

Ecuación de estado cúbica para un fluido simple

F. de J. Guevara-Rodríguez

*Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo,
Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., 07730, México,
e-mail: fguevara@imp.mx*

Recibido el 5 de abril de 2010; aceptado el 17 de febrero de 2011

En este trabajo se presenta un método para construir la ecuación de estado cúbica de una sustancia pura. La ecuación de estado se determina con los valores de la presión P , el volumen molar v y la temperatura T en dos estados, a saber, el punto crítico y el vapor saturado a temperatura $T/T_c = 0.7$ (en donde T_c es la temperatura crítica). La ecuación resultante es única para cada sustancia y, en general, diferente a otras ecuaciones de estado cúbicas conocidas en la literatura.

Descriptor: Ecuación cúbica de estado.

In this work, a method to build the Cubic Equation of State of a pure substance is presented. The Equation of State is determined with the values of the pressure P , the molar volume v , and the temperature T in two states, namely, the critical point and the saturated vapor at temperature $T/T_c = 0.7$ (where T_c is the critical temperature). The resulting Equation is unique for each substance and, in general, different to other known Cubic Equation of State in the literature.

Keywords: Cubic equation of state.

PACS: 64.10.+h

1. Introducción

Las ecuaciones de estado cúbicas (EEC) son quizás las herramientas más usadas en la predicción de los estados en equilibrio termodinámico de sustancias puras y sus mezclas. Su base fundamental, aceptada desde el trabajo pionero de van der Waals [1,2], es la noción física de un ensamble de partículas esféricas con volumen excluyente y que interactúan con un potencial atractivo. Una ecuación fenomenológica como la EEC no está fundamentada en algún modelo molecular del fluido, sin embargo, su uso ha permitido mejorar el tratamiento de hidrocarburos pesados [3], y describir las mediciones experimentales de la presión como función de la densidad de la fase líquida del CO_2 , H_2O y la mezcla [4], por citar un par de ejemplos entre muchas otras aplicaciones. Su éxito radica en la sencillez de la ecuación y su capacidad para predecir los estados termodinámicos de fluidos con moléculas polares, no polares, esféricas y asimétricas [5]. La EEC es una relación empírica de la presión P , la temperatura T , el volumen molar v del sistema, que nos permite predecir de manera aproximada la fenomenología de un fluido. En general, la EEC está compuesta por un término repulsivo y otro atractivo:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-c)(v-d)}, \quad (1)$$

en donde R es la constante de los gases. La Ec. (1) es válida en la región definida por $b < v$, en donde el parámetro b corresponde al tamaño del volumen molar ocupado y el cual es inaccesible. Las constantes b , c y d definen el tipo de ecuación y, a manera de ejemplo, en la Tabla I se presenta el término atractivo de algunas ecuaciones conocidas [6] como van der Waals [1,2] (VDW), Soave-Redlich-Kwong [7,8] (SRK) y Peng-Robinson [9] (PR), entre otras.

Para una sustancia, sólo una EEC es la que predice con cierta exactitud los estados termodinámicos del fluido [16]. Un procedimiento para evaluar la pertinencia de una EEC particular consiste en medir la desviación del volumen molar del líquido saturado como función del factor acéntrico de Pitzer (ω) de diferentes sustancias [14]. De esta manera, se ha comprobado que la ecuación SRK predice la fase líquida de las sustancias cuyo valor para el factor acéntrico es pequeño, es decir, $\omega \approx 0$. De igual manera, la ecuación PR ofrece mejores resultados para aquellas sustancias con $\omega \approx 0.35$. Ante este hecho y para una sustancia dada, la pregunta obligada es: ¿cuál es la EEC que mejor predice los estados termodinámicos del fluido? [16]. Por otra parte, en la Tabla I se presenta el valor de la compresibilidad crítica $Z_c \equiv P_c v_c / RT_c$ que está ligada a la EEC como, por ejemplo, la compresibilidad crítica $Z_c \approx 0.307$ que corresponde a la ecuación PR. En este ejemplo, la ecuación PR predice los estados termodinámicos de todas aquellas sustancias cuyo factor acéntrico y compresibilidad crítica sean $\omega \approx 0.35$ y $Z_c \approx 0.307$, respectivamente. En cualquier otro caso la ecuación PR es imprecisa. Así entonces, resulta importante desarrollar un método para construir la EEC que mejor se aproxime a la ecuación de estado del fluido real en función de su factor acéntrico ω y su compresibilidad crítica Z_c . Este es el objetivo del presente trabajo.

Otro elemento importante en la Ec. (1) es la función $a(T)$. No existe una manera formal de derivar la función $a(T)$ y, por lo tanto, existen muchas definiciones empíricas para $a(T)$ en la literatura [6]. Recientemente, se ha usado la ecuación de Gibbs-Helmholtz para determinar la función $a(T)$ [4]. Sin embargo, en este trabajo adoptaremos un criterio más simple para disponer de una definición de la función $a(T)$ y el cual consiste en usar la expansión del virial. Para aclarar este punto, sea $P/RT = \rho + B(T)\rho^2 + \dots$ la expansión del virial,

TABLA I. Ejemplos del término atractivo de algunas EEC que son: Nasrifar-Moshfegian [10] (NM), Two-Sim-Tassone [11] (TST), Kubic-Clausius [12,13] (KC), Schmidt-Wenzel [14] (SW), Harmes [15] (H), Peng-Robinson [9] (PR), Soave-Redlich-Kwong [7,8] (SRK) y van der Waals [1,2] (VDW). Los parámetros que definen a TST, H, PR y SRK satisfacen la regla $u + w = 1$ y son casos particulares de la ecuación SW. En la segunda columna se encuentra la compresibilidad crítica Z_c ligada a la EEC. En la tercera columna se encuentra el valor de la función $a(T)$ en el punto crítico y, en la cuarta columna se encuentra el tamaño del volumen molar ocupado b escalado con el volumen molar crítico.

