

EVALUACIÓN DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO QUÍNTICA PARA DETERMINAR PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SUSTANCIAS PURAS

Natalia A. Pino*, Luis A. Forero*, Jorge A. Velásquez**†

*Universidad Pontificia Bolivariana, Grupo PULPA Y PAPEL. Cir. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia.

Recibido 15 Febrero 2010; aceptado 02 Junio 2010
Disponible en línea: 25 Junio 2010

Resumen: Se revisa y evalúa la ecuación de estado quíntica propuesta por Koziol ([Koziol, 2008](#)). Se implementa el método de Bairstow para hallar numéricamente todas las raíces del factor de compresibilidad. El artículo original no presenta un método para identificar las raíces correspondientes al líquido y al vapor. Se propone un procedimiento con base en el cálculo del coeficiente de fugacidad de cada una de las fases para identificar las raíces correspondientes al líquido y al vapor. Se desarrolla un complemento de EXCEL que permite calcular el coeficiente de fugacidad, el factor de compresibilidad y la presión de vapor a partir de los parámetros de la ecuación y las variables apropiadas. Los resultados obtenidos para diversas sustancias muestran un ajuste aceptable similar al de ecuaciones cúbicas de estado populares. Se demuestra que dichos resultados discretos se deben a la manera en que se determinan los parámetros de la ecuación. Se plantea una nueva manera para determinar dichos parámetros. *Copyright © 2010 UPB.*

Palabras clave: Sustancias Puras, Ecuación Quíntica, Raíces Estables, Parámetros, Punto de Saturación, Propiedades Termodinámicas.

Abstract: A quintic equation of state proposed by Koziol ([Koziol, 2008](#)), is reviewed and evaluated. The Bairstow's numerical method is used to find the roots of the compressibility factor. In the original paper, a method to identify the stable roots for the liquid and vapor is not evaluated. The calculation of fugacity coefficient for each phase is proposed as a methodology to identify the stable roots in the liquid and in the vapor state. An Excel add-in is developed and used to calculate the fugacity coefficient, the compressibility factor and vapor pressure of pure substances by the parameters and variables of the equation. The results obtained for different substances show an acceptable fit, similar to the popular cubic equations of state. The method for calculate the parameters of equation of state is the responsible for the poor values obtained. A new way to determine these parameters is proposed.

Keywords: pure substances, quintic equation, stable roots, parameters, saturation point, thermodynamic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Predecir el comportamiento de un fluido de proceso, es una de las principales necesidades a nivel industrial, que ha logrado suplirse con el uso de las ecuaciones de estado. Éstas últimas, surgen debido a la carencia de ecuaciones

universales, que sean útiles para el cálculo de propiedades termodinámicas de sustancias puras y mezclas.

El problema de establecer una única ecuación de estado, radica en lograr simultáneamente precisión, simplicidad y aplicabilidad de la

†Autor al que se le dirige la correspondencia:

Tel. (+574) 3388388 ext. 9582.

E-mail: jorge.velasquezj@upb.edu.co (J. A. Velásquez).

ecuación para un amplio intervalo de sustancias y mezclas. No obstante, algunas ecuaciones de estado proporcionan en un grado más alto, estas características, de ahí que surja el interés de estudiar y evaluar los modelos de ecuaciones de estado propuestos.

En este artículo, se estudia el modelo de una ecuación de quinto grado, propuesta por Antoni Koziol, hacia el año 2008, en su artículo: "*Quintic equation of state for pure substances in sub-and supercritical range.*" (Koziol, 2008) El modelo planteado y el ajuste de la ecuación en la predicción de propiedades termodinámicas, se evalúa con el fin de validar su aplicabilidad para sustancias puras.

La sección 2 se dedica a la presentación del modelo de la EOS quíntica propuesto por Antoni Koziol, la sección 3 explica el método numérico empleado y la metodología para determinar las raíces estables de la ecuación; en la sección 4 se estudian las propiedades termodinámicas: presión de saturación y volumen molar, y se analizan los resultados obtenidos; en la sección 5 se estudia el comportamiento de los parámetros con la temperatura; y finalmente se presentan las conclusiones en la sección 6.

2. PRESENTACIÓN DEL MODELO

Al igual que las otras ecuaciones de estado, la ecuación de estado quíntica, parte de la ecuación de estado de Van der Waals (Castellan, 1987). El primer término de la ecuación de estado de Van der Waals, tiene en cuenta las interacciones repulsivas a nivel molecular. Sin embargo, la termodinámica estadística conduce a una expresión basada en la denominada "teoría de esferas rígidas", que resulta ser de mayor precisión para modelar estas interacciones repulsivas. Carnahan y Starling (Carnahan y Starling, 1972) presentaron una expresión aproximada para estas interacciones repulsivas, la cual resulta ser una ecuación de quinto o grado superior. Se introdujeron dos parámetros adicionales d y e , con el fin de aumentar el grado de precisión de la EOS resultante, obteniéndose finalmente:

$$p^{(R)} = \frac{RT[(v-d)^2 + e^2]}{(v-b)^3} \quad (1)$$

El segundo término que conforma la expresión de la EOS, corresponde a las fuerzas atractivas, para el caso, la ecuación de Ji y Lempe (Ji y Lempe, 1998) es la que mejor representa este término:

$$p^{(A)} = \frac{a(T)}{v^2 + c(v-b)} \quad (2)$$

La combinación de estas fuerzas atractivas y repulsivas, es la expresión de la ecuación de estado quíntica propuesta por Antoni Koziol.

$$p(v, T) = p^{(A)} + p^{(R)} \quad (3)$$

$$p(v, T) = \frac{RT[(v-d)^2 + e^2]}{(v-b)^3} - \frac{a(T)}{v^2 + c(v-b)} \quad (4)$$

La ecuación (4), es la ecuación de estado de quíntica, que posee cinco parámetros, cuatro de ellos independientes de la temperatura, b , c , d y e ; y uno dependiente de la temperatura, $a(T)$.

