

Ecuación de estado cúbica para sustancia pura usando los datos del segundo coeficiente del virial

F. de J. Guevara-Rodríguez

Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo

Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., 07730, México.

e-mail: fguevara@imp.mx

Received 3 November 2014; accepted 30 April 2015

En este trabajo se describe una metodología para determinar la ecuación de estado cúbica de una sustancia pura usando los datos experimentales del segundo coeficiente del virial, el punto crítico, y el factor acéntrico. Para todas las ecuaciones estado cúbicas, la compresibilidad crítica y el segundo coeficiente virial se relacionan a través de una restricción, la cual se muestra y se discute. Se encontró que la restricción tiene efectos importantes en las predicciones de las propiedades termodinámicas (diagrama de fases) y el segundo coeficiente del virial de la sustancia. A partir de una ecuación de estado cúbica, las predicciones resultantes de las propiedades termodinámicas y el segundo coeficiente virial no pueden describir de forma simultánea los datos experimentales. Esta conclusión se deriva de las evidencias numéricas.

Descriptores: Ecuación de estado cúbica; equilibrio de fases; segundo coeficiente del virial

In this work, a methodology to determine the cubic equation of state of a pure substance using experimental second virial coefficient data, the critical point, and the acentric factor, is described. For every cubic equation of state, the critical compressibility and the second virial coefficient are related through a restriction, which is shown and discussed. It was found that the restriction has important effects on the predictions of the thermodynamic properties (phase diagram) and the second virial coefficient of substance. From a cubic equation of state, the resulting predictions of thermodynamic properties and second virial coefficient cannot simultaneously describe the experimental data. This conclusion is derived from the numerical evidences.

Keywords: Ecuación de estado cúbica; equilibrio de fases; segundo coeficiente del virial.

PACS: 64.10.+h

1. Introducción

Una ecuación de estado cúbica es una herramienta ampliamente usada para predecir las propiedades termodinámicas de fluidos simples y sus mezclas. Desde el trabajo pionero de van der Waals [1,2], muchas otras ecuaciones de estado se han desarrollado [3-19] en donde las dos ecuaciones de estado más conocidas son la de Peng-Robinson y la de Redlich-Kwong-Soave. En lo general, una ecuación de estado cúbica tiene la siguiente estructura [20]

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

donde P , v , y T son la presión, el volumen por mol, y la temperatura, respectivamente. R ($= 83.145 \text{ bar cm}^3/\text{mol}^\circ\text{K}$) es la constante de los gases. El primer término de la Ec. (1) es la contribución repulsiva debido al tamaño de las moléculas. En este caso, el parámetro b está asociado al volumen molar ocupado por las moléculas del fluido y, por lo tanto, $v-b$ es el volumen disponible. El segundo término en la Ec. (1) tiene su origen en las interacciones atractivas entre las moléculas del fluido. En este caso, $a(T) > 0$ es una función positiva de la temperatura y está relacionada con el segundo coeficiente del virial $B(T)$, a saber,

$$a(T) = RT(b - B(T)). \quad (2)$$

Por otra parte, b , c , y d son los parámetros de la ecuación de estado cúbica (1) y dependen del fluido. Los parámetros b ,

c , y d son calculados usando las propiedades termodinámicas del fluido como el punto crítico, el factor acéntrico y el segundo coeficiente del virial, por mencionar algunos ejemplos. En lo particular, en este trabajo se presenta, desde el punto de vista pedagógico, una forma de calcular los parámetros b , c , y d usando el punto crítico y el segundo coeficiente del virial de la sustancia. De esta manera, en la siguiente sección se describe la metodología para alcanzar el objetivo del trabajo. En tercer apartado aplicaremos la metodología a un conjunto de sustancias puras y analizaremos el alcance de las ecuaciones de estado cúbicas. Finalmente, en el cuarto apartado se dará un breve resumen y las conclusiones.

2. Ecuación de estado

Considere un fluido puro confinado al volumen molar v y en contacto con un reservorio de calor a la temperatura T . La presión P del fluido se puede describir con la ecuación de estado cúbica (1). El primer paso consiste en “anclar” la ecuación de estado al punto crítico de la sustancia. En este caso, la primera y la segunda derivada volumétrica de la presión son nulas, es decir,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_c = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_c = 0. \quad (3)$$