	Término atractivo	$Z_c \equiv P_c v_c / RT_c$	$\alpha_c^3 \equiv a(T_c) P_c / R^2 T_c^2$	b/v_c
NM	$a(T)/(v^2 + 2bv - 2b^2)$	0.302	0.498	0.313
TST	$a(T)/(v^2 + \frac{5}{2}bv - \frac{3}{2}b^2)$	$\frac{8}{27}$	$(\frac{7}{9})^3$	$\frac{1}{4}$
KC	$a(T)/(v + u)^2$	$\frac{3}{8}(1 + u/v_c)^{-1}$	$(\frac{3}{4})^3$	$\frac{1}{3}(1 - 2u/v_c)$
SW	$a(T)/(v^2 + ubv + wb^2)$ con $u + w = 1$	$(3 - wb/v_c)^{-1}$	$(1 - Z_c(1 - b/v_c))^3$	$[1 + \sqrt[3]{2 + u + r} + \sqrt[3]{2 + u - r}]^{-1}$ donde $r \equiv \sqrt{u^2 - 4w}$
H	$a(T)/(v^2 + 3bv - 2b^2)$	0.286	0.483	0.247
PR	$a(T)/(v^2 + 2bv - b^2)$	0.307	0.457	0.253
SRK	$a(T)/(v^2 + bv)$	$\frac{1}{3}$	0.427	0.260
VDW	$a(T)/v^2$	$\frac{3}{8}$	$(\frac{3}{4})^3$	$\frac{1}{3}$

en donde, $\rho = 1/v$ es la concentración molar y $B(T)$ es el segundo coeficiente del virial. Al desarrollar la expansión del virial usando la Ec. (1) se encuentra que el segundo coeficiente del virial está dado por

$$B(T) = b \left[1 - \frac{a(T)}{RTb} \right]. \tag{2}$$

La Ec. (2) es una relación directa y unívoca entre la función $a(T)$ y el segundo coeficiente del virial $B(T)$ y, por lo tanto, la función $a(T)$ está definida a través del segundo coeficiente del virial que se puede obtener de mediciones experimentales o, en su defecto, de cálculos aproximados con algún modelo para el potencial de interacción como, por ejemplo, pozo cuadrado, Lennard Jones, Yukawa, etc.

2. Ecuación de estado

2.1. Punto crítico

La Ec. (1) se reescribe de la siguiente manera:

$$v^3 - v^2 \left(b + c + d + \frac{RT}{P} \right) + v \left(bc + bd + cd + \frac{RT}{P}c + \frac{RT}{P}d + \frac{a(T)}{P} \right) - \left(bcd + \frac{RT}{P}cd + \frac{a(T)}{P}b \right) = 0. \tag{3}$$

En el punto crítico la Ec. (3) es el binomio al cubo $(v - v_c)^3 = 0$, en donde v_c es el volumen molar crítico del flui-

do y, por lo tanto, los coeficientes de la Ec. (3) están relacionados con v_c de la siguiente forma:

$$3v_c = b + c + d + \frac{RT_c}{P_c}, \tag{4a}$$

$$3v_c^2 = bc + bd + cd + \frac{RT_c}{P_c}c + \frac{RT_c}{P_c}d + \frac{a(T_c)}{P_c}, \tag{4b}$$

$$v_c^3 = bcd + \frac{RT_c}{P_c}cd + \frac{a(T_c)}{P_c}b, \tag{4c}$$

en donde T_c y P_c son la temperatura y la presión del punto crítico, respectivamente. A partir de las Ecs. (4a), (4b) y (4c), se derivan las expresiones formales para los parámetros b , c and d y son las siguientes:

$$\frac{b}{v_c} = \frac{Z_c - 1 + \alpha_c}{Z_c}, \tag{5a}$$

$$\frac{c}{v_c} = \frac{Z_c - \frac{1}{2}\alpha_c + \alpha_c \sqrt{\alpha_c - \frac{3}{4}}}{Z_c}, \tag{5b}$$

$$\frac{d}{v_c} = \frac{Z_c - \frac{1}{2}\alpha_c - \alpha_c \sqrt{\alpha_c - \frac{3}{4}}}{Z_c}, \tag{5c}$$

en donde $Z_c \equiv P_c v_c / RT_c$ es la compresibilidad crítica y α_c es un parámetro que está definido por

$$\alpha_c^3 \equiv a(T_c) P_c / R^2 T_c^2. \tag{6}$$

Con las Ecs. (5a), (5b) y (5c) se puede entonces construir cualquier EEC con la compresibilidad crítica Z_c del fluido y el parámetro α_c . El valor de Z_c se obtiene a partir de los datos

TABLA II. Valores experimentales en el punto crítico de algunas sustancias puras [17].

