



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“MODELADO TERMODINÁMICO DE SISTEMAS DE
MEZCLAS ALCOHOL-AGUA CON EL EMPLEO DE LA
ECUACIÓN CTS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CUAUHTÉMOC JONATHAN LÓPEZ GARCÍA



MÉXICO D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFESOR: REYES CHUMACERO LUCIO ANTONIO
VOCAL: PROFESOR: COSTAS BASÍN MIGUEL ANTONIO
SECRETARIO: PROFESOR: GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA MILTON THADEU
1er SUPLENTE: PROFESOR: NÚÑEZ ALBA JOSÉ JORGE
2º SUPLENTE: PROFESOR: ALMARÁZ GIRON MARCO ANTONIO

El presente trabajo fue realizado en la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Facultad de Química, en el Edificio B, Cubículo 106, bajo la dirección del Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira.

ASESOR DEL TEMA:

DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

SUSTENTABLE:

CUAUHTÉMOC JONATHAN LÓPEZ GARCÍA

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis está dedicada a mi papá Alfonso, el cual me ha inculcado valores y las herramientas necesarias para ser una persona de bien, por su apoyo y esfuerzo y por creer siempre en mí. A mis abuelos por darme todo su amor incondicional y todo el apoyo desde siempre. A mis hermanos Xiomara y Poncho por tener siempre una sonrisa para mí y darme su apoyo incondicional.

A Viri, por creer en mí y apoyarme siempre en todo momento, en las buenas y en las malas, por darme esa motivación de superarme a mí mismo y dar siempre lo mejor de sí, por ayudarme a crecer como ser humano y ser mejor persona. Gracias por todo.

Agradezco el apoyo que me fue brindado por Milton para la realización de la presente tesis, que me guió desde el inicio hasta el final, uno de los tantos profesores de excelencia que tiene esta respetable universidad, gracias por todo.

A mis amigos y familiares que siempre han estado conmigo en todo momento, que me han enseñado algo de la vida, que han estado a lo largo de mi formación profesional y han estado presentes en mi vida.

Y finalmente y no menos importante, a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la máxima casa de estudios, por darme la oportunidad de ser uno de sus alumnos y darme muchas cosas que nunca pensé que tendría. Estoy eternamente agradecido con esta admirable institución.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	I
OBJETIVOS.....	1
DESCRIPCIÓN BREVE DE LA ECUACIÓN CTS.	1
<i>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</i>	<i>3</i>
I.1. ¿QUÉ ES UN ALCOHOL?	3
I.1.1. Propiedades generales.....	3
I.2. PROCESOS INDUSTRIALES.....	5
I.2.1. Bioetanol	5
I.2.1.A. Definición y características	5
I.2.1.B. Procesos de obtención de bioetanol	5
I.3. OTROS ALCOHOLES.....	8
I.3.1 Metanol.....	8
I.3.2. Propanol.....	10
<i>CAPÍTULO II. TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES.....</i>	<i>12</i>
II.1. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.	12
II.2. CALCULO DE COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA UNA SUSTANCIA PURA A PARTIR DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO GENERAL.....	14
II.3. CÁLCULO DE c_p y c_v RESIDUALES A PARTIR DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO	16
II.5. ECUACIONES CÚBICAS	19
<i>CAPÍTULO III. LA ECUACIÓN CTS.....</i>	<i>23</i>
III. 1. DESCRIPCIÓN	23
III. 2. ORÍGENES	25
III. 3. SENTIDO FÍSICO DE LOS PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS.....	27
III. 4. ECUACIÓN CTS PARA SUSTANCIAS PURAS.....	28
III.4.1. Ecuación polinomial para la compresibilidad.....	29
III.4.2. Ecuación para las fugacidades en el estado líquido y vapor.....	29
III.4.3. Presión de Saturación	30
III.4.4. Estimación de c_p y c_v residuales para sustancias puras.....	30
III. 5. ECUACIÓN CTS PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTE	33
III.5.1. Reglas de Combinación.....	33
III.5.1.A. Contribución por Asociación	34

III.5.1.B. Contribución no Específica.....	34
III.5.2. Ecuación para las fugacidades en el estado líquido y vapor.....	35
III.5.3. Determinación de los puntos de burbuja.....	36
III.5.3. Estimación de c_p y c_v residuales para mezclas.....	37
<i>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</i>	<i>40</i>
IV.1. SUSTANCIAS PURAS	40
IV.1.1. Obtención de parámetros a partir de la densidad de Saturación (ρ_s), presión de saturación del líquido (p_s^L) y la capacidad térmica	40
IV.2. MEZCLAS	47
IV.2.1. Sistema Etanol-Agua	48
IV.2.2. Sistema Metanol-Agua	50
IV.2.3. Sistema n-Propanol-Agua.....	52
<i>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....</i>	<i>55</i>
LISTA DE SIMBOLOS.....	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57
<i>CAPÍTULO VI. APÉNDICE.....</i>	<i>60</i>
VI. 1. APÉNDICE A	60
VI. 2. APÉNDICE B	61
VI.2.1. Agua	61
VI.2.1.A. Parámetros ajustados.....	61
VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado	61
VI.2.2. Etanol	62
VI.2.2.A. Parámetros ajustados.....	62
VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado	62
VI.2.3. Propanol.....	66
VI.2.2.A. Parámetros ajustados.....	66
VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado	67
VI.2.3. Metanol.....	71
VI.2.2.A. Parámetros ajustados.....	71
VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado	71
VI. 3. APÉNDICE C	75
VI.3.1. Ecuación SRK: Agua	75
VI.3.1.A. Parámetros Generales.....	75
VI.3.1.B. Ecuación SRK.....	76

VI.3.1.C. Volumen	76
VI.3.1.D. Coeficiente de Fugacidad	76
VI.3.1.E. Fugacidad.....	77
VI.3.1.F. Entalpía residual	77
VI.3.1.G. Energía Libre de Gibbs Residual	77
VI.3.1.H. Entropía Residual	77
VI.3.2. Ecuación CTS para sustancias puras: Agua.....	78
VI.3.2.A. Parámetros Generales.....	78
VI.3.2.B. Ecuación CTS	78
VI.3.2.C. Volumen	79
VI.3.2.D. Coeficiente de Fugacidad	79
VI.3.2.E. Fugacidad.....	79
VI.3.2.F. Entalpía residual	79
VI.3.2.G. Energía Libre de Gibbs Residual	80
VI.3.2.H. Entropía Residual	80
VI.3.2.I. C_p y C_v residuales.....	80
VI.3.3. Ecuación CTS para sustancias puras: Etanol.....	82
VI.3.3.A. Parámetros Generales.....	82
VI.3.3.B. Ecuación CTS	83
VI.3.3.C. Volumen	83
VI.3.3.D. Coeficiente de fugacidad	83
VI.3.3.E. Fugacidad	84
VI.3.3.F. Entalpía residual	84
VI.3.3.G. Energía libre de Gibbs residual	84
VI.3.3.H. Entropía residual.....	84
VI.3.3.I. C_v y C_p residuales	84
VI.3.4. Ecuación CTS para sustancias puras: Metanol	86
VI.3.4.A. Parámetros generales.....	86
VI.3.4.B. Ecuación CTS.	87
VI.3.4.C. Volumen.	87
VI.3.4.D. Coeficiente de Fugacidad.	87
VI.3.4.E. Fugacidad.....	88
VI.3.4.F. Entalpía residual	88
VI.3.4.G. Energía libre de Gibbs residual	88
VI.3.4.H. Entropía residual.....	88
VI.3.4.I. C_v y C_p residuales	88
VI.3.5. Ecuación CTS para sustancias puras: Propanol	90
VI.3.5.A. Parámetros generales.....	90
VI.3.5.B. Ecuación CTS	90
VI.3.5.C. Volumen	91
VI.3.5.D. Coeficiente de Fugacidad.	91
VI.3.5.E. Fugacidad.....	91
VI.3.5.F. Entalpía residual	91
VI.3.5.G. Energía libre de Gibbs residual	92