Partiendo de la condición del punto crítico es como se determinan los parámetros b , c , y d . Las expresiones formales

para b , c , y d fueron derivadas en el trabajo [18] y los resultados son los siguientes

$$\frac{b}{v_c} = \frac{Z_c - 1 + \alpha}{Z_c}; \quad (4a)$$

$$\frac{c}{v_c} = \frac{Z_c - \frac{1}{2}\alpha + \alpha\sqrt{\alpha - \frac{3}{4}}}{Z_c}; \quad (4b)$$

$$\frac{d}{v_c} = \frac{Z_c - \frac{1}{2}\alpha - \alpha\sqrt{\alpha - \frac{3}{4}}}{Z_c}, \quad (4c)$$

donde $Z = Pv/RT$ es la compresibilidad del fluido evaluado en el punto crítico con la temperatura T_c , el volumen molar v_c y la presión P_c . Los datos del punto crítico, T_c , v_c y P_c , se obtienen de las mediciones en el laboratorio y, por lo tanto, son datos conocidos. Las expresiones dadas en las Ecs. (4a), (4b), y (4c) fueron derivadas en el trabajo [18] y, en dicho manuscrito, se proporcionan los pasos a seguir en donde el parámetro α está definido por $\alpha^3 = a(T_c)P_c/R^2T_c^2$.

$a(T)$ es una función positiva de la temperatura y depende del potencial de interacción entre las moléculas del fluido a través del segundo coeficiente del virial $B(T)$. En lo general, en el límite $T \rightarrow \infty$, la contribución debida a las interacciones moleculares es despreciable y, por lo tanto, $a(T)/RT \rightarrow 0^+$. Por supuesto, de la Ec. (2) y en el límite $T \rightarrow \infty$ se concluye con

$$b = \lim_{T \rightarrow \infty} B(T) = B_{hs}, \quad (5)$$

en donde B_{hs} es el coeficiente del virial para el fluido de esferas duras. Con este resultado y la Ec. (2), el parámetro $\alpha^3 = a(T_c)P_c/R^2T_c^2$ se calcula con

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{(B_{hs} - B(T_c))P_c}{RT_c}}. \quad (6)$$

Claramente, el valor de α es conocido solo si el punto crítico y el segundo coeficiente del virial de la sustancia son conocidos. Si dicha condición está presente, entonces el proceso para determinar la ecuación de estado asociada a la sustancia ha finalizado. Sin embargo, en la práctica, los datos del segundo coeficiente del virial no están disponibles y/o solo cubren un rango de temperaturas muy estrecho. En el caso de no contar con datos experimentales para $B(T)$ entonces el proceso para determinar la ecuación de estado de la sustancia no ha concluido y será necesario utilizar alguna otra propiedad termodinámica del fluido (como, por ejemplo, el factor acéntrico) para este propósito. Este caso lo veremos más adelante en detalle. En el segundo caso, los datos experimentales disponibles para $B(T)$ deben ser ajustados con alguna propuesta razonable para $B(T)$ y esperar que la función $B(T)$ que se proponga ofrezca resultados que aproximen los datos faltantes. En este caso, el proceso para determinar la ecuación de estado de la sustancia ha concluido y estamos preparados para predecir cualquier otra propiedad termodinámica del fluido como, por ejemplo, el diagrama de

coexistencia y la temperatura de ebullición. En ambos casos, contar con una propuesta razonable para $B(T)$ es importante y necesario. En el siguiente apartado se presenta una alternativa para $B(T)$.

2.1. Coeficiente del Virial

Afortunadamente, el segundo coeficiente del virial tiene una expresión analítica para un fluido cuyas partículas interactúan con el potencial de pozo cuadrado [21-26]. El resultado al que se hace referencia es el siguiente

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 [1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/RT} - 1)], \quad (7)$$

en donde σ , λ , y ε son el diámetro de esfera dura, el ancho y la profundidad de la región atractiva en el potencial de pozo cuadrado. En la práctica, los parámetros σ , λ , y ε son considerados como parámetros ajustables que se determinan con los datos experimentales de $B(T)$. En la Tabla I se presentan los valores de los parámetros σ , λ , y ε que fueron calculados para algunas sustancias y reportados en el trabajo de Sherwood y Prausnitz [27]. Podemos decir que, para las sustancias en la Tabla I, $B(T)$ está disponible y, por lo tanto, se puede determinar la ecuación de estado (1). Por supuesto, para cualquier otra sustancia no incluida en la Tabla I, la Ec. (7) es una propuesta razonable para $B(T)$. En este caso, los parámetros σ , λ , y ε son calculados a través de alguna otra propiedad termodinámica de la sustancia como el factor acéntrico. Con este propósito en mente, en el siguiente apartado se describe la coexistencia líquido-vapor.

2.2. Coeficiente de la fugacidad

Para un fluido puro en contacto con un reservorio de calor a temperatura constante T y sin intercambio de materia, la ecuación mecánica está definida por

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} = -P, \quad (8)$$

TABLA I. Parámetros del potencial de pozo cuadrado calculados a partir de los datos experimentales del segundo coeficiente del virial [27].

