Definen el segundo coeficiente virial de la siguiente forma:

$$B = b - RTK$$

( 46 )

$$K = \exp(\Delta H/RT - \Delta S/R)$$

( 47 )

$$\Delta S/R = 1.01 \left[ \Delta H / (RT_c) \right] + \ln(3.06b)$$

( 48 )

$$-\Delta H = d(T_b) \left[ 8.75 + 4.75 \log_{10}(T_b) \right] - R(T_b)$$

( 49 )

Nothnagel y colaboradores (1973) reportan dos parámetros que optimizaron para muchas sustancias ( $d$  y  $b$ ),  $R$  es la constante de los gases en calorías/(g mol °C),  $T_c$  es la temperatura crítica de la sustancia en grados Kelvin.  $T_b$  es la temperatura normal de ebullición de la sustancia en grados Kelvin.

Las reglas para temperatura críticas y para  $\Delta H_{12}$  serán diferentes dependiendo de las sustancias que se traten así:

Para mezclas:

I) Cuando los dos elementos no son polares, se tiene:

$$\Delta H_{12} = (\Delta H_1 + \Delta H_2)/2$$

( 50 )

$$b_{12} = \left[ (b_1^{1/3} + b_2^{1/3}) / 2 \right]^3 \quad (52)$$

$$K_{12} = RT \left\{ \exp \left[ \Delta H_{12} / (RT) - \Delta S_{12} / R \right] \right\} \quad (53)$$

$$\Delta S_{12} / R = 1.1 \left[ \Delta H_{12} / (RT_{12}) \right] + \ln (3.06 b_{12}) + \ln 2 \quad (54)$$

Cuando la mezcla es de un polar con un no polar el único cambio ocurre en  $\Delta H_{12}$  con respecto al anterior:

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{12} + \Delta H_{12}^* \quad (55)$$

Donde  $\Delta H_{12}^*$  es un parámetro de corrección reportado por Nothnagel y colaboradores (1973) para algunos sistemas.

II) Cuando los dos componentes son polares:

$$\Delta H_{12} = \left[ (1 - p_1) \Delta H_1 + (1 - p_2) \Delta H_2 \right] / 2 - (p_1 p_2 \Delta H_1 \Delta H_2)^{0.5} \quad (56)$$

$$T_{C12} = p_{12} (T_{C1} T_{C2})^{0.5} \quad (57)$$

$$p_{12} = (p_1 p_2)^{0.5} + \left[ (1-p_1)(1-p_2) \right]^{0.5} \quad (58)$$

El parámetro " $p_{12}$ " es un parámetro de ajuste de interacción de la sustancia " $1$ " para muchos sistemas de sustancias polares. ( $p_1$  es el parámetro de la sustancia uno y  $p_2$  es el parámetro de la sustancia dos).

III) Cuando hay algún tipo especial de interacción (puente de Hidrógeno ó formación de complejos), se tiene:

$$\Delta H_{12} = \left[ (1-p_1)\Delta H_1 + (1-p_2)\Delta H_2 \right] / 2 \quad (59)$$

$$- \left[ (p_1 p_2) (\Delta H_1 \Delta H_2) \right]^{0.5} + \Delta H_{12}^* \quad (60)$$

$$T_{C12} = p_{12} (T_{C1} T_{C2})^{0.5} - 0.361 \Delta H_{12}^*$$

Donde  $\Delta H_{12}^*$  se encuentra para algunas mezclas, reportado en el artículo de Nothnagel y colaboradores (1973).

### 1.3.5 CORRELACION DE TSONOUPOLOS

Usando la correlación de Pitzer y Curl, Tsonoupolos (1974) públi-

ca la siguiente correlación:

$$B_{PC}/(RT_c) = f_{T_0} + \omega f_{T_1} \quad (61)$$

$$f_{T_0} = f_0(T/T_c) - 0.000607(T_c/T)^8 \quad (62)$$

$$f_{T_1} = 0.0637 + 0.331(T_c/T)^2 - 0.423(T_c/T)^3 - 0.008(T_c/T)^8 \quad (63)$$

Para gases polares ó con puentes de hidrógeno se tiene:

$$B_{PC}/(RT_c) = f_{T_0} + \omega f_{T_1} + f_{T_2} \quad (64)$$

$$f_{T_2} = a(T_c/T)^6 + b(T_c/T)^8 \quad (65)$$

Donde "a" y "b" son los nuevos parámetros de la correlación para sustancias polares. Para mezclas se tiene, para la expresión siguiente dada por Prausnitz y Gunn (1958):

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{0.5} (1 - C_{12}) \quad (66)$$

$C_{12}$  puede calcularse con la siguiente expresión obtenida por Tarakad y Danner (1977 (ó como parámetros de ajuste como lo hacen Prausnitz y Gunn (1958) ):

$$C_{12} = 1 - 8 (V_{c1} V_{c2})^{0.5} / (V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3})^3 \quad (67)$$

Para polar con no polares se dan como regla:

$$\text{QUE } a_{12} = b_{12} = 0$$

( 68 )

Para polares con polares:

$$\left. \begin{aligned} a_{12} &= (a_1 + a_2) / 2 \\ b_{12} &= (b_1 + b_2) / 2 \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

### 1.3.6 CORRELACION DE O'CONNELL-HAYDEN.

La correlación publicada (O'Connell-Hayden 1977) es:

$$B = B_{\text{LIBRE}} + B_{\text{METAESTABLE}} + B_{\text{ENLACE}} + B_{\text{QUÍMICO}} \quad (70)$$

$$B_{\text{METAESTABLE}} \neq B_{\text{ENLACE}} = b_0 A \exp [\Delta H / (RT/e)] \quad (71)$$

Donde:

$A$  = parámetro de la correlación.

$b_0$  = el volumen equivalente de esfera rígida de las moléculas en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

$C$  = constante en el potencial n-6.

$\Delta H$  = entalpía de formación efectiva del par enlazante físico en ergios/molécula.

$I$  = momento molecular de Inercia en

$k$  = constante de Boltzmann ( $1.3805 \times 10^{-16}$  ergios/(mol °k) )

$K_p$  = constante de equilibrio para teoría "Química" de no-idealidad del vapor en 1/atm.

$m$  = masa molecular en g.

$\eta$  = parámetro exponencial del modelo del potencial en n-6.

$N_0$  = número de Avogadro ( $6.0225 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$p'$  = paracoro.

$\Pi_{\text{TOTAL}}$  = energía molecular potencial del par en ergios/molécula.

$\epsilon$  = parámetro energético simple.

$\epsilon'$  = parámetro energético de interacciones polares y complejas.

$\theta$  = ángulo medio del efecto polar para sustancias puras.

$\theta_{pn}$  = ángulo medio del efecto polar para interacciones no polar-polar.

$\eta$  = parámetro de asociaciones para interacciones puras.

$\mu$  = momento dipolar molecular.

- $\mu^*$  = momento dipolar reducido.  
 $\mu^{\circ}$  = parámetro de tamaño molecular ( Å ).  
 $\sigma^{\circ}$  = parámetro de tamaño molecular para polares puros y asociados ( Å<sup>3</sup> ).  
 $\phi_e$  = coeficiente de fugacidad en fase vapor.  
 $\Omega$  = ángulo de orientación para interacciones dipolares.

$$b_0 = 2\pi N_0 \sigma^{\circ} / 3$$

( 72 )

$$A = -(0.3 + 0.05\mu^*)$$

( 73 )

$$\Delta H = 1.99 + 0.2\mu^{*2}$$

( 74 )

$$\mu^* = \mu^2 / (\epsilon T^3)$$

( 75 )

$$R^g = f(I_A, I_B, m)$$

( 76 )

Para moléculas lineales:

$$R^g = [(I_A I_B)^{0.5} / m]^{0.5}$$

( 77 )

Para no lineales:

1.26

$$R^g = \left[ 2\pi (I_A I_B I_C)^{1/3} / m \right]^{0.5}$$

(78)

En forma general se encuentra:

$$R^g = \left[ 2\pi \left( \prod_{i=1}^n I_i \right)^{1/n} / m \right]^{0.5}$$

(79)

B libre para no polares =

(80)

$$= b_0 \left( 0.94 - 1.47/T^{*g} - 0.85/T^{*g^2} + 1.015/T^{*g^3} \right)$$

Donde se tiene que:

$$1/T^{*g} = E/(RT) - 1.6\omega^g$$

(81)

y

$$\omega^g = 0.006 R^g + 0.0208 R^{g^2} - 0.00136 R^{g^3} \quad (82)$$

Para polares cuando hay sustancias asociadas, se tiene:

$$B_{\text{LIBRE}} = B_{\text{LIBRE NO POLAR}} - b_0 \mu^{*g} \left( 0.75 - 0.3/T^{*g} + 2.1/T^{*g^2} + 2.1/T^{*g^3} \right) \quad (83)$$

Donde:

$$\left. \begin{array}{l} \mu^{*g} = -0.25 \quad @ \mu^* > 1.25 \\ \mu^{*g} = 0 \quad @ .25 \leq \mu^* < 1.04 \\ \mu^{*g} = \mu^* \quad @ .04 > \mu^* \geq 0 \end{array} \right\} \quad (84)$$

Para sustancias con asociación se tiene:

$$B_{\text{QUIMICO}} = b_0 \exp \left\{ \eta \left[ 650 / (\epsilon/k + 300) - 4.27 \right] \right\} \left[ 1 - \exp(1500\eta/T) \right] \quad (85)$$

$$\epsilon^g / (kT_c) = 0.748 + 0.91\omega^g - 0.4\eta / (2 + 20\omega^g) \quad (86)$$

Para mezclas:

$$\epsilon_{12} = 0.7(\epsilon_1 \epsilon_2)^{0.5} + 0.6(1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_2)$$

( 87 )

$$\nabla_{12} = (\nabla_1 \nabla_2)^{0.5}$$

( 88 )

$$\omega_{12}^g = (\omega_1^g + \omega_2^g) / 2$$

( 89 )

$$\mu_{12}^* = \mu_1 \mu_2 / [\epsilon_{12} (\nabla_{12})^3]$$

( 90 )

y  $\eta_{12} = 0$  Cuando las especies son del mismo grupo ó una contribución especial de solvatación se justifica. Para sumar los efectos de inducción con polares y no polares cuando . Se utilizarán las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon_{12}^{Pn} = \epsilon_{12} \left[ 1 + \frac{\sum \epsilon^{Pn}}{(n-6)} \right]$$

( 91 )

$$\nabla_{12}^{3Pn} = \nabla_{12}^3 \left[ 1 - 3 \frac{\sum \epsilon^{Pn}}{(n-6)} \right]$$

( 92 )

$$\sum P_n = \mu_1^2 \epsilon_2^{2/3} \nabla_2^4 / (\epsilon_{12} \nabla_{12}^6)$$

( 93 )

## 1.3.7 CORRELACION DE TARAKAD Y DANNER

En base a la correlación de Pitzer y Curl, Tarakad y Danner (1977) publican la siguiente correlación:

$$B_0 = B_1 + B_2 = B P_c / (R T_c)$$

( 94 )

Para fluidos simples:

$$B_1 = [B P_c / (R T_c)] = f_0(T/T_c)$$

( 95 )

Corrección por tamaño de coraza ( $B_2$ ):

$$B_2 = [B P_c / (R T_c)] = \left[ -0.00787 + 0.0812(T_c/T)^2 - 0.0646(T_c/T)^3 \right] \bar{R} - \left[ 0.00347(T_c/T)^2 - 0.00149(T_c/T)^7 \right] \bar{R}^2 \quad (96)$$

Donde  $\bar{R}$  es el radio de giro.

Que es cambiado para polares como:

$$B_p = B_0 + B_3$$

( 97 )

$$B_3 = .023 \phi (T_c/T)^7$$

( 98 )

Tarakad y Danner (1977) publican valores de radio de giro y de su cuarto parámetro ( $\phi$ ) para muchas sustancias.

Las reglas para mezclas son:

$$T_{c12} = (T_{c1} T_{c2})^{.5} (1 - G_{12})$$

( 99 )

$$P_{c12} = 4 T_{c12} (P_{c1} V_{c1} / T_{c1} +$$

( 100 )

$$+ P_{c2} V_{c2} / T_{c2}) / (V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3})^3$$

( 101 )

$$\bar{R}_{12} = (\bar{R}_1 + \bar{R}_2) / 2$$

Las reglas para el cuarto parámetro son:

$$\phi_{12} = (\phi_1 + \phi_2) / 2$$

para polares con polares.

( 102 )

$$\phi_{12} = 0$$

para los demás casos.

Donde  $P_{c_i}$  es la presión crítica de la sustancia "i",  $V_{c_i}$  es el volumen crítico de la sustancia "i" y  $T_{c_i}$  es la temperatura crítica de la sustancia "i".

#### 1.4 PROPIEDADES TERMODINAMICAS A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL

Si se considera que la ecuación virial puede ser representada cortando la serie en el segundo término se tiene:

$$Z = PV/(RT) = 1 + PB/(RT) \quad ( 103 )$$

Así se usará para calcular las propiedades termodinámicas:

##### 1.4.1 CALCULO DE LA FUGACIDAD

Como se sabe:

$$P_m (f/P) = \int_{P \approx 0}^P [V/(RT) - 1/P] dP \quad ( 104 )$$

Rearreglando la ecuación ( 103 ) para ponerlo en función solo de  $P$  y  $T$ , y no en función de  $T$  y  $V$  ya que  $B$  es función de  $T$  a presiones moderadas así:

$$V/(RT) = 1/P + B/(RT) \quad (105)$$

Sustituyendo en ( 104 ) se obtiene:

$$\ln (f/P) = B/(RT) \int_{P \approx 0}^P dP = BP/(RT) \quad (106)$$

Despejando  $f$  de la ecuación anterior se obtiene:

$$f = P \exp [BP/(RT)] \quad (107)$$

Para mezclas:

$$RT \ln [f_u / (y_u P)] = \int_0^P [\bar{v}_u - RT/P] dP \quad (107.1)$$

$$v_u = RT/P + B \quad (107.2)$$

$$V = n_T RT/p + n_T B$$

(107.3)

$$\bar{V}_\alpha = \left( \frac{\partial V}{\partial n_\alpha} \right)_{T, p, n_j \neq \alpha} = RT/p + \left( \frac{\partial n_T B}{\partial n_\alpha} \right) \quad (107.4)$$

$$\begin{aligned} n_T B &= n_T \sum_\alpha \sum_\beta y_\alpha y_\beta B_{\alpha\beta} \\ &= \frac{1}{n_T} \sum_\alpha \sum_\beta n_\alpha n_\beta B_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (107.5)$$

$$\left( \frac{\partial n_T B}{\partial n_k} \right) = \frac{1}{n_T^2} \sum_\alpha \sum_\beta n_\alpha n_\beta B_{\alpha\beta} + \quad (107.6)$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{n_T} 2 \sum_\beta n_\beta B_{k\beta} \\ &= -B + 2 \sum_\beta y_\beta B_{k\beta} \end{aligned}$$

(107.7)

$$\bar{V}_\alpha = RT/p + 2 \sum_\beta y_\beta B_{\alpha\beta} - B$$

$$RT \ln[f_i/(y_i P)] = \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) P$$

(107.8)

Y así finalmente se tiene:

$$f_i = y_i P \exp \left[ \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) P / (RT) \right] \quad (107.9)$$

#### 1.4.2 CALCULO DEL CAMBIO DE ENTALPIA Y ENTROPIA

Como se sabe  $H$  (entalpía) y  $S$  (entropía) son funciones de estado. Por lo que las variaciones de estas propiedades dependen solo de los estados inicial y final de la sustancia y no son funciones de la trayectoria entre los estados.