VI.3.5.H. Entropía residual.....	92
VI.3.5.I. C_v y C_p residuales	92
VI.3.6. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Etanol-Agua)	93
VI.3.6.A. Parámetros Generales	93
VI.3.6.B. Reglas de Mezclado	94
VI.3.6.C. Parámetros Adimensionales	95
VI.3.6.D. Ecuación de Presión	95
VI.3.6.E. Ecuación polinomial para compresibilidades	95
VI.3.6.F. Cálculo coeficientes de fugacidad y presión de saturación	96
VI.3.6.G. Presión de Burbuja.....	97
VI.3.6.H. Temperatura de Burbuja	98
VI.3.6.I. Presión de Rocío.....	98
VI.3.6.J. Temperatura de Rocío.....	99
VI.3.6.K. Datos experimentales.....	99
VI.3.7. Cálculo de c_p sin ajuste. (Etanol-Agua).....	103
VI.3.7.A. Unidades.....	103
VI.3.7.B. Constantes, propiedades críticas	103
VI.3.7.B.1. Temperatura reducida	103
VI.3.7.C. Ecuación c_p	103
VI.3.7.D. Reglas de Mezclado.....	104
VI.3.7.E. Parámetros adimensionales.....	105
VI.3.7.F. Ecuación para la presión	105
VI.3.7.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	105
VI.3.7.H. Ecuaciones CDATA.....	107
VI.3.7.I. Datos experimentales	108
VI.3.8. Cálculo de c_p con el ajuste. (Etanol-Agua).....	111
VI.3.8.A. Unidades.....	111
VI.3.8.B. Constantes, propiedades críticas	111
VI.3.8.B.1 Temperatura reducida.....	111
VI.3.8.C. Ecuación c_p	111
VI.3.8.D. Reglas de Mezclado.....	112
VI.3.8.E. Parámetros Adimensionales	112
VI.3.8.F. Ecuación para la presión	113
VI.3.8.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	113
VI.3.8.H. Datos experimentales	115
VI.3.9. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Metanol- Agua)	118
VI.3.9.A. Unidades.....	118
VI.3.9.B. Constantes, propiedades críticas	118
VI.3.9.B.1. Temperatura reducida	118
VI.3.9.C. Ecuación c_p	118
VI.3.9.D. Reglas de Mezclado.....	118
VI.3.9.E. Parámetros Adimensionales	119
VI.3.9.F. Ecuación para presión.....	119
VI.3.9.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	119

VI.3.9.H. Fugacidades y presión de saturación	121
VI.3.9.I. Presión de burbuja y composición de la fase vapor	122
VI.3.9.J. Temperatura de burbuja y composición de la fase vapor	122
VI.3.9.K. Presión de rocío y composición de la fase líquida	123
VI.3.9.L. Temperatura de rocío y composición de la fase líquida	123
VI.3.9.M. Datos experimentales.....	124
VI.3.10. Cálculo de c_p sin el ajuste. (Metanol-Agua).....	125
VI.3.10.A. Unidades.....	125
VI.3.10.B. Constantes, propiedades críticas.....	125
VI.3.10.B.1. Temperatura reducida	125
VI.3.10.C. Ecuación c_p	126
VI.3.10.D. Reglas de mezclado	126
VI.3.10.E. Parámetros adimensionales.....	127
VI.3.10.F. Ecuación para la presión	127
VI.3.10.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	127
VI.3.10.H. Ecuaciones CDATA.....	130
VI.3.10.I. Datos experimentales.....	131
VI.3.11. Cálculo de c_p con el ajuste. (Metanol-Agua)	133
VI.3.11.A. Unidades.....	133
VI.3.11.B. Constantes, propiedades críticas.....	133
VI.3.11.B.1. Temperatura reducida	133
VI.3.11.C. Ecuación c_p	133
VI.3.11.D. Reglas de mezclado	134
VI.3.11.E. Parámetros adimensionales.....	134
VI.3.11.F. Ecuación para la presión	135
VI.3.11.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	135
VI.3.11.H. Ecuaciones CDATA.....	137
VI.3.11.I. Datos experimentales.....	138
VI.3.12. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Propanol- Agua)	141
VI.3.12.A. Unidades.....	141
VI.3.12.B. Constantes, propiedades críticas.....	141
VI.3.12.B.1. Temperatura reducida	141
VI.3.12.C. Ecuación c_p	141
VI.3.12.D. Reglas de Mezclado.....	141
VI.3.12.E. Parámetros Adimensionales.....	142
VI.3.12.F. Ecuación para presión.....	142
VI.3.12.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	142
VI.3.12.H. Fugacidades y presión de saturación	144
VI.3.12.I. Presión de burbuja y composición de la fase vapor	145
VI.3.12.J. Temperatura de burbuja y composición de la fase vapor.....	145
VI.3.12.K. Presión de rocío y composición de la fase líquida	146
VI.3.12.L. Temperatura de rocío y composición de la fase líquida.....	146
VI.3.12.M. Datos experimentales.....	147
VI.3.13. Cálculo de c_p sin el ajuste. (Propanol-Agua).....	148

VI.3.13.A. Unidades.....	148
VI.3.13.B. Constantes, propiedades críticas.....	148
VI.3.13.B.1. Temperatura reducida	149
VI.3.13.C. Ecuación c_p	149
VI.3.13.D. Reglas de mezclado	149
VI.3.13.E. Parámetros adimensionales.....	150
VI.3.13.F. Ecuación para la presión	150
VI.3.13.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	150
VI.3.13.H. Ecuaciones CDATA.....	153
VI.3.13.I. Datos experimentales	154
VI.3.13. Cálculo de c_p con el ajuste. (Propanol-Agua)	156
VI.3.13.A. Unidades.....	156
VI.3.13.B. Constantes, propiedades críticas.....	156
VI.3.13.B.1 Temperatura reducida	156
VI.3.13.C. Ecuación c_p	156
VI.3.13.D. Reglas de Mezclado.....	157
VI.3.13.E. Parámetros Adimensionales.....	157
VI.3.13.F. Ecuación para la presión	158
VI.3.13.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación	158
VI.3.13.H. Ecuaciones CDATA.....	160
VI.3.13.I. Datos experimentales	162

OBJETIVOS

- Describir cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor y las propiedades termodinámicas de mezclas compuestas por alcoholes y agua empleando la ecuación CTS (Cubic-Two-State).
- Reparametrizar la ecuación CTS de tal forma que pueda mejorar las predicciones de las propiedades energéticas (capacidades térmicas específicas a presión constante c_p), particularmente para los sistemas compuestos por mezclas de alcoholes y agua (metanol-agua, etanol-agua y propanol-agua).

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA ECUACIÓN CTS.

La ecuación CTS tuvo su origen en el modelo TSAM (Two-State-Association-Model) [41]. Su desarrollo se encuentra publicado por Pablo Téllez Arredondo y Milton García Medeiros [1]. La idea principal es utilizar un modelo de asociación acoplado a una ecuación cúbica convencional SRK (Soave-Redlich-Kwong). El modelo TSAM fue desarrollado para la descripción de sistemas donde las moléculas tienen capacidad de asociarse. Su hipótesis básica es que las moléculas solo pueden residir en dos niveles de energía en cuanto a la asociación, uno asociado y el otro monomérico.