2.1. Determinación de los parámetros de la EOS quíntica.

Los cinco parámetros de la ecuación de estado quíntica, para una sustancia pura, pueden determinarse si se conocen, el punto crítico: Temperatura crítica (T_{cr}), Presión crítica (P_{cr}), Volumen crítico (V_{cr}); y un punto de saturación: Temperatura de saturación (T_0), Presión de saturación (p_0), volumen del líquido saturado (v'_0), y volumen del vapor saturado v''_0 . Conocidos estos puntos se plantea el sistema de seis ecuaciones- seis incógnitas, que se establece a continuación.

Punto crítico:

$$p(T_{cr}, v_{cr}) = P_{cr} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial p(T, v)}{\partial v} \right)_{T_{cr}, v_{cr}} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p(T, v)}{\partial^2 v} \right)_{T_{cr}, v_{cr}} = 0 \quad (7)$$

Punto de saturación:

$$p(T_0, v'_0) = p_0 \quad (8)$$

$$p(T_0, v''_0) = p_0 \quad (9)$$

$$\phi(T_0, v'_0) = \phi(T_0, v''_0) \quad (10)$$

Resolviendo las ecuaciones (5)-(10), se obtienen los parámetros b, c, d, e, $a(T_{cr})$ y $a(T_0)$. Estos parámetros son expresados por el autor, en términos de constantes adimensionales Ω_a , Ω_b , γ , δ , ε y la función adimensional $\alpha(T)$ de la siguiente manera:

$$a(T) = \Omega_a \frac{(RT_{cr})^2}{p_{cr}} \alpha(T) \quad (11)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} \quad (12)$$

$$c = \gamma b \quad (13)$$

$$d = \delta b \quad (14)$$

$$e = \varepsilon b \quad (15)$$

Para determinar el parámetro $a(T)$, se requiere conocer el valor de $\alpha(T)$. Antoni Koziol propone la siguiente función potencial para hallar el valor de $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = (Tr)^{-m} \quad (16)$$

No obstante, de acuerdo a la ecuación (16), $\alpha(T_{cr})=1$, con este valor y de acuerdo al sistema de ecuaciones propuesto, se encuentra $a(T_{cr})$, a partir del cual se estima $a(T)$, según la expresión (17).

$$a(T_0) = a(T_{cr}) \alpha(T_0) \quad (17)$$

Sin embargo, Koziol presenta en su artículo, una expresión exponencial dependiente de la temperatura para m:

$$m = m_0 + m_1 \Theta + m_2 \Theta^3 \quad (18)$$

$$\Theta = T_r - T_{r0} = \frac{T - T_0}{T_{cr}} \quad (19)$$

A partir de esta expresión para m, es posible estimar el $\alpha(T)$ a cualquier temperatura.

Los valores de las constantes adimensionales Ω_a , Ω_b , γ , δ , ε , que a su vez determinan los parámetros de la ecuación, son reportados para cincuenta sustancias puras, por Antoni Koziol en su artículo.

Como toda ecuación de estado, en el modelo de la EOS quíntica, se contempla el coeficiente de fugacidad. Antoni Koziol establece la siguiente función para ésta propiedad.

$$\ln(\phi) = \left(\frac{pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{p(v-b)}{RT} \right) + A(v) - \frac{a(T)}{2\sqrt{\Delta}RT} \phi(v) \quad (20)$$

Donde:

$$A(v) = \frac{(d-b)(3b+d-4v) + e^2}{2(v-b)^2} \quad (21)$$

$$\phi(v) = \ln \left[\frac{1 + v_2/v}{1 + v_1/v} \right] \quad (22)$$

$$\Delta = \left(\frac{c}{2} \right)^2 + bc \quad (23)$$

$$v_1 = \frac{c}{2} - \sqrt{\Delta} \quad (24)$$

$$v_2 = \frac{c}{2} + \sqrt{\Delta} \quad (25)$$

La ecuación (20), se deduce a partir de métodos termodinámicos estándar y permite calcular la presión de saturación a partir de la EOS quíntica.

En la siguiente sección se presenta la metodología empleada para resolver la ecuación de estado en términos de Z y encontrar las raíces con significado físico.

3. METODOLOGÍA PARA LA SOLUCIÓN DE LA EOS QUÍNTICA

Resolver una EOS de grado de quinto, implica recurrir a métodos numéricos, debido a que no

existen métodos analíticos que permitan resolverla.

Para la solución de la EOS, se lleva a su forma estándar en términos del factor de compresibilidad Z.

$$Z = \frac{(1 - D/Z)^2 + (E/Z)^2}{(1 - B/Z)^3} - \frac{A}{Z(1 + C/Z - B/Z * C/Z)} \quad (26)$$

Con:

$$Z = \frac{P}{RT\rho}, \quad \frac{A}{Z} = \frac{a\rho}{RT}, \quad \frac{B}{Z} = b\rho,$$

$$\frac{C}{Z} = c\rho, \quad \frac{D}{Z} = d\rho, \quad \frac{E}{Z} = e\rho$$

Simplificando la ecuación (26), se obtiene un polinomio en función de Z, a partir del cual se determinan las raíces con sentido físico para el estado líquido y vapor.

$$Z^5 + (-3B + C - 1)Z^4 + (3B^2 - 4BC + 2D - C + A)Z^3 + (-B^3 + 6B^2C - D^2 - E^2 + 2CD + BC - 3AB)Z^2 + (-4B^3C - CD^2 - CE^2 - 2BCD + 3AB^2)Z + (B^4C + BCD^2 - BCE^2 - AB^3) = 0 \quad (27)$$

La ecuación (27), se resuelve por medio del método numérico de Bairstow (Chapra, 1999), el cual está basado en los métodos de Muller (Chapra, 1999) y Newton-Raphson (Chapra, 1999), y es útil para determinar las raíces reales y complejas de un polinomio de grado arbitrario.