En consecuencia  $\Delta H$  y  $\Delta S$  cuando se evalúan para cualquier camino específico entre los estados inicial y final. Sin embargo la variación de una propiedad de estado a lo largo de cualquier trayectoria puede ser evaluado como la suma de variaciones de dicha propiedad a lo largo de todos los segmentos del camino original.

Es decir, evaluando  $\Delta H_{a-b}$  y  $\Delta H_{b-c}$  (donde  $\Delta H_{a-b} = -H_a + H_b$ ) la variación total de entalpía entre el estado "a" y el estado "c" se obtiene de la siguiente suma:

$$\Delta H_{a-c} = \Delta H_{b-c} + \Delta H_{a-b}$$

( 108 )

Por tanto, si deseamos evaluar la variación de una propiedad a lo largo de algún recorrido arbitrario podemos descomponer este recorrido en una serie de pasos más cortos a lo largo de los cuales puede ser evaluada la variación de la propiedad deseada.

Puesto que en general conoceremos  $C_p$  o  $C_v$  solo para presiones muy bajas frecuentemente es necesario elegir los recorridos de integración en forma tal que las variaciones de temperatura sólo ocurran a presiones bajas. Así, si se deseara evaluar  $\Delta H$  o  $\Delta S$  entre los puntos "a" y "b" de un diagrama  $P-T$ , se usaría un recorrido en tres partes, según se muestra en la figura 1.

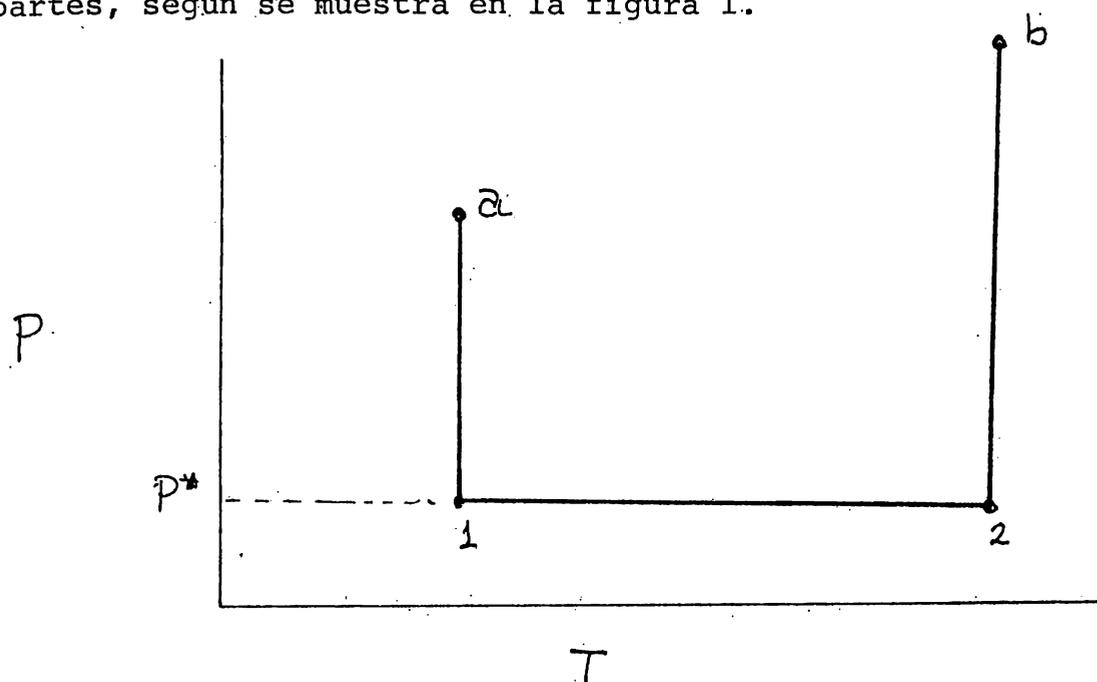


FIGURA 1 PROCESO EN TRES ETAPAS

En el primer tramo del recorrido, del punto "a" al punto "1", se mantiene constante al valor  $T_a$  y la presión es reducida de  $P_a$  a  $P^*$  (Donde  $P^*$  es alguna presión muy baja a la cual se conoce el  $C_p$ ).

Puesto que  $T$  se mantiene constante, se tiene  $dT=0$  y  $\Delta H_{1-a} = H_1 - H_a$  puede ser evaluada integrando la siguiente ecuación:

$$\Delta H = C_p dT - [T(\partial V/\partial T)_p - V] dP \quad (109)$$

De la misma forma  $\Delta S$  se tiene:

$$\Delta S = (C_p/T) dT - (\partial V/\partial T)_p dP \quad (110)$$

Así si se usa la ecuación (109) para calcular se obtiene:

$$\begin{aligned} \int_a^1 dH &= \Delta H_{1-a} = H_1 - H_a \\ &= \int_{P^*}^{P_a} [V - T_1 (\partial V/\partial T)_p] dP \end{aligned} \quad (111)$$

Ya que si se usa la ecuación virial de acuerdo a la ecuación (103) se tiene:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R/P + (dB/dT)$$

( 112 )

Al sustituir las ecuaciones ( 112 ) y ( 103 ) en la ( 111 ) al integrarla se encuentra:

$$\Delta H_{a-1} = - \left[ B - T_a \left( \frac{dB}{dT} \right) \right] (P_a - P^*) \quad ( 113 )$$

En forma similar se tiene:

$$\Delta S_{a-1} = - \left[ \left( \frac{dB}{dT} \right) (P^* - P_a) + R \ln(P^*/P_a) \right] \quad ( 114 )$$

$(dB/dT)$  y  $B$  se evalúan a  $T_a$ . De igual manera, para la trayectoria 2-6

$$\Delta H_{2-6} = [B - T_b (dB/dT)] (P_b - P^*)$$

( 115 )

$$\Delta S_{2-6} = - \left[ (dB/dT) (P_b - P^*) + R \ln (P_b/P^*) \right] \quad ( 116 )$$

Donde  $(dB/dT)$  y  $B$  se evalúan a  $T_b$

Para la trayectoria de 1 a 2 la presión permanece constante, por consiguiente se tiene que:

$$\Delta H_{2-1} = \int_{T_a}^{T_b} C_p^* dT \quad ( 117 )$$

$$\Delta S_{2-1} = \int_{T_a}^{T_b} (C_p^*/T) dT \quad ( 118 )$$

Las variaciones totales ó globales, son iguales a la suma de las variaciones parciales, es decir:

$$\Delta H_{a-b} = \Delta H_{b-2} + \Delta H_{2-1} + \Delta H_{a-1} \quad (119)$$

$$\Delta S_{a-b} = \Delta S_{b-2} + \Delta S_{2-1} + \Delta S_{a-1} \quad (120)$$

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta H_{a-b} = & - \left[ B - T \left( \frac{dB}{dT} \right) \right]_{T_a} P_a + \int_{T_a}^{T_b} C_p^* dT \\ & + \left[ B - T \left( \frac{dB}{dT} \right) \right]_{T_b} P_b \end{aligned} \quad (121)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{a-b} = & \left( \frac{dB}{dT} \right)_{T_a} P_a - \left( \frac{dB}{dT} \right)_{T_b} P_b \\ & + \int_{T_a}^{T_b} \left( \frac{C_p^*}{T} \right) dT - R \ln \left( \frac{P_b}{P_a} \right) \end{aligned} \quad (122)$$

Así se encuentra, usando la ecuación ( 103 ), una forma de calcular  $\Delta S$  y  $\Delta H$  para gases reales.

Para mezclas la extensión es inmediata ya que solo bastará sustituir el segundo coeficiente virial de la mezcla en los lugares necesarios, o sea, que el cálculo no hace diferencia entre mezclas ó componentes puros, solamente es necesario substituir el valor apropiado del segundo coeficiente virial.

Las otras propiedades termodinámicas se obtienen utilizando las siguientes relaciones:

$$U = H - PV \quad (\text{ENERGIA INTERNA}) \quad (123)$$

$$A = H - PV - TS \quad (124)$$

(FUNCION TRABAJO)

$$G = H - TS \quad (125)$$

(ENERGIA LIBRE)

2    D E S A R R O L L O    D E L    M O D E L O

## 2 DESARROLLO DEL MODELO

En este trabajo se trata de desarrollar una correlación para segun dos coeficientes viriales utilizando contribuciones de grupos. Existen dos caminos, el primero es proponer un modelo que utilice una función de potencial para obtener el segundo coeficiente virial.

Los parámetros de este modelo se obtendrán por contribución de gru pos.

El segundo método consiste en utilizar alguna correlación empírica y determinan los parámetros necesarios por contribución de grupos.

Se escoge el primer camino porque siendo el segundo coediciente virial una medida de interacción de dos moléculas, resulta más lógico proponer un modelo que parta de interacciones entre grupos en el contex to de un método que se base en un potencial intermolecular, que propone un modelo empírico en donde las interacciones entre grupo sean artificia les.

El primer paso es escoger un potencial intermolecular que represen te la interacción entre moléculas. Los modelos de potenciales que ten gan menos de tres parámetros se descartan porque solo ajustan el segun do coeficiente virial en un rango pequeño de temperaturas.

De los modelos de tres parámetros se puede tomar cualquiera, ya que el ajuste sobre un amplio rango de temperatura será aproximadamente el mismo.

De los modelos de tres parámetros, el de pozo cuadrado nos da una expresión analítica directa del segundo coeficiente virial. En el caso del potencial de  $\exp-6$  ó el de Kihara, el cálculo se hace por integra ción numérica, teniendo que escoger entre dos caminos: efectuar la inte gración numérica para cada cálculo del segundo coeficiente virial ó bien efectuar una serie de integraciones y producir una tabla de segundos coe

ficientes viriales para después interpolar cuando se requiera un valor del segundo coeficiente virial. Ambos caminos resultan muy laboriosos desde el punto de vista computacional. Por este motivo se prefirió el potencial intermolecular de pozo cuadrado, que no requiere de estas técnicas.

### 2.1 SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL A PARTIR DEL POTENCIAL DE POZO CUADRADO

Usando la ecuación ( 11 ) con las condiciones de la ( 25 ) la integración se efectúa en tres partes de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 B = 2\pi Na \left\{ \int_0^{\sigma} \left[ 1 - \exp \left( -\Pi(r)/(kT) \right) \right] r^2 dr \right. \\
 + \int_{\sigma}^{R\sigma} \left[ 1 - \exp \left( -\Pi(r)/(kT) \right) \right] r^2 dr \\
 \left. + \int_{R\sigma}^{\infty} \left[ 1 - \exp \left\{ -\Pi(r)/(kT) \right\} \right] r^2 dr \right\} \quad ( 200 )
 \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de los potenciales para cada segmento de la integral se encuentra:

$$\begin{aligned}
 B = 2\pi Na \left\{ \int_0^{\sigma} \left[ 1 - \exp(-\infty) \right] r^2 dr + \right. \\
 + \int_{\sigma}^{R\sigma} \left[ 1 - \exp \left\{ \epsilon/(kT) \right\} \right] r^2 dr \\
 \left. + \int_{R\sigma}^{\infty} \left[ 1 - \exp(0) \right] r^2 dr \right\} \quad ( 201 )
 \end{aligned}$$

Como  $\exp(-\infty) \rightarrow 0$ , puede ser considerada como cero en el límite y  $\exp(0) = 1$ , Así se tiene que la ecuación ( 201 ) se reduce integrando a:

$$B = 2\pi N a \left\{ \sigma^3/3 + [1 - \exp\{-\epsilon/(kT)\}] (R^3 - 1) \right\} / 3 \quad ( 202 )$$

Rearreglando se tiene:

$$B = 2\pi N a \sigma^3/3 \left\{ 1 + [1 - \exp\{-\epsilon/(kT)\}] (R^3 - 1) \right\} \quad ( 203 )$$

Agrupando de otra forma se encuentra:

$$B = 2\pi N a \sigma^3/3 + 2\pi N a \sigma^3 (R^3 - 1) [1 - \exp\{-\epsilon/(kT)\}] / 3 \quad ( 204 )$$

La cual puede ser escrita en base a tres parámetros que engloben constantes para cada sistema a considerarse como:

$$B = P_1 + P_2 \left[ 1 - \exp(P_3/T) \right] \quad (205)$$

Donde se tiene que las constantes para cada sistema son:

$$P_1 = 2\pi N a \sigma^3 / 3 \quad (206)$$

$$P_2 = P_1 (R^3 - 1) \quad (207)$$

$$P_3 = \epsilon / k \quad (208)$$

## 2.2 DESARROLLO POR GRUPOS

Se desea que los tres parámetros se puedan calcular a partir de la contribución de cada grupo funcional en la molécula del sistema a consi

derarse ( v.g.  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3^-$ ,  $-OH$ , etc.), o sea que se tenga una funcionalidad del tipo:

$$P_1 = \sum^N f_1 (n_\lambda, P_{1\lambda}) \quad (209.1)$$

$$P_2 = \sum^N f_2 (n_\lambda, P_{2\lambda}) \quad (209.2)$$

$$P_3 = \sum f_3 (n_\lambda, P_{3\lambda}) \quad (209.3)$$

Donde " $n_\lambda$ " es el número de grupos funcionales del tipo " $\lambda$ " que tiene la molécula considerada (sustancia compuesta de un solo grupo funcional ó de muchos), " $N$ " es el número de grupos funcionales distintos de que esta constituida la molécula " $P_{1\lambda}$ " es la contribución para el parámetro uno por cada grupo funcional del tipo " $\lambda$ ", " $P_{2\lambda}$ " es la contribución por cada grupo funcional tipo " $\lambda$ " para el cálculo del segundo parámetro y por último " $P_{3\lambda}$ " es la contribución para el tercer parámetro por cada grupo funcional del tipo " $\lambda$ ".

El parámetro " $P_1$ " representa el volumen de las moléculas, el parámetro " $P_2$ " representa el alcance de las fuerzas de atracción y el parámetro " $P_3$ " representa la magnitud de estas fuerzas.

