

A los estudiantes

Termodinámica Química no solo es una materia importante dentro del plan de estudios, en la que se desarrollan contenidos útiles tanto para materias posteriores como para el ejercicio profesional. Además de eso, marca un momento singular en el cursado de la carrera de Ingeniería, siendo la primer asignatura del Área de Tecnologías Básicas. En este sentido, se hace necesario un nuevo enfoque de estudio, que difiere en cierta medida del enfoque seguido para materias anteriores.

Este desafío se suma a la cantidad importante de temas, conceptos, métodos y por supuesto ecuaciones que se tratan en Termodinámica Química. Muchos estudiantes han expresado sus dificultades o su desorientación respecto a cómo estudiar la materia.

Una de las medidas tomadas desde la cátedra para contrarrestar estas dificultades, ha sido la preparación de algunas guías de lectura con preguntas orientadoras para cada tema o unidad.

Guías de lectura

Cada una de las guías que se presentan a continuación corresponden a una clase teórica determinada, y a un material de lectura que también se especifica en cada caso.

Se sugiere prestar atención a las preguntas tanto antes como después de leer el material. Si al final de la lectura el alumno no es capaz de responder las preguntas, debería repasar nuevamente el texto y/o discutirlo con sus compañeros de estudio.

Unidad 1. Magnitudes, Unidades y Conceptos Básicos

Material: SVNA: Secc. 1.1 a 1.9 (1-15) y 2.1 a 2.4 (21 a 25)

- 1- ¿Qué son y en qué se diferencian las propiedades extensivas y las intensivas? Dé dos ejemplos de cada una.
- 2-
 - a) ¿Qué diferencia existe entre volumen, volumen molar y volumen específico?
 - b) ¿Existe una densidad correspondiente a cada uno de estos volúmenes? ¿Qué unidades tiene cada una?
 - c) ¿A qué volumen se refieren los 24.4 litros que ocupa un gas ideal a 1 atm y 298 K?
- 3- ¿Porqué se sugiere el uso del gas ideal para la construcción de termómetros, en lugar de un líquido específico?
- 4- ¿En cuales de las cuatro escalas puede estar expresada la temperatura referida en la ecuación de los gases ideales $PV=RT$?
- 5- ¿Porqué la unidad “kilogramo” suele ser usada para cuantificar tanto una masa como una fuerza o una presión? ¿Cuáles son las unidades apropiadas en cada caso?
- 6- ¿Qué diferencia existe entre las presiones absoluta, manométrica y barométrica?
- 7- ¿Qué relación existe entre trabajo, energía y calor? ¿Qué conexión tienen con la temperatura?
- 8- ¿Cómo se relaciona la primera ley de la termodinámica con los experimentos de Joule?
- 9- ¿De qué maneras se puede aumentar la energía interna de un fluido? ¿Qué sucede a nivel microscópico o molecular cuando aumenta la energía interna?

Unidad 1. Conceptos Básicos y Primera Ley

Material: SVNA: Secc. 2.5 a 2.11 (26 a 44). Secc. 4.1 y 4.2 (125-134)

1. A partir de la primera ley: ¿puede decirse que la energía total de un sistema se mantiene constante?
2. Explique la factibilidad de enfriar su cocina durante el verano abriendo la puerta del refrigerador accionado eléctricamente.
3. Un motor eléctrico funciona “caliente” en servicio, debido a sus irreversibilidades internas. Se sugiere que la pérdida de energía asociada ha sido minimizada por el aislamiento térmico del armazón del motor. Realice un comentario crítico respecto a esta sugerencia.
4. ¿Puede ser que la regla de las fases dé cero grados de libertad? ¿Qué significaría esto? Dé un ejemplo.
5. ¿Es posible obtener un número negativo de grados de libertad? ¿Cómo interpretaría esto?

6. Un laboratorio de renombre reporta coordenadas del punto cuádruple de 10.2 Mbar y 24.1 °C para el equilibrio entre las cuatro fases de las formas alotrópicas sólidas del exótico producto químico β -miasmone. Evalúe la afirmación.
7. Un sistema compuesto por cloroformo, 1,4-dioxano y etanol existe como un sistema de dos fases vapor/líquido a 50 °C y 55 kPa. Se encuentra que después de agregar una cierta cantidad de etanol puro, el sistema puede regresar al equilibrio de dos fases a su T y P iniciales.
 - a. ¿En qué aspecto el sistema cambia?
 - b. ¿con respecto a qué, no lo hace?
 - c. ¿Cuántas variables de la regla de las fases, además de T y P, se deben seleccionar para fijar las composiciones de ambas fases?
 - d. Si la temperatura y la presión siguen siendo las mismas, ¿puede la composición global del sistema cambiar (por la adición o eliminación de materia) sin afectar las composiciones de las fases líquida y gaseosa?
8. ¿Porqué el calor que deber transferirse para aumentar en un grado la temperatura de un fluido es distinto dependiendo de si el calentamiento se realiza a volumen o a presión constante? ¿En qué caso espera que sea mayor?
9. Un gas confinado en un sistema cilindro-pistón sufre el siguiente proceso de tres etapas reversibles: expansión a P_1 cte desde V_1 hasta V_2 , calentamiento a V_2 cte hasta llegar a P_2 y compresión a P_2 cte hasta V_1 . Si conocemos C_V y C_P :
 - a. ¿podemos usar una de ellas para calcular en un solo paso el U total del proceso? ¿Cuál?
 - b. Idem para el calor total Q transferido durante el proceso.
10. Demuestre que W y Q para un proceso arbitrario y sin flujo, mecánicamente reversible, están dados por:

$$W = \int VdP - \Delta(PV) \qquad Q = \Delta H - \int VdP$$

11. Observe la tabla C.1: ¿Para qué tipo de estructuras moleculares los valores B, C o D toman importancia respecto a los de A?
12. ¿Porqué los gases nobles como el Argón no están incluidos en la Tabla C.1? ¿Cuáles podrían ser sus valores para los coeficientes A, B, C y D?
13. Analice la ecuación de Clapeyron (4.11) y la ecuación de Watson (4.13).
 - a. ¿Qué diferencia a una de otra en su naturaleza?
 - b. A partir de las mismas: ¿En qué casos el calor de vaporización aumentará con la temperatura y en qué casos disminuirá?
14. ¿Le parece que la inclusión de P_c en la ecuación de Riedel (4.12) permitirá representar las desviaciones a la Ley de Trouton, según los valores dados en la página 134?

Unidad 2. Propiedades volumétricas de fluidos puros

Material: SVNA: Secc. 3.1 (64-69)

1. Según las definiciones dadas en el libro: ¿Cual es la diferencia entre un vapor y un gas? Delimite en un diagrama P-V para un fluido puro la región que ocupa cada uno.
2. Evalúe la siguiente afirmación: “Para llevar una sustancia de un estado a otro (líquido, vapor, sólidos) siempre debe pasarse por condiciones de equilibrio, en las cuales el sistema permanecerá hasta haber absorbido o liberado todo el calor necesario para completar la transición de fase”
3. Analice qué sucede en cada caso, y represente en un diagrama P-V y en otro P-T, cuando partiendo de un vapor sobrecalentado a baja presión:
 - a. se aumenta la presión a temperatura constante
 - b. se enfría el sistema a presión constante
 - c. se enfría a presión constante hasta que una parte del sistema ha condensado y luego se calienta manteniendo el volumen del sistema constante.
4. Evalúe la siguiente afirmación: “Siempre que se transfiera calor a un líquido saturado, este se vaporizará”
5. ¿Puede obtenerse un líquido subenfriado a partir del calentamiento de un líquido saturado o un vapor sobrecalentado a partir del enfriamiento de un vapor saturado?
6. Generalmente, el coeficiente de expansión volumétrica β y la compresibilidad isotérmica κ dependen de T y P. Demuestre que:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P$$

7. Para una isoterma, la ecuación de Tait para líquidos se escribe como:

$$V = V_0 \left(1 - \frac{AP}{B + P}\right)$$

donde V es el volumen molar específico, V_0 es el volumen molar específico hipotético a presión cero, y A y B son constantes positivas. Encuentre una expresión para la compresibilidad isotérmica que sea consistente con esta ecuación.

8. Una sustancia para la que κ es una constante se somete a un proceso isotérmico, mecánicamente reversible, desde el estado inicial (P_1, V_1) al estado final (P_2, V_2), donde V es el volumen molar.
 - a. A partir de la definición de κ demuestre que la trayectoria del proceso está descrita por:
$$V = A(T) \exp(-\kappa P)$$
 - b. Determine una expresión exacta que proporcione el trabajo isotérmico hecho sobre 1 mol de esta sustancia con κ constante.

Unidad 2. Ecuación del Virial. Gases Ideales.

Material: SVNA: Secc. 3.2 a 3.4 (70-90)

- 1- Deduzca las expresiones para el coeficiente de expansión volumétrica β y la compresibilidad isotérmica κ de gases ideales.
- 2- Un mol de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes se somete a un proceso arbitrario mecánicamente reversible. Muestre que:

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} \Delta(PV)$$

- 3- Deduzca una ecuación para el trabajo hecho por la compresión isotérmica mecánicamente reversible de 1 mol de gas, desde una presión inicial P_1 hasta una presión final P_2 cuando la ecuación de estado es la expansión virial truncada a:

$$Z = 1 + B'P$$

- a) ¿Cómo se compara este resultado con la ecuación que corresponde al gas ideal?
 - b) ¿Puede decirse que la energía interna de este fluido depende solo de la temperatura, tal como ocurre para gases ideales? ¿Porqué?
 - c) Encuentre una expresión para la diferencia $C_P - C_V$.
- 4- Respecto a la expansión virial en volumen, demuestre que:

$$B = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T, \rho=0}$$

- 5- La *temperatura de Boyle* es aquella para la que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0$$

Muestre que el segundo coeficiente virial B es cero a la temperatura de Boyle.

- 6- De las distintas etapas o procesos analizados para gases ideales:
 - a. ¿En qué caso se alcanzará una mayor temperatura para un trabajo de compresión determinado si se parte del mismo estado inicial? ¿Cómo se explica esto?
 - b. ¿Podrá lograrse un aumento de temperatura aún mayor por medio de una compresión politrópica?

Unidad 2. Ecuaciones de estado. Correlaciones.

Material: SVNA: Secc. 3.5 a 3.7 (90-111)

- 1- ¿Qué tipo de fases pueden modelarse con ecuaciones de estado?
- 2- ¿Es posible obtener un valor positivo de $(\partial P / \partial V)_T$ con una ecuación de estado? ¿Qué inconvenientes generaría esto en el uso de una EOS para la correlación de datos PVT?
- 3- Identifique a qué postulado de los gases ideales corrige cada parámetro de la ecuación de van der Waals.
- 4- ¿Qué similitudes y qué diferencias encuentra entre las ecuaciones SRK y PR?