Anteriormente en otros trabajos realizados [1-3] la ecuación CTS ha cuantificado satisfactoriamente la contribución de los fenómenos de asociación en las propiedades termodinámicas de tales sistemas, particularmente las presiones de saturación, densidades de líquido saturado y envolventes de fases para mezclas en equilibrio líquido vapor, por lo cual indica una potencial aplicación a la simulación de procesos de interés industrial. Sin embargo, con los parámetros determinados para la correlación de estas propiedades, se observa que la predicción de la capacidad térmica a presión constante (c_p) para especies que presentan asociación es pobre. Uno de los objetivos de este trabajo es investigar si se pueden mejorar la predicción de esta propiedad para mezclas a partir de una reparametrización de la ecuación para a las sustancias puras y posteriormente para los sistemas binarios. En el caso de este trabajo se eligieron los sistemas binarios alcoholes solubles y agua. Aun quedaría pendiente aplicar el mismo procedimiento para otros sistemas diferentes a los aquí mencionados para conocer el alcance de aplicación de este modelo.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. ¿QUÉ ES UN ALCOHOL?

Para iniciar esta tesis se hablará sobre el significado de la palabra "alcohol". La palabra alcohol proviene del árabe al-khwl أَلْكَحْوَل o al-ghawl أَلْغَوْل que significa "el espíritu", "toda sustancia pulverizada", "líquido destilado". Son todos aquellos compuestos químicos orgánicos que contienen un grupo hidroxilo (-OH) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente a un átomo de carbono. Si contienen varios grupos hidroxilos se denominan polialcoholes.

Los alcoholes pueden ser primarios, secundarios o terciarios, en función del número de átomos de hidrógeno sustituidos en el átomo de carbono al que se encuentran enlazado el grupo hidroxilo.

A nivel del lenguaje popular se utiliza para indicar comúnmente una bebida alcohólica, que presenta etanol, con fórmula química $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

I.1.1. Propiedades generales

Entre las propiedades de los alcoholes cabe mencionar que son líquidos incoloros de olor característico, solubles en el agua en proporción variable y son menos densos que ella. Al aumentar la masa molecular, aumentan sus puntos de fusión y ebullición, pudiendo ser sólidos a temperatura ambiente. A diferencia de los alcanos de los que derivan, el grupo funcional hidroxilo permite que la molécula sea soluble en agua debido a la similitud del grupo hidroxilo con la molécula de agua y le permite formar enlaces de hidrógeno. La solubilidad de la molécula depende del tamaño y forma de la cadena alquílica, ya que a medida que la cadena alquílica sea más larga y más voluminosa, la molécula tenderá a parecerse más a un hidrocarburo y menos a la molécula de agua, por lo que su solubilidad será mayor en disolventes apolares, y menor en disolventes polares. Algunos alcoholes (principalmente polihidroxílicos y con anillos aromáticos) tienen una densidad mayor que la del agua.

El hecho de que el grupo hidroxilo pueda formar enlaces de hidrógeno también afecta a los puntos de fusión y ebullición de los alcoholes. A pesar de que el enlace de hidrógeno que se forma sea muy débil en comparación con otros tipos de enlaces, se forman en gran número entre las moléculas, configurando una red colectiva que dificulta que las moléculas puedan escapar del estado en el que se encuentren (sólido o líquido), aumentando así sus puntos de fusión y ebullición en comparación con sus alcanos correspondientes. Además, ambos puntos suelen estar muy separados, por lo que se emplean frecuentemente como componentes de mezclas anticongelantes. [4]

Industrialmente, las rutas para la producción de alcoholes más comunes se basan en la fermentación de caña de azúcar, maíz, remolacha, entre otras. Antes que nada es importante conocer qué es la fermentación: es un proceso metabólico energético que comprende la descomposición de moléculas, tales como carbohidratos, de manera anaerobia. La fermentación ha sido utilizada desde tiempos antiguos en la preparación de alimentos y bebidas. El desarrollo químico ha revelado la naturaleza biológica del proceso de fermentación. El producto de la fermentación es el alcohol etílico, pequeñas cantidades de propanol, butanol, ácido acético, y ácido láctico; los alcoholes de alta concentración también se pueden formar. El alcohol etílico está presente en las bebidas alcohólicas. En su forma no natural es usado como un solvente industrial y como materia prima para la manufactura de acetaldehído, acetato etílico, ácido acético, dibromuro de etileno, glicol y muchos otros químicos orgánicos. El alcohol puro también puede ser utilizado para propósitos medicinales, farmacéuticos y saborizantes [6].

Muchos alcoholes pueden ser creados a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. Las plantas crecen gracias al proceso de fotosíntesis, en el que la luz del sol, el dióxido de carbono de la atmósfera, el agua y los nutrientes de la tierra forman moléculas orgánicas complejas como el azúcar, los hidratos de carbono y la celulosa, que se concentra en la parte fibrosa la planta.

El etanol es producido comercialmente de esta manera, principalmente como combustible y como bebida. Otros alcoholes son generalmente producidos como derivados sintéticos del gas natural o del petróleo [5].

I.2. PROCESOS INDUSTRIALES

A continuación se describen brevemente algunos de los procesos industriales más importantes en donde las mezclas alcohol y agua están presentes. Este es el caso del bioetanol, por ejemplo.

I.2.1. Bioetanol

I.2.1.A. Definición y características

El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible. El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión.

I.2.1.B. Procesos de obtención de bioetanol

En general, se utilizan tres familias de productos para la obtención del alcohol:

- Azúcares: procedentes de la caña o la remolacha, por ejemplo.
- Cereales: mediante la fermentación de los azúcares del almidón.
- Biomasa: por la fermentación de los azúcares contenidos en la celulosa y hemicelulosa.

Dilución: Es la adición del agua para ajustar la cantidad de azúcar en la mezcla o (en última instancia) la cantidad de alcohol en el producto.

Conversión: La conversión es el proceso de convertir el almidón/ celulosa en azúcares fermentables. Puede ser lograda por el uso de la malta, extractos de enzimas contenidas en la malta, o por el tratamiento del almidón (o de la celulosa) con el ácido en un proceso de hidrólisis ácida. [5]

Fermentación: El producto de la fermentación es el alcohol etílico, pequeñas cantidades de propanol, butanol, ácido acético, y ácido láctico. [6]

Destilación o Deshidratación: La destilación es la operación de separar, mediante calor, los diferentes componentes líquidos, sólidos disueltos en líquidos o gases licuados de una mezcla, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de las sustancias ya que éste es una propiedad intensiva de cada sustancia, es decir, no varía en función de la masa o el volumen, aunque sí en función de la presión.

Existen varios tipos de destilación como pueden ser la simple, fraccionada, al vacío, azeotrópica y por arrastre de vapor principalmente.

Simple: es un tipo de destilación donde los vapores producidos son inmediatamente canalizados hacia un condensador, el cual los enfría y condensa de modo que el destilado no resulta puro. Su composición será idéntica a la composición de los vapores a la presión y temperatura dados. En esta operación se pueden separar sustancias con una diferencia entre 60 y 80 grados Celsius, ya que si esta diferencia es menor, se corre el riesgo de crear azeótropos.

Fraccionada: es una variante de la destilación simple que se emplea principalmente cuando es necesario separar líquidos con puntos de ebullición cercanos. La principal diferencia que tiene con la destilación simple es el uso de una columna de fraccionamiento. Ésta permite un mayor contacto entre los vapores que ascienden, junto con el líquido condensado que desciende, por la utilización de diferentes "platos". Esto facilita el intercambio térmico entre los vapores y los líquidos. Lo anterior produce un intercambio de masa, donde los líquidos con menor punto de ebullición se convierten en vapor, y los vapores con mayor punto de ebullición pasan al estado líquido.

Al vacío: consiste en generar un vacío parcial dentro del sistema de destilación para destilar sustancias por debajo de su punto de ebullición normal. Este tipo de destilación se utiliza para purificar sustancias inestables por ejemplo las vitaminas. Lo importante en esta destilación es que al crear un vacío en el sistema se puede reducir el punto de ebullición de la mezcla.