En base a lo anterior se propusieron las siguientes expresiones ,

para calcular los parámetros.

$$P_1 = \sum^N n_i P_{1i}$$

(210.1)

$$P_2 = \sum n_i P_{2i}$$

(210.2)

$$P_3 = \sum_i^N \sum_j^N n_i n_j P_{3ij}$$

(210.3)

Donde  $P_{1i}$  es la contribución al volumen de la molécula debido al grupo "i",  $P_{2i}$  es la contribución al alcance de las fuerzas de atracción entre el grupo "i" y  $P_{3ij}$  es la energía de atracción entre el grupo "i" y el grupo "j". Se propuso, además, que  $P_{3ij}$  se calcule por la media geométrica como sigue:

$$P_{3ij} = (P_{3i} P_{3j})^{.5} \quad (211)$$

El trabajo realizado a partir de esa fecha hasta hoy es el siguiente:

Al usarse estas ecuaciones para los Hidrocarburos saturados linea-

les (donde se tomaron como grupos funcionales a  $CH_4$ ,  $-CH_3$  y  $-CH_2-$  y datos experimentales desde metano a octano), se encontraron valores para las contribuciones de cada grupo funcional en cada uno de los tres parámetros ( $P_{1L}$ ,  $P_{2L}$  y  $P_{3L}$ ). Con resultados satisfactorios en el ajuste de los datos experimentales.

Como siguiente paso se amplió el modelo para incluir a hidrocarburos saturados no lineales, con los cuales se tomaron dos grupos funcionales nuevos (el  $-C^{\overset{|}{\underset{|}{H}}$  y  $-C^{\overset{|}{\underset{|}{-}}$ ).

El modelo no resulto satisfactorio, ya que para un ajuste aceptable del modelo a los datos experimentales, se requerían valores NEGATIVOS del parámetro de interacción energética intermolecular (el  $P_{3LL}$ ) para los grupos funcionales no lineales. Se probaron diferentes reglas para los parámetros  $P_1$ ,  $P_2$ , y  $P_3$  a partir de contribución de grupos funcionales, pero en todos los casos probados resultaron valores negativos ya sea para el parámetro de interacción energética ( $P_{3LL}$ ) y/o para el parámetro volumétrico ( $P_{1L}$ ) de los grupos funcionales  $-C^{\overset{|}{\underset{|}{H}}$  y  $-C^{\overset{|}{\underset{|}{-}}$ .

Este hecho llevo al modelo planteado a un callejón sin salida, por lo que se obtuvo como conclusión de que en los parámetros individuales ( $P_{1L}$ ,  $P_{2L}$  y  $P_{3L}$ ) se estaba introduciendo artificialmente un factor debido a la no esfericidad del sistema considerado.

Por esto se decidió buscar un modelo que incluyera en forma explícita la forma de corregir los parámetros por la no esfericidad del sistema considerado.

2.2.1 MODELO TEORICO PARA MOLECULAS NO-ESFERICAS

Se efectuaron cálculos teóricos de segundos coeficientes viriales de moléculas compuestas de varias esferas, que tenían un radio de inte-

racción entre ellas igual a " $p \cdot R$ " y un radio de cada esfera igual a " $R$ " formando collares como se muestra en la figura 2.

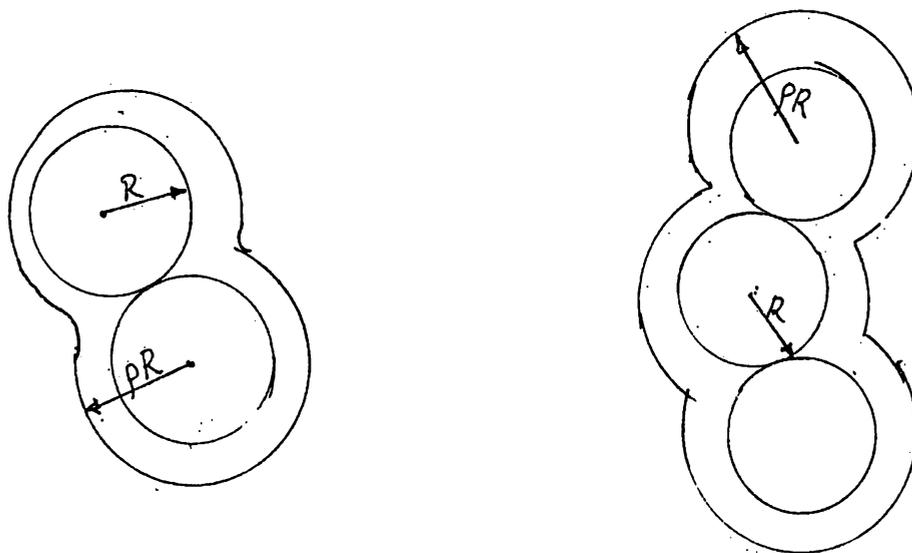


FIGURA 2 MODELO DE INTERACCION DE ESFERAS RIGIDAS CON UN RADIO DE CADA UNA DE ELLAS IGUAL A " $R$ " Y UN RADIO MAXIMO DE ACERCAMIENTO IGUAL A " $pR$ "

Se consideró que la interacción entre las esferas (que eran de radios iguales y radios de acercamiento iguales) estaba caracterizada por un potencial de pozo cuadrado definido por la figura 3, igual para todas ellas.

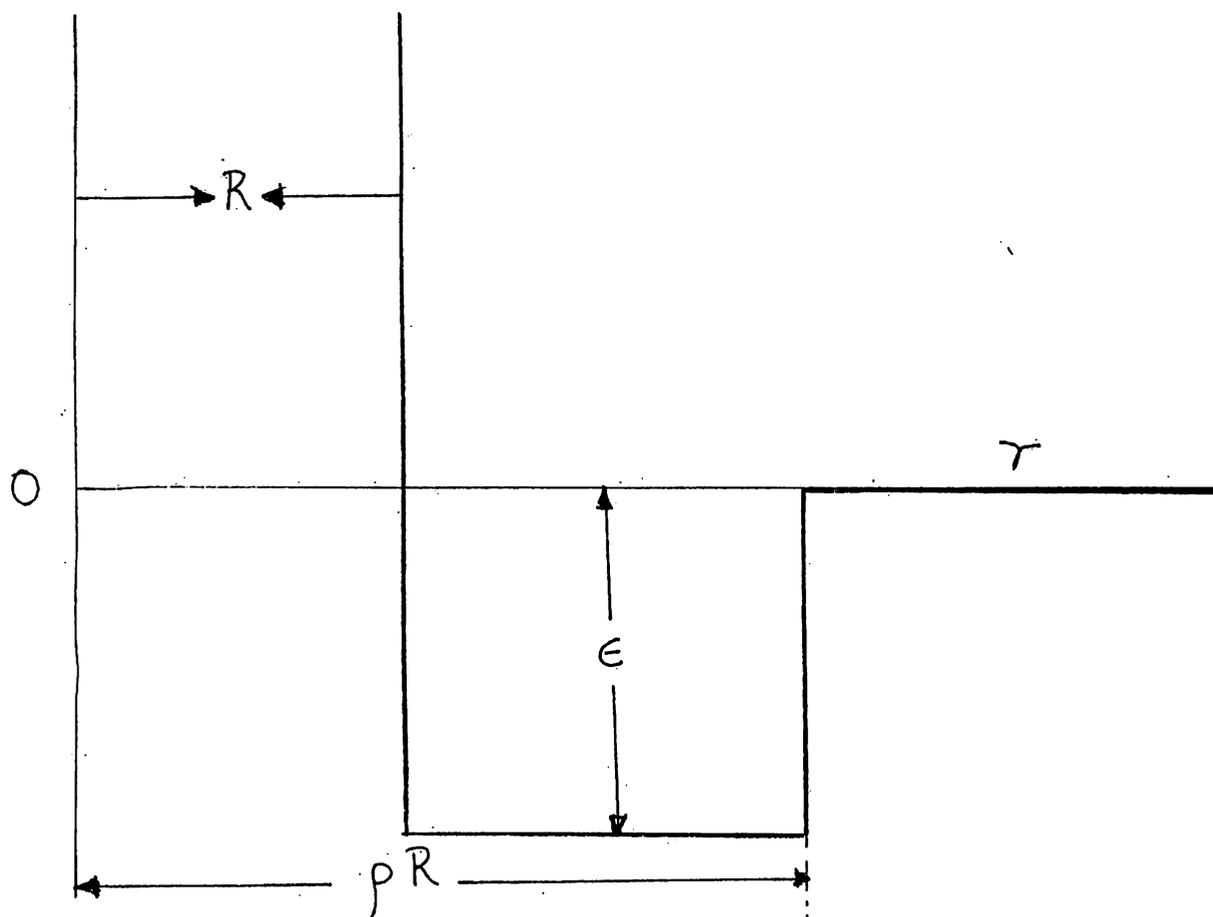


FIGURA 3 POTENCIAL DE POZO CUADRADO

El potencial de interacción entre las esferas de dos moléculas es igual a la suma de los potenciales de interacción entre las esferas que componen las moléculas.

Los segundos coeficientes viriales de este modelo molecular se obtuvieron por integración numérica de la ecuación ( 14 ) promediando sobre todas las orientaciones posibles de las dos moléculas.

Los cálculos incluyeron moléculas compuestas por una sola esfera rígida hasta de un collar de seis esferas, con factores del radio máximo de acercamiento ( $\rho$ ) desde 1.1 hasta 1.9, incluyendo interacciones entre moléculas con número diferente de esferas. Los valores de " $\rho$ " y " $\epsilon$ " se tomaron iguales para todas las esferas.

Los resultados obtenidos se ajustaron para cada caso, mediante el modelo del pozo cuadrado descrito por la ecuación ( 205 ) modificado como:

$$B = P_1 + P_2 \exp(P_3 / T) \quad (205)$$

El parámetro  $P_1$  se obtuvo ajustando los valores del segundo coeficiente virial para  $e / (kT) = 0$  (cero). Obteniéndose al ajustarse una funcionalidad del siguiente tipo:

$$P_1 = \left\{ 6 (.265 + .235 N_1) (N_2/N_1)^{1/3} V_1^{1/3} V_2^{2/3} + 6 (.265 + .235 N_2) (N_1/N_2)^{1/3} V_1^{2/3} V_2^{2/3} + V_1 + V_2 \right\} / 2 \quad (212)$$

Donde  $N_1$  y  $N_2$  son el número de esferas que integran las moléculas 1 y 2;  $V_1$  y  $V_2$  son el volumen de las moléculas 1 y 2 respectivamente.

Se encontró que el parámetro  $P_3$  no era función del volumen de las "moléculas" (esferas rígidas unidas) que interactuaban, ni del ancho del pozo y solo era una función característica del número de esferas de la "molécula" y proporcional a la magnitud " $\epsilon$ " de la fuerza de atracción.

La función resultante es:

$$P_3 = \epsilon \left\{ 1 + 0.87754 \left[ \frac{(N_1 + N_2)}{2} - 1 \right] - \right. \\ \left. - 0.061455 \left[ \frac{(N_1 + N_2)^2}{4} - 1 \right] \right\} \frac{(N_1 N_2)}{\left[ \frac{(N_1 + N_2)}{2} \right]^2} \quad (213)$$

Las expresiones propuestas para los parámetros  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , tienen que ser simétricas en  $N_1$  y  $N_2$  (ya que si no fueran simétricas significaría que los parámetros y por ende el virial serían diferentes solo por el cambio del orden en que se consideran las "moléculas").

Para el parámetro  $P_2$  se encontró que era función del volumen, del número de esferas y del ancho del pozo, la expresión resultante que se encontró fue:

$$P_2 = 4 \left( \rho^3 - 1 \right) \left[ V_1 / N_1 + V_2 / N_2 \right] \left\{ 1 + \right. \\ \left. + 0.051726 \left[ \frac{(N_1 + N_2)^2}{4} - 1 \right] \right\} \quad (214)$$

El modelo propuesto incluye cuatro parámetros por molécula, a saber el volumen de la molécula, el alcance de las fuerzas de atracción ( $f$ ) la no esfericidad de la molécula (representada por el número de esferas  $N$ ) y la magnitud de las fuerzas de atracción ( $\epsilon$ ).

## 2.2.2 APLICACION DEL MODELO TEORICO A SUSTANCIAS REALES

Para poder aplicar el modelo teórico a sustancias reales es necesario cuatro parámetros para cada molécula, pero lo cual se utilizó la idea de contribución de grupos.

El volumen de la molécula es calculo utilizando los radios de Van der Waals de cada atomo del grupo funcional o los valores de las contribuciones en volumen de cada grupo funcional dados por Bondi (1964).

Bondi (1964) dice que se toma el volumen de Van der Waals ( $V_{w_i}$ ) para calcular el volumen de la molécula así:

$$V_w = \sum n_i V_{w_i}$$

( 215 )

Donde  $V_w$  es el volumen de Van der Waals de la molécula,  $V_{w_i}$  del grupo funcional tipo " $i$ " y  $n_i$  es el número de grupos funcionales del tipo " $i$ " que existen en la molécula.

Al ajustarlo para hidrocarburos lineales saturados el primer parámetro resultó ser proporcional al volumen de Van der Waals:

$$P_1 = .67303 V_w$$

( 216 )

(Recordando que  $P_1$  nos queda al ajustar el virial a altas temperaturas)

El número de esferas ideales equivalentes lo obtenemos por la relación área-volumen siguiente:

$$N = (2.44859 A_w)^3 / V_w^2 \quad (217)$$

Donde  $A_w$  lo calculamos de una forma similar a  $V_w$ , con las tablas de Bondi (1964) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A_w = \sum n_i A_{w_i} \quad (218)$$

Donde  $A_w$  es el área de la molécula y  $A_{w_i}$  es el área de cada grupo funcional tipo "i".

La energía potencial promedio entre grupos ( $\mathcal{E}$ ) se calcula por la ecuación:

$$\mathcal{E} = \left( \sum \sum n_i n_j \mathcal{E}_{ij} \right) / (N_1 N_2) \quad (219)$$

Se divide entre  $N_1 N_2$  ya que se necesita normalizar con respecto al número de esferas equivalentes ya que en el modelo teórico  $\mathcal{E}$  representa la interacción entre las esferas de la molécula.

Para la energía de interacción entre los grupos funcionales.

" $\epsilon$ " y los " $\gamma$ " se tomo la medida geométrica o sea:

$$\epsilon_{\epsilon\gamma} = (\epsilon_{\epsilon\epsilon} \epsilon_{\gamma\gamma})^{.5} \quad (221)$$

En un principio se uso un solo valor para " $\rho$ " y funcionó satisfactoriamente para hidrocarburos saturados, pero cuando se incluyeron en el análisis de sustancias fuertemente polares como los alcoholes, fue necesario asignar valores diferentes para el ancho del pozo para cada grupo funcional.