- 5- ¿Puede considerarse a ecuaciones de estado como la de van der Waals o la Redlich-Kwong como modelos de estados correspondientes o correlaciones generalizadas de dos parámetros? ¿Qué diferencia hay entre usar unas u otras?
- 6- ¿Puede considerarse a ecuaciones de estado como la de Soave-Redlich-Kwong o la de Peng-Robinson como modelos de estados correspondientes o correlaciones generalizadas de tres parámetros? ¿Qué diferencia hay entre usar unas u otras?
- 7- ¿Porqué se presta mayor atención a las ecuaciones de estado que a las correlaciones generalizadas?

Unidad 3. Segunda ley de la termodinámica

Material: SVNA: Secc. 5.1 a 5.4 (159-170)

1. En la expansión isotérmica reversible de un gas ideal el calor se transforma totalmente en trabajo. ¿Esto implica una contradicción a la segunda ley de la termodinámica?
2. Las bombas térmicas y los refrigeradores son máquinas térmicas funcionando en sentido inverso. La eficiencia térmica de la bomba térmica es el cociente entre el trabajo neto de salida y el calor que recibe y el del refrigerador (llamado coeficiente de desempeño) es el cociente entre el calor absorbido a la temperatura mas baja dividido el trabajo neto. Exprese ambos para un ciclo de Carnot reversible en función de las temperaturas de las fuentes.
3. Para el ciclo que describe una sustancia de una máquina térmica para el sistema el $\Delta S = 0$ tanto para el ciclo realizado reversible o irreversiblemente. ¿Cómo son las entropías del medio ambiente en esos casos?
4. Suponga que un sistema se compone de una parte a T_1 y otra a T_2 con $T_2 > T_1$, separadas por una pared que deja pasar el calor a una velocidad infinitesimal. Muestre que cuando el calor dq fluye irreversiblemente desde T_2 a T_1 , se tiene $dS = dq/T_1 - dq/T_2$ que es positivo.
5. La variación de entropía del sistema de una transformación adiabática reversible es cero, ¿como debe ser esa variación para una irreversible que no implique una contradicción a la segunda ley de la termodinámica?
6. Indique analizando si es verdadero o falso. (a) En un sistema cerrado, ΔS nunca puede ser negativa, (b) En un sistema aislado, ΔS nunca puede ser negativa, (c) Un proceso adiabático no puede hacer disminuir la entropía de un sistema cerrado.
7. Para cada uno de los siguientes procesos, deduzca si cada una de las siguientes cantidades ΔS y ΔS_{total} es positiva, cero o negativa. (a) Fusión de benceno sólido a 1 atm y el punto de fusión normal. (b) Expansión isotérmica reversible de un gas ideal, (c) Expansión de un gas ideal en el vacío (Experimento de Joule), (d) Expansión adiabática de Joule-Thomson de un gas ideal.

Unidad 3. Cálculo de cambios de entropía

Material: SVNA: Secc. 5.5 y 5.6 (170-175). 5.8 a 5.11 (181-190)

1. ¿Cómo calcula la variación de entropía en un cambio de fase reversible a P y T constantes?
2. Idem para un cambio de fase irreversible.
3. ¿Cómo calcula la variación de entropía para cambios de estado irreversible de un gas perfecto? Analice distintas transformaciones.
4. ¿Cómo calcula la variación de entropía para la transformación adiabática irreversible de un gas perfecto entre el estado inicial P_1, V_1 y el estado final P_2, V_2 .
5. Deduzca $(dS/dV)_U = P/T$. Aplique la ecuación anterior a un gas ideal.

Unidad 3. Ciclos de potencia y refrigeración

Material: SVNA: Secc. 8.1 (290-298). Secc. 9.1 y 9.2 (317-323).

- 1- Represente en un diagrama P-V el ciclo de Rankine (Figura 8.3)
- 2- Aceptando que también en el ciclo de Rankine la eficiencia es mayor cuanto mayor es T_H (tal como indica la ecuación 5.8 para el ciclo de Carnot), explique porqué el ciclo regenerativo de la Figura 8.5 aumenta la eficiencia de una planta de energía de vapor.
- 3- Represente en un diagrama T-S el ciclo de Rankine modificado que corresponda a una planta de energía de vapor como la que muestra la Figura 8.5.
- 4- Idem, en un diagrama P-V.
- 5- En la planta de energía de la Figura 8.5:
 - a. ¿Puede identificar secciones de temperatura o de presión aproximadamente constante?
 - b. ¿Cuántas y cuáles son esas secciones?
 - c. ¿Qué elementos o equipos separan a una sección de otra?
- 6- Represente en un diagrama P-T el ciclo de refrigeración por compresión de vapor (Figuras 9.1 y 9.2)
- 7- ¿Qué diferencias encuentra entre un sistema de refrigeración y una máquina térmica, además de que funcionan en sentido inverso? Considere los siguientes aspectos:
 - a. Ciclo termodinámico que realiza el fluido de trabajo
 - b. Temperaturas externas
 - c. Equipos
- 8- En un sistema o ciclo de refrigeración: ¿Cuál considera que es el equipo o el paso clave que permite realizar una transferencia neta de calor desde una temperatura menor hacia otra temperatura mayor?
- 9- Sobre diagramas T-S como los de las Figuras 8.4 y 9.1 ubique las temperaturas externas al evaporador (o caldera) y al condensador. ¿Qué diferencias y/o similitudes encuentra?
- 10- ¿Cuál es el efecto de la temperatura de evaporación sobre el coeficiente de desempeño en el ciclo de la Figura 9.1? (manteniendo el resto de las variables constantes)

Unidad 4. Propiedades termodinámicas de los fluidos

Material: SVNA: Secc. 6.1 a 6.3 (199-220)

- 1- Si sólo se conoce el comportamiento volumétrico de un fluido: ¿Podrían utilizarse las ecuaciones de Maxwell para obtener información sobre el calor transferido en algún tipo de proceso que sufra el mismo? En caso afirmativo indique cual y cómo.
- 2- Aplique las ecuaciones 6.20 y 6.21 para el caso de gases ideales. ¿Qué obtiene?
- 3- ¿Cómo se obtiene la ecuación 6.27 a partir de la 6.22?
- 4- Las ecuaciones 6.38 y 6.39 permiten calcular V y H cuando se conoce a G como una función de T y P. ¿Cuál será la expresión apropiada para calcular A en este caso?

- 5- ¿Cuál será la expresión general para el cálculo de la diferencia $M^R - M'$ siendo M cualquier función termodinámica? M^R es la propiedad residual a T y P, mientras que M' es la propiedad residual a T y V.
- 6- Obtenga expresiones para $M^R - M'$ cuando M es:
 - a) U b) H c) A d) G
- 7- Observe las ecuaciones para G^R , H^R y S^R (6.46 a 6.49). ¿Porqué en todos los casos aparecen integrales desde $P = 0$ hasta P ? ¿Cómo se relaciona esta integral con la definición de propiedad residual?
- 8- Represente esquemáticamente las etapas implícitas en el cálculo de una propiedad según la ecuación 6.52 o 6.53.
- 9- ¿Porqué la definición de propiedades residuales refuerza la importancia de conocer las propiedades de las sustancias como gases ideales?

Unidad 4. **Sistemas de dos fases. Diagramas.**

Material: SVNA: Secc. 6.4 a 6.5 (220-226)

- 1- ¿A qué tipos de equilibrio bifásico puede aplicarse la ecuación de Clapeyron? ¿Qué simplificaciones o aproximaciones fueron necesarias en su deducción?
- 2- ¿Pueden explicarse las formas de las curvas en un típico diagrama de fases P-T de componente puro, a partir de la ecuación de Clapeyron? ¿Y la pendiente negativa en la curva de fusión para el caso del agua?
- 3- Observe los diagramas P-H, T-S y H-S para el agua, en las figuras 6.2 a 6.4. A diferencia de lo que sucede con diagramas como el P-V o el P-T, en estos casos el agua presenta un comportamiento típico, o análogo al resto de los fluidos en lo que respecta a las regiones de sólido y líquido, y el equilibrio entre ambas fases. ¿Cómo explica esto?
- 4- A partir de la ecuación (6.8), demuestre que las isobaras en la región de vapor de un diagrama de Mollier (H-S) deben tener una pendiente y una curvatura positivas.
- 5- Demuestre que las isocoras también presentan pendientes positivas en las regiones de una fase en diagramas H-S.

Unidad 4. **Tablas y correlaciones.**

Material: SVNA: Secc. 6.6 a 6.7 (226-239)

- 1- Observe las tablas de vapor, por ejemplo en las páginas 746-747. ¿Porqué faltan datos en las columnas correspondientes a 280 y 290 °C?
- 2- ¿Cómo sería una isoterma para un gas ideal en un diagrama $H^R - P$ como el de la Figura 6.5?
- 3- ¿A qué puede atribuirse, a nivel físico, la existencia del máximo que se observa para cada curva en la Figura 6.5?
- 4- Los esquemas en las Figuras 6.6 y 6.7 se diferencian en que en el segundo caso el fluido es líquido en el estado inicial y por lo tanto se agrega una etapa que involucra al ΔH de vaporización. ¿Podría eliminarse esta etapa y realizarse el cálculo de acuerdo al esquema de la Figura 6.6? ¿Porqué?

Unidad 5. Equilibrio líquido-vapor (ELV)

Material: SVNA: Secc. 10.1 a 10.3 (338-347)

1. ¿Qué es un punto de saturación de mezcla? ¿Cuántas fases están presentes o pueden observarse en un punto de saturación?
2. ¿Qué información proporciona la presión de rocío de un vapor compuesto por una mezcla de componentes?
3. ¿Qué se necesita conocer para saber a qué temperatura comenzará a evaporarse una mezcla líquida, siendo la presión constante?
4. Para el ELV de mezclas binarias: ¿Qué tipo de diagramas permiten conocer las composiciones de ambas fases en equilibrio y cuales no?
5. ¿Qué tipos de diagramas permiten conocer las regiones de P y T en las que una mezcla de composición conocida será estable como una fase homogénea y aquellas regiones en las que se separará en dos fases?
6. ¿Qué entiende por punto crítico de mezcla? ¿Qué similitudes y diferencias encuentra respecto al punto crítico de un compuesto puro?
7. ¿Sobre qué tipos de diagramas puede analizarse el fenómeno de condensación retrógrada? Dibuje un ejemplo en cada caso.
8. ¿Qué relación existe entre la línea crítica líquido-vapor de un sistema binario y las isopleas correspondientes a sus mezclas de distintas composiciones?
9. Respecto a la utilización de cada una: ¿Cuál es la diferencia fundamental entre la Regla de las Fases de Gibbs y el Teorema de Duhem? ¿Cuáles son las variables consideradas para la deducción en cada caso?

Unidad 5. Ley de Raoult. Cálculos.

