An alternative reference fluid for the COSMO-SAC model

Rafael de P. Soares*

Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luis Englert, s/n, Bairro Farroupilha, CEP 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

July 2013

A partir da equação deduzida para a energia de Helmholtz *(A)*, é possível expressar essa grandeza em termos da função de partição canônica, *Q(N)*. Sabe-se que essa grandeza também pode ser obtida através da soma dos potenciais químicos de cada elemento do sistema, conforme é apresentado a seguir:

$$A(N) = -kT \ln Q(N) = \mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_{m-1} + \mu_m + \ldots + \mu_{n-1} + \mu_n + \ldots + \mu_N \tag{1}$$

De uma maneira análoga, para um sistema contendo *N-2* elementos, a energia de Helmholtz é calculada da seguinte maneira:

$$A(N-2) = -kT \ln Q(N-2) = \mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_{m-1} + \ldots + \mu_{n-1} + \ldots + \mu_N \tag{2}$$

Se for subtraída a Equação 2 da Equação 1, obtém-se, então, uma expressão que relaciona a razão entre as funções de partição desses dois sistema com os potenciais químicos dos elementeos *m* e *n*, conforme segue:

$$\frac{Q(N-2)}{Q(N)} = \exp\left(\frac{\mu_m + \mu_n}{kT}\right) \tag{3}$$

$$p(m,n) = \frac{N_{mn}}{N_p} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{mn}}{kT}\right) Q(N-2)}{Q(N)} \tag{4}$$

$$p(m,n) = \exp\left(\frac{-E_{mn} + \mu_m + \mu_n}{kT}\right) \tag{5}$$

$$p(m) = \sum_n p(m,n) = \sum_n \exp\left(\frac{-E_{mn} + \mu_m + \mu_n}{kT}\right) \tag{6}$$

$$\frac{\mu_m}{kT} = \ln p(m) - \ln \sum_n \exp\left(\frac{-E_{mn} + \mu_n}{kT}\right) \tag{7}$$

$$\frac{\mu_m^\circ}{kT} = \ln p(m) - \ln \sum_n \exp\left(\frac{\mu_n^\circ}{kT}\right) \tag{8}$$

$$\frac{\mu_m^\circ}{kT} = \ln p(m) \tag{9}$$

$$\frac{\mu_n^\circ}{kT} = \ln p(n) \tag{10}$$

$$\sum_n p(n) = 1 \tag{11}$$

---

*Corresponding author. Tel.:+55 51 33083528; fax: +55 51 33083277

Email address: `rafael.pelegrini@ufrgs.br` (Rafael de P. Soares)

$$\ln \Gamma_m = \frac{\mu_m - \mu_m^\circ}{kT} \tag{12}$$

$$\ln \Gamma_m = -\ln \sum_n \exp\left(\frac{-E_{mn} + \mu_n}{kT}\right) \tag{13}$$

$$\frac{\mu_n}{kT} = \ln \Gamma_n + \frac{\mu_n^\circ}{kT} \tag{14}$$

$$\ln \Gamma_m = -\ln \sum_n \exp\left(\frac{-E_{mn} + \mu_n^\circ + \ln \Gamma_n}{kT}\right) \tag{15}$$

$$\ln \Gamma_m = -\ln \sum_n p(n)\Gamma_n \exp\left(\frac{-E_{mn}}{kT}\right) \tag{16}$$

Referências