Se ensayaron varias reglas de mezclado, algunas teniendo la forma de las otras variables y otras totalmente empíricas, pero conservando para esta variable ( $\rho$ ) la idea de aditividad por grupos funcionales, de las reglas probables y la que mejor funcionó fue:

$$\rho^3 = (\rho_a^3 \rho_b^3)^{.5} \quad (222)$$

$$\rho_a^3 = \frac{(\sum_{\epsilon} n_{\epsilon 1} \epsilon_{\epsilon\epsilon} \rho_{\epsilon}^3 + \sum_{\gamma} n_{\gamma 2} \epsilon_{\gamma\gamma} \rho_{\gamma}^3)}{(\sum_{\epsilon} n_{\epsilon 1} \epsilon_{\epsilon\epsilon} + \sum_{\gamma} n_{\gamma 2} \epsilon_{\gamma\gamma})} \quad (223)$$

$$\rho_b^3 = \frac{[\sum_{\epsilon} \sum_{\gamma} (\rho_{\epsilon}^3 \rho_{\gamma}^3)^{.5} \exp(n_{\epsilon 1} n_{\gamma 2} \epsilon_{\epsilon\gamma})]}{[\sum_{\epsilon} \sum_{\gamma} \exp(n_{\epsilon 1} n_{\gamma 2} \epsilon_{\epsilon\gamma})]} \quad (224)$$

Donde  $n_{\alpha}$  es el número de grupos funcionales de tipo " $\alpha$ " que tiene la sustancia " $1$ ",  $n_{\beta}$  es el número de grupos funcionales de tipo " $\beta$ " que tiene la sustancia " $2$ ".  $f_{\alpha}$  es el factor de contribución por el grupo funcional de tipo " $\alpha$ " al factor del radio de influencia promedio del sistema a analizar,  $f_{\beta}$  es el factor de contribución por el cual el grupo funcional tipo " $\beta$ " al factor de radio de influencia del sistema considerado.

Para sustancias puras se reduce a:

$$P_a^3 = \left( \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} f_{\alpha}^3 \right) / \left( \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \right) \quad (223a)$$

$$P_b^3 = \frac{\left[ \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (P_{\alpha}^3 P_{\beta}^3)^{0.5} \exp(n_{\alpha} n_{\beta} \epsilon_{\alpha \beta}) \right]}{\left[ \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \exp(n_{\alpha} n_{\beta} \epsilon_{\alpha \beta}) \right]} \quad (224a)$$

Donde  $n_{\alpha}$  es el número de grupos tipo " $\alpha$ " que tiene la molécula,  $n_{\beta}$  es el número de grupos tipo " $\beta$ " que tiene la molécula. Esta fue la regla que mejor funcionó en sustancias puras y al extenderse a mezclas (ecuaciones (223) y (224)) fue lo que también funcionó mejor. (dentro de las reglas teóricas y las empíricas probadas).

### 2.2.3 EVALUACION DE PARAMETROS

Se cuenta con un modelo de predicción de segundos coeficientes viriales en donde los diferentes parámetros se evalúan por contribución de grupos.

A cada grupo funcional se le asignan  $A_{w_i}$ ,  $V_{w_i}$ ,

$\epsilon_{ii}$  y  $\rho_i$  y con ellos se evalúan las diferentes cantidades necesarias para la utilización del modelo.

El área y el volumen de Van der Waals por grupo funcional se obtuvieron de la tubulación dada por Bondi o por medio de los radios de Van der Waals ( $R_1$  y  $R_2$ ) de cada uno de los átomos que integran al grupo funcional considerado.  $\epsilon_{ii}$  y  $\rho_i$  se obtuvieron por ajuste de segundos coeficientes viriales experimentales de SUSTANCIAS PURAS. La forma en que minimizó el error obtenido era de acuerdo a la siguiente función objetivo, cuando se tenían datos de segundos coeficientes viriales más o menos grandes.

$$f_{\text{OBJETIVO}} = \min \sum |B_{\text{EXPR}_i} - B_{\text{CALC}_i}| \quad (225)$$

Y cuando eran todos experimentales muy pequeños se utilizó de la siguiente forma:

$$f_{\text{OBJETIVO}} = \min \sum \frac{|B_{\text{EXPR}_i} - B_{\text{CALC}_i}|}{|B_{\text{EXPR}_i}|} \quad (225.1)$$

Aunque se trato casi siempre de encontrar valores de los parámetros que minimizaron a las dos funciones.

" $B_{\text{EXP}}$ " es el segundo coeficiente virial experimental; " $B_{\text{CALC}}$ " es el segundo coeficiente virial obtenido por cálculo,  $f_{\text{OBJETIVO}}$  es la función objetiva a ser evaluada, para un cierto número de datos o un cierto número de sistemas. (v.g. el metano con un solo grupo funcio

nal (  $CH_4$  ) ó los alcoholes lineales con los grupos funcionales de los hidrocarburos lineales más el del alcohol (  $-OH$  ).

La notación de la "  $L$  " en "  $B_{exp}$  " y "  $B_{calc}$  " es el valor obtenido a la temperatura "  $L$  ". Como se ve la estructura de la función objetivo es tal que lo que se desea es el óptimo cuando la función objetivo tenga el mínimo valor. (Si fuera un ajuste perfecto sería, cuando la función objetivo fuera cero).

DE TODO LO ANTES DESCRITO EL CALCULO DE SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES PARA MEZCLAS ES IDENTICO AL DE LOS COMPONENTES PUROS, SIN UTILIZACION DE SUPOSICIONES ADICIONALES.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas del apendice. En el capítulo 3 se resume el análisis del modelo para los sistemas estudiados y su cooperación con las correlaciones existentes.

#### 2.2.4 EJEMPLOS DE LA UTILIZACION DEL MODELO.

Ejemplo 1. Se desea calcular el segundo coeficiente virial del fluor gaseoso a 80, 150 y 250 °k y compararlos con datos experimentales:

De la tabla A.2 del apendice tomamos directo ya que es una sustancia pura compuesta de un solo grupo lo siguiente:

$$V_w = 12.9141 = V$$

$$A_w = 2.316 = A$$

$$P_w^3 = 1.54 = P^3$$

$$E_w = 151.812 \text{ °k} = E_u$$

Ya que es un solo grupo:

2.18

Utilizando las siguientes ecuaciones, ( 215 ), ( 218 ), ( 223 ), ( 224 ), y ( 222 ).

$$N = [ 2.44859 (A)^3 ] / V^2 = 1.08423$$

$$B_{ii} = 35.7986 - 85.8183 \exp (137.2929 / T )$$

Efectuando los calculos se obtiene:

$T$ (°k)	B exp	B calc	$ \Delta B $	$ \Delta B  \times 100 /  B \text{ exp} $
(°k)	(cc/mol)	(cc/mol)	(cc/mol)	%
80	- 385	- 355.803	29.198	7.77
150	- 98	- 92.713	5.287	5.39
250	- 26	- 27.005	1.005	3.87

Con lo cual se nota que una vez evaluados los tres parámetros es muy sencillo el calcular el segundo coeficiente virial para un sistema en particular, con solo conocer su temperatura.

Ejemplo 2. (De una sustancia pura compuesta de más de un grupo

funcional).

Se desea calcular el segundo coeficiente virial del isobutanol ( $(\text{CH}_3)_2 \text{CHCH}_2\text{OH}$ ) para 393.2 y 408.2 K y hacer una comparación con datos experimentales.

Se tienen cuatro grupos funcionales diferentes, tomando los datos de cada grupo funcional de la tabla 2 del apéndice.

## PROPIEDAD

GRUPO	$V_{w_i}$	$A_{w_i}$	$\rho^3 w_i$	$\epsilon_{ii}$	NUM. DE GRUPOS
-CH <sub>3</sub>	13.67	2.12	1.7678	94.224	2
-CH <sub>2</sub>	10.23	1.35	1.7789	39.965	1
-CH	6.78	.57	2.2838	5.5822	1
-OH	8.04	1.46	1.051126	1569.32	1

Como son varios grupos se debe sumar para obtener:

$$V = 2(13.67) + 10.23 + 6.78 + 8.04 = 52.39$$

$$A = 2(2.12) + 1.35 + .57 + 1.46 = 7.62$$

Sustituyéndolos para obtener " N ":

$$N = [2.44859 (7.62)]^3 / 52.39^2 = 2.3665$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones ( 216) y ( 212 ) simplificandose para el caso de  $N_2 = N_1$  y  $V_2 = V_1$  se tiene:

$$P_1 = \left\{ 6 [ .265 + .235 (.2.3665) ] * 52.39 + 52.39 \right\} (.67303)$$

$$= 208.98$$

Aplicando las ecuaciones ( 222) y ( 224 ) tenemos:

$$P_A^3 = \frac{[ 2 (1.7678)(94.224) + 1.7789 (39.968) + 2.2838 (5.5822) + 1.051126 (1569.32) ]}{[ 2 (94.224) + 39.965 + 5.5822 + 1569.32 ]}$$

$$= 1.6614$$

$$P_b^3 = \left\{ [1.7678 (1.7789)]^{.5} \exp [ 2 (1) (94.224 (39.965))^{.5} ] + [1.7678 (2.2838)]^{.5} \exp [ (2) 1 (94.224 (5.5822))^{.5} ] + [1.7678 (1.051126)]^{.5} \exp [ (2) 1 (94.224 (1569.32))^{.5} ] + [1.7789 (2.2838)]^{.5} \exp [ 1 (1) (39.965 (5.5822))^{.5} ] + [1.7789 (1.051126)]^{.5} \exp [ 1 (1) (39.965 (1569.32))^{.5} ] + \right\}$$

$$\left[ 2.2838 \cdot (1.051126) \right]^{.5} \exp \left[ 1(1) (5.5822 (1569.32)) \right]^{.5} /$$

2.21

$$\begin{aligned} & \left\{ \exp \left[ 2 \left\{ 94.224 (39.965) \right\}^{.5} \right] + \right. \\ & \exp \left[ 94.224 (5.5822) \right]^{.5} + \\ & \exp \left[ 94.224 (1569.32) \right]^{.5} + \\ & \exp \left[ 39.965 (5.5822) \right]^{.5} + \\ & \exp \left[ 39.965 (1569.32) \right]^{.5} + \\ & \left. \exp \left[ 5.5822 (1569.32) \right]^{.5} \right\} \\ & = 1.052 \end{aligned}$$

$$P^3 = (P_a^3 P_b^3) = \left[ 1.6614 (1.052) \right]^{.5} = 1.322$$

Sustituyendo en la ecuación ( 214 ) se tiene:

$$P_2 = 4 (.67303) \left[ 1.322 - 1 \right] \left( 52.39 / 2.3665 \right) \\ \left[ 1 + .051726 (2.3665^2 - 1) \right] = 23.7616$$

Sustituyendo los valores de  $E_{uc}$  y el número de grupos en la ecuación ( 219 ) se encuentra:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \left\{ 2(2)94.224 + 39.965 + 5.5822 + \right. \\
 &\quad 1569.32 + 2 [94.224]^{.5} [39.965^{.5} + \\
 &\quad 5.5822^{.5} + 1569.32^{.5}] + \\
 &\quad 39.965^{.5} [5.5822^{.5} + 1569.32^{.5}] + \\
 &\quad \left. [5.5822 (1569.32)]^{.5} \right\} / 2.3665^2 \\
 &= 793.4855
 \end{aligned}$$

Sustituyendolo en la ecuación ( 213 ) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 P_3 &= 793.4855 [1 + .87754 (2.3665 - 1) - \\
 &\quad .061455 (2.3665^2 - 1)] \\
 &= 1569.4355
 \end{aligned}$$

Así se encuentra:

$$B_{ur} = 208.98 - 23.76 \exp (1569.4/T)$$

Resolviendo el problema tenemos:

T ( °k )	B exp (cc/mol)	B calc (cc/mol)	B exp - B calc (cc/mol)
393.2	- 1039	- 1053.569	14.569
408.2	- 904	- 878.091	- 25.909
423.2	- 789	- 736.571	- 52.429
439.2	- 631	- 614.086	- 16.914

Haciendo un análisis:

$$\% \text{ | ERROR MEDIO |} = \sum \frac{|B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}}|}{|B_{\text{exp}}|} \times 100 = 3.265 \%$$

$$|\Delta B|_{\text{PROMEDIO}} = \frac{\sum |B_{\text{exp}} - B_{\text{calc}}|}{\text{NUMERO DE DATOS}} = 27.4539 \text{ cc/mol}$$

Ejemplo 3. Si se toma una mezcla compuesta de una sustancia de varios grupos con otra compuesta de un solo grupo funcional v.g.

Calcular el segundo coeficiente virial ( $B_{12}$ ) del Bioxido de Carbono con Metil Etil Cetona a 353.2 °k y compararlo con su dato experimental.

De la tabla 2 y 1.1 del apendice.

Sabiendo que la Metil Etil Cetona tiene 3 grupos funcionales diferentes y el Bioxido de Carbono solo uno se tiene:

PROPIEDAD

GRUPO	$Vw_i$	$Aw_i$	$\rho^3$	$\epsilon_{ii}$	NUM. DE GRUPOS
-CH <sub>3</sub>	13.67	2.12	1.7678	94.224	2
-CH <sub>2</sub>	10.23	1.35	1.7789	39.965	1
=O (CETONA)	11.7	1.6	1.154	1026.5	1
CO <sub>2</sub>	19.6258	3.1486	1.4854	366.711	1

$$P_{CO_2}^3 = 1.1796$$

2.24

$$V_{CO_2} = V_L = 19.6258$$

$$A_{CO_2} = 3.33$$

$$N_{CO_2} = N_1 = 1.4854$$

Calculando  $V_2$ ,  $A_2$  y con ellos a  $N_2$  ( de la Metil Etil Cetona )  
se tiene:

$$V_2 = .13.67(2) + 10.23 + 11.7 + 3.33 = 52.6$$

$$A_2 = 2.12(2) + 1.35 + 1.6 + 0 = 7.19$$

$$N_2 = \left[ 2.44859(7.19) \right]^3 / 52.6^2 = 1.97226$$

Sustituyendo en la ecuación ( 210 ) se obtiene:

$$\begin{aligned} P_1 &= \left\{ 6 \left[ .265 + .235 (1.97226) \right] (1.1796 / 1.97226) \right\}^{1/3} \\ &\quad (52.6)^{1/3} (19.6258)^{2/3} + 19.6258 + \\ &\quad 6 \left[ .265 + .235 (1.1796) \right] \left[ 1.97226 / 1.1796 \right]^{1/3} \\ &\quad (52.6)^{2/3} (19.6258)^{1/3} + 52.6 \left\} (.67303) / 2 \right. \\ &= 106.8471 \end{aligned}$$

Aplicando las ecuaciones ( 223 ), (224) y ( 225 ).

$$P_A^3 = [2 (1.7678) 94.224 +$$

2.25

$$1.7789 (39.965) + 1.154 (1026.5) +$$

$$1.4854 (366.711)] / [94.224 +$$

$$39.965 + 1026.5 + 366.711]$$

$$= 1.397$$

Haciendo sustituciones para  $P_b^3$  se obtiene:

$$P_b^3 = 1.157$$

$$P^3 = [1.397 (1.157)]^{.5} = 1.2718$$

Sustituyendo para obtener  $P_2$  se tiene:

$$P_2 = 4 (.6303) (1.2718 - 1) (19.6258 / 1.1726 +$$

$$52.6 / 1.9226) \{ 1 + .051726 [(1.1726 +$$

$$1.9226) / 2 \}^2 - 1 \}$$

$$= 71.9884$$

Sustituyendo los valores de  $E_{in}$  en la ecuación para "  $E$  " se obtiene:

$$E = \{ 366.711^{.5} [2 (94.224)^{.5} + 39.965^{.5} +$$

$$1026.5^{.5}] + [1.1726 (1.9226)] \}$$

$$= 490.75$$

$$P_3 = \left\{ 490.75 \right\} \left\{ 1 + 0.87754 \left[ \frac{(1.1796 + 1.9726)}{2} \right]^{2.26} - 0.061455 \left[ \left\{ \frac{(1.1796 + 1.9726)}{2} \right\}^2 - 1 \right] \right\} \left[ \frac{1.1796 (1.9726)}{\left[ \frac{(1.1796 + 1.9726)}{2} \right]^2} \right]$$

Así se obtiene:

T ( °k )	B exp (cc/mol)	B calc (cc/mol)	B exp - B calc (cc/mol)
353.2	- 184	- 180.456	- 3.544

$$\% \text{ | ERROR |} = \frac{|\Delta B|}{|B_{\text{exp}}|} = 1.926 \%$$

### 3 R E S U L T A D O S

Los resultados serán tabulados dentro de este capítulo de acuerdo a los siguientes tipos de errores:

$$\text{ERROR 1} = \frac{\sum_{i=1}^N | (B_i \text{ experimental} - B_i \text{ calculado}) |}{\sum_{i=1}^N | B_i \text{ experimental} |} \times 100/ \quad (300)$$

$$\text{ERROR 2} = \frac{\sum_{i=1}^N | (B_i \text{ experimental} - B_i \text{ calculado}) |}{N} \quad (301)$$

Donde N es el número de datos experimentales a considerarse B experimental es el segundo coeficiente virial reportado en la literatura, B calculado es el segundo coeficiente virial calculado.