De esta forma, con los valores de los parámetros reportados para la ecuación, se evalúa la ecuación quíntica en términos de Z, ecuación (27), para el agua, variando la presión y estableciendo una temperatura reducida fija (Tr=0.5). El comportamiento encontrado se presenta a continuación.

Para encontrar las raíces con significado físico, se propone un procedimiento con base en el cálculo del coeficiente de fugacidad de cada una de las fases para identificar las raíces correspondientes al líquido y al vapor, tal como se muestra en la Figura 1. para el agua a 10 KPa y Tr=0.5.

Tabla 1. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad del agua con la EOS quíntica a (Tr=0.5) y (P_{sat}=101.38).

P(kPa)	Z				
	10	9.98E-01	3.10E-05	5.9650E-05	-7.63E-06
20	9.97E-01	6.21E-05	1.1930E-04	-1.52E-05	1.720E-03
101.38	0.9863 ^{Vapor}	3.15E-04	6.048E-04 ^{Líquido}	-7.75E-05	8.816E-03
200	1.76E-02	6.20E-04	1.190E-03 ^{Líquido}	-1.53E-04	9.72E-01 ^{Vapor}
3000	0.01788	-0.00235	0.00932	No existe	No existe
4000	-0.00317	0.01246	0.02381	No existe	No existe
5000	0.01553	-0.00397	0.02978	No existe	No existe
6000	-0.00481	0.01864	0.03572	No existe	No existe
19000	0.11262	-0.01685	0.05902	No existe	No existe
20000	-0.01787	0.06212	0.11851	No existe	No existe

Fig. 1. Método para determinar de la raíz estable

Expresión	Valor
6 ^o <input type="checkbox"/> Z	
<input type="checkbox"/> Z(1)	3,1060560743274E-05
<input type="checkbox"/> Z(2)	-7,6393192777519E-06
<input type="checkbox"/> Z(3)	8,59045883793252E-04
<input type="checkbox"/> Z(4)	5,9656940870123E-05
<input type="checkbox"/> Z(5)	0,998655801117605

Expresión	Valor
6 ^o <input type="checkbox"/> fiv	
<input type="checkbox"/> fiv(1)	1000000
<input type="checkbox"/> fiv(2)	1000000
<input type="checkbox"/> fiv(3)	124,512646616769
<input type="checkbox"/> fiv(4)	9,89339164241197
<input type="checkbox"/> fiv(5)	0,998657269306089

Mediante el algoritmo de ordenamiento burbuja, se organizan las raíces de acuerdo al orden descendiente del coeficiente de fugacidad y se escoge la de menor fugacidad. En la Tabla 2. se presentan los valores de fugacidad que se obtienen con la EOS quíntica y con los datos experimentales, para las respectivas raíces presentadas en la Tabla 1. Se resaltan, las raíces con significado físico.

De acuerdo a la Tabla 1 se observa que a bajas presiones, la ecuación predice cuatro raíces positivas. Si el estado de agregación es vapor, se observa que evidentemente la mayor es la que tiene significado físico, mientras que si el estado de agregación es líquido, la raíz estable es la de menor fugacidad (Elliot y Lira, 1999). Se observa que para el líquido se tienen dos posibles

raíces, por tanto, para determinar cual de ellas es la raíz estable se recurre al coeficiente de fugacidad, el cual esta relacionado con la energía libre de Gibbs, así la fase con la menor fugacidad, será la más favorable, ya que la sustancia tiene preferencia a permanecer en ésta y por tanto minimiza la energía libre de Gibbs.

Tabla 2. Coeficientes de fugacidad estimados para cada una de las raíces del Agua presentadas en la [Tabla 1](#).

ϕ EOS quíntica					ϕ^V Exper.	ϕ^L Exper.
0.99866	1000000	9.89339	1000000	124.5126	0.99912	----
0.99732	1000000	4.95699	1000000	62.3099	0.99825	----
0.98642	1000000	0.9764^{V,L}	1000000	12.3792	0.99003	0.99003
6.32941	1000000	0.49523^L	1000000	0.97327 ^V	----	0.50215
0.03357	1000000	1000000	No existe	No existe	----	0.03405
1000000	1000000	0.02533	No existe	No existe	----	0.02570
1000000	1000000	0.02038	No existe	No existe	----	0.02069
1000000	1000000	0.01709	No existe	No existe	----	0.01734
0.005830	1000000	1000000	No existe	No existe	----	0.00593
1000000	1000000	0.0055710	No existe	No existe	----	0.00567

Los resultados obtenidos en la [Tabla 2](#). permiten establecer que si el estado de agregación es líquido se calcula el coeficiente de fugacidad para las dos raíces, encontrándose que la segunda raíz en orden ascendente, es generalmente la raíz estable, al presentar la menor fugacidad.

También se observa en la [Tabla 1](#) que a presiones altas, existe una zona donde la ecuación predice dos raíces positivas, siendo la mayor la de significado físico en el líquido.

En las [Figuras 2 y 3](#) los puntos azules representan el comportamiento de las raíces del polinomio en Z para el agua y la línea roja representa el comportamiento de las raíces experimentales estables en el líquido y el vapor. Los puntos azules que coinciden con los valores experimentales de Z, línea roja; verifican que a altas presiones solo existe una raíz con significado físico, la del líquido, y que a bajas presiones (Ver [Figura 3](#)), existe una zona de tres raíces donde la de menor fugacidad es la que tiene sentido físico en el líquido.