Material: SVNA: Secc. 10.4 (347-356) + (367-370)

1. Partiendo de la Ley de Raoult, obtenga las expresiones para
 - a) la presión de rocío de un vapor de composiciones y_i
 - b) la presión de burbuja de un líquido de composiciones x_i
2. Dibuje un diagrama Pxy, otro Txy y una isoplea P-T. En cada uno marque líneas y puntos que correspondan a datos y soluciones respectivamente de los siguientes cálculos:
 - a) Presión de burbuja
 - b) Presión de rocío
 - c) Temperatura de burbuja
 - d) Temperatura de rocío
3. ¿Porqué los cálculos de temperatura de burbuja o rocío basados en la Ley de Raoult no son tan directos como los de presión? Describa los pasos para realizar estos cálculos.

Unidad 5. Azeotropía y Equilibrio líquido-líquido (ELL)

Material: SVNA: páginas 348-349, 583. Elliott y Lira: Páginas 445-449.

1. Qué diferencias puntuales existen entre un sistema que presenta azeotropía y otro que no:
 - a. En sus diagramas Pxy
 - b. En sus diagramas Txy
 - c. En sus isopletras (diagramas P-T para composición constante)
2. ¿Qué tienen en común los fenómenos de azeotropía homogénea y heterogénea? ¿En qué se diferencian? Dibuje un diagrama Pxy y uno Txy para cada caso, indicando las fases que se encuentran presentes en cada región.
3. Puede un mismo sistema presentar ambos tipos de azeotropía?
4. Qué es un “upper critical end point” (UCEP)? Cuántas fases se observarán en condiciones de un UCEP?
5. ¿Cuáles son las diferencias entre los comportamientos de fases de tipo I y II para sistemas binarios?
6. ¿En qué podrán diferenciarse otros tipos de comportamiento?

Unidad 5. Ley de Henry. Ley de Raoult Modificada.

Material: SVNA: páginas 357-366

1. ¿Qué tipos de diagramas Pxy y Txy pueden obtenerse cuando se combina la ley de Henry para un componente y la ley de Raoult para el otro en un sistema binario?
2. ¿De qué manera afectan los coeficientes de actividad la forma de los diagramas Pxy calculados por medio de la Ley de Raoult modificada?
3. ¿Qué limitaciones de la Ley de Raoult original son superadas por la introducción de coeficientes de actividad y cuáles no?
4. ¿Porqué la sola evaluación de la volatilidad relativa en los extremos de composición de un binario puede decirnos si el modelo predice o no la existencia de un azeótropo?
5. ¿Qué tienen en común y en qué se diferencian la Ley de Raoult y una correlación de valores K como la de las figuras 10.13 y 10.14?
6. ¿Qué particularidades encuentra en un cálculo flash o de vaporización instantánea, que los distinguen de los cálculos de punto de burbuja o rocío?
7. ¿Cómo resolvería el cálculo de un flash basado en la Ley de Raoult?
8. Si se quieren obtener las composiciones de las fases líquido y vapor en equilibrio para un sistema binario a T y P dadas, y se asume válida la Ley de Raoult: ¿es necesario realizar un cálculo flash o existe una manera más simple y directa?

Unidad 6. Termodinámica de soluciones

Material: SVNA: Capítulo 11 (378-420).

- 1- Cuáles serían las expresiones equivalentes a la ecuación 11.3 (SVNA) para la energía interna U , la entalpía H y la energía de Helmholtz A ?
- 2- Si tenemos un modelo matemático para la energía de Helmholtz de mezclas en función de T , V y x : cómo podemos obtener una expresión matemática para el cálculo de la presión en función de las mismas variables?
- 3- Porqué la temperatura y la presión deben iguales para cada una de las fases en un sistema en equilibrio?
- 4- Como alternativa a la ecuación 11.1, ¿puede definirse al potencial químico de una especie en solución, en relación a derivadas de U , H o A ?
- 5- A partir del Ejemplo 11.2 y la Figura 11.1: Cómo debe ser el comportamiento matemático del volumen de una mezcla binaria en función de x_1 , para que pueda haber valores de $\bar{V}_1$ fuera del rango comprendido entre V_1 y $\bar{V}_1^\infty$?
- 6- Encuentre expresiones generales para la temperatura molar parcial y la presión molar parcial de la especie i en solución.
- 7- Partiendo de la ecuación 11.30:
 - a) Encuentre una expresión equivalente para la energía de Helmholtz molar de una mezcla de gases ideales, en función de T , P y composición.
 - b) Idem, en función de T , V y composición.
 - c) A partir de la expresión obtenida en el último punto y el procedimiento propuesto en el punto 2, deduzca una expresión para la presión de una mezcla de gases ideales. Obtiene RT/V ?
- 8- Obtenga una expresión que relacione el coeficiente de fugacidad de una especie pura i con su energía de Helmholtz residual.
- 9- Qué representa el factor de Poynting? En qué casos puede ser importante y en cuales podría despreciarse?
- 10- Qué limitaciones tiene el cálculo de coeficientes de fugacidad de compuestos puros y en solución a partir de coeficientes de Virial?
- 11- En qué se basan las correlaciones generalizadas para el coeficiente de fugacidad? Qué limitaciones pueden tener?
- 12- Partiendo desde la ecuación 11.75: Cómo se llega a las ecuaciones 11.81 y 11.82 para el volumen y la entalpía de solución ideal?
- 13- Compare las ecuaciones 11.46 y 11.75. Cual es la relación entre $\Gamma_i(T)$ y G_i ?
- 14- Si en una curva que muestra la fugacidad de la especie 1 en solución versus su fracción molar en un sistema binario a T y P constantes, observamos un máximo local: puede este comportamiento corresponder al de una solución ideal? Y en el caso de un mínimo?
- 15- Cual es la utilidad del concepto de solución ideal y las expresiones o relaciones asociadas?
- 16- Qué restricciones tiene el equilibrio líquido-líquido en el caso de sistemas que forman una solución ideal?
- 17- Demuestre que $\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$
- 18- Puede considerarse a la ecuación 11.99 como un caso particular de la ecuación 11.11?
- 19- Qué relación hay entre las ecuaciones 11.13 y 11.100?

Unidad 6. **Termodinámica de soluciones**

Material: SVNA: Secc. 12.1 (430-440) y 12.3 (449-455)

- 1- Cual es la motivación para el desarrollo de correlaciones u otros tipos de correlación de datos?
- 2- En qué se diferencian las correlaciones de G^E de las de coeficientes de actividad?
- 3- A partir de qué tipo de información experimental pueden obtenerse estas?
- 4- Considerando V, S, U, H, A y G: Qué cambios de propiedad de mezclado son cero en soluciones ideales? Qué signo tienen, en cada caso, aquellos que no son cero?
- 5- Cual es la relación entre la entalpía de exceso de una solución y la temperatura final de un proceso de mezclado adiabático?

Unidad 7. **Modelado y cálculo de equilibrio de fases**

Material: SVNA: extractos del capítulo 14 en este compendio.

Apunte “Ecuaciones de estado” (en este mismo compendio)

1. Plantee las ecuaciones del equilibrio líquido-líquido-vapor en un sistema binario, según dos enfoques distintos de cálculo.
2. Elija un set de variables independientes para cada caso del punto anterior y determine el número de ecuaciones, variables y grados de libertad.
3. Qué ventajas cree que ofrecen las ecuaciones de estado para el modelado y cálculo de equilibrio entre fases, frente a otros modelos o enfoques de correlación como la ley de Henry, los modelos de G^E , los coeficientes del Virial, etc.?
4. Qué representa cada uno de los parámetros de compuesto puro en una ecuación de estado de tres parámetros? Puede dar una respuesta general o depende de cada modelo en particular? Dé ejemplos.
5. Cual es la diferencia entre reglas de mezclado y reglas de combinación?
6. Qué propiedades son correlacionadas y cuales son predichas en el uso clásico de EOS cúbicas como vdW, RK, SRK y PR?
 - a. Podrían parametrizarse de otra forma, de manera tal de obtener mejores correlaciones de propiedades como densidad o capacidades caloríficas?
7. Qué propiedades son correlacionadas y cuales son predichas en el uso típico de EOS como la PC-SAFT o SPHCT?

Ecuaciones de Estado

Cátedra de Termodinámica Química

2009

*** El apunte completo con los siguientes contenidos (que exceden a los intereses de la materia) está disponible para quien pueda estar interesado.**

1- Ecuaciones de estado como modelos de la energía residual de Helmholtz	2
2- Relaciones y cálculos fundamentales para fluidos puros	3
2.1- Relación entre constantes críticas y parámetros	3
2.2- Cálculo de curvas de presión de vapor	4
3- Ecuaciones de estado multiparamétricas para fluidos puros	6
4- Ecuaciones de estado extensibles a mezclas	7
4.1- Ecuaciones de estado de dos parámetros	8
4.2- Ecuaciones de estado de tres o más parámetros	10
4.2.1- Cúbicas	11
4.2.2- Las ecuaciones de estado SPHCT y PC-SAFT	14
4.3- Dependencia con la temperatura de los parámetros atractivo y repulsivo	15
5- Reglas de mezclado	16
6- Parametrización de ecuaciones de estado	20
6.1- Los fluidos reales y su modelado	21
6.2- Determinación de parámetros de compuesto puro	23
6.2.1- Ecuaciones de estado cúbicas y las restricciones de punto crítico	24
6.2.2- Regresión de parámetros en ecuaciones de estado modernas	25
6.2.3- Reproducción simultánea de punto crítico y propiedades de saturación	25
Referencias	26

Lo que se presenta a continuación son las partes que más se ajustan a los intereses de la materia.

1- Ecuaciones de estado como modelos de la energía residual de Helmholtz

El equilibrio entre fases se alcanza cuando el potencial químico de cada especie presente en el sistema es el mismo en todas las fases que lo componen. Usualmente en ingeniería y en particular empleando ecuaciones de estado se utiliza la fugacidad (en lugar del potencial químico) por razones de equivalencia y practicidad. El coeficiente de fugacidad puede expresarse utilizando derivadas de cualquiera de las cuatro funciones termodinámicas para la energía U , H , A o G y al estar definido en función de propiedades residuales a T y P constantes, la energía libre de Gibbs G es la que permite el cálculo mas directo.

Sin embargo, las primeras ecuaciones de estado (y en particular las cúbicas, ver sección 4.1) fueron presentadas como relaciones entre las variables termodinámicas presión, volumen y temperatura (P , V y T). Mas aún, todas ellas tomaron la forma de expresiones explícitas para el cálculo de P en función de V y T . Esto se debió en parte a la discontinuidad del volumen V en la transición líquido-vapor de los fluidos, lo que descarta al volumen como posible función de P y T . En cuanto a porqué se impuso la presión por sobre la temperatura como función explícita, es de suponer que se debió a los mejores resultados obtenidos y esto podemos explicarlo por el hecho de que las fuerzas que determinan el comportamiento termodinámico de un fluido son básicamente energéticas y repulsivas, pudiéndose estas cuantificarse a través de parámetros que adimensionalicen a la temperatura y al volumen respectivamente. Porqué? Porque la repulsión depende directamente del volumen libre entre las moléculas (esto sería $V-b$ en una ecuación de estado cúbica) y porque como muestra la termodinámica estadística mayor temperatura implica mayor energía cinética de las moléculas para vencer la atracción entre ellas.