Los dos errores anteriores están reportados para cada sustancia pura en las tablas del apéndice, ahora se definirá un nuevo tipo de error que estará basado en el promedio de los errores anteriores obtenidos para cada sustancia de acuerdo con la siguiente definición:

$$\text{ERROR 3} = \frac{\sum_{i=1}^N \text{ERROR } 1_i}{N_s} \quad (302)$$

$$\text{ERROR 4} = \frac{\sum_{i=1}^N \text{ERROR } 2_i}{N_s} \quad (303)$$

Donde  $N_s$  es el número de sistemas analizados,  $\text{ERROR } A_i$  es el error calculado por sistema ya sea del tipo dos o del tipo uno.

Las tablas del apéndice llevan los siguientes datos: el nombre de la sustancia pura, la forma en base a grupos funcionales de su forma

(tal y como fue usada), si es una sustancia de un solo grupo lleva además los valores de los radios de Van der Waals del átomo constituyente del grupo de acuerdo con la figura siguiente:

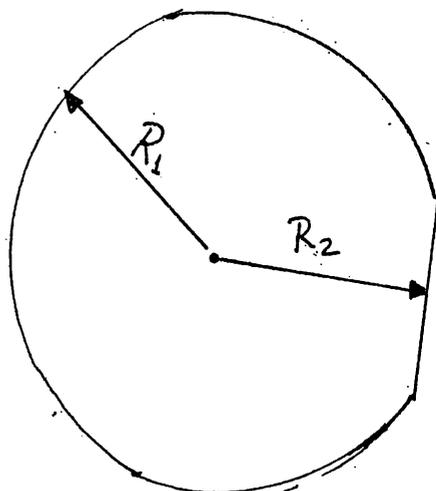


Figura 3 Señalación de los radios de Van der Waals en un átomo que forma parte de un grupo funcional poliatómico.

También, si el átomo forma (como en los gases raros) el grupo funcional solo se reporta el radio de Van der Waals de esa sustancia o grupo funcional, siempre y cuando Bondi no haya reportado su volumen y su área externa, si lo hizo solo se reportara el volumen y el área externa del grupo funcional, el volumen calculado o reportado por Bondi estará en centímetros cúbicos por mol, el área externa estará en centímetros cuadrados por diez a la novena para que pueda ser usado en la fórmula de número de esferas equivalentes (ecuación (217)),  $N$  es el número de esferas equivalentes de la sustancia, los otros parámetros ( $\rho^3$  y  $\epsilon'$ ) son los parámetros a determinarse del grupo funcional para el modelo propuesto en este trabajo, el número de datos es el número de datos experimentales del segundo coeficiente virial usados para esa sustancia en es

te trabajo, el rango son las temperaturas extremas de estos datos usados en grados kelvin (el límite inferior y el límite superior), el ERROR 1 y el ERROR 2 són los errores calculados para ese sistema.

Los modelos usados para comparar el modelo propuesto fueron los siguientes, ya que cada uno de ellos pueden ser usados indiscriminadamente para cualquier sustancia de las usadas en este análisis:

Número	1	Modelo propuesto
Número	2	Modelo de Tsonoupoulos
Número	3	Modelo de Curl y Pitzer (con mod. de Gunn-P)
Número	4	Modelo de Vetere (usando mod. de Gunn-P)
Número	5	Modelo de O'Connell-Hayden
Número	6	Modelo de Tarakad-Danner
Número	7	Modelo de Nothnagel-Abrahams-Prausnitz

No se usaron para comparar el modelo de Mc Glashan ya que nos da errores considerables en hidrocarburos no lineales, por lo que su aplicación y uso no podría ser muy usada en el análisis final. La de Black, no fue usada porque ofrece pocos datos y solo para un número muy limitado de sustancias.

### 3.1 ANALISIS DE SUSTANCIAS PURAS

Se tomaron 51 sustancias puras, las cuales 24 se tomaron como un grupo funcional y 27 compuestas de 2 ó más grupos funcionales, las sustancias utilizadas fueron (primero el número de la sustancia que se usa

ra en el análisis y luego el nombre de la sustancia):

- (1) Helio 4, (2) Neon, (3) Argon, (4) Kripton,  
 (5) Xenon, (6) Hidrogeno, (7) Fluor, (8) Nitrogeno,  
 (9) Oxigeno, (10) Oxido nitrico, (13) Agua, (14) Acido  
 sulfhídrico, (15) Bioxido de Carbono, (16) Bisulfuro de carbono,  
 (17) Oxido nitroso, (18) Dioxido de azufre, (19) Acido  
 Cianhidrico, (20) Trifloruro de Boro, (21) Amoniaco, (22) Fosfina,  
 (23) Cianogeno, (24) Metano, (25) Etano, (26) N Propano,  
 (27) N Butano, (28) N Pentano, (29) N Hexano, (30) Nheptano,  
 (31) N Octano, (32) Isobutano, (33) Isopentano, (34) 2 metil  
 pentano, (35) 3 metil pentano, (36) 2,3 Dimetil Butano, (37) Neo-  
 pentano, (38) 2,2 dimetil Butano, (39) Metanol, (40) Etanol,  
 (41) N Propanol, (42) 2 Propanol, (43) N Butanol,  
 (44) Isobutanol, (45) Secbutanol, (46) Terbutanol,  
 (47) Acetaldehido, (48) Acetona, (49) Metil Etil Cetona,  
 (50) Metil, N propil Cetona, (51) Dietil Cetona.

El primer análisis mostrado será para aquellas sustancias que son un solo grupo funcional, las cuales se dividiran en tres partes las que son monoatómicas, diatómicas de un mismo tipo, de átomos y las que tienen diferentes átomos (2 ó más), por último se hará el análisis global:

TABLA 1 Sustancias que son un solo átomo (gases raros ó cuanti-  
 cos) Número de datos 508, Número de Sistemas 5, los sistemas a analizar  
 son las sustancias (1) a (5):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	3.775	64.139	68.202	68.202	26.162	19.441	36.884
ERROR 2	2.477	42.083	44.749	44.749	17.165	12.756	24.2
ERROR 3	4.362	69.431	72.914	72.914	28.258	21.792	38.128
ERROR 4	2.111	22.704	24.766	24.766	10.643	8.047	18.456

Tabla 2 Sustancias diatómicas que tienen el mismo tipo de átomos, Número de datos 283, Número de sistemas 4, los sistemas a analizar son las sustancias (6) a (9):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	4.583	24.467	26.768	21.015	18.991	39.4254	26.768
ERROR 2	2.658	14.191	15.526	12.189	10.435	25.49	15.526
ERROR 3	4.589	17.729	20.344	18.525	15.483	45.34	20.344
ERROR 4	2.817	12.684	14.688	11.91	10.137	28.387	14.688

TABLA 3 Sustancias poliatómicas (2 ó más átomos diferentes) Número de datos 477, Número de sistemas 15, los sistemas a analizar son las sustancias (10) a (24):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	4.443	22.169	22.498	87.927	19.636	23.718	21.039
ERROR 2	7.206	35.953	36.487	142.59	31.846	38.465	34.12
ERROR 3	3.861	19.28	19.199	58.291	21.39	21.334	21.101
ERROR 4	9.49	51.628	51.136	106.48	35.53	62.543	29.923

TABLA 4 Análisis de sustancias formadas por un solo grupo funcional. Número de datos 1268, Número de sistemas 24, los sistemas a analizar son las sustancias (1) a (24):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	4.281	33.4	34.905	77.175	21.684	22.301	32.003
ERROR 2	4.441	34.648	36.309	80.059	22.495	23.134	33.199
ERROR 3	4.012	30.1	30.934	58.633	22.778	21.109	29.322
ERROR 4	7.368	42.468	42.654	81.858	28.39	46.833	28.818

Ahora se hará un análisis de las sustancias puras que están constituidas por más de un grupo funcional, la Tabla 6 será el análisis de los alcoholes, la Tabla 5 será el análisis de los hidrocarburos saturados, la Tabla 7 de los aldehídos y cetonas, por último la Tabla 8 será el análisis de las sustancias compuestas por más de un solo grupo funcional.

TABLA 5 Hidrocarburos Saturados. Número de datos 480, Número de sistemas 15 (aunque no se de la incluir al metano este se incluye pa que se tenga el análisis completo de todos los hidrocarburos saturados), los sistemas a analizar son las sustancias (24) a (38):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	3.005	3.115	3.486	3.689	3.444	3.381	4.482
ERROR 2	14.-74	14.588	16.326	17.278	16.131	15.833	25.072
ERROR 3	3.253	3.89	4.251	4.43	4.028	4.35	5.881
ERROR 4	19.743	24.735	26.001	27.127	26.106	26.803	41.963

TABLA 6 Alcoholes Saturados. Número de datos 95, Número de sistemas 8, los sistemas analizados son las sustancias (39) a (46):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	14.191	12.23	24.086	31.754	13.261	12.471	15.478
ERROR 2	130.73	112.66	221.88	293.52	122.16	114.88	142.59
ERROR 3	9.75	8.1	16.259	30.189	10.1	14.137	10.279
ERROR 4	93.647	81.829	162.86	278.66	102.6	130.12	109.86

TABLA 7 Acetaldehído y Cetonas lineales saturadas Número de

sistemas 5, los sistemas a analizar son de la sustancia (47) a (51):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	6.402	10.216	30.16	6.211	7.832	12.48	11.776
ERROR 2	79.893	127.49	376.42	77.52	97.742	155.75	149.69
ERROR 3	6.134	10.487	26.12	5.902	8.328	19.419	20.609
ERROR 4	86.115	110.25	349.03	83.483	119.48	245.98	323.8

El último análisis que se hará de sustancias puras, será el global de las 51 sustancias.

TABLA 8 Sustancias puras. Número de datos 1828, Número de sustancias 51, los sistemas a analizar son las sustancias (1) a (51):

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	5.7588	40.597	19.302	27.037	10.37	11.132	14.393
ERROR 2	16.677	117.57	55.899	78.3	30.033	32.24	41.684
ERROR 3	4.947	92.488	20.879	34.165	14.267	15.324	19.046
ERROR 4	32.393	1310.4	87.46	98.369	48.824	74.388	74.06

## 3.2 ANALISIS DE MEZCLAS

Se analizaron 115 sistemas de mezclas con un total de 595 datos, las mezclas fueron: Helio 4 con ((1) etano, (2) Neon, (3) Argon, (4) dióxido de carbono, (5) Hidrogeno, (6) Nitrogeno, (7) Oxigeno) de Neon con ((8) etano, (9) Argon, (10) Kripton, (11) Hidrogeno, (12) Nitrogeno, (13) Oxigeno) Argon con ((14) kripton, (15) Hidrogeno, (16) Nitrogeno, (17) Oxigeno, (18) bioxido de carbono, (19) metano, (20) etano, (21) N pentano, (22) N butano, (23) N hexano, (24) 2 metil pentano, (25) 2,2 dimetil butano, (26) monoxido de Carbono, (29) dióxido de Carbono, (30) Metano, (31) Etano, (32) Oropano, (33) N Butano, (34) N Pentano, (35) N Hexano, (36) 2,2 dimetil Butano, (37) N Octano, (38) Isooctano, (39) N Decano, (40) N Octadecano) Nitrogeno con ((41) Oxigeno, (42) Dióxido de Carbono, (43) Etano, (44) N Butano, (45) N Pentano, (46) N Hexano, (47) 2,2 dimetil Butano, (48) Isooctano, (49) N Decano, (50) N Hexadecano, (51) N Octadecano) Oxigeno con ((52) Dióxido de Carbono) (53) Dióxido de Carbono - Monoxido de carbono Dióxido de Carbono con: (54) Metano, (55) Etano, (56) Propano, (57) N Butano, (58) Isooctano, (59) N decano, (60) Monoxido de Carbono-N Octadecano Metano con: (61) 2,2 dimetil Butano, 2 metil Pentano, (62), (63) Iso butano, (64) Monoxido de Carbono, (65) Neopentano, (66) Etano, (67) Propano, (68) N Butano, (69) N Pentano, (70) N Hexano Etano con: (71) Propano, (72) N Butano, (73) N Pentano, (74) N Hexano, Propano con: (75) N Octadecano, (76) N Butano, (77) N pentano,

(78) N Hexano, (79) N Heptano, (80) N Octano,  
 N Butano con: (81) Isobutano, (82) N Pentano, (83) N hexano  
 (84) N Pentano-N Hexano  
 Argon con: (85) Agua, (86) Metanol, (87) Etanol, (88) Isopro-  
 panol, (89) Acetona, (90) Metil Etil Cetona, (91) Amoniaco,  
 (92) Kripton-Amoniáco  
 Nitrogeno con: (93) Trifloruro de Boro, (94) Agua, (95) Metanol,  
 (96) Etanol, (97) Metil Etil Cetona, (98) Amoniáco  
 Dioxido de Carbono con: (99) Metil Etil Cetona, (100) Acetona,  
 (101) Metano-Agua, (102) Metano-Metanol; (103) Metano-Amoniáco,  
 (104) Etano-Agua, (105) Etano-Metanol, (106) Etano-Acido sulfhi-  
 drico, (107) N Butano-Acetona, (108) N Hexano-Metanol, (109) N  
 Hexano/Acetona; (110) Agua-Acido Clorhidrico, (111) Agua-Bioxido  
 de Carbono, (112) Bioxido de carbono-Metanol, (113) Acetona-Bisul-  
 furo de Carbono, (114) N<sub>2</sub>O-Agua, (115) N<sub>2</sub>O-Metanol.