	T_c [K]	P_c [bar]	v_c [cm ³ /mol]	Z_c
Neón	44.4	26.5	41.8	0.300
Argón	150.9	50.0	74.5	0.297
Xenón	289.7	58.3	118.3	0.286
Metano	190.6	46.4	99.0	0.290
Nitrógeno	126.3	34.0	92.2	0.298
Etano	305.5	49.1	141.8	0.274
Propano	370.0	42.6	196.0	0.272
Freón-12	385.0	41.3	215.2	0.278
Acetileno	308.7	62.4	113.2	0.275
Benceno	562.6	49.2	256.9	0.270
Dióxido de Carbono	304.2	73.8	94.0	0.275
Amoniaco	405.6	112.9	72.5	0.243
Freón-113	487.3	34.1	325.1	0.274
n-Hexano	507.9	30.3	368.3	0.264
Agua	647.3	221.2	56.7	0.233
Acetato de Etilo	523.3	38.5	286.3	0.253

experimentales en el punto crítico de la sustancia y, por lo tanto, asumiremos que Z_c está perfectamente definido. A manera de ejemplo, en la Tabla II se presentan los valores críticos para la presión, la temperatura, el volumen molar y el valor de Z_c de algunas sustancias puras. En general, el valor de la compresibilidad crítica de una sustancia difiere del valor que está asociado en cada EEC de la Tabla I. Este hecho sugiere que al usar el valor *experimental* de Z_c , los parámetros b , c y d , calculados con las Ecs. (5a), (5b) y (5c), pueden no corresponder a ninguna EEC de la Tabla I. En otras palabras, las Ecs. (5a), (5b) y (5c) nos permiten determinar la EEC de una sustancia caracterizada por su compresibilidad crítica Z_c .

El segundo elemento importante en las Ecs. (5a), (5b) y (5c) es la variable α_c . Este parámetro está relacionado con el valor de la función $a(T)$ evaluada con la temperatura crítica del fluido como se puede ver en la Ec. (6). Más adelante, en la Sec. 3.1, se demostrará que α_c es una función del factor acéntrico ω de la sustancia. Por otra parte, el valor de α_c se encuentra en un intervalo bien definido. A partir de la condición $0 < b < v_c$ y junto con la Ec. (5a) se concluye que el valor de α_c pertenece al conjunto definido por el intervalo $1 - Z_c < \alpha_c < 1$. En esta dirección, en la Tabla II se observa que $Z_c \in (0.230, 0.310)$ y, por lo tanto, tenemos tres casos para α_c , a saber: *i*) $\alpha_c < 3/4$, *ii*) $\alpha_c = 3/4$ y *iii*) $\alpha_c > 3/4$. En el primer caso, los parámetros c y d son complejos conjugados pero el producto $(v - c)(v - d)$ es una función real. En el segundo caso, $c = d$ y definen una EEC del tipo KC [12,13] o VDW [1,2] (ver la Tabla I). En el tercer y último caso, $c \neq d$ y corresponde al caso más frecuente. Finalmente, a partir de las Ecs. (5a), (5b), (5c) y la condición

$(3/4) \leq \alpha_c < 1$ se concluye que $c < b$ y $d < b$ y, por lo tanto, la presión P dada por la Ec. (1) está acotada en la región $b < v$ y diverge solo si $v \rightarrow b^+$.

2.2. Volumen molar crítico

El volumen molar crítico v_c asociado a la EEC, dada por la Ec. (1), se obtiene de la primera y segunda derivada volumétrica de la presión evaluadas en el punto crítico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0; \tag{7a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0. \tag{7b}$$

A partir de las Ecs. (1), (7a) y (7b) se obtiene otra ecuación cúbica para el volumen molar crítico, a saber,

$$v_c^3 - 3bv_c^2 + 3(bc + bd - cd)v_c - (bc^2 + bcd + bd^2 - c^2d - cd^2) = 0. \tag{8}$$

Las raíces de esta ecuación son todas reales. Sin embargo, la única raíz que satisface la condición $b < v_c$ es la siguiente:

$$v_c = b + (b - c)^{2/3}(b - d)^{1/3} + (b - c)^{1/3}(b - d)^{2/3}. \tag{9}$$

Las otras dos raíces son descartadas porque son inaccesibles para el volumen molar $b < v$. Finalmente, los parámetros b , c y d dados por las Ecs. (5a), (5b) y (5c), respectivamente, satisfacen la Ec. (9).

2.3. Segundo coeficiente del Virial

En la Sec. 1 se presentó la Ec. (2) con la cual se dispone de una definición para la función $a(T)$ a través del segundo coeficiente del virial $B(T)$ [18,19] cuyos valores se pueden derivar de mediciones experimentales. Sin embargo, para muchas sustancia los datos de $B(T)$ no están disponibles y, en este caso, el segundo coeficiente del virial se puede evaluar de manera aproximada a través del uso de algún modelo para el potencial intermolecular por pares como, por ejemplo, pozo cuadrado o Lennard Jones, por citar dos de los más conocidos. El objetivo de este trabajo es construir la EEC más simple que describa con cierto grado de exactitud el comportamiento de la ecuación de estado de cierto fluido y, con este propósito en mente, quizás el potencial más simple (pero no trivial) corresponde al potencial de pozo cuadrado cuya definición es la siguiente:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 < r < \sigma; \\ -\varepsilon, & \sigma < r < \lambda\sigma; \\ 0, & \lambda\sigma < r, \end{cases} \tag{10}$$

en donde σ , ε y λ son el diámetro de esfera dura, la profundidad y el ancho del pozo, respectivamente. El potencial

de pozo cuadrado es una burda aproximación del potencial intermolecular, sin embargo, la región atractiva es capaz de describir la coexistencia líquido-vapor del sistema y es lo suficientemente simple para generar una expresión analítica del segundo coeficiente del virial [19], a saber,

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 \left[1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_B T} - 1) \right]. \quad (11)$$

A partir de la Ec. (11) y la Ec. (2) se concluye que

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3; \quad (12a)$$

$$a(T) = RTb(\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_B T} - 1). \quad (12b)$$

De la Ec. (12a) se concluye que el diámetro de esfera dura σ está definido a través del valor de b como era de esperarse y, en la Tabla V se presenta el diámetro σ que se obtiene para algunas sustancias puras. Finalmente, en la siguiente sección se dará el procedimiento para calcular los restantes parámetros del potencial de pozo cuadrado: λ y ε .