Azeotrópica: Una de los ejemplo más comunes de la formación de un azeótropo es la mezcla etanol-agua. Usando técnicas normales de destilación, el etanol solo puede purificarse a aproximadamente el 95% masa. Una vez se encuentra en una concentración de 95/5% etanol/agua, los coeficientes de actividad del agua y del etanol son iguales, entonces la composición del vapor también es de 95/5% etanol-agua, por lo tanto destilar de nuevo no es efectivo. Por lo tanto el azeótropo 95/5% debe romperse para lograr una mayor concentración de alcohol. Para romper el azeótropo, las condiciones de la mezcla pueden moverse cambiando la presión. Comúnmente, la presión se fija de forma tal que el azeótropo quede cerca del 100% de concentración, para el caso del etanol, éste se puede ubicar en el 97%. El etanol puede destilarse entonces hasta el 97%.

Arrastre de vapor: en este caso se lleva a cabo la vaporización selectiva del componente volátil de una mezcla formada por éste y otros "no volátiles". Lo anterior se logra por medio de la inyección de vapor de agua directamente en el interior de la mezcla, denominándose este "vapor de arrastre", pero en realidad su función no es la de "arrastrar" el componente volátil, sino condensarse en el matraz formando otra fase inmisible que cederá su calor latente a la mezcla a destilar para lograr su evaporación. En este caso se tendrán la presencia de dos fases insolubles a lo largo de la destilación (orgánica y acuosa), por lo tanto, cada líquido se comportará como si el otro no estuviera presente. Es decir, cada uno de ellos ejercerá su propia presión de vapor y corresponderá a la de un líquido puro a una temperatura de referencia. La condición más importante para que este tipo de destilación pueda ser aplicado es que tanto el componente volátil como la impureza sean insolubles en agua ya que el producto destilado volátil formará dos capas al condensarse, lo cual permitirá la separación del producto y del agua fácilmente.

Una ecuación de estado permite la simulación de estos diversos tipos de destilación mencionados y, a la vez, un mejor diseño y la optimización económica de los mismos.



Figura 1. Planta de producción alcohol etílico

I.3. OTROS ALCOHOLES

I.3.1 Metanol

El alcohol de madera, alcohol metílico o metanol, de fórmula CH_3OH , es el más simple de los alcoholes. Antes se preparaba por destilación destructiva de la madera, pero hoy en día casi todo el metanol producido es de origen sintético, elaborado a partir de hidrógeno y monóxido de carbono. El metanol se utiliza para desnaturalizar alcohol etílico, como anticongelante, disolvente para gomas y lacas, así como en la síntesis de compuestos orgánicos como el metanal (formaldehído). Al ser ingerido en forma líquida o inhalado en vapor, el metanol puede resultar peligroso. Tiene un punto de fusión de $-97,8\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $64,7\text{ }^\circ\text{C}$. Su densidad relativa es de 0,7915 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

El metanol es utilizado como combustible, principalmente al juntarlo con la gasolina. Sin embargo, ha recibido menos atención que el etanol (combustible) porque tiene algunos inconvenientes. Su principal ventaja es que puede ser fabricado fácilmente a partir del metano (el principal componente del gas natural) así como por la pirólisis de muchos materiales orgánicos. El problema de la pirólisis es que solamente es económicamente

factible a escala industrial, así que no es recomendable producir el metanol a partir de recursos renovables como la madera a pequeña escala (uso personal). En cualquier caso, en el proceso se alcanzan temperaturas muy elevadas, con cierto riesgo de incendio; además, el metanol es altamente tóxico, así que se debe tener siempre especial cuidado de no ingerirlo, derramarlo sobre piel desnuda o inhalar los humos.

El metanol no se utiliza en bebidas alcohólicas, debido a su poder de toxicidad. Se prepara industrialmente por diversos métodos:

a) Partiendo del etileno (del craqueo del petróleo) en fase vapor a presión, en presencia de un catalizador: $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5-OH$

b) A Partir del Acetileno, por hidratación en presencia de sales mercuricas, dando un aldehído posteriormente se reduce por el hidrógeno, en presencia de níquel finamente dividido que actúa como catalizador.

c) Se obtiene en grandes cantidades por fermentación de líquidos azucarados. Su obtención se basa en que la glucosa (un azúcar de formula: $C_6H_{12}O_6$) fermenta por la acción de un enzima producido por un grupo de hongos microscópicos, sacaromicetos (levadura de cerveza), dando alcohol y anhídrido carbónico. Para la obtención industrial del alcohol seria demasiado cara la glucosa como materia prima. Por esto se parte de las mezclas del azúcar de caña o de remolacha o de otros materiales ricos en almidón, papas o semillas de gramíneas. El almidón se transforma por la acción de una enzima en maltosa, que a su vez por otra acción enzimática, se desdobla en dos moléculas de glucosa.

El metanol es tóxico tanto como líquido o como vapor. Puede ingresar al organismo por la nariz, la boca o la piel (especialmente por vía de cortes o lastimaduras) y es rápidamente absorbido por los fluidos del cuerpo, la exposición extensa a él podría provocar daños irreversibles para la salud, incluyendo ceguera. La exposición máxima permitida en los EE. UU. en el aire (40 h/semana) es de 1.900 mg/m³ para el etanol, de 900 mg/m³ para la gasolina, y de 260 mg/m³ para el metanol. Es también tremendamente volátil y por lo

tanto aumentaría el riesgo de incendios o de explosiones. Además de los importantes riesgos de incendio y de explosión, una volatilidad más alta significa más emisiones por evaporación.

I.3.2. Propanol

El compuesto químico propan-1-ol es un alcohol incoloro, muy miscible con el agua. Es comúnmente llamado propanol, o alcohol propílico. Su fórmula química desarrollada es $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

El propanol se utiliza como un antiséptico aún más eficaz que el alcohol etílico; es usado como un disolvente importante, su uso más común es en forma de quitaesmalte. También se utiliza como anticongelante, en aceites y tintas de secado rápido, en la desnaturalización de alcoholes y en perfumes. Se emplea como antiséptico y sustitutivo del alcohol etílico en cosméticos (p. ej. lociones para la piel, tónicos capilares y alcohol para fricciones), pero no puede utilizarse en productos farmacéuticos aplicados internamente. El propanol es un ingrediente de jabones líquidos, limpiacristales, aromatizante sintético de bebidas no alcohólicas y alimentos y producto químico intermedio.

El 1-propanol es producido por la hidroformilación de eteno (reacción de dióxido de carbono e hidrógeno) a propionaldehído, el cual es subsecuentemente hidrogenado a 1-propanol. El compuesto puede ser recuperado comercialmente como un coproducto de la síntesis de metanol a alta presión proveniente del monóxido de carbono e hidrógeno. Ha sido producido por la oxidación de la fase vapor del propano y durante la reducción del propeno. También puede ser recuperado el 1-propanol del destilado en una columna de fraccionamiento de los aceites combustibles de la levadura del proceso de fermentación de la fabricación del etanol.

El mayor uso del 1-propanol es como solvente. Es usado como acarreador y solvente para productos naturales, como saborizantes, aceites vegetales, resinas, ceras y gomas, lacas y

adhesivos de PVC. Otras aplicaciones en disolventes incluye el uso de 1-propanol en la polimerización e hilado del acrilonitrilo. También es usado como antiséptico en fármacos y cosméticos, en lociones y jabones.

CAPÍTULO II. TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES

II.1. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

En la Ingeniería Química, el uso de las ecuaciones de estado es fundamental para la determinación de propiedades termodinámicas (composición de fases en equilibrio, entalpías, etc.). A partir de la relación entre presión, volumen, temperatura y composición es posible la determinación de las desviaciones del comportamiento ideal de las propiedades termodinámicas de una sustancia o mezclas. Muy importante también es la posibilidad de determinar composiciones y condiciones de formación de diferentes fases en equilibrio. La capacidad de determinación de estas propiedades, como se ha mencionado, permite la simulación y consecuente optimización de los procesos de destilación y reacción, entre otros.