Los siguientes análisis serán entre los que tienen un solo grupo funcional, la primera tabla de un solo tipo de átomos contra los de un solo tipo de átomos, la segunda no importando cuantos tipos de átomos hay:

TABLA 9 Mezclas de un solo tipo de átomos contra un solo tipo de átomos. Número de datos 116, Número de sistemas 15 los sistemas a analizar son el (3), (5), (6), (7), (9), (10), (11), (12), (13), (14) al (17), (27), (41).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	10.55	13.	11.74	11.74	14.2	12.41	38.93
ERROR 2	4.004	4.936	4.458	4.458	5.389	4.709	14.773
ERROR 3	44.69	45.27	46.35	46.35	54.86	44.54	98.7
ERROR 4	5.235	6.04	5.653	5.653	6.278	5.52	17.66

TABLA 10 Mezclas con sustancias de un solo grupo. Número de datos 192, Número de Sistemas 27 los sistemas a analizar son las mezclas (2) al (7), (9) al (13), (14) al (19), (27) al (30), (41) al (42), (52), (53), (54), (64).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	13.02	17.32	16.66	16.66	18.32	16.09	-----
ERROR 2	5.11	6.8	6.53	6.53	7.23	6.31	-----
ERROR 3	. todos superior al 100%						
ERROR 4	6.37	8.35	8.14	8.14	8.58	7.69	-----

TABLA 11 Mezclas de sustancias que tienen 2 ó más grupos funcionales con otras que tienen 2 ó más grupos funcionales. Número de datos 92, Número de Sistemas 17 los sistemas a analizar son las mezclas marcadas con los números (75), (81), (71) al (74), (76) al (80), (82) al (84), (107) al (109).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	8.75	14.35	21.37	27.84	9.21	10.08	28.11
ERROR 2	47.04	77.18	114.9	149.6	49.53	97.2	151.1
ERROR 3	13.83	22.73	29.26	47.68	11.22	29.85	42.58
ERROR 4	69.78	115.4	148.	236.8	57.36	153.19	217.2

TABLA 12 Mezclas de Hidrocarburos saturados. Número de datos 183, Número de Sistemas 23 los sistemas a analizar son los marcados como mezclas (61)al(63) y del (65)al(84).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	7.164	10.05	16.66	16.69	9.93	8.69	-----
ERROR 2	21.17	29.7	49.24	49.24	49.33	29.36	-----
ERROR 3	8.9	11.56	16.9	16.93	11.99	10.08	-----
ERROR 4	31.61	44.05	69.4	69.49	42.47	34.22	-----

(----Superior a 100%)

TABLA 13 Sustancias polares con sustancias polares. Número de datos 27, Número de Sistemas 6 los sistemas a analizar son las mezclas marcadas con los números (110) a (115).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	39.13	41.22	39.05	56.57	46.42	53.63	-----
ERROR 2	126.4	133.2	126.1	182.7	149.9	173.2	-----
ERROR 3	35.5	37.3	33.9	84	49.32	48.96	-----
ERROR 4	156.9	154.	147.2	175.4	178.5	185.7	-----

(----Superior a 100%)

TABLA 14 Sustancia no polar con sustancia polar. Número de datos 84, Número de sistemas 25 las mezclas analizadas son las marcadas con los números (85) al (109).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	36.95	41.44	43.06	-----	15.67	68.37	-----
ERROR 2	55.8	62.59	65.02	-----	23.66	103.2	-----
ERROR 3	56.25	101.6	-----	-----	52.51	-----	-----
ERROR 4	60.2	66.54	67.52	-----	28.59	-----	-----

(----- muy superior al 100%)

De todas las tablas para mezclas la que hace falta es el análisis global de los 115 sistemas.

TABLA 15 Mezclas. Número de datos 595, Número de Sistemas 115  
los sistemas de mezclas analizados son los numerados del (1) al (115).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	17.55	20.04	25.95	48.57	18.63	24.54	40.02
ERROR 2	27.09	30.94	40.07	75.	28.77	37.89	61.8
ERROR 3	73.58	82.37	-----	-----	81.03	86.47	-----
ERROR 4	36.29	42.6	55.57	98.51	40.24	54.01	92.15

(---Superior a 100 %)

## 3.3 ANALISIS GLOBAL DE SUSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS

En este momento con toda la información generada lo único que queda es hacer un análisis global que sería la tabla 16.

TABLA 16 Análisis general de datos. Número de datos 2423, Número de Sistemas 166 los datos analizados son los 51 sistemas puros (1828) y las 115 mezclas (595 datos).

## M O D E L O

ERROR	1	2	3	4	5	6	7
ERROR 1	7.502	15.66	21.15	26.106	11.59	13.19	17.79
ERROR 2	19.23	40.15	54.22	66.93	29.72	33.62	45.63
ERROR 3	52.49	62.1	77.6	140.37	60.52	64.59	140.44
ERROR 4	35.09	50.01	71.37	96.66	42.88	60.27	80.39

## 4 CONCLUSIONES

El objeto de esta tesis fue demostrar que por medio de parámetros para grupos funcionales solamente es posible predecir segundos coeficientes viriales de sustancias puras y de mezclas.

Y que estos parámetros no tendrán ninguna contribución especial cuando el sistema a calcularse sea una mezcla.

En la tabla 17 se muestra el análisis global de resultados. El error de predicción del modelo propuesto es de 7.5% (19.2 cc/mol) mientras que para el mejor de los modelos reportados en la literatura, el modelo propuesto por O'Connell-Hayden, el error es de 11.6% (29.7 cc/mol). Se observa, por consiguiente una mejoría notable en el poder de correlación del modelo propuesto de 54.5% con respecto a éste.

Ahora utilizaremos las tablas del capítulo anterior para hacer un análisis de sustancias puras y mezclas. En el análisis de sustancias puras tenemos que se usaron 1828 datos experimentales, el modelo propuesto tuvo un error de 5.7600% (16.677 cc/mol), el mejor de los modelos de la literatura fué nuevamente el de O'Connell-Hayden con un 10.40% de error (30.033 cc/mol). Por lo que también se observa una mejoría del 80% con respecto a este modelo.

Ya que los parámetros a evaluarse por grupo funcional son cuatro ( $A_w$ ,  $V_w$ ,  $\rho$ ,  $\epsilon$ ) y existir para los mismos grupos funcionales una gran cantidad de sustancias, por ejemplo, para los 14 hidrocarburos saturados analizados en este trabajo, solo se necesitan 12 parámetros, de los cuales 3 se utilizaron a priori como cero, lo cual nos condujo a que nos quedarán 9 parámetros para evaluar 14 sustancias. Lo que nos conduce además a que podamos extrapolarlo aún para sustancias de las cuales no conocemos datos experimentales de segundos coeficientes viriales. De lo anterior se nota que estos parámetros se vuelven universales para cualquier sustancia donde aparezca ese grupo funcional, sin necesidad de

otro parámetro extra por polaridad ó cualquier otra causa.

Para mezclas, usando el análisis global de la tabla 16 del capítulo 3, para el modelo propuesto el error fué de 17.55% para 595 datos analizados y nuevamente el mejor de la literatura fué el de O'Connel-Hayden con un 18.63 % (28.77 cc/mol), lo que nos da una mejoría del 6.15% y además con la ventaja que no hay nuevos parámetros., sino solo reglas de mezclado generales que se simplifican un poco para sustancias puras pero continúan siendo las mismas. Además los ajustes de los parámetros de cada grupo funcional fueron efectuados solo en las sustancias puras.

Esto dará al modelo una mayor flexibilidad porque no nos importará si hay efectos especiales como pueden ser asociación o formación de puentes de hidrogeno, sino que para su cálculo solo importan los grupos funcionales que están interactuando. Para el ajuste de los parámetros no importará si se utilizan varios sistemas de sustancias puras o de mezclas que contengan al grupo funcional deseado. Esto último le dá un mayor poder que a la mayor parte de las correlaciones mencionadas en este trabajo, porque en estas se necesitan, en su mayor parte, los datos de mezclas para evaluar los parámetros especiales para estas.

Haciendo algunos análisis gráficos (gráfica 1 a 4) empíricos para tratar de ver el comportamiento de los 4 parámetros y sus relaciones entre sí, se observo:

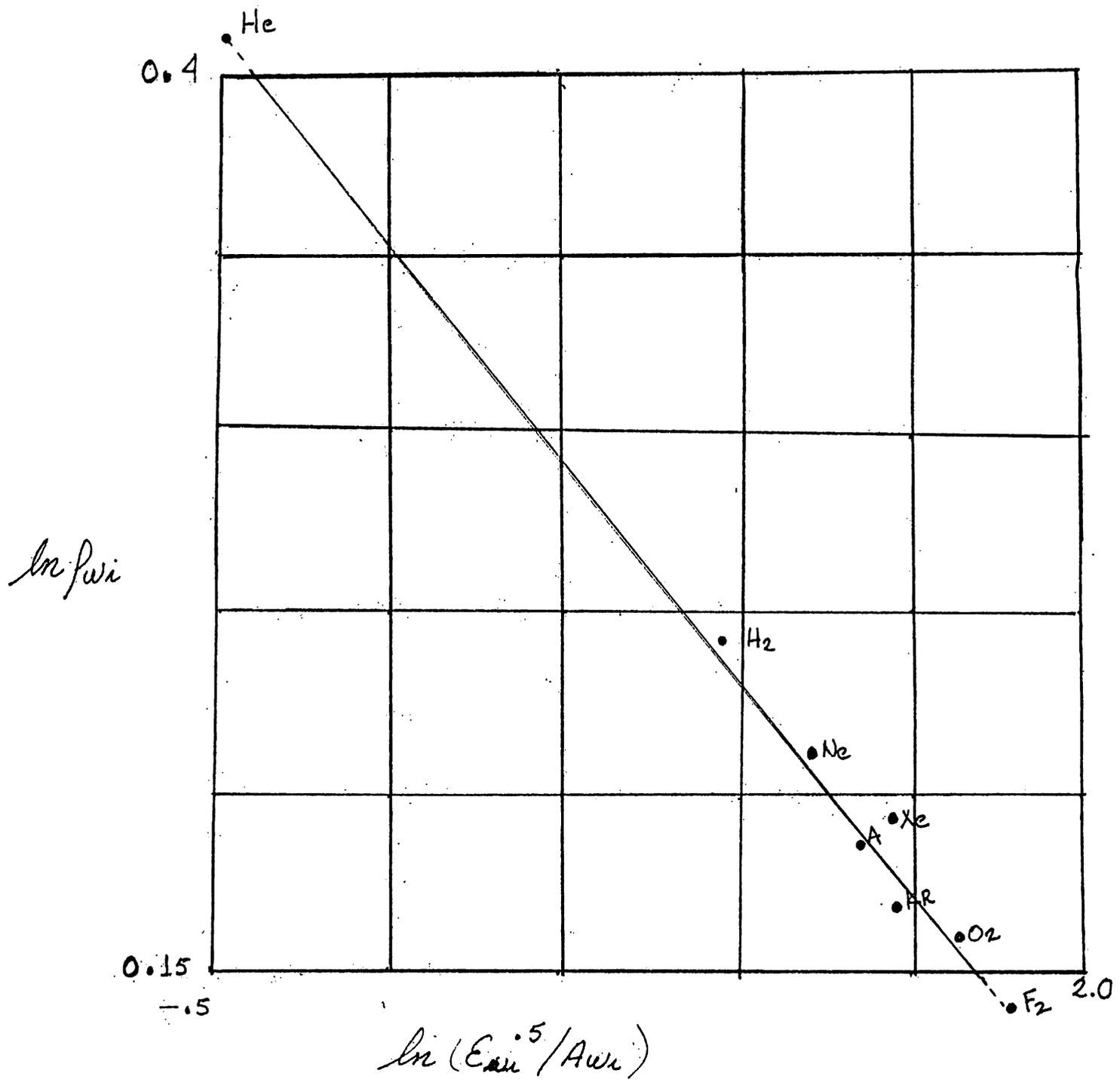
Con respecto a los valores de ajuste utilizados para los parámetros  $\rho$  y  $\epsilon$ , cuando grafican utilizando a  $A_w$  (gráfica 1) se nota, que sus valores siguen ciertas reglas, las cuales son muy claras dependiendo de  $V_w$  para la mayor parte de sustancias puras y grupos funcionales con un solo tipo de átomos. De todo esto encontramos que los valores de  $\rho$  y  $\epsilon$  pueden predecirse aproximadamente para nuevos grupos.