Siendo entonces T y V las variables independientes “naturales”, es la energía residual de Helmholtz (y no U , H o G) la que debe modelarse para, junto a las relaciones que provee la termodinámica clásica, poder calcular cualquier propiedad termodinámica para condiciones dadas de T y V . Por esta razón entenderemos de aquí en más a toda ecuación de estado como un modelo de la energía residual de Helmholtz¹ para fluidos en función de T , V , el vector de números de moles $\mathbf{n}$ y los vectores de parámetros que caracterizan tanto a los compuestos puros como a las interacciones entre los mismos:

$$\frac{A^r}{RT} = F^{EOS}(a, b, \dots, k, l, \dots, \mathbf{n}, T, V) \quad (1)$$

La presión, por ejemplo, se obtiene a partir de la derivada con el volumen:

$$P = \frac{n_T RT}{V} - \left(\frac{\partial A^r}{\partial V} \right)_{\mathbf{n}, T} \quad (2)$$

Por lo tanto, la expresión para A^r correspondiente a una EOS conocida por su expresión para la presión se obtiene por integración. Por otro lado, la Ecuación 2 permite, por iteración numérica, conocer qué volumen dará una presión determinada a una temperatura especificada. Esto nos permite luego calcular las propiedades de un sistema a P y T dadas, el caso mas frecuente en Ingeniería.

Para mayores detalles y tablas completas con las relaciones entre funciones termodinámicas y derivadas de A^r con T , V y composición remitimos al libro de Michelsen y Mollerup (2004) o los artículos previos correspondientes (Michelsen y Mollerup, 1986, Mollerup y Michelsen, 1992).

¹ Esta función se define según la comparación entre fluido real y gas ideal a T y V dados. El hecho de que el coeficiente de fugacidad esté definido en función de una residualidad a T y P no representa obstáculo alguno si se añaden los términos correctores en cada caso (ver Michelsen y Mollerup, 2004).

2- Cálculo de curvas de presión de vapor

El líquido y el vapor saturados de un componente puro están en equilibrio a una temperatura subcrítica dada cuando tanto la presión como el coeficiente de fugacidad alcanzan el mismo valor en ambas fases. Esto lleva a plantear las siguientes ecuaciones:

$$P^L(T, V^L) - P^V(T, V^V) = 0 \quad (6)$$

$$\ln \phi^L(T, V^L) - \ln \phi^V(T, V^V) = 0 \quad (7)$$

En los métodos de cálculo más clásicos se parte de un valor inicial de presión y se calculan numéricamente los volúmenes de ambas fases V^L y V^V que dan tal valor a la temperatura especificada. Con estos volúmenes se calculan los coeficientes de fugacidad ϕ^L y ϕ^V , y a partir de la diferencia entre los mismos se modifica la presión, repitiendo el ciclo hasta convergencia.

Tanto para el cálculo de un solo punto como de una curva que parta desde baja temperatura, necesitamos valores iniciales para V^L y V^V a una temperatura dada. En el ejemplo de la Figura 1 se muestra el comportamiento de las tres raíces para dos isothermas y la campana de saturación, que representa las soluciones a V^L y V^V en todo el rango de temperaturas subcríticas, confluyendo ambas ramas a V_c .

Pueden usarse las expresiones sugeridas por Michelsen y Mollerup (2004) para valores iniciales:

$$\frac{V^L}{n} = \frac{2 + T/T_c}{2} b; \quad \frac{V^V}{n} = \frac{RT}{P_{ini}} \text{ (gas ideal)} \quad (13)$$

donde el valor inicial de la presión P_{ini} para calcular una estimación de V^V puede ser una fracción del máximo de presión dentro de la campana a esa temperatura. Para eliminar esta necesidad de valores iniciales y al mismo tiempo robustecer el cálculo, recomendamos partir desde el punto crítico, especificando $V^V = 1.05 V_c$ para el primer punto, con $V^L = 0.95 V_c$ y $T = T_c$ como valores iniciales.

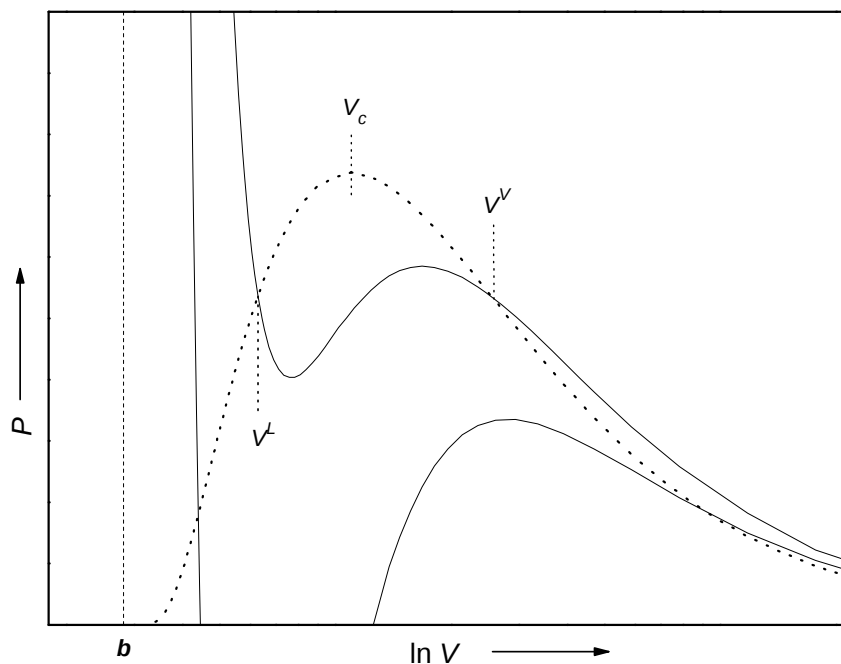


Figura 1 Comportamiento de las isothermas subcríticas calculadas con ecuaciones de estado

4- Ecuaciones de estado extensibles a mezclas

Casi toda ecuación de estado utilizada para el cómputo de propiedades en mezclas contiene dos parámetros fundamentales, denominados b y a en la sección 1:

- Un parámetro de tamaño (b) con unidades de volumen o longitud, también conocido como parámetro repulsivo, que indica –directa o indirectamente- el límite de volumen molar mínimo en el que la presión divergirá hacia infinito.
- Un parámetro atractivo o energético (a) con distintas unidades según el caso, pero que puede adimensionalizarse con la temperatura.

Diremos que una ecuación de estado es de dos parámetros cuando la especificación de a y b basta para definir la curva P vs. v a una temperatura dada. Si hay más parámetros que determinan la dependencia de la presión con el volumen y requieren reglas de mezclado para su cómputo en mezclas, entonces la EOS será de tres o cuatro parámetros, etc. Nótese que este criterio de clasificación no toma en cuenta otras constantes compuesto-dependiente que puedan determinar la dependencia de un parámetro, frecuentemente el energético, con la temperatura.

4.1- Ecuaciones de estado de dos parámetros

El primer modelo en incorporar dos parámetros a y b para representar las desviaciones del comportamiento de gas ideal y la continuidad entre los estados de líquido y vapor fue la célebre ecuación de van der Waals (1873)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (18)$$

El primer término del lado derecho, si bien incluye también la contribución de gas ideal, se conoce como repulsivo y el segundo como atractivo. Distintas ecuaciones posteriores conservaron el término repulsivo, diferenciándose cada una por la modificación propuesta para la parte atractiva. Estas se conocen como ecuaciones de estado cúbicas (por el tipo de ecuación obtenida para las raíces del volumen cuando presión y temperatura son especificadas) siendo las más difundidas la de Redlich y Kwong (1949)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (19)$$

y la de Peng y Robinson (1976).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (20)$$

Las dependencias de a con la temperatura son dadas en la sección 4.3.

Como señalan Michelsen y Mollerup (2004) en el tercer capítulo de su libro, distintas EoS cúbicas, incluyendo las tres ya presentadas en esta sección, están contenidas en la siguiente expresión general para pares de valores específicos (δ_1 , δ_2):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (21)$$

Es fácil ver que para los parámetros delta ($1+\sqrt{2}$, $1-\sqrt{2}$) se obtiene la ecuación de Peng-Robinson (PR EOS), así como (0, 0) lleva a la vdW EOS y (1, 0) a la RK EOS. Las expresiones para la energía residual de Helmholtz (a T y v dados) y el factor de compresibilidad correspondientes a la ecuación 21 son, en función de parámetros adimensionales, las siguientes:

$$\frac{A^r}{nRT} = -\ln(1-\eta) - \frac{\tau}{\delta_1 - \delta_2} \ln\left(\frac{1+\delta_1\eta}{1+\delta_2\eta}\right) \quad (22)$$

$$Z = \frac{1}{1-\eta} - \frac{\tau \eta}{(1+\delta_1\eta)(1+\delta_2\eta)} \quad (23)$$

donde $\eta = \frac{b}{v}$ y $\tau = \frac{a}{RTb}$.

Entre las 2P-EOS no cúbicas cabe mencionar a las que utilizan la expresión de Carnahan y Starling (1972) para el término repulsivo. Por combinación con el término atractivo de vdW, por ejemplo, se obtiene la EOS conocida como CS-vdW.

$$Z = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} - \tau \eta \quad ; \quad \eta = \frac{\pi\sigma^3}{6v} = \frac{b}{v} \quad ; \quad \tau = \frac{a}{RTb} \quad (24)$$

Debe notarse que en estas expresiones definimos a b , que puede usarse alternativamente como parámetro de tamaño en lugar del diámetro de esfera rígida σ , como el volumen molar en el cual la presión se vuelve infinita. Sin embargo, podrá encontrarse a menudo otro b definido como $(v - v_f)$ siendo el volumen libre v_f aquel volumen disponible para ubicar el centro de una molécula de diámetro σ en un sistema de volumen V conteniendo N moléculas idénticas (Sandler et al., 1994). En este caso tendremos $\eta = b / 4V$. La adopción de una u otra definición no afecta en absoluto el desempeño de la ecuación de estado. Sí se requerirá, en cambio, que el valor de b (y eventualmente de a , según como se defina τ) cambie en un factor de cuatro para obtener los mismos resultados.