Para efectos de ilustración, en la figura 2 se muestran las isothermas para una sustancia pura, las cuales pueden ser representadas por las ecuaciones de estado.

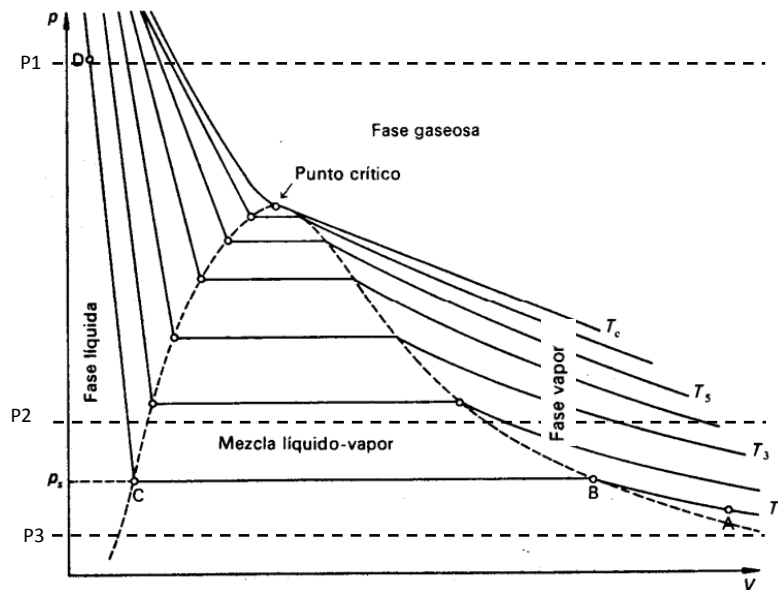


Figura 2. Esquema de las isothermas de una sustancia pura en el diagrama P-v

Una ecuación de estado explícita en presión puede ser representada matemáticamente por:

$$p = f(v, T, \mathbf{x}) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde p es la presión, v el volumen molar, T la temperatura y \mathbf{x} el vector de concentraciones. Cabe resaltar que estas relaciones, en principio, solo se aplican a estados de equilibrio.

Regresando a la figura 2, se pueden observar las tres regiones, una de la fase vapor a volúmenes altos, otra de la mezcla líquido-vapor y finalmente la fase líquida en la porción de bajos volúmenes molares. La región de dos fases es limitada por una envolvente que posee un máximo. Esta condición corresponde a la presión y temperatura máximas en las cuales pueden coexistir las fases líquido-vapor en equilibrio. A este punto se denomina punto crítico, donde las densidades del líquido y la del vapor son las mismas.

A condiciones de presión superior a la crítica una ecuación de estado solo tendrá una raíz real a una temperatura dada. La línea P1 de la figura 2 ilustra este hecho. Para el caso de presiones bajas, como la representada por la línea P3, también se toca en un sólo punto la isoterma, lo que significa que a esas condiciones sólo existe una raíz real y positiva. Sin embargo, en muchas situaciones puede ocurrir que a una presión dada, existan dos raíces posibles, como se nota en el caso de la línea P2. En estos casos, la condición de equilibrio indica que si los potenciales químicos en las condiciones de las raíces son iguales, entonces tendremos dos fases en equilibrio y P2 será la presión de saturación. En caso contrario, la condición que resulte tener el menor potencial químico corresponderá a la fase estable.

El conocimiento de la ecuación de estado permite el cálculo de las desviaciones del comportamiento ideal. En la siguiente sección se hará uso de la termodinámica para mostrar cuales son estas expresiones.

II.2. CALCULO DE COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARA UNA SUSTANCIA PURA A PARTIR DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO GENERAL

A partir de la condición de equilibrio $\alpha_i = \alpha_j = \dots = \alpha_k$, resulta claro que el potencial químico μ_i proporciona el criterio fundamental para la determinación de las condiciones de varias fases en equilibrio. Para fines de cálculo, la aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción del concepto de *fugacidad*, introducido por Lewis [38]. Se puede demostrar [10] que la condición de equilibrio material, con el uso de fugacidades, es similar a la expresada con potenciales químicos, es decir, las sustancias presentes en un sistema en equilibrio tendrán fugacidades iguales en todas las fases que componen el sistema.

Para un gas ideal, la relación entre potencial químico y la presión está dada por:

$$\hat{g}_i^{gi}(T, p, \mathbf{x}) = g_i^{gi}(T, p_0) + RT \cdot \ln \frac{x_i p}{p_0} \quad (Ec. 2)$$

Para un fluido no ideal se escribe una ecuación análoga que define a f_i como la fugacidad de la especie pura i :

$$\hat{g}_i(T, p, \mathbf{x}) = g_i^{gi}(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{f_i^{gi}(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (Ec. 3)$$

La fugacidad de la especie i como un gas ideal es necesariamente igual a su presión parcial. Para medir las desviaciones de la fugacidad de la correspondiente a un gas ideal, se define el coeficiente de fugacidad ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{f_i^{gi}(T, p, \mathbf{x})} = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{x_i p} \quad (Ec. 4)$$

Si tomamos como estado de referencia el gas ideal a la misma composición y presión del sistema en estudio la ecuación 3 toma la siguiente forma:

$$\hat{g}_i(T, p, \mathbf{x}) = g_i^{gi}(T, p, \mathbf{x}) + RT \cdot \ln \hat{\phi}_i \quad (Ec. 5)$$

La ecuación CTS, que será empleada en este trabajo, es explícita en la presión. Así, es necesaria una expresión para el cálculo de los coeficientes de fugacidad, para posteriormente calcular las condiciones de los equilibrios líquido-vapor. Partimos de una relación de Maxwell [39] que relaciona el potencial químico de la especie i en una mezcla con una derivada de la presión:

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{N}} \equiv -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (\text{Ec. 6})$$

A condiciones de T y \mathbf{N} constantes, se puede escribir la ecuación diferencial:

$$\frac{d\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x})}{dV} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} \rightarrow d\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = -\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j \neq i}} dV \quad (\text{Ec. 7})$$

Para la integración de la ecuación 7 es necesaria la relación entre la diferencial del potencial químico con la diferencial de la fugacidad. Para esta última, en condiciones de T y \mathbf{N} constantes::

$$d \ln \hat{f}_i(T, p, \mathbf{x}) = d \ln(\hat{\mu}_i x_i p) = d(\ln \hat{\mu}_i + \ln x_i + \ln p) \quad (\text{Ec. 8})$$

$$d \ln \hat{f}_i(T, p, \mathbf{x}) = d \ln \hat{\mu}_i + \frac{dp}{p} \quad (\text{Ec. 9})$$

Por otro lado, a partir de la definición de compresibilidad:

$$pV = ZNRT \rightarrow Z = \frac{pV}{NRT}$$

$$dZ = \frac{1}{NRT} (Vdp + pdV) \quad (\text{Ec. 10})$$

$$dp = \frac{NRTdZ - pdV}{V} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{NRT}{pV} dZ - \frac{dV}{V} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \quad (\text{Ec. 12})$$

Así:

$$d\hat{\ln}_i(T, p, x) = RT \left(d\ln \hat{\ln}_i + \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \right) = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} dV \quad (Ec. 13)$$

$$RT d\ln \hat{\ln}_i = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} dV - RT \frac{dZ}{Z} + RT \frac{dV}{V} \quad (Ec. 14)$$

Se integra la ecuación diferencial desde la condición de gas ideal hasta las condiciones del sistema:

$$\int_{\ln \hat{\ln}_i=0}^{\ln \hat{\ln}_i} d\ln \hat{\ln}_i = \int_{V=\infty}^V \left(- \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} + \frac{1}{V} \right) dV - \int_{\ln Z=0}^{\ln Z} d\ln Z \quad (Ec. 15)$$

Finalmente se obtiene la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad de una especie i en una mezcla que obedece una ecuación de estado explícita en presión:

$$\ln \hat{\ln}_i = \int_{V=\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (Ec. 16)$$

Esta expresión será evaluada posteriormente para el caso de la ecuación CTS y, como consecuencia, será posible la determinación de los coeficientes de fugacidad para sustancias puras y sustancias en mezclas a partir de la ecuación CTS.