Para todos los grupos funcionales en general, se encontró que apro

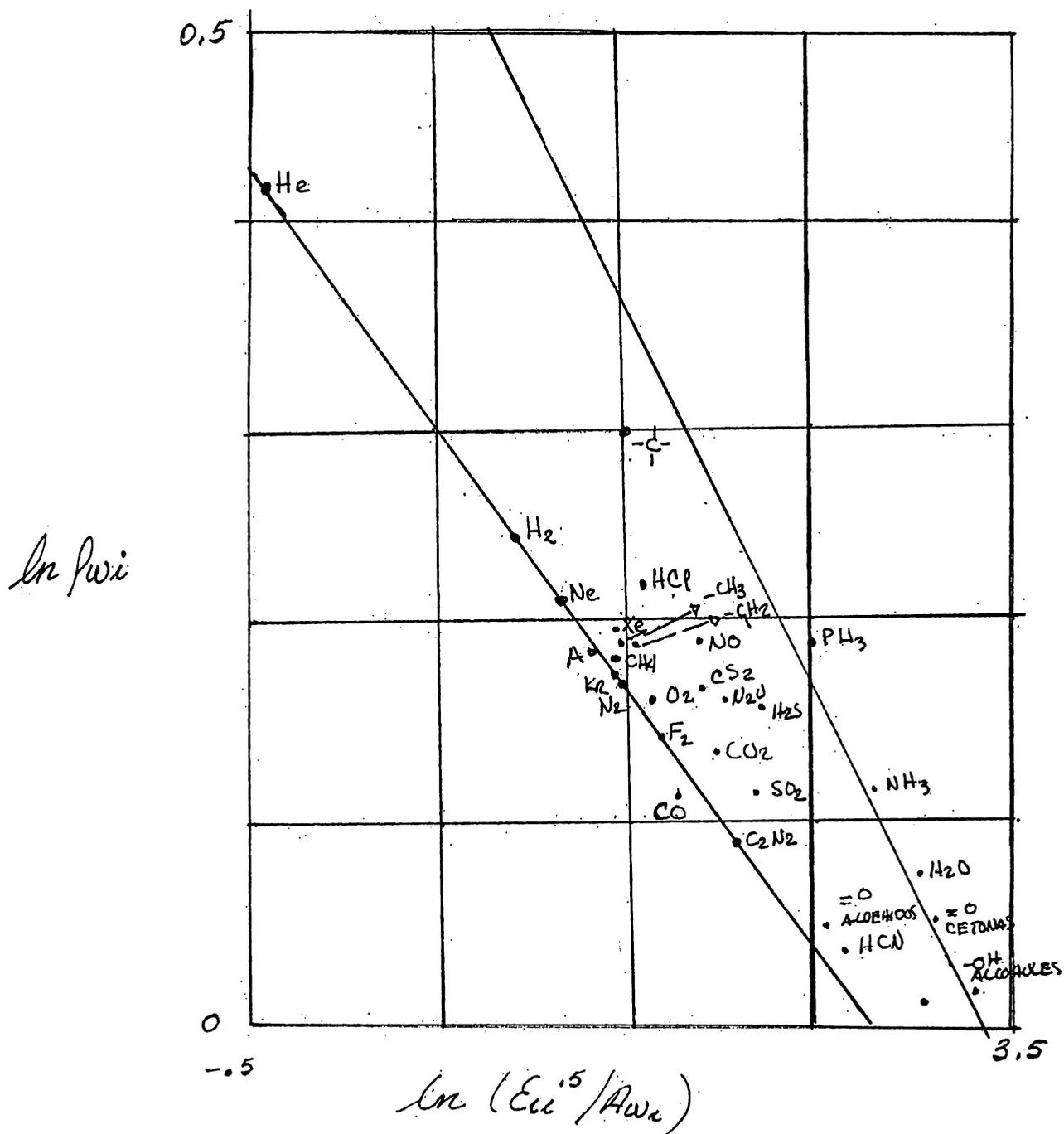
ximadamente todos los grupos funcionales no polares descansan sobre una recta y los polares sobre otra, entre los dos se encuentran las sustancias o grupos funcionales con cierta polaridad pero menor a los de la recta de polares. La recta de los no polares empieza con el He 4 y van aparentemente de acuerdo a su volúmen (gráfica 2) con excepción del F<sub>2</sub>. Para la recta de las sustancias polares van de acuerdo a su polaridad por unidad de volúmen, estando en la parte inferior el mayor polaridad por unidad de volúmen.

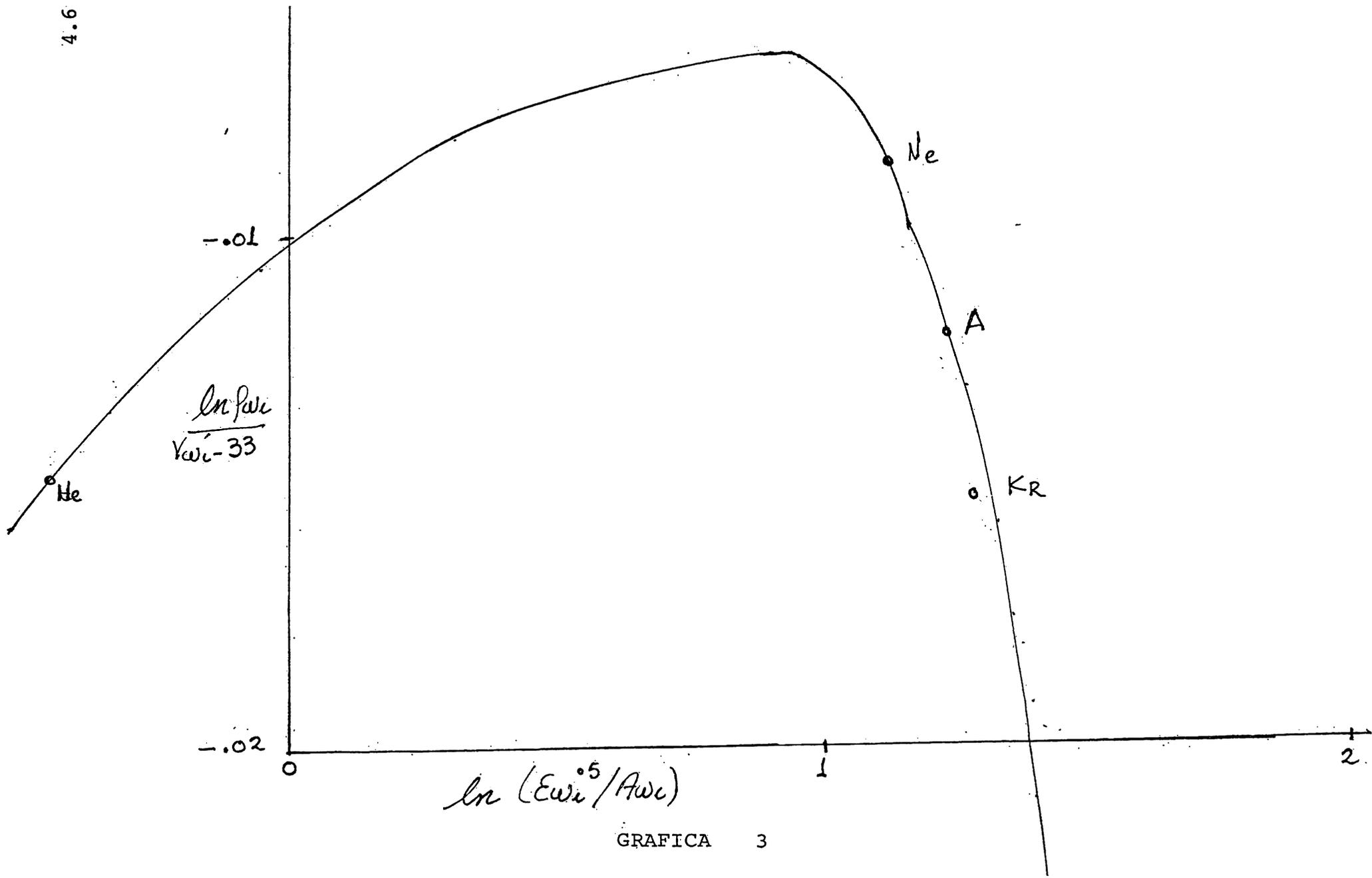
Haciendo una gráfica en función de los 4 parámetros (gráfica 3 y 4) se encontraron curvas concéntricas, dentro de la más interna quedan los grupos funcionales no polares, y en la más externa el de los grupos funcionales más polares. Lo cual nos dice de una forma u otra que el modelo de una manera simple está absorbiendo estas particularidades de las sustancias. Esto hará que el modelo pueda ser extrapolado sin ningún cambio de parámetros de sustancias puras a mezclas, porque de una forma implícita esta tomando en cuenta cualquier corrección por polaridad ó asociación en el ajuste por grupo funcional en sustancias puras (esto fué observado para las sustancias puras y las mezclas utilizadas).

Con respecto al modelo teórico utilizado, para que la regla de mezclado no sea tan complicada en la suma por grupos funcionales, se requiere un análisis de datos cuando las  $\rho$ 's son distintas entre dos moléculas de esferas perfectas y además cuando el potencial entre dos moléculas no es el mismo entre cada esfera de la molécula al interactuar con otra. Así, para que los errores de  $\epsilon$  no recaigan enteramente en la regla de mezclado de  $\rho$ , se deberá probar otra regla de mezclado diferente para  $\epsilon_{ij}$  diferente a la media geométrica, que fué la utilizada en este trabajo. Finalmente, analizando todos estos datos, se obtendrá para todos los parámetros, reglas obtenidas por medio de un modelo teórico y

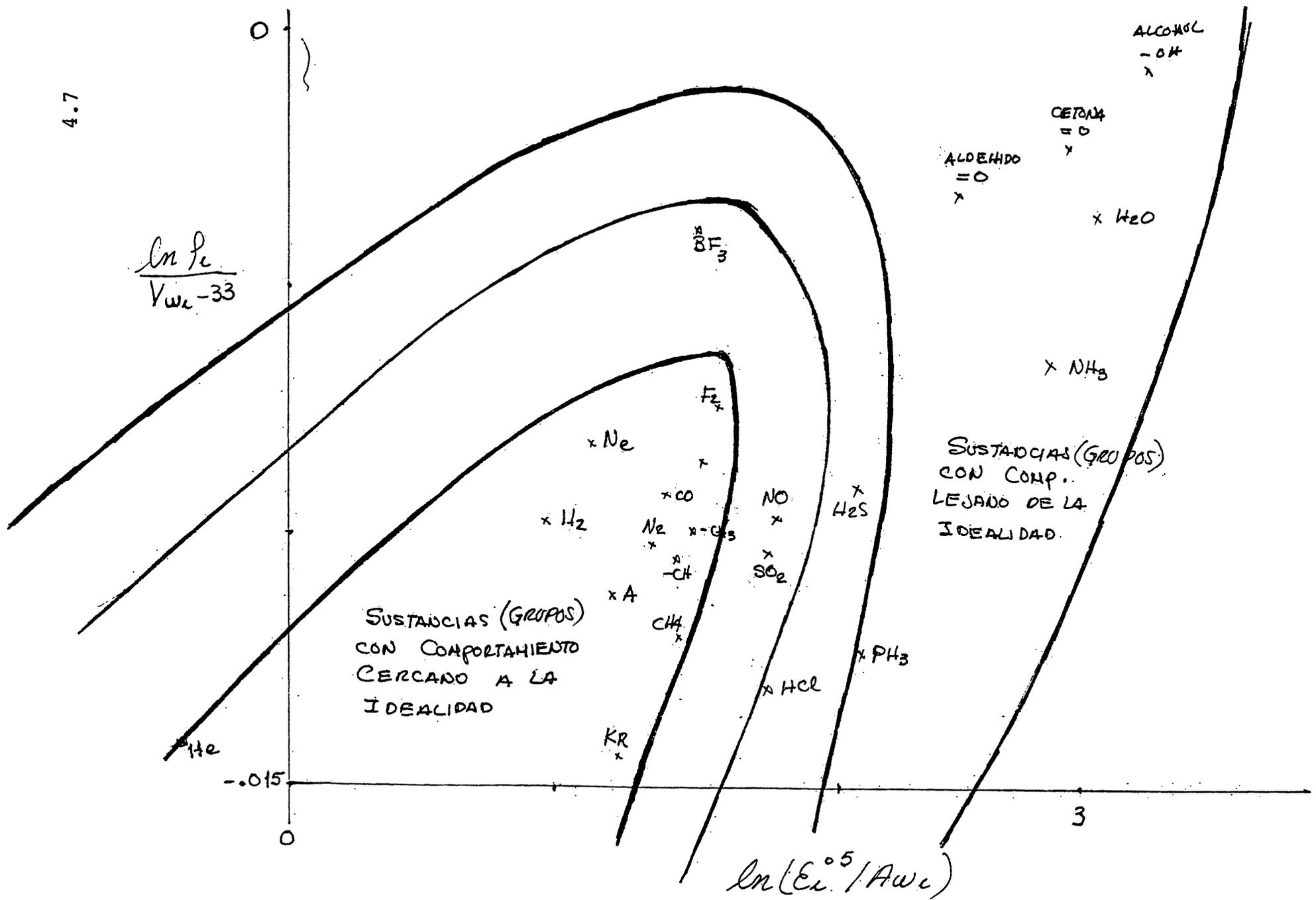


GRAFICA 1





GRAFICA 3



GRAFICA 4

A P E N D I C E

TABLA 1.1 SUSTANCIAS DE UN SOLO GRUPO.

SUSTANCIA	HELIO 4	NEON	ARGON	KRIPTON	XENON	HIDROGENO
FORMULA (GRUPO)	He	Ne	A	Kr	Xe	H <sub>2</sub>
Vw <sub>i</sub> (cc/mol)	5.511	7.012	16.4	20.3	25.4251	7.5248
N	1	1	1	1	1	1.08848
$\rho^3 w_i$	3.398	1.889	1.7523	1.7176	1.7684	2.09
$\epsilon w_i$	.6087	20.487	78.289	116.019	147.7744	16.58
NUMERO DE DATOS	195	57	130	81	45	136
RANGO L. INF.	1.59	55.64	80.43	107.55	273.16	14.
(°k) L. SUP.	1473.16	973.16	873.16	873.16	973.16	473.16
ERROR 1 (%)	9.189	5.91	3.13	2.033	1.54	4.83
ERROR 2 (cc/mol)	2.99	.715	2.6	2.915	1.33	2.9

1.1 CONTINUACION

SUSTANCIA	FLUOR	NITROGENO	OXIGENO	O. NITRICO	A. CLORH.	M. DE C.
FORMULA	F <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO	HCL	CO
V <sub>w<sub>i</sub></sub> (cc/mol)	12.9141	16.3868	13.098	13.6419	16.3178	16.1904
N	1.08423	1.0676	1.0932	1.0866	1.2494	1.0784
$\rho \sum w_i^3$	1.54	1.6545	1.6588	1.373	1.905	1.58
$\epsilon w_i$ (°k)	151.812	95.16	125.158	224.7414	213.233	119.18
NUMERO DE DATOS	11	100	36	25	5	24
RANGO L. INF.	80	70	80	121.72	533.15	90.67
(°k) L. SUP.	250	673.16	373.16	310.94	613.15	573.2
ERROR 1	4.68	4.012	4.926	5.18	1.07	3.193
ERROR 2	8.2	2.026	3.491	4.45	.238	586

## 1.1 CONTINUACION

SUSTANCIA	AGUA	A. SULFH.	BIOX. DE C.	B. DE C.	O. NITROSO	DIOXIDO DE S.
FORMULA	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
Vw <sub>i</sub> (cc/mol)	10.6	15.7385	19.6258	29.905	20.734	20.3583
N	1.4849	1.317	1.1796	1.2745	1.6272	1.3395
$\rho^3 w_i$	1.266	1.5478	1.4854	1.6889	1.6064	1.3918
$\epsilon w_i$	1964.8	551.9213	366.711	610.3518	551.819	871.106
NUMERO DE DATOS	61	5	110	21	38	31
RANGO L. INF.	323.16	277.8	203.83	432.1	423.16	473.16
(°k) L. SUP.	1173.16	411.1	873.16	295.2	198.68	265.34
ERROR 1	6.784	2.784	7.384	4.48	4.016	1.61
ERROR 2	10.484	4.174	8.417	28.243	6.49	5.825

## 1.1 CONTINUACION

SUSTANCIA	A. CIANH.	T. DE BORO	AMONIACO	FOSFINA	CIANOGENO	METANO
FORMULA	HCN	BF <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Vw <sub>i</sub> (cc/mol)	18.579	28.0593	13.247	17.7634	27.2407	17.12
N	1.4728	2.0058	1.9364	1.7507	1.2896	1.2116
$\rho^3 w_i$	1.1655	1.7685	1.4776	1.769	1.314	1.7611
$\epsilon w_i$ (°k)	2076.786	504.	1370.775	592.2238	813.43	164.61
NUMERO DE DATOS	5	12	17	28	7	87
RANGO L. INF.	303.16	273.16	273.16	189.91	308.16	110.73
(°k) L. SUP.	383.16	343.2	573.16	296.95	423.16	623.63
ERROR 1	5.77	3.572	3.698	2.874	1.394	4.64
ERROR 2	57.92	3.419	5.926	8.523	3.347	1.49