3. Resultados

3.1. Ecuación de estado reducida

La EEC para una sustancia quedará completamente definida solo si se conocen los parámetros Z_c , α_c , ε y λ . Sin embargo, la compresibilidad crítica Z_c está dada a partir de los datos experimentales en el punto crítico de la sustancia (ver la Tabla II). Los restantes parámetros α_c , ε y λ serán calculados con ayuda de la ecuación de estado reducida. Con este propósito, sean $v_r \equiv v/v_c$, $T_r \equiv T/T_c$ y $P_r \equiv P/P_c$ las variables reducidas en donde el volumen molar v , la temperatura T y la presión P están escalados con su correspondiente valor en el punto crítico. De esta manera, la Ec. (1) se reescribe de la siguiente manera

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c(v_r - B)} - \frac{\alpha^3(T_r)}{Z_c^2(v_r - C)(v_r - D)}, \quad (13)$$

en donde $B = b/v_c$, $C = c/v_c$, $D = d/v_c$ y

$$\alpha^3(T_r) \equiv a(T)P_c/R^2T_c^2.$$

Al sustituir la Ec. (12b) en la definición de $\alpha^3(T_r)$ se obtiene

$$\alpha^3(T_r) = \alpha_c^3 T_r \left[\frac{(1 + f_c)^{1/T_r} - 1}{f_c} \right], \quad (14)$$

en donde $f_c \equiv e^{\varepsilon/k_B T_c} - 1$.

De las Ecs. (13) y (14) se concluye que la ecuación reducida es independiente del parámetro λ . Este hecho establece que un conjunto de variables reducidas (P_r , T_r , y v_r) está asociado a una infinidad de estados termodinámicos (P , T , y v) que corresponden a diferentes valores del ancho del pozo λ y, por lo tanto, la ecuación reducida cumple con el principio de estados correspondientes. En este punto es importante mencionar que la EEC no es la ecuación de estado

para el modelo de pozo cuadrado. En efecto, la expansión del virial tanto para la EEC como para la ecuación de estado en el modelo de pozo cuadrado son idénticas sólo hasta el segundo coeficiente del virial. Por otra parte, para el modelo de pozo cuadrado se ha demostrado de manera sólida que no cumple con el principio de estados correspondientes en virtud de que un cambio en λ no es un cambio conformal en el potencial de pozo cuadrado [20]. En otras palabras, la EEC no describe correctamente el modelo de pozo cuadrado, sin embargo, el propósito de este trabajo es construir de manera sistemática aquella EEC que describa la fenomenología de un fluido real. La ecuación reducida es independiente del parámetro λ , pero el valor de λ no es arbitrario y está bien definido a través de los datos experimentales del segundo coeficiente del virial $B(T)$. Tanto el segundo coeficiente del virial como el cálculo de λ serán tratados en otro trabajo posterior.

Para calcular los parámetros α_c y ε , que definen completamente a la EEC reducida, se usará el valor de la presión reducida $P_{r,v}$ y el volumen molar reducido $v_{r,v}$ del vapor saturado a la temperatura reducida $T_r = 0.7$ en donde el factor acéntrico de Pitzer [21] está definido por $\omega \equiv -\log(P_{r,v}) - 1$. En la Tabla III se presentan los valores del volumen reducido $v_{r,v}$ y el factor acéntrico de ω obtenidos de los datos experimentales de algunas sustancias puras. A partir de estos datos y de la compresibilidad crítica Z_c se determinaron los parámetros α_c y ε a través de minimizar la desviación porcentual del volumen reducido y la presión reducida, a saber

$$\Delta P = 100 \times \left(\frac{P_{r,v} - P_{r,v}^{(\text{exp})}}{P_{r,v}^{(\text{exp})}} \right), \quad (15a)$$

$$\Delta v_v = 100 \times \left(\frac{v_{r,v} - v_{r,v}^{(\text{exp})}}{v_{r,v}^{(\text{exp})}} \right). \quad (15b)$$

En la Tabla III se presentan los valores obtenidos para los parámetros α_c y ε . En las Figs. 1 y 2 se presentan con círculos sólidos los datos para α_c y ε , respectivamente. La dispersión exhibida por los parámetros α_c y ε demuestra que son funciones no triviales del volumen reducido del vapor saturado $v_{r,v}$ y el factor acéntrico de Pitzer ω . Sin embargo, los valores calculados para α_c y ε pueden ser aproximados con la expansión de Taylor de segundo orden para las variables $v_{r,v}$ y ω , es decir,

$$\alpha_c \approx a_1 v_{r,v}^2 + a_2 v_{r,v} \omega + a_3 \omega^2 + a_4 v_{r,v} + a_5 \omega + a_6,$$

$$\begin{aligned} a_1 &= -0.000086 & a_4 &= 0.009406 \\ a_2 &= 0.008928 & a_5 &= -0.488859 \\ a_3 &= -0.669840 & a_6 &= 0.647036 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\varepsilon/k_B T_c \approx b_1 v_{r,v}^2 + b_2 v_{r,v} \omega + b_3 \omega^2 + b_4 v_{r,v} + b_5 \omega + b_6,$$

$$\begin{aligned} b_1 &= 0.000602 & b_4 &= -0.068888 \\ b_2 &= -0.057395 & b_5 &= 5.241789 \\ b_3 &= 3.780987 & b_6 &= 1.434793 \end{aligned} \quad (17)$$

TABLA III. Valores calculados para los parámetros α_c y ε como función del volumen reducido $v_{r,v}$ y el factor acéntrico de Pitzer ω obtenidos de los datos experimentales del vapor saturado a la temperatura reducida de $T_r = 0.7$ de algunas sustancias puras.