4.2- Ecuaciones de estado de tres o más parámetros

En una ecuación de estado de tres parámetros (3P-EOS), hay un valor diferente de Z_c correspondiendo a cada valor del tercer parámetro. Las 2P-EOS han sido básicamente desarrolladas para fluidos simples con altos factores de compresibilidad críticos Z_c . La acumulación de evidencia experimental indica que a medida que las moléculas aumentan su largo de cadena o incorporan interacciones polares o más aún de asociación, sus valores de Z_c disminuyen y su comportamiento en variables reducidas se modifica, alejándose del comportamiento de estados correspondientes que describe razonablemente a los fluidos simples, es decir moléculas aproximadamente esféricas y sin interacciones particulares. Por esta razón el desempeño de las EOS presentadas en la anterior sección, cúbicas o no, se deteriora a medida que consideramos moléculas de mayor tamaño y complejidad.

Esto fue tenido en cuenta por distintos autores, quienes desarrollaron nuevas ecuaciones de estado introduciendo un tercer y eventualmente cuarto parámetro según diferentes enfoques, de manera de dotar a los modelos de una mayor flexibilidad, mejorando sus capacidades para modelar moléculas de mayor complejidad.

La mayoría de las ecuaciones de estado de tres parámetros (3P-EOS) pueden clasificarse como pertenecientes a una de tres clases diferentes:

1. Aquellas que usan el término repulsivo de vdW o cúbicas, y que en su mayoría pueden dividirse en tres sub-clases diferentes según la dependencia con la densidad en el término atractivo:
 - Clausius EOS (Freze y Chevalier, 1978 y Martin, 1979)
 - vdW-RK EOS generalizada (Himpan, 1951; Fuller, 1976; Usdin y Mc Auliffe, 1976 y Yelash y Kraska, 1999)
 - RK-PR EOS generalizada (Harmens y Knapp, 1980; Patel y Teja, 1982 y Mollerup y Michelsen, 2004).
2. Las que adoptaron el concepto de Prigogine (1957) de “grados de libertad rotacionales y vibracionales externos”, cuantificados por el tercer parámetro c . Por ejemplo, PHCT EOS (Beret y Prausnitz, 1975; Donohue y Prausnitz, 1978), Deiters EOS (Deiters, 1981 a y b, y 1982) y SPHCT EOS (Kim et al., 1986).
3. La familia de ecuaciones SAFT, donde el número de segmentos m es el tercer parámetro. Existen diferentes EOS de esta familia, que difieren en sus términos de dispersión, desde la ecuación original de Chapman et al. (1989) a la reciente PC-SAFT de Gross y Sadowski (2001), donde el término de dispersión PC mostró una mejora sobre el de Chen-Kreglewski (CK, Chen et al., 1977).

A continuación repasaremos las expresiones de los tres tipos de 3P-EOS cúbicas mencionadas, como así también de la SPHCT y la PC-SAFT como modelos representativos de las clases 2 y 3. Para una revisión mas completa de este tipo de ecuaciones remitimos al lector a otras referencias: Sandler et al. (1994), Prausnitz et al. (1999) o Anderko (2000).

4.2.1- Cúbicas

Si sobre la ecuación 21 imponemos que una de las constantes δ sea cero, mientras que a la otra la tratamos como a un parámetro ajustable c diferente para cada compuesto, obtenemos la ecuación de van der Waals-Redlich-Kwong generalizada (vdW-RK), que ha sido utilizada o estudiada por diversos autores (Yelash y Kraska, 1999; Himpan, 1951; Fuller, 1976; Usdin y Mc Auliffe, 1976).

$$P_{vdW-RK} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+cb)} \quad \text{o}$$

$$Z_{vdW-RK} = \frac{1}{1-4\eta} - \frac{4\eta\tau}{(1+4c\eta)} \quad ; \quad \tau = \frac{a}{RTb} \quad ; \quad \eta = \frac{b}{4v} \quad (27)$$

Si en cambio hacemos que ambas constantes δ sean iguales a un parámetro ajustable c , obtenemos otro término atractivo generalizado de tres parámetros, que lleva a la ecuación conocida como Clausius EOS (Freze y Chevalier, 1978; Martin, 1979)

$$P_{Clau} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+cb)^2} \quad \text{o}$$

$$Z_{Clau} = \frac{1}{1-4\eta} - \frac{4\eta\tau}{(1+4c\eta)^2} \quad ; \quad \tau = \frac{a}{RTb} \quad ; \quad \eta = \frac{b}{4v} \quad (28)$$

Finalmente tenemos otra 3P-EOS cúbica, que toma la forma de RK o PR para valores particulares de un tercer parámetro, así como la ecuación 27 para vdW y RK. Mollerup encontró esta relación a fines de los setenta (ver Michelsen y Mollerup, 2004): si a la ecuación 21 agregamos la restricción

$$-\delta_1\delta_2 = \delta_1 + \delta_2 - 1 = c \quad (29)$$

tenemos una 3P-EOS que conecta las dependencias con la densidad de RK ($c = 0$) y PR ($c = 1$) a través de la expresión:

$$P_{RK-PR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b) \left(v + \frac{1-\delta_1}{1+\delta_1} b \right)} \quad \text{o}$$

$$Z_{RKPR} = \frac{1}{1-4\eta} - \frac{4\eta\tau}{(1+4\delta_1\eta) \left(1 + 4\frac{1-\delta_1}{1+\delta_1}\eta \right)} ; \quad \tau = \frac{a}{RTb} \quad ; \quad \eta = \frac{b}{4v} \quad (30)$$

Harmens y Knapp (1980) utilizaron la expresión alternativa:

$$P_{RKPR} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + (c+1)bv - cb^2)} \quad (31)$$

donde c es el parámetro de Mollerup definido en 29. Esta fue también implementada por Patel y Teja (1982), pero definiendo al tercer parámetro como el producto $c*b$. Sin embargo, la ecuación 30 provee una expresión más simple para la energía de Helmholtz (obtenida por integración, ecuación 2) y sus derivadas. Además muestra en forma más clara el rol de los parámetros δ . En particular, se advierte la presencia de un segundo polo, es decir un volumen en el cual una de las contribuciones de la presión tiende a infinito, cuando δ_2 es negativo (o $\delta_1 > 1$). Esto se ilustra en la Figura 3.

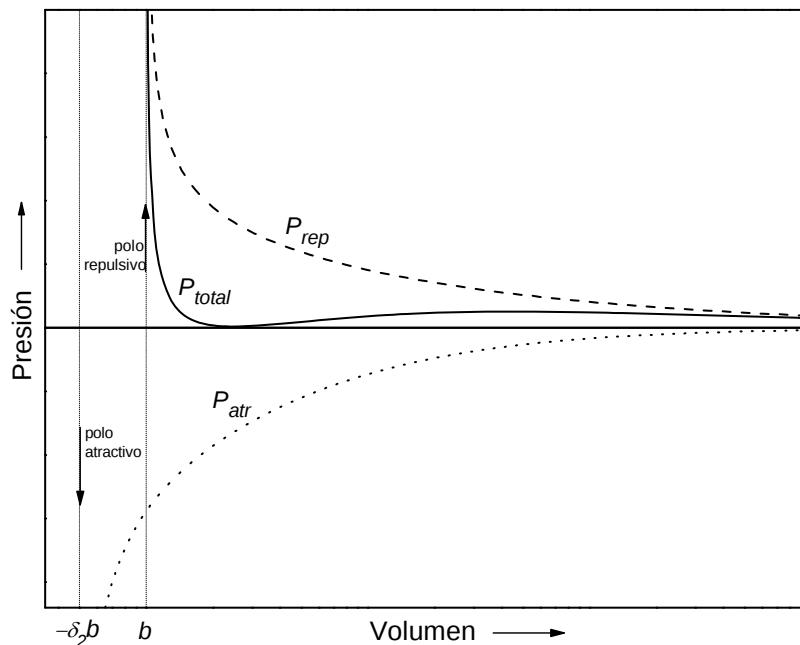


Figura 3 Isoterma P vs. v y las contribuciones atractiva y repulsiva en la RK-PR EOS.

Por último, puede también desarrollarse una 4P-EOS partiendo de la ecuación 21 y tratando a δ_1 y δ_2 como parámetros ajustables independientes. Esto lo hicieron Polishuk et al. (2000), mientras que Yelash y Kraska (1999) estudiaron la ecuación a nivel estructural y de variables adimensionales.

4.2.2- Las ecuaciones de estado SPHCT y PC-SAFT

De la misma manera que la ecuación 26 de Lee et al. (1985) puede considerarse una simplificación de la ecuación 25 de Alder (1972), a nivel de tres parámetros la SPHCT EOS fue propuesta por Kim et al. (1986) como una versión simplificada de la PHCT, manteniendo el rol del parámetro c de Prigogine:

$$Z_{SPHCT} = 1 + c \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} - Z_M c \frac{\eta\tau}{(0.7405 + \eta\tau)} \quad ;$$

$$\tau_{SPHCT} = e^{\left(\frac{T^*}{2T}\right)} - 1 \quad \eta_{SPHCT} = \frac{0.7405 V^*}{v} \quad (32)$$

donde T^* y V^* son los parámetros energético y repulsivo y Z_M , el máximo número de coordinación en la SPHCT, es una constante que generalmente toma los valores de 18 o 36. Nosotros usaremos $Z_M = 36$ como en el modelo original de Kim et al. (1986).

Análogamente a lo que hemos visto para ecuaciones cúbicas, las distintas EOS de tipo SAFT se diferencian entre sí por el término dispersivo o atractivo. Gross y Sadowski (2001) desarrollaron la versión de cadena perturbada PC-SAFT como una mejora sobre los términos dispersivos preexistentes, incluyendo 42 constantes universales. Los parámetros de compuesto puro no asociativo son los mismos que para la SAFT original: ε/k , σ y el número de segmentos m . Llevada a variables adimensionales, la expresión para el factor de compresibilidad de compuestos puros es

$$Z_{PC-SAFT} = m \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} - (m-1) \frac{1 + \eta - \eta^2/2}{(1-\eta)(1-\eta/2)}$$

$$- 6m\eta\tau(1 - 0.12e^{-3\tau})^{-3} \left\{ 2 \frac{\partial(\eta I_1(\eta))}{\partial\eta} + m\tau \left[C_1(\eta) \frac{\partial(\eta I_2(\eta))}{\partial\eta} + \frac{\partial C_1(\eta)}{\partial\eta} \eta I_2(\eta) \right] \right\}$$

$$\tau_{PC-SAFT} = \frac{\varepsilon}{kT} \quad \eta_{PC-SAFT} = \frac{N_A \pi m d^3}{6v} \quad d = \sigma(1 - 0.12e^{-3\tau}) \quad (33)$$

donde N_A es el número de Avogadro. Las funciones de la densidad I_1 , I_2 y C_1 , pueden encontrarse en la publicación original (Gross y Sadowski, 2001).