Substancia	λ	σ (Å)	ε/R (°K)
Argón	1.70	3.067	93.3
Kriptón	1.68	3.278	136.5
Metano	1.60	3.355	142.5
Xenón	1.64	3.593	198.5
Tetrafluoro de metano	1.48	4.103	191.1
Neopentano	1.45	5.422	382.6
Nitrógeno	1.58	3.277	95.2
Dióxido de carbono	1.44	3.571	283.6
n-pentano	1.36	4.668	612.3
Benceno	1.38	4.830	620.4

en donde P es la presión del fluido confinado al volumen V , n es el número total de moles del fluido, y A es la energía libre de Helmholtz. Integrando la ecuación mecánica se obtiene la siguiente expresión para la energía libre

$$A = A_* + n \int_v^{v_*} P(v') dv', \quad (9)$$

en donde $v = V/n$ es el volumen molar y $A_* = A(v_*)$ es la energía libre asociada al volumen v_* del estado de referencia. Por otra parte, la Ec. (9) es general y para el caso del gas ideal se tiene entonces

$$A^{(\text{ideal})} = A_*^{(\text{ideal})} + n \int_v^{v_*} \frac{RT}{v'} dv'. \quad (10)$$

La Ecs. (9) y (10) nos permiten definir la energía libre residual como $\Delta A \equiv A - A^{(\text{ideal})}$ y se calcula formalmente de la siguiente manera

$$\Delta A = n \int_v^{\infty} \left[P(v') - \frac{RT}{v'} \right] dv'. \quad (11)$$

En la Ec. (11) se ha hecho uso del siguiente resultado para el estado de referencia en el límite de dilución infinita, a saber,

$$\lim_{v_* \rightarrow \infty} (A_* - A_*^{(\text{ideal})}) = 0. \quad (12)$$

A partir de la energía libre residual se calcula el coeficiente de la fugacidad ϕ de la siguiente manera

$$\ln(Z\phi) = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial n} \right)_{T,V}, \quad (13)$$

en donde $V = nv$ es el volumen que ocupa el fluido, $Z = Pv/RT$ es la compresibilidad, y el coeficiente de la fugacidad $\phi = f/P$ es proporcional a la fugacidad f del fluido a la presión P . Al sustituir la Ec. (1) para la presión P en la Ec. (13) se obtiene la expresión para el logaritmo del coeficiente de la fugacidad, a saber,

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z) + \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) - \frac{a(T)}{RT(c-d)} \ln \left(\frac{v-d}{v-c} \right). \quad (14)$$

Finalmente, con el resultado del coeficiente de la fugacidad ϕ se determina el equilibrio líquido-vapor a través de las condiciones $T^{(liq)} = T^{(vap)}$, $P^{(liq)} = P^{(vap)}$, y $\phi^{(liq)} = \phi^{(vap)}$.

Por otra parte, el estado termodinámico a la temperatura $T = 0.7 T_c$ es comunmente usado para determinar la ecuación de estado. Para dicha temperatura, el fluido presenta la coexistencia líquido-vapor y la presión de vapor saturado es usado para definir el factor acéntrico de la substancia, a saber,

$$\omega = -\log_{10} \left(\frac{P^{(vap)}}{P_c} \right) - 1. \quad (15)$$

Por supuesto, los parámetros σ , λ y ε se calculan de tal suerte que la ecuación de estado se “ancla” al estado termodinámico definido por el factor acéntrico en (15). Como veremos en el siguiente apartado, el estado termodinámico asociado al factor acéntrico es suficiente para determinar la ecuación de estado cúbica de la substancia.

2.3. Algoritmo numérico

Supongamos en este momento que σ_n , λ_n y ε_n son ciertos valores iniciales, entonces, el primer paso consiste en evaluar α_n con la Ec. (6) y el parámetro b_n con la Ec. (4a) usando los datos iniciales.

Por otra parte, partiendo de la Ec. (7) se deduce que $B_{hs} = (2/3)\pi\sigma^3$ y, por lo tanto, de la Ec. (5) se actualiza el valor del parámetro σ , a saber,

$$\sigma_{n+1} = \sqrt[3]{\frac{3b_n}{2\pi}}. \quad (16)$$

En el tercer paso se actualiza el valor del parámetro λ . En esta etapa el coeficiente del virial $B(T_c)$ dado por la Ec. (7) se sustituye en la función $a(T_c)$ dado por la Ec. (2). El resultado que se obtiene es el siguiente $a(T_c) = RT_c b(\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/RT_c} - 1)$. A partir de este resultado y la ecuación $\alpha^3 = a(T_c)P_c/R^2T_c^2$ se calcula el nuevo valor para λ con la siguiente ecuación

$$\lambda_{n+1} = \sqrt[3]{1 + \frac{\alpha_n^3 v_c}{Z_c b_n (e^{\varepsilon_n/RT_c} - 1)}}. \quad (17)$$