	$v_{r,v}$	ω	α_c	$\varepsilon/k_B T_c$
Neón	19.01	-0.037	0.8070	0.1828
Argón	21.40	-0.003	0.8079	0.2383
Xenón	22.10	0.002	0.8140	0.2037
Metano	22.70	0.016	0.8114	0.2469
Nitrógeno	23.05	0.036	0.8009	0.3570
Etano	28.96	0.100	0.8247	0.2892
Propano	34.17	0.160	0.8258	0.3742
Freón-12	34.97	0.175	0.8181	0.4535
Acetileno	36.11	0.188	0.8188	0.4672
Benzeno	39.23	0.207	0.8219	0.4729
Dióxido de carbono	38.70	0.224	0.8191	0.5171
Amoniaco	46.89	0.252	0.8382	0.4146
Freón-113	43.14	0.255	0.8208	0.5494
n-Hexano	49.25	0.299	0.8269	0.5640
Agua	61.67	0.344	0.8411	0.5170
Acetato de etilo	60.24	0.367	0.8317	0.6171

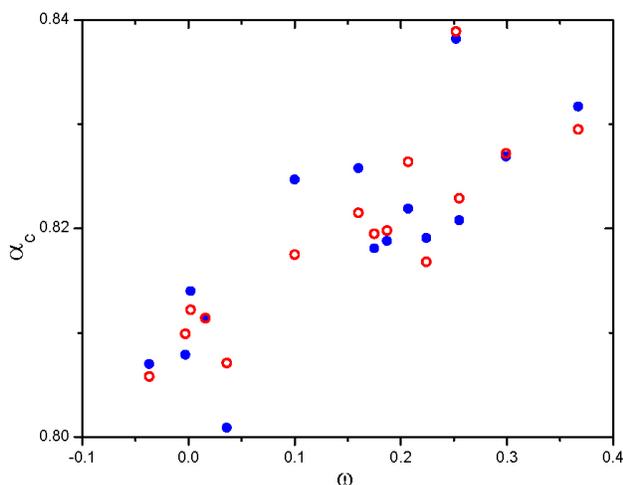


FIGURA 1. Parámetro α_c en función del factor acéntrico de Pitzer ω . Los círculos sólidos (azul) y abiertos (rojo) son los datos calculados y aproximados, respectivamente.

en donde los coeficientes a_i y b_i con $i = 1, 2, \dots, 6$ en las Ecs. (16) y (17) se calcularon con el método de mínimos cuadrados. De esta manera, los parámetros α_c y ε pueden ser estimados para cualquier otro fluido que esté caracterizado (a la temperatura reducida $T_r = 0.7$) con el volumen reducido del vapor saturado $v_{r,v}$ y el factor acéntrico de Pitzer ω .

En la Tabla IV se presenta la desviación porcentual de la presión de coexistencia \tilde{P} , el volumen molar del líquido saturado \tilde{v}_l y el vapor saturado \tilde{v}_v calculados con los valores aproximados de α_c y ε que resultan de las Ecs. (16) y (17),

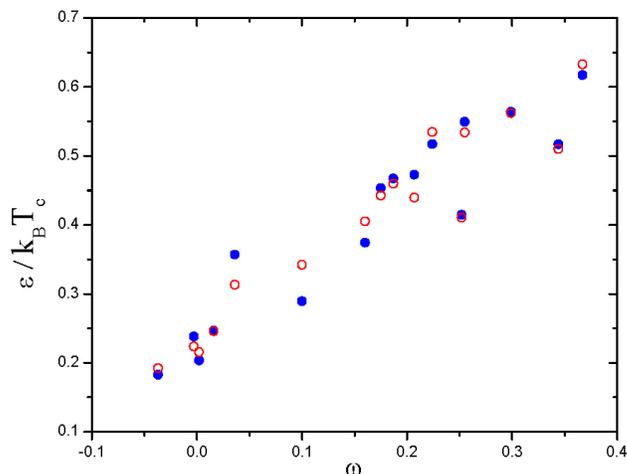


FIGURA 2. Parámetro ε en función del factor acéntrico de Pitzer ω . Los círculos sólidos (azul) y abiertos (rojo) son los datos calculados y aproximados, respectivamente.

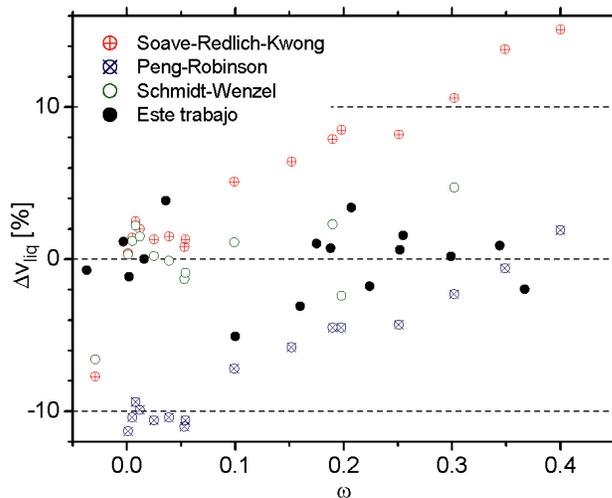


FIGURA 3. Desviación porcentual del volumen molar de líquido para la temperatura reducida de $T/T_c = 0.7$