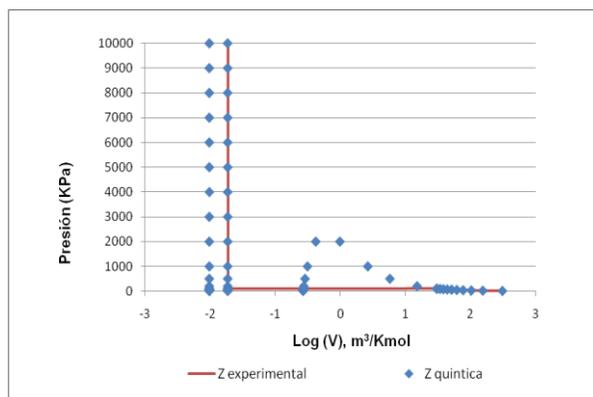


Fig. 2. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad con la EOS quíntica para el Agua (Tr=0.5).

A bajas presiones, se presenta el siguiente comportamiento gráfico.

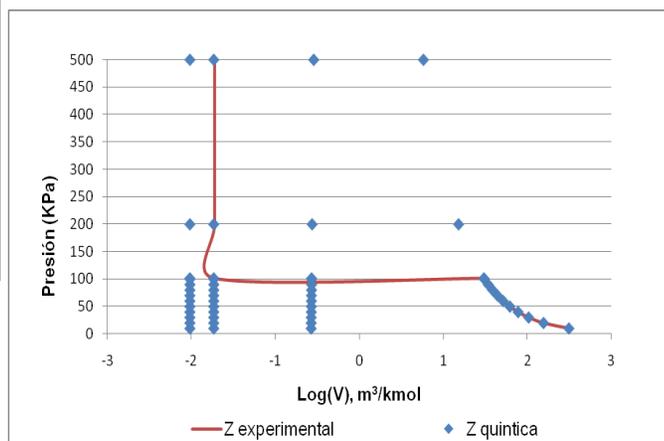


Fig. 3. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad con la EOS quíntica para el Agua a bajas presiones (Tr=0.5).

Igualmente se destaca que en el punto de saturación, existen dos raíces que tienen la misma fugacidad, la Z menor, es la del liquido saturado, y la Z mayor la del vapor saturado.

Se evalúa también, el comportamiento de un hidrocarburo, para este caso el Pentano. Los resultados obtenidos para las raíces se presentan en la [Tabla 3](#).

De igual forma, la raíz estable se determina a partir del cálculo del coeficiente de fugacidad, siendo la de menor fugacidad la raíz estable.

Tabla 3. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad del Pentano con la EOS quíntica ($Tr=0.8$).

P(kPa)	Z		
10	0.9974 ^{Vapor}	4.238E-04 ^{Líquido}	1.37E-03
20	0.9949 ^{Vapor}	8.476E-04 ^{Líquido}	2.75E-03
627.17	0.1035	0.0265 ^{Líquido}	0.8221 ^{Vapor}
1000	0.1972	0.0421 ^{Líquido}	0.6842 ^{Vapor}
2000	0.0836	No existe	No existe
4000	0.1654	No existe	No existe
5000	0.2058	No existe	No existe
6000	0.2457	No existe	No existe
19000	0.7448	No existe	No existe
20000	0.7821	No existe	No existe

Tabla 4. Coeficientes de fugacidad estimados para cada una de las raíces del Pentano presentadas en la [Tabla 3](#).

ϕ EOS quíntica			ϕ^v experimental	ϕ^L experimental
0.9974 ^V	52.684 ^L	1000000	0.99782	-----
0.9948 ^V	26.478 ^L	1000000	0.99565	-----
1.2383	0.8344 ^{V,L}	0.8451	0.86577	0.86577
0.8303	0.5316 ^L	0.7563 ^V	0.78639	0.55229
0.2772	No existe	No existe	-----	0.28811
0.1506	No existe	No existe	-----	0.15663
0.1256	No existe	No existe	-----	0.13059
0.1090	No existe	No existe	-----	0.11339
0.0579	No existe	No existe	-----	0.05981
0.0572	No existe	No existe	-----	0.05903

En las siguientes figuras, se presenta el comportamiento gráfico de las raíces del Pentano, encontradas con la EOS quíntica, y se compara con el comportamiento de las raíces determinadas experimentalmente.

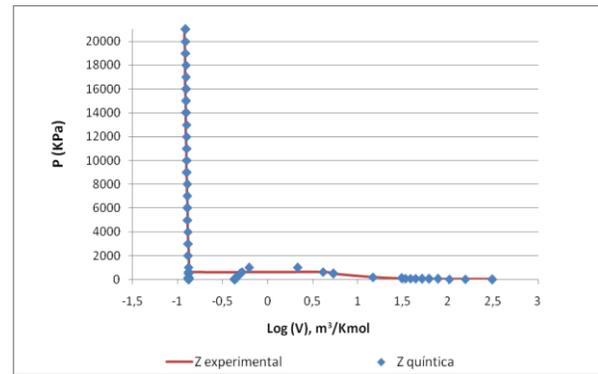


Fig. 4. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad con la EOS quíntica para el Pentano ($Tr=0.8$).

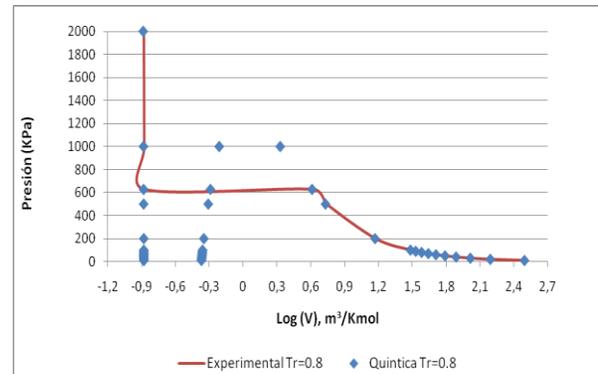


Fig. 5. Raíces estimadas para el factor de compresibilidad con la EOS quíntica para el Pentano a bajas presiones ($Tr=0.8$).