En el cuarto paso se actualiza el valor del parámetro ε . En esta etapa se calcula la coexistencia líquido-vapor para la temperatura $T = 0.7 T_c$. Con el valor de la presión del vapor saturado se construye la función $f(\varepsilon_n) = \omega + \log_{10}(P_n^{(vap)}/P_c) + 1$. El nuevo valor para ε es la raíz positiva de f , es decir, $f(\varepsilon_{n+1}) = 0$. De esta manera, el nuevo valor ε_{n+1} satisface la Ec. (15).

Por supuesto, los cuatro pasos que se han descrito se iteran hasta alcanzar la condición $\max(|\sigma_{n+1} - \sigma_n|/\sigma_n, |\lambda_{n+1} - \lambda_n|/\lambda_n, |\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n|/\varepsilon_n) < \delta$, en donde δ es cierto criterio de convergencia.

3. Resultados

Para ilustrar la metodología que se ha descrito en este manuscrito usaremos tres substancias a saber: el benceno [28], el metano y el dióxido de carbono. En la Tabla I el lector encontrará los datos para σ , λ , y ε que fueron calculados por Sherwood y Prausnitz [27] a partir de los datos experimentales disponibles del segundo coeficiente del virial de varias substancias. En lo particular, usaremos los datos para el benceno. En la Fig. 1, los resultados de la Ec. (7) son mostrados con la curva continua (en azul) y los datos experimentales se muestran con los símbolos (en rojo). Claramente, los resultados predichos por la Ec. (7) están de acuerdo con los datos

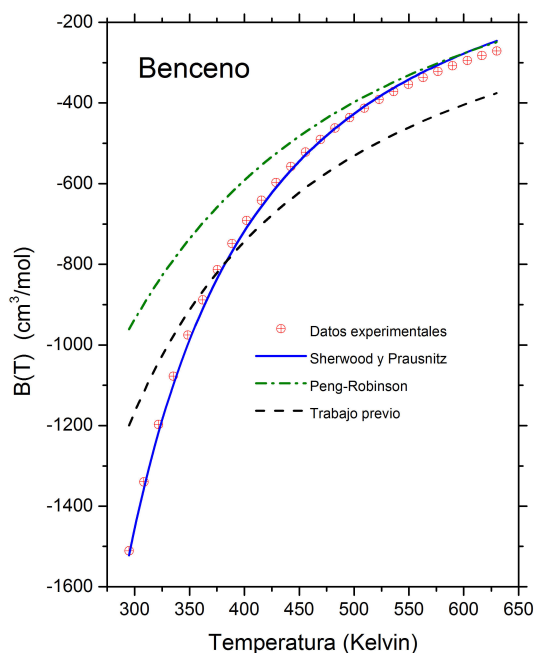


FIGURA 1. Segundo coeficiente del virial del benceno. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [28]; La curva trazo-punto (en verde) corresponde a la ecuación de estado de Peng-Robinson [6]; La curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18]; Finalmente, la curva sólida (en azul) corresponde a la Ec. (7).

experimentales al menos en el rango de valores de la temperatura de la Fig. 1.

Por otra parte, los datos del punto crítico y el factor acéntrico del benceno [30,34,35] son los siguientes: $T_c = 562.6$ Kelvin, $P_c = 49.2$ bar, $v_c = 256.9$ cm^3/mol , y $\omega = 0.207$. Con la función $B(T)$, ilustrada en la Fig. 1, y los datos del punto crítico se determina los parámetros b , c , y d de la ecuación de estado cúbica del benceno usando las Ecs. (4)-(7). Posteriormente, con la ecuación de estado cúbica resultante se calcula el diagrama de coexistencia líquido-vapor. El diagrama de equilibrio de fases del benceno se muestra en la Fig. 2 con la curva continua (en azul). En la misma Fig. 2 se muestra con los símbolos (en rojo) los datos experimentales de la curva de coexistencia del benceno. Claramente, los resultados predichos por la ecuación de estado cúbica no están en acuerdo con los datos experimentales, a pesar de que la Ec. (7) describe los datos experimentales del coeficiente del virial (ver Fig. 1). La desviación observada en la Fig. 2 es debida a que el valor experimental de la compresibilidad crítica del benceno, $Z_c^{(\text{exp})} = 0.270$, se modificó al valor $Z_c^{(\text{cal})} = 0.3378$ para que la función $B(T)$, sin ningún cambio, pudiera satisfacer la condición dada por la Ec. (5). Este hecho nos indica que existe una restricción entre la compresibilidad crítica Z_c y el segundo coeficiente del virial a través de la Ec. (5), cuyos efectos son claros como se puede apreciar en las Figs. 1 y 2.