respectivamente. La presión de coexistencia \tilde{P} y el volumen molar \tilde{v} de cada fase se calcularon con la construcción de Maxwell (ver el apéndice A). En la Tabla IV se puede ver que la desviación porcentual con respecto a los datos experimentales está por debajo del 2% en la mayoría de los casos y, principalmente, para la presión de coexistencia y el volumen molar de la fase vapor que fueron usados para ajustar los parámetros α_c y ε . En las Figs. 1 y 2 se presentan con círculos abiertos los parámetros α_c y ε que son calculados con las Ecs. (16) y (17), respectivamente.

Por otra parte, el dato experimental para el volumen molar de la fase líquida no fue usado en el cálculo de α_c y ε , y por lo tanto, el dato teórico que se obtenga es una medida de la capacidad predictiva de la ecuación reducida dada en las Ecs. (13) y (14). De esta manera, en la Fig. 3 se muestra la desviación porcentual del volumen molar de la fase líquida como función del factor acéntrico ω . Como se puede observar, la desviación porcentual cuando se usa la ecuación de

TABLA IV. Desviación porcentual de la presión $\Delta\tilde{P}=100 \times (\tilde{P}-P^{(\text{exp})})/P^{(\text{exp})}$, el volumen molar del líquido saturado $\Delta\tilde{v}_l = 100 \times (\tilde{v}_l - v_l^{(\text{exp})})/v_l^{(\text{exp})}$ y el volumen molar del vapor saturado $\Delta\tilde{v}_v = 100 \times (\tilde{v}_v - v_g^{(\text{exp})})/v_g^{(\text{exp})}$ para la temperatura reducida $T_r = 0.7$ de algunas sustancias puras. Los valores para la presión \tilde{P} y el volumen molar \tilde{v} fueron calculados usando los valores aproximados de los parámetros α_c y ε que están dados en las Ecs. (16) y (17), respectivamente.

Substancia	$\Delta\tilde{P}$ [%]	$\Delta\tilde{v}_l$ [%]	$\Delta\tilde{v}_v$ [%]
Neón	-0.10	-0.72	-0.24
Argón	0.07	1.15	-2.46
Xenón	0.15	-1.16	-0.89
Metano	0.11	0.00	-1.27
Nitrógeno	-0.07	3.85	-0.16
Etano	0.16	-5.08	0.80
Propano	0.13	-3.10	0.03
Freón-12	0.09	1.03	-0.78
Acetileno	0.08	0.72	0.13
Benzeno	0.08	3.38	-1.64
Dióxido de carbono	0.03	-1.79	2.40
Amoniaco	-0.11	0.61	2.22
Freón-113	0.07	1.55	-0.66
n-Hexano	0.09	0.17	0.24
Agua	0.13	0.90	1.06
Acetato de etilo	0.34	-1.98	0.43

SRK es mínima para fluidos con un factor acéntrico pequeño, es decir, $\omega \approx 0$. De manera similar, al usar la ecuación PR los mejores resultados se obtienen para fluidos con un factor acéntrico alrededor de $\omega \approx 0.35$. Sin embargo, al usar la ecuación SW y la ecuación reducida (13) se puede observar una desviación porcentual del volumen molar cuya dispersión tiene una media nula y amplitud similar. De esta manera, tanto la ecuación SW como la ecuación reducida (13) son similares en su precisión para un gran número de sustancias, sin embargo, la ecuación reducida (13) considera el valor experimental de Z_c .

3.2. Diagrama de coexistencia

En la sección anterior se describió el procedimiento para determinar la EEC de una sustancia que está caracterizada (a la temperatura reducida de $T_r = 0.7$) por el volumen reducido del vapor saturado $v_{r,v}$ y el factor acéntrico de Pitzer ω , por una parte, y por la compresibilidad crítica Z_c , por otra parte. Una vez definida la EEC se puede predecir las propiedades termodinámicas de la sustancia. A manera de ejemplo, en la Fig. 4 se presenta el diagrama de coexistencia para el agua en donde los datos experimentales son los círculos sólidos y los datos calculados con la EEC corresponden la curva. En la misma Fig. 4, se han incluido los datos calculados con la ecuación de Peng-Robinson (círculos abiertos). Como se

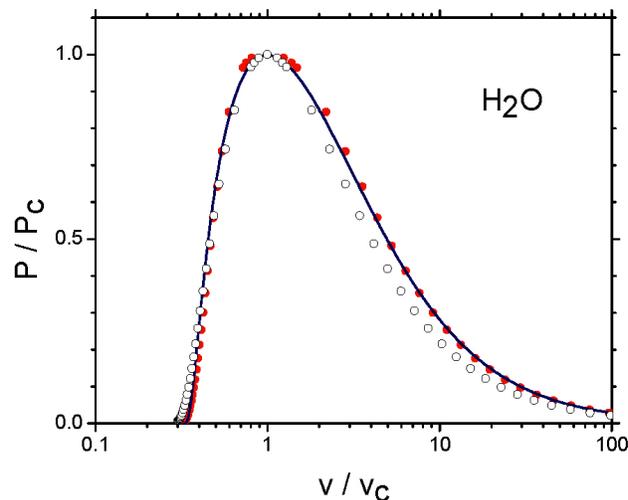


FIGURA 4. Diagrama de coexistencia para el agua. Los círculos sólidos y abiertos son los datos experimentales [17,22] y los calculados con la ecuación de Peng-Robinson [9], respectivamente. Los datos calculados con la Ec. (13) corresponden a la curva.

puede observar, el acuerdo entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con la EEC dada en (13) presenta una menor desviación cuando se compara con la desviación de los datos experimentales y los calculados con la ecuación de Peng-Robinson. Este escenario es similar para otras sustancia y el ejemplo dado en la Fig. 4 exhibe la utilidad y la ventaja de la Ec. (13) para predecir los estados de equilibrio de una sustancia polar como el agua.