II.3. CÁLCULO DE c_p y c_v RESIDUALES A PARTIR DE UNA ECUACIÓN DE ESTADO

En este inciso, presentaremos las expresiones necesarias para el cálculo del c_p de una sustancia o de una mezcla que obedece una ecuación de estado explícita en presión.

Partiendo de las siguientes relaciones termodinámicas exactas:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v \quad (Ec. 17 a)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v} (a + Ts) \right]_T = \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad (Ec. 17 b)$$

Utilizando las relaciones primarias y de Maxwell se tiene:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p \quad (\text{Ec. 18 a}) \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (\text{Ec. 18 b})$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (\text{Ec. 19})$$

Entonces se puede escribir u en función de T y v :

$$du = c_v dT + \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] dv \quad (\text{Ec. 20})$$

De la ecuación anterior se utiliza la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] \right\} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (\text{Ec. 22})$$

Integrando la ecuación 22 a T constante desde la condición de gas ideal:

$$\int_{c_v^\#}^{c_v} dc_v = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (\text{Ec. 23})$$

Finalmente el c_v residual se determina a partir de:

$$c_v^R = T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (\text{Ec. 24})$$

Para fines de ingeniería, las ecuaciones de balance de energía en estado estacionario involucran entalpías, no energías internas. Además, experimentalmente es mucho más fácil determinar capacidades térmicas a presión constante. Entonces, es conveniente llegar a una relación entre el c_v y el c_p . Enseguida se muestra cómo estas capacidades

están relacionadas. Partimos de las descripciones de la entropía como función de temperatura-presión y temperatura-volumen:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dv = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad (Ec. 25)$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dp = \frac{c_v}{T} dT - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad (Ec. 26)$$

Como $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$ entonces la ecuación 25 se transforma en:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \right] \\ &= \left[\frac{c_p}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (Ec. 27)$$

Combinando las ecuaciones 25 y 26 se llega a la ecuación 28:

$$\frac{c_p}{T} = \frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (Ec. 28)$$

Aplicando la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (Ec. 29)$$

Y sustituyendo la ecuación 29 en 28 se tiene:

$$c_p = c_v - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (Ec. 30)$$

Para el caso de un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad (Ec. 31a) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2} \quad (Ec. 31b)$$

Entonces

$$c_p^\# = c_v^\# - T \frac{\left(\frac{R}{v}\right)^2}{-\frac{RT}{v^2}} = c_v^\# + R \quad \text{o} \quad c_p^\# - c_v^\# = R \quad (\text{Ec. 32})$$

Finalmente la expresión para el cálculo del c_p residual:

$$c_p^R + c_p^\# = c_v^R + c_p^\# - R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (\text{Ec. 33})$$

Simplificando, la ecuación para el c_p residual:

$$c_p^R = c_v^R - R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (\text{Ec. 34})$$

Como la CTS es explícita en presión, las derivadas en las ecuaciones 24 y 34 pueden ser determinadas directamente para la evaluación del c_p residual.

II.5. ECUACIONES CÚBICAS

Las ecuaciones cúbicas son las más simples que son capaces de describir simultáneamente, con una misma expresión matemática, las fases vapor y líquido. Originalmente se les debe su aparición al trabajo realizado por van der Waals. Estas ecuaciones de estado son muy útiles en la predicción del comportamiento de las fases de sistemas de interés industrial por su descripción satisfactoria del comportamiento p - V - T - x y particularmente del equilibrio de fases para una amplia gama de compuestos y mezclas. Las ecuaciones cúbicas más usadas en la rama de la ingeniería son las de SRK (Soave-Redlich-Kwong) y PR (Peng-Robinson). Son utilizadas generalmente para el cálculo de propiedades termodinámicas de mezclas compuestas por sustancias no polares o con asociación química muy débil. En caso que se desee calcular propiedades de sistemas que

no entren en esta clasificación se pueden utilizar extensiones y reglas de mezclado que involucren modelos de energías de Gibbs de exceso. Generalmente, las ecuaciones de cúbicas tienen la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad (\text{Ec. 35})$$

en donde a y b son los parámetros relacionados a las interacciones atractivas siendo a una función de temperatura y b está relacionado al volumen molecular. Por otro lado, ϵ y σ son números puros, iguales para todas las sustancias. Estos números caracterizan el tipo de ecuación de acuerdo a su forma funcional:

Tabla 2. Valores de los parámetros ϵ y σ

Ecuación	ϵ	σ
van der Waals	0	0
Soave- Redlich- Kwong	0	1
Peng- Robinson	$1-2^{1/2}$	$1+2^{1/2}$

En el caso de la ecuación SRK, la ecuación 35 resulta en:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (\text{Ec. 36})$$

Los parámetros $a(T)$ y b de las ecuaciones cúbicas, para sustancias simples, pueden ser determinados a partir de las propiedades críticas y por el principio de estados correspondientes:

$$a(T) = \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{p_c} \quad b = \Omega \frac{RT_c}{p_c} \quad (\text{Ec. 37})$$

Los valores numéricos de Ω y α son determinados de tal forma que la ecuación se cumpla en el punto crítico y que las dos primeras derivadas de la presión con respecto al volumen en la isoterma crítica se anulen en este punto. La función $\alpha(T_r)$ tiene un valor unitario en el punto crítico y, de acuerdo a la propuesta de Soave, tiene la siguiente forma:

$$\alpha(T_r) = [1 + f(\omega)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (\text{Ec. 38a}) \quad f(\omega) = c_0 + c_1\omega + c_2\omega^2 \quad (\text{Ec. 38b})$$

Los valores de los diversos parámetros se presentan a continuación:

Tabla 3. Valores de los parámetros Ω , c_0 , c_1 y c_2

Ecuación		Ω	c_0	c_1	c_2
Van der Waals	27/64	1/8	0	0	0
Soave- Redlich- Kwong	0.42748	0.08664	0.480	1.574	-0.176
Peng- Robinson	0.45724	0.07780	0.37464	1.5422	-0.26992

Las ecuaciones cúbicas son explícitas en la presión. Así, la expresión para cálculo de las propiedades termodinámicas de compuestos y mezclas que se comportan de acuerdo a cualquiera de ellas, tienen el volumen como variable independiente.

Las ecuaciones cúbicas presentan tres raíces para el volumen, de las cuáles es posible que dos de ellas resulten ser complejas. Los valores de v que tienen un significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante b .

Para efectos de ilustración, en la figura 3 se muestran las isothermas para una substancia pura, las cuales pueden ser representadas por las ecuaciones de estado cúbicas.