En el trabajo previo [18], los parámetros σ , λ , y ε fueron considerados como cantidades ajustables que se calcularon usando el algoritmo descrito en este trabajo y usando el valor

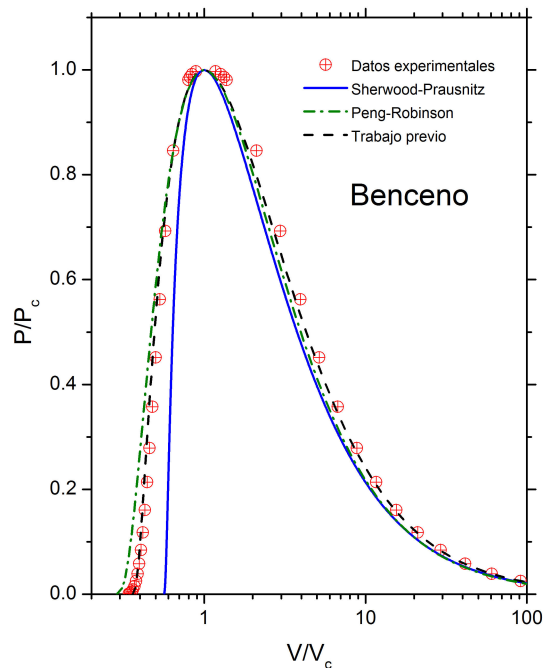


FIGURA 2. Diagrama de coexistencia líquido-vapor del benceno. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [28]; La curva trazo-punto (en verde) corresponde a la ecuación de estado de Peng-Robinson [6]; La curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18]; Finalmente, la curva sólida (en azul) corresponde a la Ec. (7).

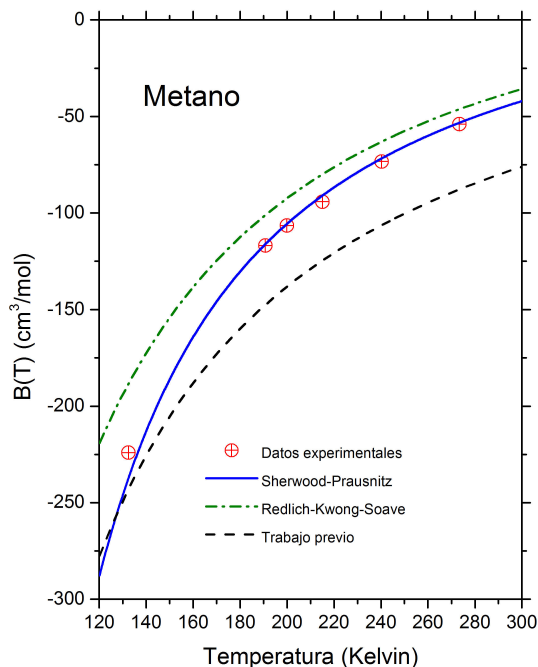


FIGURA 3. Segundo coeficiente del virial del metano. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [29]; La curva trazo-punto (en verde) corresponde a la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave [5]; La curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18]; Finalmente, la curva sólida (en azul) corresponde a la Ec. (7).

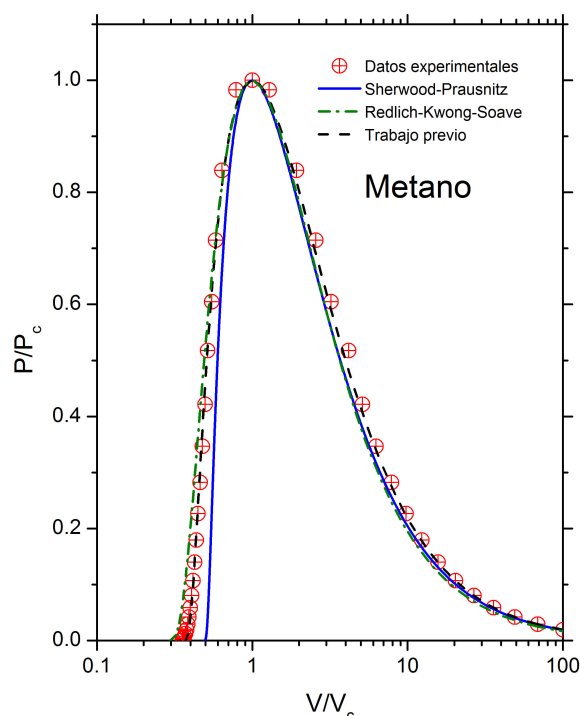


FIGURA 4. Diagrama de coexistencia líquido-vapor del metano. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [30]; La curva trazo-punto (en verde) corresponde a la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave [5]; La curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18]; Finalmente, la curva sólida (en azul) corresponde a la Ec. (7).