TABLA 2.1 PARAMETROS DE GRUPOS

GRUPO FUNCIONAL	$Vw_i$ (cc/mol)	$Aw_i$ (cm <sup>2</sup> /mol x 10 <sup>9</sup> )	$\int w_i^3$	$\epsilon w_i$ (°K)
CH <sub>3</sub>	13.67	2.12	1.7678	94.224
$\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$	10.23	1.35	1.7789	39.965
$\overset{ }{\text{C}}\text{H}$	6.78	.57	2.2838	5.5822
$\overset{ }{\text{C}}$	3.33	0	0	0
OH (Alcoholes)	8.04	1.460	1.051126	1569.32
O (Aldehidos)	15.14	2.37	1.1899	970.08
O (Cetonas)	11.7	1.6	1.154	1026.5

## 2.2 SUSTANCIAS DE VARIOS GRUPOS

SUSTANCIA	ETANO	N PROPANO	N BUTANO	N PENTANO	N HEXANO	N HEPTANO
FORMULA (GRUPO)	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5$
NUMERO DE DATOS	68	28	39	19	18	18
RANGO L. INF. (°K)	193.65	244.	273.06	298.2	313.2	349.4
L. SUP.	623.15	548.16	573.16	573.16	573.26	623.16
ERROR 1	3.258	2.994	2.52	1.448	1.234	1.906
ERROR 2	5.27	7.9	9.83	9.428	13.73	19.33

## 2.2 CONTINUACION

SUSTANCIA	N-OCTANO	M.E.CETONA	DIETIL C.	M.N PROPIL C.	METANOL	ETANOL
FORMULA (GRUPO)	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
NUMERO DE DATOS	15	5	2	5	31	15
RANGO L. INF. (°K)	373.	314.7	353.7	334.87	313.16	313.16
L. SUP.	573.2	370.57	375.11	394.77	474.1	399.4
ERROR 1	1.514	12.741	1.812	5.703	17.835	17.623
ERROR 2	22.647	185.179	30.544	98.	151.503	231.701

## 2.2 CONTINUACION

SUSTANCIA	N-PROPANOL	2,PROPANOL	N-BUTANOL	ISOBUTANOL	SEC BUTANOL	TERBUTANOL
FORMULA (GRUPO)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
NUMERO DE DATOS	7	23	7	4	4	4
RANGO L. INF. (°K)	350.	333.16	350.	393.2	378.2	378.2
L. SUP.	423.1	473.16	439.2	439.2	423.2	423.2
ERROR 1	6.175	16.96	5.407	3.265	8.816	1.9214
ERROR 2	56.583	128.116	59.817	27.453	79.859	14.146

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

- 1 Aroyan H, J.; Katz D.L.  
Low temperature vapor - liquid equilibria  
Ind. and Eng. Chem. (1951) 43(1), 185
  
- 2 Balzhiser R.E.; Samuels M.R.; Eliassen J.O.  
Termodinámica química para ingenieros  
Ed. prentice Hall Int. (1974)
  
- 3 Bellon Von J.; Schufer R.K.; Scharmm B.  
I. messungen zweiter viriaal koefizienten im temperaturbereich  
von 300 - 550 K  
Phys. Chem. (1974) 78(3), 282
  
- 4 Bender E.  
Equations of state for ethylene and propylene  
Cryogenics Nov. 1975, 667
  
- 5 Benham A.L.; Katz D.L.  
Vapor - liquid equilibria for hidrogen light - hydrocarbon  
systems at low temperatures  
A.I.Ch.E. Journal (1957) 3(1), 33
  
- 6 Black  
Vapor phase imperfections in vapor - liquids equilibria  
I. and E.C. (1950) 50(3), 391

- 7 Calvin D.N.; Reed III T.M.  
Mixture rules for the  $\epsilon_{ij}(n,6)$  intermolecular pair potential  
and the Dymond - Alder potential  
J. Chem. Phys. (1967), 3733
- 8 Chueh P.L.; Prausnitz J.M.  
Third virial coefficients of non polar and their mixtures  
A.I.Ch.E. Journal (1967) 13(5), 896
- 9 Chueh P.L.; Prausnitz J.M.  
Vapor - liquid equilibria at high pressures: calculation of  
partial molar volumenes in nonpolar liquid mixtures  
A.I.Ch.E. Journal (1967) 13(6), 1099
- 10 Dantzler; Knobler; Windsor  
Interaction virial coefficients in hydrocarbon mixtures  
The J. of Phys. Chem. (1968) 72(2), 676
- 11 Dantzler E.M.; Knobler C.M.  
Interaction virial coefficients in fluorocarbon mixtures  
The J. of Phys. Chem. (1969) 73(5), 1335
- 12 Dorsch R.R.; De rocco A.G.  
Intermolecular forces in globular Molecules. VIII. Binary  
gaseous mixtures  
J. of Chem. Phys. (1969), 2727

- 13 Gibbons R.M.  
A note on equations for the second virial coefficient  
Cryogenic (1968) , 677
- 14 Gibbons R.M.  
Equations for the second virial coefficient of polar molecules  
Cryogenics (1974) ,399
- 15 Hahn Von R.; Schäfer K.; Schramm B.  
II messungen zweiter virialkoeffizienten im temperaturbereich  
von 200 -300 K  
Phys. Chem. (1974) 78(3),287
- 16 Hall K.R.; Canfield F.B.  
Isotherms for the He - N<sub>2</sub> systems at -190°C , -170°C and  
-160°C up to 700 atm.  
Physica (1970) ,219
- 17 Hall K.R.  
Experimental technique for direct measurement of interaction  
second virial coefficients  
The J. of Chem. Phys. (1973) 59(2) ,709
- 18 Harlacher E.A.; Braun W.G.  
A four - parameter extension on the theorem of the corresponding  
states  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1970) 9(3),479

19 Hayden J.G.; O'Connell J.P.

A generalized method for the predicting second virial coefficients  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev (1975) 12(3), 209

20 Heck M.J.; Duncan A.G.

A correlation for the prediction on liquid-vapor equilibrium in  
the system Helium - Methane

A.I.Ch.E. Journal (1967) 13(3), 593

21 Hemmaphardh B.; King jr. A.D.

Solubility of methanol in compressed nitrogen , argon , methane  
, carbon dioxide , and nitrous oxide . Evidence for association  
of carbon dioxide with methanol in the gas phase

The J. of Phys. Chem. (1972) 76(15) , 2170

22 Hill F.L.

Introduction to statistical Thermodynamics

Ed. Addison - Wesley Pub. Co. Inc. (1962)

23 Hirschfelder J.O.; Curtiss C.F.; Bird R.B.

Molecular theory of gases and liquids

Ed. Willey New York (1954)

24 Hiza M.J.; Duncan A.G.

A correlation for the prediction of interaction energy parameters for mixtures of small molecules

A.I.Ch.E. Journal (1970) 16(5), 733

25 Hoover A.E.; Nagata I.; Leland T.W. Jr. ; Kobayashi R.

Virial coefficients of methane , ethane , and their mixtures at low temperatures

The J. of Chem. Phys. (1968) 48(6), 2633

26 Khoury F.; Robinson D.B.

Interaction second virial coefficients in binary systems

The J. of Chem. Phys. (1971) 55(5), 2071

27 Kreglewski Aleksandr

A semiempirical treatment properties I.

The J. of Phys. Chem. (1967) 71(9), 2860

28 Kreglewski Aleksandr

A semiempirical treatment of Properties of fluid mixtures II.

The J. of Phys. Chem. (1968) 72(6) , 1897

29 Kreglewski Aleksandr

On the second virial coefficient of real gases

The J. of Phys. Chem. (1969) 73(3), 608

30 Lehmann Von H.

Die berechnung des zweiten virialkoeffizienten Bij unpolar Moleküle

Z.für Phys.Chem. (1967) 235(3) ,179

31 Leland T.W.;Chappellear P.S.

The corresponding states principle

Ind.and Eng.Chem. (1968) 60(7),15

32 Lin H.M.;Robinson jr.R.L.

Test of combination rules for prediction of interaction second virial coefficients

The J. of Chem.Phys. (1971) 54(1),52

33 Liang Seng Tee;Sukehiro Gotoh;Stewart W.E.

Molecular parameters for normal fluids

I.and E.C.Fund. (1966) 5(3) ,357

34 Liang Seng Tee;Gotoh Sukehiro;Stewart W.E.

Molecular parameters for normal fluids II.

I.and E.C. Fund.(1966) 5(3) ,363

35 Malyshev V.V.

Kihara interaction potentials for the octhaedral molecular systems  $SF_6$ ,  $MoF_6$ ,  $WF_6$  and  $UF_6$ .

Teplofizika Visokikh Temperatur (1974) 12(5) ,1114

36 Mc.Glashan M.L.;Potter D.J.B.

An apparatus for the measurement of the second virial coefficients of vapours ; The second virial coefficients of some

N - Alkanes and some mixtures of N - Alkanes

Proc.Roy.Soc. (1962) A267,478

37 Mc.Glashan M.L.;Wormald C.J.

Second virial coefficients of some alk-1-enes , and of a mixture of propene + hept-1-ene

Trans.Far.Soc.(1964) ,646

38 Miller P.;Dodge B.F.

The system Benzene - Nitrogen

I.and E.C. (1940) 32 (3) ,434

39 Najouri G.C.;King jr.A.D.

Solubility of anthracene in compressed methane , ethylene , ethane , and carbon dioxide : the correlation of anthracene gas second virial coefficients using pseudocritical parameters

The J.of.Chem.Phys.(1970) 52(10) ,5206

40 Nothnagel K.H.;Abrahams D.S.;Prausnitz J.M.

generalized correlation for fugacity coefficients in mixtures

at moderate pressures.

I. and E.C. Process Des. Dev. (1973) 12(1), 25

42 O'Connell J.P.; Prausnitz J.M.

Empirical correlation of second virial coefficient for vapor -  
liquid equilibrium calculations

I. and E.C. Proc. Des. Dev. (1967) 6(2), 245

43 O'Connell J.P.

Comunicacion personal del Dr. E.R. Bazua R. (enero-1978)

44 Pitzer K.S.

The volumetric and thermodynamic properties of fluids

J. of Am. Chem. Soc. (1955) 77(13), 3427

45 Pitzer K.S.; Curl jr. R.F.

The volumetric and thermodynamic properties of fluids

J. of Am. Chem. Soc. (1957), 2369

46 Polak J.; Li I.P.C.; Lu B.C.Y.

Ternary vapor - liquid equilibria for n-hexane + cyclohexane +  
benzene

J. Chem. Thermod. (1974) 6, 417

- 47 Prausnitz J.M.;Gunn R.D.  
Volumetric properties of nonpolar gaseous mixtures  
A.I.Ch.E. Journal (1958) 4(4),430
- 48 Prausnitz J.M.;  
Fugacities in high-pressure equilibria and in rate processes  
A.I.Ch.E. Journal (1959) 5(1),3
- 49 Prausnitz J.M.;Benson P.R.  
Effective collision diameters and correlation of some thermodynamic properties of solutions  
A.I.Ch.E. Journal (1959) 5(3),301
- 50 Prausnitz J.M.;Benson P.R.  
Solubility of liquids in compressed hydrogen , nitrogen , and carbon dioxide  
A.I.Ch.E. Journal (1959) 5(2),161
- 51 Prausnitz J.M.  
Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria  
Ed. Prentice Hall Int.(1969)
- 52 Rakshit A.B.;Bhattacharyya S.K.;Barua A.K.  
Transport properties and second virial coefficient on nonpolar - polar gas mixtures  
J. Phys. B. Atom. Molec. Phys.(1972) 5,1950

- 53 Ramaiah V.; Stiel L.I.  
Thermodynamic properties of quadrupolar mixtures in the gaseous  
and liquid regions  
I.E.C.Process Des.Dev.(1973) 12(3),305
- 54 Reamer H.H.; Sage B.H.; Lacey W.N.  
Phase equilibria in hydrocarbon systems  
I.and E.C.(1950) 42(3),534
- 55 Reamer H.H.; Selleck F.T.; Sage B.h.; Lacey W.N.  
Phase equilibria in hydrocarbon systems  
I.and E.C. (1953) 45(8),1805
- 56 Reamer H.H.; Selleck F.T.; Sage B.H.; Lacey W.N.  
Volumetric and phase behavior of decane-hydrogen sulfide systems  
I.and E.C.(1953) 45(8),1810
- 57 Reid R.C.; Prausnitz J.M.; Sherwood T.K.  
The properties of gases and liquids  
Ed.Mc.Graw-Hill Book Co.(1977)
- 58 Sage B.H.; Reamer H.H.; Olds R.H.; Lacey W.N.  
Phase equilibria in hydrocarbon systems  
I.and E.C.(1942) 34(9),1108

59 Semenov A.M.

Equation of state of a mixture of nonideal chemically reacting gases

Tepl. Vys. Temp. (1972) 10(3), 515

60 Sherwood A.E.; Prausnitz J.M.

Intermolecular potential functions and the second and third virial coefficients

The J. of Chem. Phys. (1964) 41(2), 429

61 Spröw F.B.; Prausnitz J.M.

Vapor-liquid equilibria for five cryogenic mixtures

A.I.Ch.E. Journal (1966) 12(4), 780

62 Straley J.P.; Cotter M.A.; Lie I.J.; Widom B.

Virial Expansions for a binary mixture model and for a related one-component model

The J. of Chem. Phys. (1972) 57(10), 4484

63 Starub D.; Waibel R.

Zustandsgrößen und transportkoeffizienten von binären gasgemischen - I.

Chem. Eng. Sci. (1973) 28, 427

64 Tarakad R.R.; Danner R.P.

An improved corresponding States method for Polar fluids

A.I.Ch.E. Journal (1977) 23(5), 685

65 Treiner C.; Bocquet J.F.; Chemla M.

Seconds coefficients du viriel des mélanges eau - tetrahydrofurane

J. de Chim. Phys. (1973) 70(1), 72

66 Tsonoupoulos Constantine

An empirical correlation of second virial coefficients

A.I.Ch.E. Journal (1974) 20(2), 263

67 Tsonoupoulos Constantine

Second virial coefficients of polar haloalkanes

A.I.Ch.E. Journal (1975) 21(4), 827

68 Vogl W.G.; Hall K.R.

Compressibility path and data and virial coefficients for helium, neon and one mixture

Physica (1972) 59, 529

69 Wan S.W.; Dodge B.F.

Solubility of carbon dioxide in benzene at elevated pressure

I. and E.C. (1940) 32(1), 95

70 Dymond J.H.

The virial coefficients of gases  
Ed. Clarendon Press Oxford (1969)

71 Bondi A

Van der Waals volumes and Radii  
the J. of Phys. Chem. (1964) 68(3), 441