En este caso el comportamiento encontrado difiere bastante del obtenido para el agua. Se observa que a bajas presiones existe una zona de tres raíces reales positivas, siendo la mayor la que tiene significado físico en el vapor y la menor la que tiene significado físico si el estado de agregación es líquido. A pesar de que se presenten dos posibles raíces para el líquido (ver [Figura 5](#)), solo la menor coincide con la raíz experimental del líquido. En la zona de altas presiones se observa que la EOS quíntica solo predice una raíz estable, la cual corresponde al estado de agregación líquido.

Esta significativa diferencia en el comportamiento de las raíces para los dos casos estudiados, demuestra que no es posible generalizar el comportamiento de las raíces de la EOS quíntica, por lo cual el modelo de la EOS quíntica propuesto por Koziol, pierde simplicidad, debido a la cantidad de casos que surgen para explicar el comportamiento de las raíces de diferentes sustancias puras.

A continuación se sintetizan algunos de los comportamientos encontrados en las raíces de la EOS quíntica:

- Para una isoterma subcrítica a presiones altas hay dos raíces positivas, la mayor es la que tiene significado físico.
- Hay una zona de cuatro raíces positivas, si el estado de agregación es líquido la segunda en orden ascendente es la que tiene significado, y si el estado de agregación es vapor la mayor es la que tiene significado físico.
- En el punto de equilibrio la segunda y la cuarta raíz organizadas en orden ascendente son las que tienen significado.
- Existe una zona de tres raíces reales positivas, la mayor a bajas presiones es la que tiene significado si el estado de agregación es vapor, mientras que la raíz menor es la que tiene significado físico si el estado de agregación es líquido.
- En el punto de saturación dos raíces tienen la misma fugacidad, la Z menor, es la del líquido saturado, y la Z mayor la del vapor saturado.

4. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SUSTANCIAS PURAS

Aunque el comportamiento de las raíces de la EOS quíntica no se pueda generalizar, en la anterior sección, se demostró que es posible determinar las raíces estables empleando coeficiente de fugacidad con el criterio de energía libre de Gibbs mínima.

De esta forma, una vez resuelta la ecuación, se procede a estimar propiedades termodinámicas de interés como la presión de saturación y el volumen molar.

La presión de saturación se estima a partir de los coeficientes de fugacidad y su valor inicial se obtiene empleando la correlación de Pitzer ([Reid et al., 1987](#)), de acuerdo al criterio de equilibrio (isofugacidad).

$$P = P_{pitzer} * \frac{\phi_L}{\phi_v} \quad (28)$$

El volumen molar se estima a partir del factor de compresibilidad Z. Al evaluar esta función, se

encuentra que la predicción lograda para algunas sustancias puras no es correcta, debido a la variabilidad en el comportamiento de las raíces de la EOS quíntica.

Gráficamente, se evalúa el comportamiento del volumen molar del líquido de la EOS quíntica para el Dióxido de carbono y el eteno, éste se compara con el volumen molar líquido experimental y con el volumen molar líquido estimado con las EOS de Patel Teja ([Patel y Teja, 1982](#)) y Peng-Robinson ([Peng y Robinson, 1976](#)). Se toma como valor experimental el volumen estimado mediante la ecuación de Rackett modificada ([Spencer y Danner, 1972](#)).

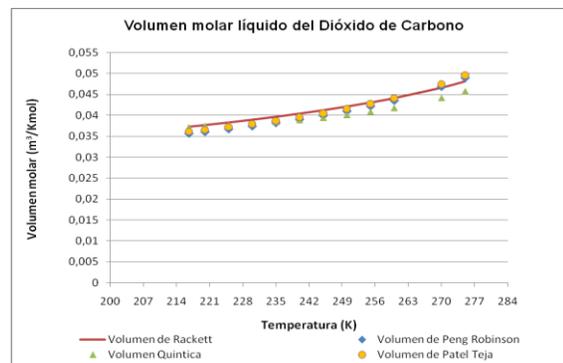


Fig. 6. Volumen molar líquido para el Dióxido de carbono.

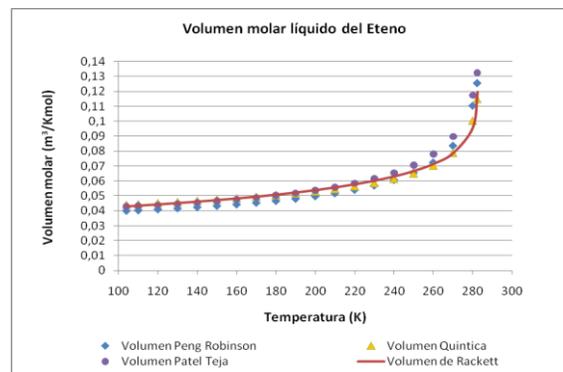


Fig. 7. Volumen molar líquido para el Eteno.

La EOS quíntica predice mejor el volumen molar líquido del Eteno, comparada con las otras EOS cúbicas empleadas. Mientras que las EOS de Patel Teja modela mejor el volumen molar del líquido para el Dióxido de carbono.

Estos resultados demuestran, que la EOS quíntica predice bien las propiedades termodinámicas de sustancias puras, presentando en ocasiones mejor ajuste que otras ecuaciones de estado.

Con el fin de estudiar el comportamiento de la EOS quíntica en la predicción de propiedades

termodinámicas, se evalúa la presión de saturación y el volumen molar para 20 de las sustancias reportadas por Koziol. Los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales tomados del PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK y se determina el porcentaje de error.

Así mismo, con las EOS de Patel Teja y Peng Robinson se predicen las mismas propiedades y se calcula el porcentaje de error respecto al valor experimental, para finalmente, comparar el ajuste y el porcentaje de error de todas las EOS evaluadas.