$Z_c^{(\text{exp})} = 0.270$ del benceno. En este caso, los datos obtenidos para σ , λ , y ε son los siguientes: $\sigma = 4.1558 \text{ \AA}$, $\lambda = 2.2496$, y $\varepsilon/R = 253.04 \text{ Kelvin}$. Una simple inspección nos muestra que estos datos difieren notablemente de los datos reportados por Sherwood y Prausnitz [27] (ver la Tabla I). Sin embargo, la curva de coexistencia líquido-vapor que resulta de la ecuación de estado cúbica, reportada en el trabajo previo [18] e ilustrada en la Fig. 2 con la curva punteada (en negro), describe los datos experimentales. Por otra parte, el coeficiente del virial asociada a esta ecuación de estado se calcula con ayuda de la Ec. (2). En la Fig. 1, se ilustra con la curva punteada (en negro) el coeficiente de virial y, claramente, las predicciones de $B(T)$ difieren notablemente de los datos experimentales, a pesar de que la ecuación de estado predice correctamente los datos experimentales del diagrama de equilibrio de fases mostrado en la Fig. 2. Nuevamente, este hecho nos indica que la Ec. (5) establece cierta restricción entre la compresibilidad crítica Z_c y el coeficiente del virial $B(T)$, cuyos efectos son evidentes en las predicciones termodinámicas de cualquier ecuación de estado cúbica. Para verificar esta aseveración, en la Fig. 2 se han incluido con la curva a trazo-punto (en verde) los resultados para el diagrama de coexistencia del benceno obtenidos con la ecuación de estado de Peng-Robinson. Claramente, el diagrama de fases resultante está de acuerdo con los datos experimentales, sin embargo, los resultados del coeficiente del virial asociados a la ecuación de Peng-Robinson difieren notablemente de los datos experimentales de $B(T)$.

Esto último lo podemos apreciar en la Fig. 1 con la curva en trazo-punto (en verde).

El segundo ejemplo en este apartado corresponde al metano. Los resultados y los datos experimentales para el coeficiente del virial del metano se presentan en la Fig. 3, mientras que los resultados y datos experimentales para el diagrama de equilibrio de fases se encuentran en la Fig. 4. Una rápida inspección a estas últimas dos Figs. 3 y 4, nos permite concluir que lo observado en el caso del benceno también está presente en el caso del metano. Nuevamente, la Ec. (7) definida con los datos de la Tabla I para el metano da resultados para el coeficiente del virial que están de acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, al igual que en el caso del benceno, el valor experimental de la compresibilidad crítica del metano $Z_c^{(\text{exp})} = 0.290$ se modificó con el valor $Z_c^{(\text{cal})} = 0.3383$ para satisfacer la condición $b = B_{hs}$. Como consecuencia de ello, la ecuación de estado resultante predice el diagrama de equilibrio de fases con notables desviaciones con respecto a los datos experimentales. Nuevamente, en el trabajo previo [18], los valores $\sigma = 3.0 \text{ \AA}$, $\lambda = 2.674$, y $\varepsilon/R = 49.08 \text{ Kelvin}$ fueron calculados los datos $T_c = 190.6 \text{ Kelvin}$, $P_c = 46.4 \text{ bar}$, $v_c = 99.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y $\omega = 0.016$ del metano. De esta manera, la ecuación de estado resultante predice resultados para el diagrama de separación de fases que están de acuerdo con los datos experimentales como se puede apreciar en la Fig. 4. Sin embargo, la Ec. (7) que usa los datos calculados $\sigma = 3.0 \text{ \AA}$, $\lambda = 2.674$, y $\varepsilon/R = 49.08 \text{ Kelvin}$ da lugar a resultados para el coeficiente de virial que exhibe notables desviaciones con respecto a los datos experimentales como se puede apreciar en la Fig. 3.