Así como en este tipo de ecuaciones el tercer parámetro, ya sea c o m , considera el efecto del largo de cadena, también se incorpora en algunos casos un cuarto parámetro para tener en cuenta otro factor de nivel molecular. Como ejemplos podemos mencionar el parámetro α de Boublik (1975) que tiene en cuenta la no esfericidad de las moléculas para modificar de la siguiente manera la expresión de Carnahan-Starling

$$Z = \frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3}{(1-\eta)^3} \quad ; \quad \eta = \frac{\pi\sqrt{2} v_0}{6v} \quad (34)$$

o el rango de potencial λ en la SAFT de rango variable (SAFT-VR, Gil-Villegas et al., 1997 y Galindo et al., 1998), la fracción de segmentos polares en una molécula x_p (PC-SAFT polar, Tumakaka y Sadowski, 2004), etc.

4.3- Dependencia con la temperatura de los parámetros atractivo y repulsivo

El uso de las ecuaciones cúbicas en particular mostró que para mejorar la reproducción de propiedades, especialmente la presión de vapor, es necesario el uso de un parámetro energético dependiente de la temperatura, como indica la ecuación 21.

En su ecuación original Redlich y Kwong (1949) propusieron la función universal $a(T) = a_c / \sqrt{T_r}$ donde a_c es el valor de a en el punto crítico y $T_r = T / T_c$. Esta fue mejorada sustancialmente por Soave (1972), dando lugar a la ecuación de estado conocida como de Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS). Soave calculó, para distintos compuestos, los valores de a que reproducían la presión de vapor experimental a cada temperatura. Correlacionando estos valores arribó a la expresión

$$a(T) = a_c \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (35)$$

donde m es una constante específica de cada compuesto y para la cual propuso la siguiente correlación en función del factor acéntrico

$$m_{SRK} = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (36)$$

Peng y Robinson (1976) adoptaron una dependencia con la densidad diferente para su ecuación (20) pero utilizando la misma expresión de la ecuación 35 propuesta por Soave, solo que con una correlación diferente para m , cuyos coeficientes obtuvieron por minimización de las desviaciones en presiones de vapor:

$$m_{PR} = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (37)$$

Muchas otras correlaciones fueron desarrolladas para la dependencia del parámetro energético con la temperatura en EOS cúbicas. Para un compendio y discusión de las mismas recomendamos ver los capítulos de Sandler et al. (1994) o de Anderko (2000).

En la gran mayoría de las EOS cúbicas, el parámetro repulsivo b es constante e igual al valor necesario para reproducir T_c y P_c . Algunos autores han propuesto expresiones para la dependencia de b con la temperatura en diversas EOS cúbicas (entre otros, Fuller, 1976, Heyen, 1981, Xu y Sandler, 1987). Trebble y Bishnoi (1986) mostraron que estas funcionalidades pueden llevar a cruces de isotermas si la derivada primera de b con la temperatura (db/dT) es negativa y a capacidades caloríficas negativas si la derivada segunda (d^2b/dT^2) es positiva, lo que encontraron en algunos casos para las ecuaciones de Fuller y de Heyen. Más tarde, Salim y Trebble (1991) concluyeron que cualquier dependencia de b con la temperatura resultará en la predicción de capacidades caloríficas isocóricas (C_V) negativas al alcanzar presiones suficientemente altas, y en consecuencia modificaron la ecuación de Trebble y Bishnoi (1987) dejando un b constante.

5- Reglas de mezclado

Todas las expresiones dadas en la sección 4 para distintas ecuaciones de estado son aplicables a fluidos puros. La extensión de cada uno de estos modelos al cálculo de propiedades de mezcla plantea la cuestión de cómo introducir las variables de composición. El enfoque más clásico considera a cada mezcla de composición dada como un pseudo-fluido puro, utilizando las mismas expresiones de A^r , P o Z que para un componente puro, pero calculando los parámetros repulsivo y atractivo de la mezcla (y eventualmente el tercero, cuarto, etc.) en función de la composición, interpolando de alguna manera entre los parámetros de los puros. Esto se conoce como el enfoque

de un fluido y ha sido extensamente aplicado en todo tipo de ecuaciones de estado, en especial cúbicas. Las expresiones matemáticas para el cálculo de parámetros de mezcla a partir de la composición y los parámetros puros reciben el nombre de reglas de mezclado. Las de mayor uso son las reglas de mezclado cuadráticas

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (38)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (39)$$

Estas deben complementarse con reglas de combinación, que establecen cómo calcular los parámetros cruzados a_{ij} y b_{ij} , siendo las mas frecuentes

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (40)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (41)$$

donde k_{ij} y l_{ij} son parámetros de interacción muy útiles en la correlación de datos de equilibrio. Si sólo un k_{ij} es utilizado ($l_{ij} = 0$) la ecuación 38 se reduce a una regla de mezclado lineal para el co-volumen

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (42)$$

la que también suele aplicarse a terceros y cuartos parámetros.

En ecuaciones de estado basadas en potenciales intermoleculares suelen usarse las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (43)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (44)$$

las que también pueden corregirse con parámetros de interacción, tal como en las ecuaciones 40 y 41. Una aplicación equivalente de estas reglas de combinación a los parámetros a y b de ecuaciones cúbicas resulta en las siguientes expresiones (Michelsen y Mollerup, 2004, capítulo 3):

$$b_{ij}^{\frac{1}{3}} = (1 - l_{ij}) \frac{b_{ii}^{\frac{1}{3}} + b_{jj}^{\frac{1}{3}}}{2} \quad (45)$$

$$\frac{a_{ij}}{b_{ij}} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\frac{a_{ii}}{b_{ii}} \frac{a_{jj}}{b_{jj}}} \quad (46)$$

Debe notarse que el modelo no cambiará esencialmente por adoptar las reglas de combinación clásicas (40 y 41) o las de Lorentz-Berthelot. Para comprobar esto consideremos las reglas de mezclado cuadráticas en las ecuaciones 38 y 39. Fijados los parámetros de componente puro, los parámetros de mezcla y sus derivadas con la composición dependerán de los valores de parámetros cruzados (tal como muestra la Figura 7 para el caso binario) sin importar de qué manera

estos fueron obtenidos, es decir qué regla de combinación y parámetros de interacción fueron utilizados. Por lo tanto, a una dada temperatura ambas reglas de combinación predecirán exactamente el mismo diagrama Pxy si los parámetros de interacción en cada caso son tales que se obtiene el mismo par de valores (a_{ij} , b_{ij}). Más aún, si el parámetro b de cada compuesto es independiente de la temperatura, exactamente el mismo diagrama global será predicho en ambos casos. En caso contrario, lo que se encuentra en raras excepciones, los mismos parámetros de interacción no podrán conducir a exactamente los mismos a_{ij} y b_{ij} para ambas reglas una vez que cambiamos la temperatura, y por tal razón se observarán diferencias en el diagrama global a medida que nos alejamos de la temperatura en la que (a_{ij} , b_{ij}) son los mismos para ambas reglas.

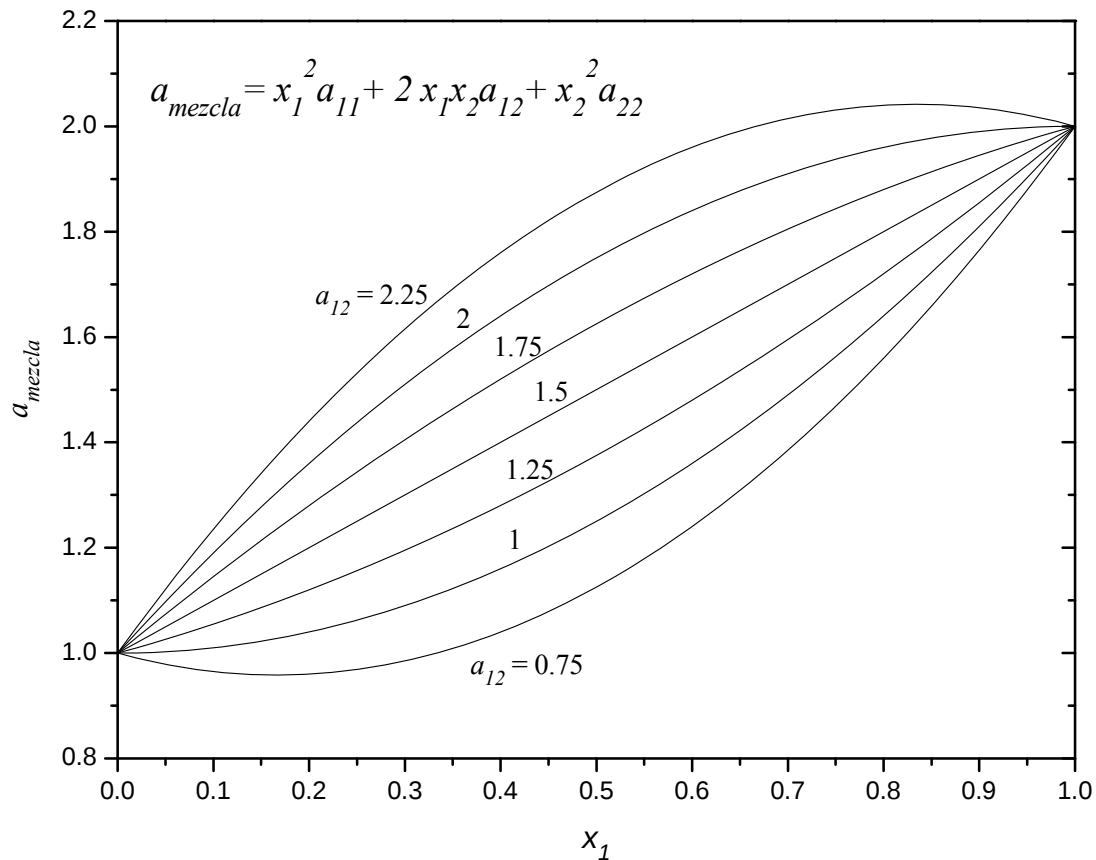


Figura 7 Parámetro de mezcla en sistemas binarios según regla de mezclado cuadrática (ec. 39) y para distintos valores del parámetro cruzado (en este ejemplo $a_{11}=2.0$ y $a_{22}=1.0$)

En ecuaciones de estado basadas en resultados de simulación molecular son mas frecuentes alternativas diferentes al modelo de van der Waals de un fluido. Por ejemplo, la expresión que Mansoori et al. (1971) encontraron para mezclas de esferas rígidas y que se reduce a la ecuación de Carnahan-Starling en el límite de compuesto puro

$$Z = \frac{\xi_3}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)^2} + \frac{(3-\xi_3)\xi_2^3}{\xi_0(1-\xi_3)^3} \quad ; \quad \xi_m = \frac{\pi N_A}{6v} \sum_i x_i \sigma_i^m \quad (47)$$

Esta expresión fue adoptada, por ejemplo, por las distintas ecuaciones de tipo SAFT para la contribución de esferas rígidas al término repulsivo. La contribución repulsiva total al factor de compresibilidad en la PC-SAFT (ver Gross y Sadowski, 2001) es mas compleja debido al tratamiento de las moléculas como cadenas de segmentos esféricos (ver ecuación 33 para

componentes puros), pero basada en los mismos “parámetros de mezcla”, en este caso definidos como

$$\zeta_n = \frac{\pi N_A}{6v} \sum_i x_i m_i d_i^n \quad (48)$$

donde el diámetro de segmento d_i es una función de la temperatura (ver ecuación 33) que a 0 K toma el valor σ_i . En cuanto a los términos dispersivos de la PC-SAFT, si bien aparece en muchas expresiones un número de segmentos medio $\bar{m}$, se encuentran también las siguientes reglas de mezclado

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (49)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (50)$$

que claramente no corresponden al modelo de un fluido. Los parámetros cruzados ϵ_{ij} y σ_{ij} se calculan según las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (43 y 44).