En la evaluación del porcentaje de error en las propiedades termodinámicas determinadas con la EOS quíntica, se observa que el error disminuye cuando la propiedad es evaluada en la temperatura de saturación reportada por Koziol, pues se mejora el ajuste en la predicción de la propiedad respecto el valor experimental. Así por ejemplo, con el Pentano se evidencia que el porcentaje de error disminuye significativamente, en el punto de saturación ($T_0=230.74$) reportado por Koziol. Este comportamiento se resume en la [Figura 8](#).

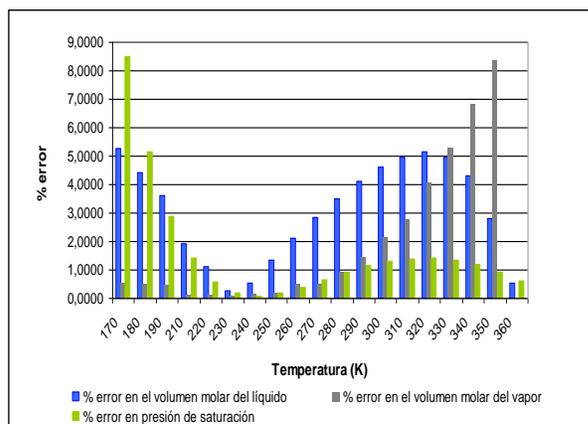


Fig. 8. Porcentaje de error en la presión de saturación y en el volumen molar del líquido y del vapor para el Pentano modelado mediante la EOS quíntica ($T_0=230.74$)

Entonces, de esta forma se comprueba que una de las ventajas que presenta la EOS quíntica es describir de manera precisa el comportamiento de una sustancia pura en el punto de saturación, tal como lo expresa Antoni Koziol.

El ajuste que presenta la EOS quíntica en el punto de saturación, puede deberse a una dependencia en la temperatura de los parámetros que la

conforman, esto explicaría la complejidad que existe para determinarlos y optimizarlos. No obstante, la optimización de los parámetros y la aplicación de la EOS en mezclas, son aspectos que en este artículo no se tratan con profundidad y se proponen para futuras investigaciones.

En la [Tabla 5](#) se muestran los porcentajes de error promedio en la presión de saturación y en el volumen molar, obtenidos para las 20 sustancias puras evaluadas con la EOS quíntica, la EOS de Patel Teja(PT) y la EOS de Peng Robinson (PR). Se observa de los porcentajes reportados en la [Tabla 5](#), que no existe un comportamiento general, para la predicción de propiedades termodinámicas de sustancias puras con la EOS quíntica.

5. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PARÁMETROS

En esta sección, se evalúa el comportamiento y la dependencia en la temperatura de los parámetros ($\Omega_a, \Omega_b, \gamma, \delta, \varepsilon, \alpha(T)$), de la EOS quíntica. A partir de datos de equilibrio, reportados en literatura y del ajuste en el punto crítico y en el punto de saturación, se estiman los parámetros de la EOS quíntica a diferentes temperaturas para el agua, obteniéndose el siguiente comportamiento gráfico.

Los parámetros de la EOS quíntica presentan un comportamiento similar, excepto el parámetro Ω_b , para el cual se obtiene un comportamiento diferente. Gráficamente, se observa, un comportamiento casi constante de los parámetros a partir de la temperatura de saturación reportada por Koziol para el agua, $T_0= 400$ K.

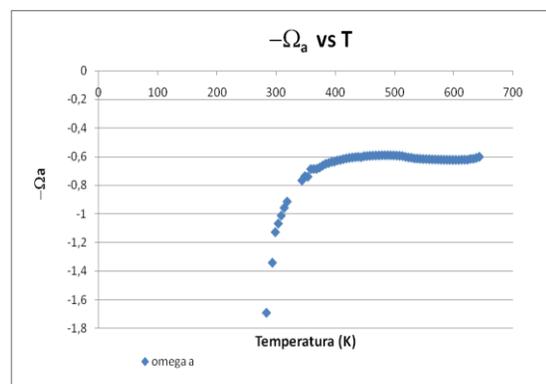


Fig. 9. Comportamiento del parámetro Ω_a de la EOS quíntica evaluada para el agua ($T_0=400$ K).

Tabla 5. Porcentaje de error en la presión de saturación y el volumen molar para diferentes sustancias puras

Porcentaje de error promedio en la presión de saturación y volumen molar										
No	Sustancia	P _{sat} Quíntica	P _{sat} PR	P _{sat} PT	VI Quíntica	VI PR	VI PT	Vv Quíntica	Vv PR	Vv PT
1	H ₂ O	5.70%	4.27%	0.33%	2.880%	18.313%	2.677%	9.747%	10.053%	5.889%
2	C ₆ H ₆	3.08%	0.92%	1.49%	1.896%	2.506%	0.587%	12.618%	0.411%	0.446%
3	CO ₂	0.203%	2.360%	1.786%	3.475%	2.957%	2.249%	1.996%	0.804%	0.816%
4	n-C ₄ H ₁₀	2.127%	1.022%	1.205%	14.289%	4.979%	3.623%	2.826%	0.404%	0.642%
5	C ₂ H ₆	2.679%	1.022%	0.970%	3.632%	7.042%	1.074%	0.606%	0.216%	0.435%
6	NH ₃	4.142%	0.917%	1.393%	2.01%	13.09%	1.26%	2.22%	3.22%	2.37%
7	Ar	0.445%	0.261%	1.781%	5.535%	8.920%	3.854%	2.861%	1.378%	1.378%
8	C ₁₀ H ₂₂	10.795%	4.274%	2.491%	12.940%	6.014%	1.900%	1.876%	2.956%	2.519%
9	i-C ₄ H ₁₀	1.135%	0.929%	0.919%	3.844%	5.370%	4.726%	4.277%	0.936%	0.729%
10	Ne	2.973%	2.636%	2.052%	18.105%	28.435%	23.253%	13.167%	14.744%	17.852%
11	C ₃ H ₈	1.458%	0.987%	0.791%	4.073%	6.861%	5.072%	7.515%	6.557%	6.835%
12	CO	0.899%	2.038%	0.876%	4.012%	9.790%	7.202%	2.258%	0.135%	2.220%
13	C ₂ H ₄	4.012%	3.512%	1.342%	1.857%	6.663%	3.806%	3.381%	0.809%	0.400%
14	N ₂	0.920%	0.498%	1.369%	1.993%	9.143%	4.417%	3.171%	1.319%	0.490%
15	O ₂	2.678%	1.456%	1.880%	2.104%	8.268%	3.589%	0.011%	0.002%	0.009%
16	CH ₃ OH	6.128%	2.576%	5.076%	0.848%	19.467%	1.365%	0.0226%	0.0143%	0.0083%
17	C ₂ H ₅ OH	8.715%	0.970%	2.134%	1.952%	11.955%	3.825%	5.281%	3.101%	2.179%
18	C ₃ H ₆	1.336%	1.585%	1.588%	1.637%	5.708%	3.447%	2.613%	0.613%	0.447%
19	CH ₄	1.113%	0.696%	1.601%	1.368%	8.172%	4.474%	2.579%	0.780%	1.294%
20	C ₆ H ₅ CH ₃	3.013%	1.588%	1.289%	1.131%	1.266%	1.477%	0.00963%	0.00502%	0.00460%