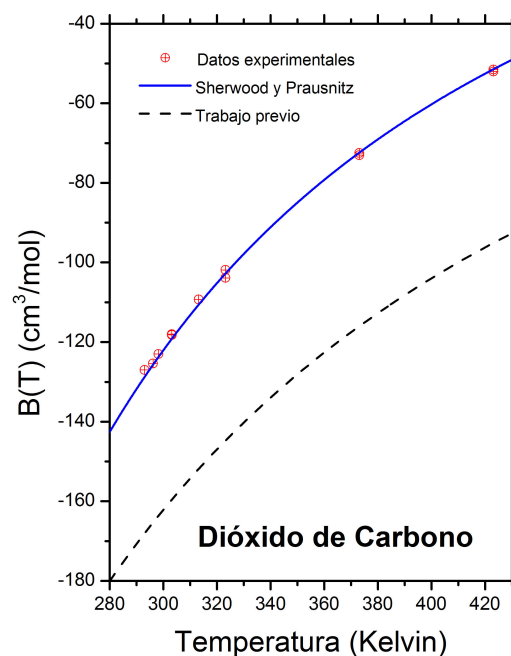


FIGURA 5. Segundo coeficiente del virial del dióxido de carbono. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [31,32]; La curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18]; Finalmente, la curva sólida (en azul) corresponde a la Ec. (7).

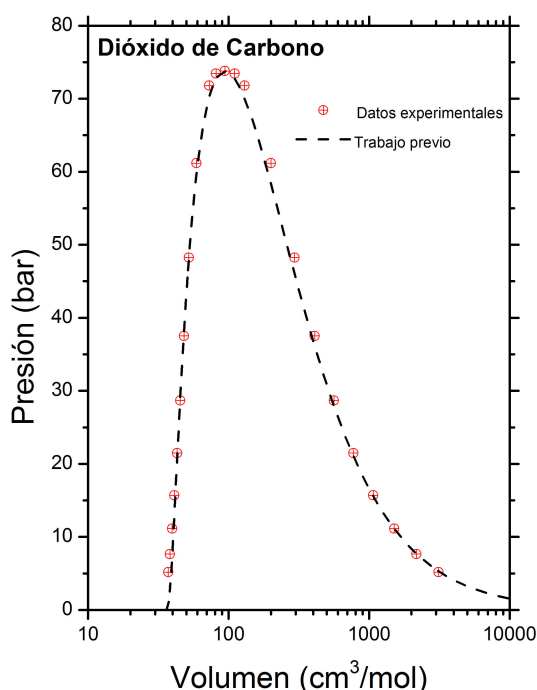


FIGURA 6. Diagrama de coexistencia líquido-vapor del dióxido de carbono. Los símbolos (en rojo) son los datos experimentales [33]; Finalmente, la curva segmentada (en negro) corresponde a la ecuación de estado reportada en el trabajo [18].

El tercer caso corresponde al dióxido de carbono y presenta cierta peculiaridad que describiremos enseguida. En la Fig. 5 se presentan los datos experimentales del segundo coeficiente del virial. Claramente, la función $B(T)$ con los parámetros calculados por Sherwood y Prausnitz [27] ajustan los datos experimentales como podemos observar a través de los resultados calculados e ilustrados con la curva sólida en azul. Sin embargo, al usar la función $B(T)$ para determinar la ecuación de estado cúbica correspondiente encontramos que el valor del parámetro $\alpha < 3/4$ y, por lo tanto, los parámetros c y d en las Ecs. (4b) y (4c) son complejos conjugados. Por este motivo, y respetando el alcance de este trabajo, podemos decir que no existe una ecuación de estado cúbica asociada a los datos experimentales del segundo coeficiente del virial del dióxido de carbono. Por otra parte, la ecuación de estado cúbica dada por (1) es usada para describir los datos experimentales del diagrama de coexistencia del dióxido de carbono. Los resultados obtenidos con la Ec. (1) se presentan con la curva a trazos en la Fig. 6 y describen los datos experimentales mostrados con los símbolos, sin embargo, los resultados para el segundo coeficiente del virial asociada a esta ecuación de estado presentan una notoria desviación con respecto de los datos experimentales como podemos observar en la Fig. 5 con la curva a trazos en color negro.

La evidencia numérica sugiere que la condición $b = B_{hs}$ establece una restricción entre Z_c y $B(T)$. Debido a esta restricción, cualquier ecuación de estado cúbica dada por (1) no puede describir simultáneamente las propiedades termodinámicas y el coeficiente del virial de una sustancia pura. Esta aseveración se puede apreciar con la ecuación de estado de Readlich-Kwong-Soave para el metano. En este caso, los resultados predichos para diagrama de equilibrio de fases con la ecuación de Readlich-Kwong-Soave están de acuerdo con los datos experimentales, sin embargo, los resultados correspondientes del coeficiente del virial se alejan de los datos experimentales.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado una metodología para determinar la ecuación de estado cúbica de una sustancia pura a partir de la información del punto crítico y el segundo coeficiente del virial. Se ha demostrado que los datos del punto crítico y el segundo coeficiente del virial son suficientes para determinar la ecuación de estado cúbica (1). Sin embargo, y por otra parte, si no se cuenta con la información del segundo coeficiente del virial entonces los parámetros σ , λ , y ε en la Ec. (7) son parámetros de ajuste que se calculan con los datos del estado termodinámico asociado al factor acéntrico de la sustancia. En este caso se presentó el algoritmo numérico para calcular los parámetros σ , λ , y ε usando la información del estado termodinámico correspondiente al factor acéntrico de la sustancia.