TABLA V. Valores para el diámetro de esfera dura calculado con la Ec. (12a) y la suma de los parámetros en la ecuación de Schmitz-Wenzel [14] dada en (18).

	σ [Å]	$u + w$
Neón	2.272	-0.3522
Argón	2.771	-0.4001
Xenón	3.184	-0.3189
Metano	3.018	-0.3504
Nitrógeno	2.955	-0.3520
Etano	3.351	-0.2790
Propano	3.764	-0.3460
Freón-12	3.911	-0.3810
Acetileno	3.141	-0.3526
Benzeno	4.176	-0.4395
Dióxido de carbono	2.916	-0.2619
Amoniaco	2.683	-0.3722
Freón-113	4.499	-0.4062
n-Hexano	4.659	-0.3852
Agua	2.437	-0.3009
Acetato de etilo	4.204	-0.2804

3.3. Ecuación de Schmit-Wenzel

Una manera alternativa de escribir la EEC dada en la Ec. (1) está indicada en los trabajos de Esmaeilzadeh-Roshanfekr [2,3] y Schmit-Wenzel [14]. En el primer caso usan un valor para la compresibilidad crítica Z_c que sobreestima el valor experimental. En el segundo caso, la Ec. (1) se reescribe de la siguiente manera:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + uv + wb^2}, \quad (18)$$

en donde los parámetros u y w se relacionan con c y d a través de las ecuaciones

$$c = -\frac{1}{2}b(u - r), \quad (19a)$$

$$d = -\frac{1}{2}b(u + r), \quad (19b)$$

en donde $r = \sqrt{u^2 - 4w}$. En dicho trabajo, G. Schmit y H. Wenzel [14] observaron que $u + w = 1$ para ciertas EEC conocidas como, por ejemplo, Harnes [15], Peng-Robinson [9] y Soave-Redlich-Kwong [7,8] (ver la Tabla I). De esta manera, G. Schmit y H. Wenzel analizaron la Ec. (18) con la restricción $u + w = 1$. Por otra parte, en este trabajo, como resultado de usar el valor experimental de la compresibilidad crítica Z_c , la EEC no cumple con la relación $u + w = 1$ para ninguna de las sustancias de la Tabla V. Este hecho demuestra que a cada sustancia le corresponde una única EEC en donde, además, la EEC resultante puede no ser ninguna de las habituales EEC reportadas en la literatura.

Finalmente, a partir de sustituir las Ecs. (19a), (19b) y la restricción $u + w = 1$ en la Ec. (9), se obtiene la expresión analítica para el cociente $\beta_c \equiv b/v_c$, a saber,

$$\beta_c = \left(1 + \sqrt[3]{2 + u + r} + \sqrt[3]{2 + u - r} \right)^{-1}. \quad (20)$$

Este resultado para $\beta_c = b/v_c$ no fue reportado en el trabajo de G. Schmit y H. Wenzel [14] y es la solución formal de la ecuación $(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0$.

4. Conclusiones

En este trabajo se presentó una metodología para determinar la ecuación de estado cúbica que mejor predice los estados en equilibrio termodinámico de algunas sustancias puras. La ecuación de estado cúbica resultante está bien definida con los valores del parámetro α_c , la profundidad del potencial de pozo cuadrado ε y la compresibilidad crítica Z_c , este último se deriva de los datos experimentales del fluido en el punto crítico. En lo particular, los parámetros α_c y ε son evaluados de manera aproximada con las Ecs. (16) y (17), respectivamente. Ambos parámetros (α_c y ε) son funciones no triviales del volumen molar del vapor saturado v_v y el factor acéntrico ω de la sustancia a la temperatura reducida $T/T_c = 0.7$ y son medidos o derivados de los datos experimentales. Con la

EEC que resulta par el fluido se calculó la desviación porcentual de la presión de coexistencia y la desviación porcentual del volumen molar del vapor saturado. Se encontró que los resultados obtenidos con la EEC (usando los valores aproximados para los parámetros α_c y ε) difieren $< 2\%$ con respecto de los datos experimentales en la mayoría de los casos y, por lo tanto, hay evidencia de la ventaja de usar las Ecs. (16) y (17). Por otra parte, se calculó el diagrama de coexistencia para una sustancia polar como el agua usando la EEC reducida dada en la Ec. (13). Los resultados obtenidos con la Ec. (13) exhiben una menor desviación con los datos experimentales cuando se compara la desviación de los datos calculados con otra ecuación cúbica como la ecuación de Peng-Robinson y los datos experimentales. Este escenario se cumple para otras sustancias y deja en evidencia la ventaja de la metodología propuesta en este trabajo. La conclusión más importante es que a cada sustancia le corresponde una única ecuación de estado, en donde, la ecuación resultante difiere notablemente de las conocidas ecuaciones de estado cúbicas reportadas en la literatura. La metodología propuesta en este trabajo permite construir la EEC que mejor ajusta y predice el comportamiento termodinámico de cualquier sustancia que esté caracterizada con la compresibilidad crítica Z_c , por una parte, y por el volumen molar del vapor saturado v_v y el factor acéntrico ω medidos a la temperatura reducida $T/T_c = 0.7$, por otra parte. Finalmente, a partir de la noción física de un ensamble de partículas esféricas con volumen excluyente que interactúan con un potencial atractivo (que es la base fundamental de la EEC) se infiere que la EEC debe funcionar en aquellos estados termodinámicos en donde el detalle molecular del fluido no es preponderante. Esta condición deja de ser cierta para sistemas muy condensados y/o con moléculas complejas y, por lo tanto, la EEC deja de ser precisa.