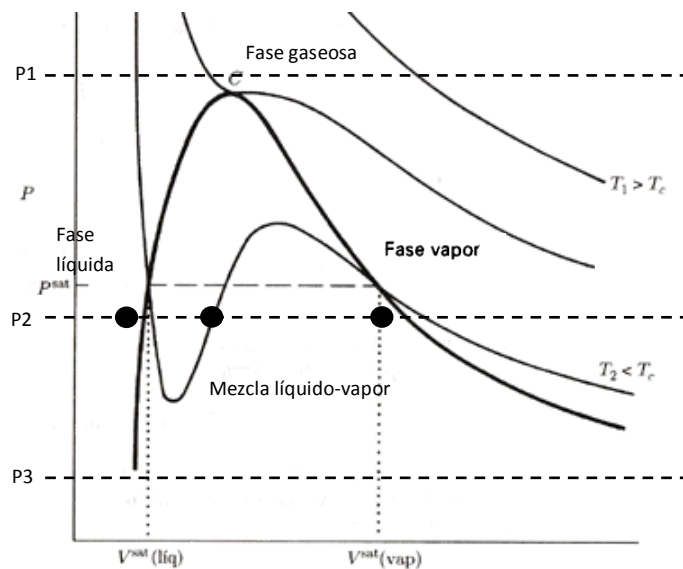


Figura 3. Esquema de las isothermas de mezcla en el diagrama p-V

Similar a la figura 2, la figura 3 presenta un diagrama p - V donde se observan las tres regiones, una de la fase vapor a volúmenes altos, otra de la mezcla líquido-vapor y finalmente la fase líquida en la porción de bajos volúmenes molares. La región de dos fases es limitada por una envolvente que posee un máximo, el punto crítico, señalado con la letra C . Esta condición corresponde a la presión y temperatura máximas en las cuales pueden coexistir las fases líquido-vapor en equilibrio. A este punto se denomina *punto crítico*, donde las densidades del líquido y la del vapor son las mismas.

A condiciones de presión o temperatura superiores a la crítica, las cúbicas solo tendrán una raíz real a una temperatura dada. La línea $P1$ de la figura 3 ilustra este hecho. Para el caso de presiones bajas, la representada por la línea $P3$, también se toca en un solo punto la isoterma, lo que significa que a esas condiciones sólo existe una raíz real y positiva. Sin embargo, en muchas situaciones una cúbica puede, a una presión dada, tener tres raíces reales correspondientes a las líneas de líquido y vapor saturados y a la mezcla líquido-vapor. Este es el caso en la línea $P2$. En tales casos, la raíz central no puede representar una fase termodinámicamente estable. Las raíces extremas representarán líquido y vapor en equilibrio si las fugacidades correspondientes en estas condiciones son iguales. En caso contrario, la fase estable corresponderá a la condición de menor fugacidad.

Como veremos posteriormente, la ecuación SRK corresponderá a la contribución no específica (contribución que no corresponde a los puentes de hidrógeno) de la ecuación CTS, objeto de este trabajo.

CAPÍTULO III. LA ECUACIÓN CTS

III. 1. DESCRIPCIÓN

Las fuerzas intermoleculares responsables de las propiedades que exhiben una sustancia pura o una mezcla en un sistema real pueden clasificarse en repulsivas y atractivas. Las interacciones repulsivas se presentan cuando dos moléculas que están cerca una de la otra se repelen por traslape de orbitales moleculares, y en el caso de las atractivas son cuando dos moléculas se atraen en la medida en que las moléculas se acercan entre sí mediante fuerzas de diferente tipo (al final, todas electrostáticas) que se detallan a continuación. Cabe mencionar que a distancias grandes, las moléculas no interactúan de manera significativa. Las interacciones intermoleculares son más fuertes en los sólidos y más débiles en los gases. Para el fin de este trabajo, es importante destacar tres tipos de interacciones intermoleculares: dispersivas, electrostáticas y específicas. Las interacciones dispersivas, o fuerzas de London-Van der Waals tienen origen en las interacciones entre moléculas con multipolos temporales; las electrostáticas son aquellas en las que las moléculas que interacciones presentan momentos multipolares permanentes, por ejemplo, interacciones carga- carga, carga-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo- dipolo inducido, entre otras. Al contrario de las interacciones atractivas mencionadas, las específicas sólo se pueden llevar cabo en sitios específicos con orientaciones específicas. Son fuerzas que poseen una dirección y magnitud fuerte. Uno de los ejemplos más representativos de este tipo de interacción es el puente de hidrógeno, que sólo se forma bajo ciertas condiciones de distancia y orientación. Es indispensable mencionar que este tipo de interacciones también tienen orígenes electrostáticos.

Las ecuaciones de estado convencionales como SRK y PR no tienen capacidad predictiva suficiente para poder representar de forma satisfactoria el comportamiento termodinámico de las mezclas que presentan interacciones específicas, a menos que sean combinadas con teorías de soluciones. Algunas modificaciones fueron propuestas para

sustancias con interacciones fuertes tales como, para sustancias puras, en particular su parámetro energético a (ecuación PRSV [32], por ejemplo) y para mezclas con reglas de mezclado apropiadas (modelos de Huron-Vidal [33], Wong-Sandler [34]). Estos cambios se realizan sobre las ecuaciones de estado cúbicas para que puedan representar el comportamiento experimental característico para este tipo de sistemas.

Por otro lado, algunas propuestas incluyen explícitamente una contribución debida a la formación de enlaces de hidrógeno. Entre estos podemos mencionar las ecuaciones del tipo SAFT [35] (Statistical Associating Fluid Theory), la ecuación CPA (Cubic Plus Association [36]) y la ecuación CTS [2] (Cubic-Two-State), entre otras. Emplearemos esta última en este trabajo para cuantificar las propiedades termodinámicas de sistemas alcohol-agua

La ecuación CTS, como se mencionó anteriormente, fue originada por el modelo previo TSAM (Two-State-Association-Model) [41], acoplado una contribución de asociación con la ecuación de estado convencional SRK (Soave-Redlich-Kwong) [37]. El modelo TSAM fue desarrollado para la descripción del comportamiento de moléculas con capacidad de asociarse por puentes de hidrógeno, ya sea sistemas alcohol-alcano, alcohol-alcohol, alcohol-agua. La hipótesis principal de este modelo es que una molécula asociada solo puede ocupar dos microestados, es decir, solo pueden ocupar dos niveles de energía, o asociada o monomérica.

Anteriormente en otros trabajos como son [1-3], la ecuación CTS ha sido empleada satisfactoriamente en la descripción de los fenómenos mencionados, lo cual, indica el éxito de este modelo termodinámico en la correlación y predicción de datos de equilibrio de fases líquido-vapor y líquido-líquido. Consecuentemente esta ecuación presenta buen potencial para su aplicación directa a procesos de interés industrial.

III. 2. ORÍGENES

Las interacciones específicas provocan la formación de agregados moleculares. Estos se originan cuando dos o más moléculas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno. Estos agregados, en algunos modelos, son considerados como una nueva especie química. Las moléculas que no forman parte de los agregados moleculares permanecen en su forma monomérica. El desarrollo completo del modelo se puede consultar en la referencia 1. Para la derivación de la CTS, se debe considerar que la energía de Helmholtz de un sistema donde se presentan asociaciones moleculares es la sumatoria de tres contribuciones: ideal (id), física o no específica (ns) y de asociación (as).

$$A(\mathbf{N}, V, T) = A^{id} + A^{ns} + A^{as} \quad (Ec. 39)$$

En los trabajos realizados anteriormente por *Téllez-Arredondo y Medeiros [3]*, mostraron que la energía de Helmholtz debido a la asociación puede aproximarse por:

$$a^{as}(\mathbf{w}, V, T) = -RT \sum_i w_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (Ec. 40)$$

En donde $f_{ij}(T) = e^{-E_{ij}} - 1$ es la función de *Mayer*. Haciendo uso de la ecuación 40, es posible determinar las propiedades termodinámicas debidas a la asociación por medio de relaciones termodinámicas exactas adecuadas. Si se utiliza la relación $p^{as} = -\left(\frac{\partial a^{as}}{\partial v}\right)_{T,N}$ se llega a la presión de asociación:

$$p^{as}(\mathbf{w}, v, T) = -RT \sum_i w_i \frac{\sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j w_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (Ec. 41)$$

En donde $\mathbf{w} = (w_1, w_2, \dots, w_c)$ es el vector de fracción molar de c número de especies en cualquier fase fluida (líquido o vapor) y v es el volumen molar de la mezcla.