La metodología descrita en este trabajo se aplicó, a manera de ejemplo, a tres sustancias: el benceno, el metano, y el dióxido de carbono. En estos ejemplos se encontró que la ecuación de estado resultante describe satisfactoriamente los datos experimentales del diagrama de equilibrio de fases. Sin embargo, los resultados predichos para el coeficiente del virial asociado a la ecuación de estado exhibe desviaciones notables con los datos experimentales. Las evidencias numéricas que resultan del segundo coeficiente del virial y el diagrama del equilibrio de fases sugieren que la condición $b = B_{hs}$ establece una restricción entre la compresibilidad crítica Z_c y el coeficiente del virial $B(T)$. Dicha restricción nos conduce a la siguiente conclusión: Toda ecuación de estado cúbica no puede describir simultáneamente las propiedades termodinámicas y el coeficiente del virial de una sustancia pura.

Agradecimientos

El autor agradece al Instituto Mexicano del Petróleo el apoyo a través del proyecto D.61017.

1. J.D. van der Waals, *Doctoral Dissertation* (Leiden, Holland, 1873).
2. J.S. Rowlinson, J.D. van der Waals: *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
3. R. Clausius, *Ann. Phys.* **9** (1880) 337.
4. Otto Redlich and J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.* **44** (1949) 233.
5. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27** (1972) 1197.
6. Ding-Yu Peng and Donald B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **15** (1976) 59.
7. A. Harmens, *Cryogenics* **17** (1977) 519.
8. J.J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **18** (1979) 81.
9. G. Schmidt and H. Wenzel, *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980) 1503.
10. A. Harmens and H. Knapp, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **19** (1980) 291.
11. W.L.K. Jr., *Fluid Phase Equilibria* **9** (1982) 79.
12. N.C. Patel and A.S. Teja, *Chem. Eng. Sci.* **37** (1982) 463.
13. Y.S. Wei and R.J. Sadus, *AIChE J.* **46** (2000) 169.
14. Kh. Nasrifar and M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilibria* **190** (2001) 73.
15. Chong H. Twu, Vince Tassone, and Wayne D. Sim, *AIChE J.* **49** (2003) 2957.
16. F. Esmaeilzadeh and M. Roshanfekr, *Fluid Phase Equilibria* **239** (2006) 83.
17. A. Lucia, *J. Thermodynamics* **2010** (2010) 238365.
18. F. de J. Guevara-Rodríguez, *Rev. Mex. Fis.* **57** (2011) 125.
19. A. Jarrahan and E. Heidaryan, *Fuel* **134** (2014) 333.
20. V. Abovsky, *Fluid Phase Equilibria* **376** (2014) 141.
21. D. MacQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper Collins Publishers, New York, 1976).
22. T. Kihara, *Rev. Modern Phys.* **25** (1953) 831.
23. S. Katsura, *Phys. Rev.* **115** (1959) 1417.
24. J.A. Barker and J.J. Monaghan, *J. of Chem. Phys.* **36** (1962) 2558.
25. E.H. Hauge, *J. of Chem. Phys.* **39** (1963) 389.
26. S. Katsura, *J. of Chem. Phys.* **45** (1966) 3480.
27. A.E. Sherwood and J.M. Prausnitz, *J. of Chem. Phys.* **41** (1964) 429.
28. A. Pompe and T.H. Spurling, *Virial coefficients for Gaseous Hydrocarbons* (C.S.I.R.O., Australia, 1974).
29. A.E. Hoover, I. Nagata, J. Thomas W. Leland, and R. Kobayashi, *J. of Chem. Phys.* **48** (1968) 2633.
30. D.L. Katz and A. Firoozabadi, *J. Petroleum Technol.* **30** (1978) 1649.
31. C.A. Renner, *J. Chem. Eng. Data* **35** (1990) 314.
32. D.S. Viswanath, *J. Chem. Thermodyn.* **21** (1989) 989.
33. S. Angus, B. Armstrong, K.M. de Reuck, V.V. Altunin, O.G. Gadetskii, G.A. Chapela, and J. S. Rowlinson, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide* (Pergamon Press, 1976), ISBN 9780080209241.
34. N.B. Vargaftik, *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* (John Wiley & Sons, New York, 1975).
35. C.H. Whitson and M.R. Brule, *Phase Behavior* (Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 2000), ISBN 9781555630874.