Algo muy similar ocurre con la SPHCT (Kim et al., 1986) en su término dispersivo de mezclas, si bien su expresión para el factor de compresibilidad es mucho más simple:

$$Z = 1 + \langle C \rangle \left[\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] - \frac{Z_M \langle C \rangle}{\left(1 + \frac{\langle C \rangle V}{\langle CV * Y \rangle} \right)} \quad (51)$$

El “parámetro atractivo de mezcla” en este caso está dado por²

$$\langle CV * Y \rangle = \sum_i \sum_j n_i n_j c_i V_{ji}^* \left[\exp \left(\frac{\epsilon_{ij} q_i}{2c_i T} \right) - 1 \right] \quad (52)$$

donde las reglas de combinación $\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}$; $\epsilon_{ii} = \frac{c_i T_i^*}{q_i}$

$$\text{y } V_{ij}^* = (1 - l_{ij}) s_i \left(\frac{(V_i^* / s_i)^{1/3} + (V_j^* / s_j)^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (53)$$

requieren especificar dos parámetros extra por componente: el número de segmentos s_i y el área molecular normalizada q_i . Tanto Kim et al. (1986) como van Pelt (1992) propusieron expresiones para ambos, en función de los parámetros c , T^* y V^* .

Se notará sin embargo, por comparación con la ecuación 32, que en la ecuación 51 se adopta el modelo de un fluido para el término repulsivo, donde

² Nótese que las ecuaciones 51 a 54 están expresadas en números de moles n_i y volumen total V (en lugar de fracciones molares y volumen molar), lo que es conveniente al momento de obtener y programar todas las derivadas de la energía residual de Helmholtz necesarias en cálculos de propiedades y equilibrio.

$$\eta = \frac{0.7405 \langle V^* \rangle}{V} ; \langle V^* \rangle = \sum_i n_i V_i^* \quad \text{y} \quad \langle C \rangle = \sum_i n_i C_i \quad (54)$$

Para un tratamiento más exhaustivo sobre reglas de mezclado y de combinación en general recomendamos el review de Sandler y Orbey (2000).

6- Parametrización de ecuaciones de estado

En las secciones anteriores presentamos y analizamos distintos tipos de ecuaciones de estado prestando atención a sus estructuras, tanto de términos repulsivos como atractivos, al número de parámetros en la dependencia con la densidad, a las dependencias con la temperatura implementadas para los parámetros, etc. como así también a la manera en que estas pueden extenderse para el cómputo de propiedades de mezclas a través de distinto tipo de reglas de mezclado.

En la presente sección, en cambio, discutiremos algunos aspectos relacionados a la utilización práctica de ecuaciones de estado, que requiere la asignación de valores a distintos parámetros a los fines de caracterizar cada compuesto y cada mezcla o interacción entre compuestos, lo que denominamos parametrización. Este tema, que no es trivial, recibe en general menos atención que el de las estructuras de ecuaciones de estado, lo que en nuestra opinión es un error. Por otro lado, en el área del modelado de propiedades termodinámicas y equilibrio entre fases, existe una muy variada gama de objetivos, enfoques y criterios diferentes, que van desde la rigurosidad teórica de la física molecular hasta el pragmatismo y la urgencia industrial. No obstante, estos diferentes enfoques suelen coexistir a menudo en los mismos journals o congresos, encontrándose con frecuencia un importante grado de subjetividad en los juicios emitidos acerca de modelos, estrategias de parametrización, etc., o al menos relatividad según el marco de referencia del investigador. Es por estas razones que dedicamos una sección completa a estos temas, la que podrá aparecer como más conceptual que las anteriores. En la primera sub-sección se explicitan algunos criterios en relación a la selección, desarrollo y parametrización de ecuaciones de estado, para luego discutir las diferentes estrategias existentes en cuanto al parametrizado de compuestos puros.

6.1- Los fluidos reales y su modelado

Ya definimos en la sección 1 a una ecuación de estado (EOS) como una expresión matemática explícita para el cálculo de la presión o de la energía de Helmholtz (a partir de la cual, presión y cualquier otra función termodinámica son derivables) en función de la temperatura, el volumen, constantes universales y parámetros que identifican a los compuestos e interacciones presentes.

No es posible determinar un número de parámetros que sea suficiente para describir exactamente el comportamiento de fluidos reales. Vimos en la sección 3 que distintas ecuaciones multiparamétricas han sido propuestas. Desde un punto de vista práctico, las mismas han resultado exitosas para correlacionar con gran precisión las propiedades de fluidos puros. No obstante, aun presentan pequeños errores, rangos limitados de aplicación (según los datos utilizados en la regresión de parámetros), y más importante, sus parámetros no tienen sentido o interpretación física, lo que dificulta su extensión a mezclas en el marco del enfoque de un fluido. Las razones de estas limitaciones no se encuentran sólo en la incertidumbre experimental de las bases de datos utilizadas, sino más bien en los siguientes hechos:

1. La materia está compuesta por moléculas y, por lo tanto, las variables que especifican completamente el estado termodinámico macroscópico nada nos dicen sobre el comportamiento microscópico del fluido, el que realmente determina las propiedades macroscópicas.
2. En principio, ni siquiera una imagen microscópica estática del fluido sería suficiente, dado que el equilibrio termodinámico es dinámico a un nivel microscópico. Un dado estado termodinámico se asocia no a un estado microscópico definido sino a un gran número de estos.
3. En un sentido riguroso, aún cada molécula es una entidad dinámica. Por ejemplo, las distancias de enlace tabuladas son en realidad distancias interatómicas promedio que, además, para niveles vibracionales excitados toman valores diferentes de aquellos en el estado no excitado o de referencia.

De acuerdo a la mecánica estadística, las propiedades macroscópicas son calculables como promedios de las propiedades en todos los posibles estados microscópicos o estados cuánticos para un dado ensamble o especificación de variables termodinámicas. Puede demostrarse que, en condiciones normales, la distribución de cada propiedad no especificada sobre la población de estados del ensamble es extremadamente centrada sobre el promedio, con muy pequeñas desviaciones. Esto permite realizar cálculos partiendo arbitrariamente de un ensamble, independientemente de qué variables sean fijadas en el sistema real de interés.

Las regiones críticas, tanto de compuestos puros como en mezclas, representan excepciones a lo indicado en el último párrafo, observándose un mayor aplanamiento relativo de las distribuciones de propiedades en un ensamble (Mc Quarrie, 2000), responsable de la aparente paradoja de “fluctuaciones de largo alcance” en densidad, capacidades caloríficas o composición (y el efecto visual de opalescencia en el punto crítico) en un sistema en equilibrio. Todo esto explica el comportamiento no clásico de los fluidos alrededor de puntos críticos, el que resulta muy difícil de reproducir con ecuaciones de estado. Aun ecuaciones como las de tipo SAFT (y especialmente estas, ver Pfohl y Brunner, 1998) sobreestiman los valores de temperatura y presión críticas cuando sus parámetros se obtienen por regresión de presiones de vapor y densidades saturadas (Cismondi et al., 2005). Suele señalarse que las ecuaciones de estado son sólo crudas aproximaciones al comportamiento real de los fluidos, acusándoselas de empirismo, en especial las de tipo van der Waals o cúbicas. Esto es absolutamente cierto, como también lo es que todo enfoque basado en simulación molecular o mecánica estadística está construido en cierto grado a partir de aproximaciones (por ejemplo, asumiendo un determinado potencial intermolecular entre esferas). Por lo tanto, si las aproximaciones estarán siempre presentes, nos enfrentamos a la cuestión de hasta qué punto ser rigurosos y qué nivel de empirismo tolerar en nuestros modelos.

Por otro lado, algunas nuevas EOS suelen presentarse como “basadas teóricamente” y en el mismo sentido ciertos cambios o nuevos términos son considerados “mejoramientos” sin evidencia real al respecto (un ejemplo de esto lo encontramos en la PC-SAFT, Gross y Sadowski, 2001). Más aun, ha sucedido muchas veces en la historia de la ciencia que lo que se creía empírico resultó no serlo, y el fundamento teórico sólo pudo entenderse tiempo después de que una ecuación fuese propuesta e implementada. Un buen ejemplo en el campo de la termodinámica es la expansión de virial para la presión en potencias de la densidad, la que constituye la base de las ya mencionadas ecuaciones multiparamétricas.

Para tomar una posición frente a estos dilemas, en particular –pero no solamente- desde un punto de vista ingenieril, proponemos los siguientes principios:

1. Mantener el modelo tan simple como sea posible y con un mínimo número de parámetros. Con el objeto de minimizar tiempos de cómputo, permitir la interpretación física de parámetros y facilitar el entendimiento del rol de cada término en una EOS, cualquier parámetro o complejidad adicional en las funciones matemáticas del modelo

debería adoptarse sólo si existe evidencia de una mejora en la capacidad para reproducir determinadas propiedades o comportamiento característico de sistemas.

2. Estas mejoras deben comprobarse en particular para mezclas, que son las que dan sentido a las EOS, al menos desde nuestros objetivos de correlación y predicción del equilibrio entre fases. También debe prestarse atención a propiedades de componentes puros, que son importantes como casos límite de mezclas, y para tener modelos aptos para ambos tipos de cálculos.
3. Los datos experimentales utilizados para comprobar tales mejoras deben ser confiables y cubrir un amplio rango de condiciones.

Cabe señalar que en el punto 1, al hablar de “reproducción” nos referimos a la capacidad de la EOS de reproducir el comportamiento experimental de diferentes sistemas sobre un importante rango de condiciones, y no a qué tan exactamente un dado set de parámetros reproduce algunos pocos datos específicos. En consecuencia, aquí aparece el problema de cómo determinar los parámetros con los que una EOS podrá ser evaluada apropiadamente. Se encontrará con frecuencia en la literatura que las capacidades de algunas ecuaciones de estado o reglas de mezclado son subestimadas, extrayéndose conclusiones erróneas y apresuradas debido al uso de parámetros que no son apropiados para los compuestos y/o interacciones considerados.