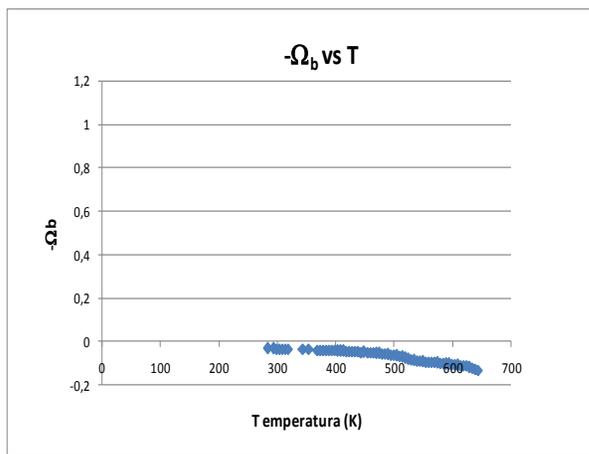


Fig. 10. Comportamiento del parámetro Ω_b de la EOS cuántica evaluada para el agua ($T_0=400K$).

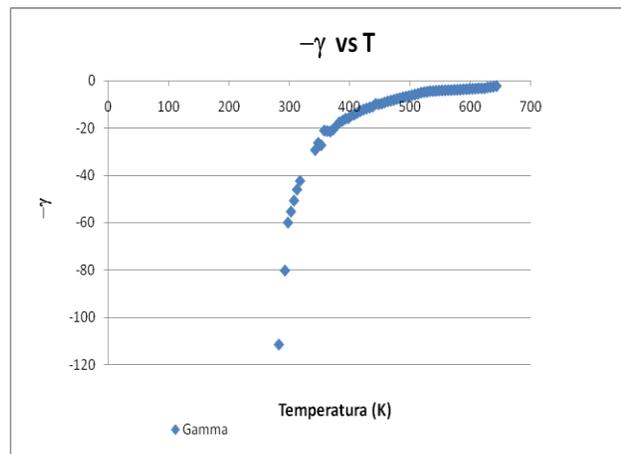


Fig. 11. Comportamiento del parámetro γ de la EOS cuántica evaluada para el agua ($T_0=400K$).

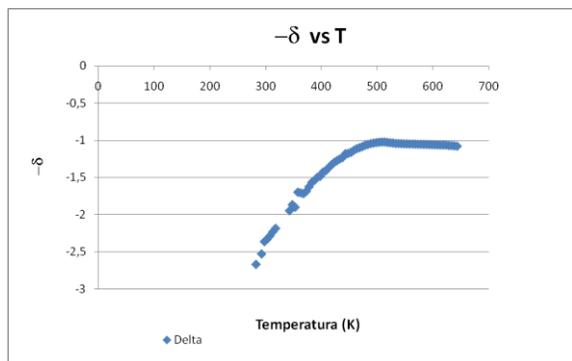


Fig. 12. Comportamiento del parámetro δ de la EOS quíntica evaluada para el agua ($T_0=400K$).

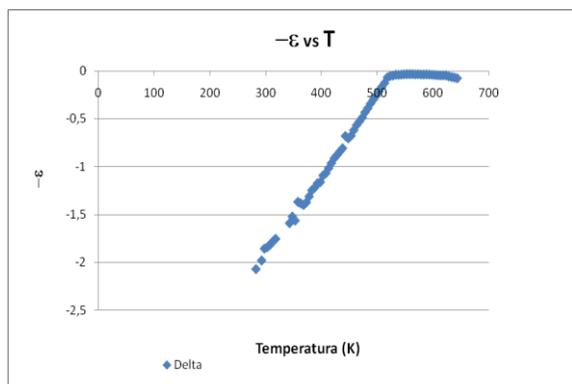


Fig. 13. Comportamiento del parámetro ϵ de la EOS quíntica evaluada para el agua ($T_0=400K$).

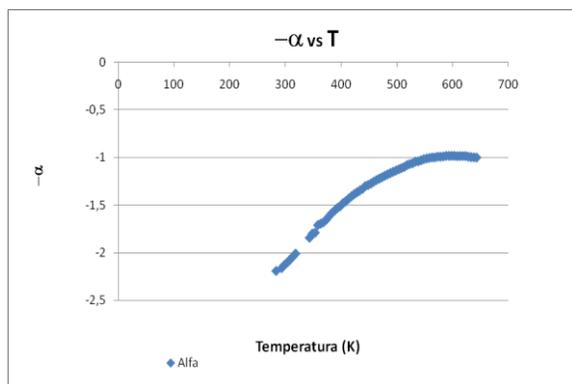


Fig. 14. Comportamiento del parámetro $\alpha(T)$ de la EOS quíntica evaluada para el agua ($T_0=400K$).