Apéndice

A. Construcción de Maxwell

La ecuación fundamental para una sustancia pura es la energía libre de Helmholtz, $\mathfrak{F}(T, V, n)$, en donde V es el volumen total que contiene los n moles de la sustancia a la temperatura T . A partir de la ecuación fundamental se desprenden la ecuación mecánica: $P(T, v) \equiv -(\partial\mathfrak{F}/\partial V)_{T,n}$ y la ecuación química: $\mu(T, v) \equiv (\partial\mathfrak{F}/\partial n)_{T,V}$, en donde P , μ y $v = V/n$ son la presión, el potencial químico y el volumen molar, respectivamente. La energía libre $\mathfrak{F}(T, V, n)$ es una función diferenciable [24] y, por lo tanto, la presión y el potencial químico están relacionadas a través de una de las ecuaciones de Maxwell, a saber,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T. \quad (A1)$$

Al integrar esta ecuación se obtiene

$$\mu(T, v) = \varphi(T, v_0) + vP(T, v) - \int_{v_0}^v P(T, z)dz, \quad (A2)$$

en donde $\varphi(T, v_0)$ es una función de la temperatura y de $v_0 = V_0/n$ que es el volumen molar de referencia. Por otra parte, si la sustancia tiene dos fases coexistiendo a la temperatura T_e , por debajo de la temperatura crítica T_c , entonces ambas fases satisfacen la condición de equilibrio químico

$$\mu(T_e, v_1) = \mu(T_e, v_2), \quad (\text{A3})$$

en donde $v_1 \neq v_2$ corresponden al volumen molar de cada fase. Sustituyendo la Ec. (A2) en la Ec. (A3), la condición de equilibrio químico se reescribe de la siguiente manera:

$$\int_{v_1}^{v_2} P(T_e, z) dz = v_2 P(T_e, v_2) - v_1 P(T_e, v_1). \quad (\text{A4})$$

Obviamente, ambas fases también satisfacen la condición de equilibrio mecánico: $P(T_e, v_1) = P(T_e, v_2)$. De esta manera, la Ec. (A4) es la bien conocida construcción de Maxwell que define la coexistencia de las fases a la temperatura T_e .

Finalmente, sustituyendo la Ec. (1) en la integral de la Ec. (A2) se obtiene

$$\int P(T, v) dv = RT \ln(v - b) - a(T)\psi(v), \quad (\text{A5})$$

en donde

$$\psi(v) = \begin{cases} \frac{2}{|c-d|} \tan^{-1} \left(\frac{|c-d|}{c+d-2v} \right), & \alpha_c < 3/4; \\ \frac{1}{c-v}, & \alpha_c = 3/4; \\ \frac{\ln(v-c) - \ln(v-d)}{c-d}, & \alpha_c > 3/4. \end{cases} \quad (\text{A6})$$

Agradecimientos

El autor agradece al Instituto Mexicano del Petróleo el apoyo a este trabajo a través de los proyectos D.00406 y D.00264. Dedicado a Debi.

-
- J.S. Rowlinson, J.D. van der Waals: *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
 - J.D. van der Waals, *Doctoral Dissertation* (Leiden, Holland, 1873).
 - G. Soave, *Fluid Phase Equilibria* **84** (1993) 339.
 - A. Lucia, *Journal of Thermodynamics* **2010** (2010) 238365.
 - K.C. Chao and R.L. Robinson, *Equations of State* (American Chemical Society, Washington, DC, 1986).
 - J.O. Valderrama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 1603.
 - G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27** (1972) 1197.
 - O. Redlich and J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.* **44** (1949) 233.
 - D.Y. Peng and D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** (1976) 59.
 - K. Nasrifar and M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilibria* **190** (2001) 73.
 - C.H. Twu, V. Tassone, and W.D. Sim, *AIChE Journal* **49** (2003) 2957.
 - W.L. Kubic, *Fluid Phase Equilib.* **9** (1982) 79.
 - R. Clausius, *Ann. Phys.* **9** (1880) 337.
 - G. Schmidt and H. Wenzel, *Chem. Eng. Sci.* **35** (1979) 1503.
 - A. Harmes, *Cryogenics* **17** (1977) 519.
 - J.J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **18** (1979) 81.
 - N.B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* (John Wiley & Sons, New York, 1975).
 - J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic Press, New York, 1990).
 - D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper Collins, New York, 1973).
 - A. Gil-Villegas, F. del Rio, and A.L. Benavides, *Fluid Phase Equilibria* **119** (1996) 97.
 - K.S. Pitzer, D.Z. Lippmann, R.F. Curl, C.M. Huggins, and D.E. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3433.
 - R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineer' Handbook* (Mc. Graw-Hill, New York, 1984).
 - F. Esmaeilzadeh and M. Roshanfekar, *Fluid Phase Equilibria* **239** (2006) 83.
 - H.B. Callen, *Thermodynamics* (Wiley, New York, 1960).