Una importante aclaración debe hacerse a esta altura, antes de pasar a la determinación de parámetros de compuesto puro primero y de interacciones binarias luego. La expresión “estimación de parámetros” suele utilizarse más a menudo que determinación, cálculo o asignación de valores. Esto puede llevar implícitamente a asumir la existencia de valores únicos para los parámetros de cada compuesto, como si estos fueran constantes físicas al igual que el peso molecular o momento dipolar. En cambio, una buena EOS es un conjunto ordenado de expresiones matemáticas con cierto compromiso entre fundamento físico y empirismo, que permite el cálculo aproximado de propiedades de fluidos reales una vez que parámetros razonables han sido identificados. Cualquier ecuación de estado en particular describe el comportamiento de un número infinito de compuestos virtuales, cada uno de ellos definido por un set de parámetros, y por cada par de los mismos un número infinito de mezclas binarias virtuales, cada una definida según los parámetros de interacción. Contrariamente a las diferencias discretas entre compuestos reales, la escala de compuestos virtuales de una EOS es continua. Por lo tanto, el modelado consiste en asociar cada compuesto real a uno virtual. El problema es que existen infinitas alternativas virtuales en un espacio continuo y que normalmente aquellas que se asemejan al compuesto real en términos de cierta propiedad y en un rango de condiciones dado, se diferencian más al cambiar de propiedad o región de temperatura, presión, etc., sin mencionar la incerteza que los datos experimentales introducen respecto al conocimiento del compuesto real. Así vemos que no existe una relación recíproca y única entre compuestos reales y sets de parámetros (compuestos virtuales) y lo que normalmente se hace es seleccionar los parámetros que minimicen las desviaciones con respecto a propiedades experimentales de interés en las regiones en que tales datos están disponibles. Podemos decir que una ecuación de estado es mejor cuanto mas se acerca a una relación recíproca entre compuestos reales y virtuales, es decir a que los parámetros sean esencialmente los mismos sin importar qué propiedades y condiciones fueron consideradas para su obtención. Por supuesto que, según este mismo criterio, la *mejor* EOS para algunas clases o familias de compuestos no necesariamente lo será para otras.

6.2- Determinación de parámetros de compuesto puro

Cada dato o propiedad en condiciones especificadas, cuya reproducción se imponga a una ecuación de estado, implica una restricción matemática a la determinación de parámetros. Por lo tanto, el máximo número de datos que pueden reproducirse en forma exacta por imposición está

dato por el número de parámetros del modelo. La Tabla 1 lista algunas de las propiedades o tipos de equilibrio de compuestos puros calculables con una EOS (complementada cuando haga falta por un método para el cálculo de fugacidades de sólido), y también experimentalmente accesibles. Se indican sus grados de libertad, es decir el número de variables independientes que deben especificarse para identificar un punto, y el número de variables dependientes en el espacio PVT. Este último indica además el número de condiciones o restricciones, y por lo tanto el número de parámetros a ser ajustados para cada punto experimental que se desee reproducir completamente en el espacio PVT.

Tabla 1 Propiedades reproducibles por imposición en la parametrización de compuestos puros

Propiedad	Grados de libertad	Variables dependientes (PVT)
Punto crítico: T_c , P_c , V_c	0	3
Punto triple: T_{tp} , P_{tp} , V_{Stp} , V_{Ltp} , V_{Vtp}	0	5
Saturación (LV, SL, SV)	1	3
Una fase: presión, densidad, entalpía y capacidad calorífica residuales, etc.	2	1

Como sabemos, existen dos puntos característicos en el diagrama de fases de cada compuesto puro: el punto triple y el punto crítico. Debido a la presencia del sólido, para el primero se requiere alguna información extra además de la EOS, de manera de poder calcular la fugacidad del sólido. En cuanto al punto crítico, las condiciones son:

$$P(V, T) = -\frac{\partial A(V, T)}{\partial V} = P_c \quad (55)$$

$$\frac{\partial P(V, T)}{\partial V} = -\frac{\partial^2 A(V, T)}{\partial V^2} = 0 \quad (56)$$

$$\frac{\partial^2 P(V, T)}{\partial V^2} = -\frac{\partial^3 A(V, T)}{\partial V^3} = 0 \quad (57)$$

Por lo tanto, el mínimo número de parámetros que debe tener una EOS para reproducir las tres coordenadas del punto crítico para cada compuesto es tres. Nótese sin embargo que no toda 3P-EOS permite reproducir las tres coordenadas de un punto crítico, debido a la poca amplitud de sus rangos de Z_c en algunos casos (ver por ejemplo la SPCHT EOS en la Figura 6).

6.2.1- Ecuaciones de estado cúbicas y las restricciones de punto crítico

De van der Waals (1873) en adelante casi toda EOS cúbica ha sido acompañada de procedimientos directos para determinar los valores de los parámetros a y b que satisfacen las ecuaciones 55 a 57 reproduciendo solo T_c y P_c . Los mismos consisten, de acuerdo a lo explicado en la sección 2.1, en despejar a y b a partir de los valores de η_c , τ_c y las definiciones de estos parámetros adimensionales. De esta manera, por ejemplo para la RK EOS ($\eta_c = b/4v_c = 0.065$, $\tau_c = a_c/RT_c b = 4.934$ y $Z_c = 1/3$), obtenemos las siguientes clásicas expresiones cuando se impone la reproducción de T_c y P_c :

$$b = 4\eta_c v_c = 4\eta_c \frac{Z_c RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (58)$$

$$a_c = \tau_c RT_c b = 4\tau_c \eta_c Z_c \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (59)$$

Si bien en principio los parámetros de un modelo clásico o de campo medio (es decir, que no considera el comportamiento singular de la región crítica) no deberían obtenerse a partir de datos de la región donde los efectos de fluctuaciones de largo alcance están presentes, las EOS cúbicas son de por sí bastante empíricas y esta práctica ha resultado satisfactoria por décadas en cuanto a requerimientos industriales usuales.

La correlación y predicción de presiones de vapor con EOS cúbicas fue mejorada notablemente con la introducción de una dependencia con la temperatura del parámetro atractivo (sección 4.3). Soave (1972) planteó que tal dependencia sea ajustada a cada compuesto en particular a través de un parámetro extra m (ecuación 6.35) que fue correlacionado con el factor acéntrico³. De esta manera, las típicas EOS cúbicas de dos parámetros más uno para la dependencia con la temperatura reproducen T_c y P_c por imposición y, aunque la sobreestimación de v_c suele ser importante, las curvas de presión de vapor pueden describirse con una exactitud razonable, al menos para compuestos no polares. Al no quedar parámetros en el modelo, no puede tomarse en cuenta otro tipo de información experimental y es bien sabido que en general las predicciones de densidades de líquido saturado, así como de distintas propiedades en las regiones de una fase, contienen errores importantes. Sin embargo, estas mismas EOS pueden perfectamente utilizarse dejando de lado sus parámetros “por defecto” y obteniéndolos en cambio a partir de correlacionar datos de interés como densidades, capacidades caloríficas, entalpías residuales, etc.

Para ecuaciones de estado de cuatro parámetros (4P-EOS) Polishuk et al. (2000) propusieron que además de T_c y P_c también el valor experimental de Z_c (y por lo tanto v_c) sea reproducido, y que el co-volumen b sea igual al volumen molar del líquido saturado en el punto triple, si bien esta última restricción condena al volumen de líquido saturado a ser sobreestimado, al menos en temperaturas próximas al punto triple.

6.2.2- Regresión de parámetros en ecuaciones de estado modernas

Como ya hemos visto en la sección 4, desde la década de los 70 se han desarrollado diversas ecuaciones de estado basadas parcialmente en resultados de simulación molecular. La mayoría de estas incorporaron de una u otra manera la expresión de Carnahan-Starling para esferas rígidas, modificándola en función de un tercer parámetro que tuviera en cuenta los grados de libertad rotacionales y vibracionales externos, la no esfericidad de la molécula o el largo de cadena, etc.

Desde los papers originales de estos modelos (ver por ejemplo Beret y Prausnitz, 1975, Deiters, 1982, Kim et al., 1986, Chapman et al., 1989, Gross y Sadowski, 2001) los tres parámetros en cada caso no fueron determinados de manera de reproducir coordenadas del punto crítico, como en el caso de EOS cúbicas. En cambio, fueron obtenidos por regresión de tantos datos como sea posible, minimizando desviaciones en la reproducción de presiones de vapor, densidades de líquido saturado y en algunos casos también densidades de vapor saturado y en regiones de una fase. Esta práctica mejoró la descripción de tales propiedades lejos de la región crítica pero condujo en la mayoría de los casos a importantes sobreestimaciones de T_c y P_c (Pfohl et al., 1998, Voutsas et al., 2000) lo que resulta perjudicial para el modelado de mezclas con fluidos supercríticos (Cismondi et al., 2005).

³ El parámetro m de Soave, o cualquier otro que defina la dependencia de un parámetro con la temperatura, no afecta las derivadas con el volumen a la temperatura crítica una vez que a_c fue fijado, por lo que las condiciones de punto crítico son insensibles al mismo. Esta es la razón por la que EOS como SRK o PR son clasificadas como de dos parámetros.

6.2.3- Reproducción simultánea de punto crítico y propiedades de saturación

El hecho de que los parámetros a y b de ecuaciones de estado cúbicas sean por defecto obtenidos a partir de T_c y P_c , mientras que 3P-EOS de mayor basamento teórico están asociadas generalmente a la regresión de parámetros, se debe básicamente a razones históricas y podemos ver que tales asociaciones son arbitrarias.

Dado que la reproducción de T_c y P_c insume dos grados de libertad, en ecuaciones de tres parámetros puede seguirse un enfoque mixto, utilizando el grado de libertad restante, dado por el tercer parámetro, para optimizar la predicción de otras propiedades pero dentro de la restricción del punto crítico. Por ejemplo, van Pelt et al. (1992) y Shaver et al. (1995) obtuvieron parámetros para la SPHCT EOS minimizando desviaciones en presiones de vapor, usando el volumen crítico y el parámetro c , respectivamente, como la variable independiente. Pfohl et al. (1998) evaluaron, para 12 EOS diferentes, el efecto del tercer parámetro sobre las desviaciones promedio tanto en presiones de vapor como densidades de líquido saturado. Obtuvieron en cada caso los parámetros que minimizan una función objetivo mixta, que consideró ambos tipos de datos con factores de peso de 0.5, sin apartarse de la reproducción de T_c y P_c .

Cismondi, Brignole y Mollerup (2005) analizaron sistemáticamente y para distintos compuestos los resultados que pueden obtenerse con modelos como la SPCHT EOS y la PC-SAFT EOS bajo la imposición de reproducir T_c y P_c .