Dicho comportamiento constante de los parámetros, explica porque en T_0 se mejora el ajuste en la predicción de propiedades termodinámicas, determinadas a partir de la EOS quíntica. Entonces, el valor de T_0 es fundamental, pues es en este punto, donde se logra una mejor predicción de las propiedades termodinámicas y donde el comportamiento de los parámetros de la ecuación es constante con la temperatura.

A medida que la predicción en las propiedades termodinámicas, se aleja de T_0 , se incrementa el error y disminuye el ajuste respecto al valor experimental, siendo el error más representativo cuando la propiedad es evaluada en temperaturas mayores de T_0 .

Según esto, es posible, que los parámetros de la EOS quíntica dependan de la temperatura, ya que solo cuando los parámetros son constantes, es decir en T_0 , se obtienen mejores predicciones con la EOS quíntica que con las EOS cúbicas.

Al evaluar mediante la metodología anterior para otras sustancias puras, se encuentran comportamientos similares a los obtenidos para el agua, sin embargo no todos los valores de los parámetros pueden ser estimados a varias temperaturas, por ende, el estudio y la determinación de un modelo dependiente en la temperatura, para los parámetros de la EOS quíntica, se propone para futuras investigaciones.

De esta forma, se propone, una nueva manera de determinar los parámetros de la EOS quíntica, asociándoles modelos dependientes de la temperatura. Es posible que modelos tipo Soave (Soave, 1972) describan adecuadamente el comportamiento de los parámetros. No obstante, el estudio de modelos que determinen el comportamiento de los parámetros de la EOS quíntica, la dependencia de los parámetros con la temperatura y la importancia y el significado del T_0 reportado por Koziol, son aspectos que se plantean para estudios posteriores y en los cuales ha de profundizarse para mejorar la predicción y la aplicabilidad de la EOS quíntica.

6. CONCLUSIONES

La principal desventaja de la ecuación quíntica radica en que no hay un comportamiento generalizado de sus raíces, lo cual hace que el modelo pierda simplicidad, pues se presentan muchos casos según sea la sustancia que se evalúe. Sin embargo, con éste estudio, se demuestra que las raíces estables de la EOS quíntica pueden determinarse empleando el coeficiente de fugacidad, ya que la raíz con la menor fugacidad es siempre la que tiene significado físico en el estado de agregación que ésta se encuentre.

En el punto de saturación reportado por Koziol, la ecuación de estado quíntica, presenta mejor ajuste

en la predicción de propiedades termodinámicas, se observa que el porcentaje de error en la presión de saturación y el volumen molar disminuye significativamente cuando la propiedad es evaluada en la temperatura de saturación (T_0), reportada por Koziol, incrementándose notablemente el porcentaje de error en la predicción de la propiedad termodinámica, cuando se está lejos de este valor T_0 .

No existe un método analítico que permita la solución de la EOS quíntica, por lo cual se ha de emplear un método numérico. Para éste estudio se emplea el método numérico de Bairstow, que además de ser sencillo, resulta ser bastante útil para determinar los valores de las raíces de la ecuación.

Encontrar en conjunto características de simplicidad, precisión y universalidad en una ecuación de estado, sigue siendo hoy en día un reto y un campo abierto a la investigación, pues hasta el momento, la consecución simultánea de estas características, no se ha podido obtener plenamente con una ecuación de estado, debido a la diferente naturaleza de las sustancias puras y de las mezclas.

REFERENCIAS

- Castellan, G.W. (1987). *Fisicoquímica* Editorial Addison Wesley, México D.F.
- Carnahan, N.F. y K.E. Starling. (1972) Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. En: *AIChE Journal*, 18, p.1184-1189
- Chapra, S.C. (1999). *Métodos numéricos para ingenieros* Editorial McGraw-Hill, México D.F.
- Elliot, J.R. y C.T. Lira (1999). *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Capítulo 11. Editorial Prentice Hall, Upper Saddle River
- Ji, W.R. y D.A. Lempe. (1998) A systematic study of cubic three parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation. En: *Fluid Phase Equilibria*, 147, p.85-103.
- Koziol, A. (2008). Quintic equation of state for pure substances in sub- and supercritical range. En: *Fluid Phase Equilibria*, 263, p. 18-25.
- Reid, R.C., J.M. Prausnitz y B.E. Poling (1987). *The properties of gases and liquids*. Editorial McGraw-Hill, New York.
- Patel, N.C. y A. S. Teja (1982). A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. En: *Chemical Engineering Science*, 37, p. 463-473.
- Peng, D.Y. y D. B. Robinson (1976). A new two constant equation of state. En: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 p 59-64.
- Perry, R.H. , D.W. Green y J.O. Maloney. (1997) *Perry's Chemical Engineering Handbook*. Editorial McGraw-Hill, New York.
- Soave G. (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. En: *Chemical Engineering Science*, 27, p. 1197-1203
- Spencer, C. F. y R. P. Danner (1973). Prediction of bubble-point density of mixtures. En: *Journal of Chemical & Engineering Data*, 18, p. 230-234

SOBRE LOS AUTORES

Natalia A. Pino B.

Estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.

Luis A. Forero G.

Ingeniero Químico de la UPB. Estudiante de doctorado en Ingeniería Química de la UPB. Docente de cátedra Termodinámica II de la Facultad de Ingeniería Química de la UPB. Áreas de interés investigativo: Termodinámica y Simulación de procesos.

Jorge A. Velásquez

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Ciencias Forestales, graduado de la Universidad de Guadalajara. Doctor en Ingeniería Química, de la Universitat Rovira i Virgili, URV, España. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.