La ecuación 41 tiene la capacidad de cuantificar el efecto del fenómeno de asociación presente en una mezcla sobre la presión como función de la composición, del volumen molar de la mezcla y de la temperatura.

En el caso de una mezcla multicomponente, cada par de moléculas capaz de asociarse tendrá parámetros característicos E_{ij} y v_{ij} . Para lo anterior, son necesarias reglas de combinación para determinar estos parámetros para un par de moléculas diferentes a partir de los parámetros de sustancias puras. Para el caso de mezclas donde el par $i-j$ no presenta asociación, como por ejemplo mezclas alcohol-alcano, los parámetros E_{ij} y v_{ij} tendrán un valor igual a 0.

En la construcción de la ecuación CTS, el siguiente paso fue combinar la presión de asociación a la ecuación de estado SRK. Esta última representará las interacciones repulsivas y las no específicas. La nueva ecuación fue capaz de representar adecuadamente los compuestos que presentan los fenómenos de autoasociación y de asociación cruzada [3,4]. La ecuación CTS, entonces, tendrá la forma:

$$p(\mathbf{w}, v, T) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{w})} - \frac{a(\mathbf{w}, T)}{v[v + b(\mathbf{w})]} + p^{as}(\mathbf{w}, v, T) \quad (Ec. 42)$$

En donde

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (Ec. 43)$$

En la ecuación 42, los parámetros a y b que pertenecen a la contribución no específica mantienen sus significados físicos que tienen la ecuación cúbica original. Cabe mencionar que el parámetro a es una función de la temperatura y sigue la ecuación propuesta originalmente por Soave (Ec. 43). Sin embargo, la determinación de a y b no se apega al principio de estados correspondientes; se consideraron que a_0 , b y c_1 son parámetros ajustables para la reproducción de las propiedades de las sustancias auto-asociativas puras, originalmente presión de saturación y densidad molar de líquidos saturados. El significado físico más preciso de estos parámetros se describe a continuación.

III. 3. SENTIDO FÍSICO DE LOS PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN CTS

En este apartado se hablará sobre el significado físico de los parámetros de la ecuación CTS en el caso de las sustancias puras. Estos son 5 en total de los cuáles 3 de ellos (a_0 , b , c_1) pertenecen a la parte no específica (SRK), mientras que los otros 2 (E_{ii}^{as} y v_{ii}^{as}) corresponden a la parte específica o de asociación.

La contribución de la asociación sobre la presión total es disminuirla. Cuando se forman aglomerados de moléculas, es decir, cuando las moléculas se asocian, éstas pierden movilidad y por consecuencia la presión tiende a disminuir. Lo anterior, está expresado matemáticamente a través del signo negativo en la ecuación 41. Algunas tendencias de los efectos del volumen y de la temperatura sobre esta ecuación son:

- *A temperatura constante.* Si el volumen molar aumenta entonces la presión de asociación tiende a disminuir. De acuerdo a la ecuación 41, mientras el volumen molar se incrementa, la presión disminuye, matemáticamente el denominador posee un término cuadrático y mientras más grande sea la presión menor será el volumen. Esto quiere decir que entre más alejadas estén las moléculas será más difícil que existan asociaciones y por lo tanto se formen los agregados moleculares. Este es el comportamiento esperado para cualquier ecuación de estado.
- *A volumen constante.* Si aumenta la temperatura del sistema entonces la presión de asociación disminuirá en valor absoluto. Esto se debe a que el término f_{ij} es una función de la temperatura, la cual está definida como $f_{ij} = e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1$. Por lo tanto, si la temperatura aumenta, f_{ij} disminuye y a su vez la presión de asociación también tendrá efecto contrario. Si existe un aumento en la temperatura se provoca un incremento en el movimiento molecular, provocando así que los agregados moleculares se rompan con mayor facilidad.

A continuación se describe el significado físico de los parámetros de asociación:

- *Energía de asociación de la interacción i-j (E_{ij}):* representa la intensidad de la interacción entre las moléculas i-j. Esto quiere decir que entre menor sea E_{ij}/R , mayor será la intensidad de asociación. En el caso de que sea igual a 0, entonces no habrá asociación, de modo que para moléculas no asociativas esta energía debe ser nula. Utilizaremos el símbolo ε_{ij} para representar la relación $-E_{ij}/R$, que tiene unidades de temperatura.
- *Volumen de asociación de la interacción i-j (v_{ij}):* representa cuantitativamente la facilidad con la que se lleva a cabo la asociación entre las moléculas i-j. Este parámetro depende de 2 factores principalmente:
 - *El espacio alrededor de sitios de asociación.* Entre más sitios impedidos de asociación existan menores serán los valores para este parámetro. Si se presentan valores grandes existe mayor probabilidad de formar el enlace de hidrógeno y viceversa.
 - El número de sitios de asociación con los que cuente la molécula (pares electrónicos o hidrógenos que se encuentran enlazados a átomos muy electronegativos).

III. 4. ECUACIÓN CTS PARA SUSTANCIAS PURAS

En el caso de las sustancias puras que son capaces de asociarse, la ecuación CTS toma la siguiente forma:

$$p(v, T) = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b)} - RT \frac{v_i f_i(T)}{v[v + v_i f_i(T)]} \quad (Ec. 44)$$

Donde $v_i = v_{ii}$ es el volumen de asociación característico de la sustancia i y $f_i(T) = f_{ii}(T) = e^{-\varepsilon_i/T} - 1$ que representa la función de Mayer que contiene a la energía de asociación de la sustancia pura ε_i . Para el caso de las sustancias puras que no sean capaces de asociarse, los parámetros v_i y ε_i tendrán un valor igual a cero. En este caso, la ecuación CTS se reduce a la ecuación SRK.

III.4.1. Ecuación polinomial para la compresibilidad

Para poder realizar el cálculo de las fugacidades, es necesario determinar los volúmenes o los factores de compresibilidad de las fases de equilibrio. Por medio de la ecuación 36 se puede obtener una forma polinomial necesaria para dicho cálculo. La siguiente ecuación corresponde a la ecuación 44, pero ahora expresada en términos de compresibilidad:

$$Z^4 + Z^3(C - 1) + Z^2[A - B(B + 1)] + Z\{AC - B[A + C(B + 1)]\} - BC(A + B) = 0 \quad (\text{Ec. 45})$$

Donde $Z = \frac{pV}{RT}$

Y además

$$A = \frac{pa(T)}{(RT)^2} \quad (\text{Ec. 46a}); \quad B = \frac{pb}{RT} \quad (\text{Ec. 46b}); \quad C = \frac{pv_i f_i(T)}{RT} \quad (\text{Ec. 46c})$$

Como fue demostrado por *Reynoso et.al* [12], esta ecuación de cuarto grado tendrá 1 ó 3 raíces reales positivas, mayores que el co-volumen b . Al igual que las ecuaciones cúbicas convencionales la interpretación de las raíces es similar:

- Si se presenta 1 raíz real positiva mayor que el co-volumen (b), esta raíz corresponde a una fase, ya sea líquido o vapor.
- En el caso de que la ecuación 45 tenga 3 raíces reales positivas, únicamente 2 pueden tener significado físico; la que resulte de menor valor numérico será la compresibilidad de la fase líquida (Z_L) y la que tenga el número más alto será la compresibilidad de la fase vapor (Z_V). Estas dos fases coexistirán si las fugacidades correspondientes al líquido y vapor son iguales. En el caso contrario, la fase estable será aquella que presente la menor fugacidad ya sea líquido o vapor.

III.4.2. Ecuación para las fugacidades en el estado líquido y vapor

Empleando la ecuación 16 presentada en el capítulo 2, el coeficiente de fugacidad para sustancias puras representadas por la ecuación CTS está dada por

$$\ln f_i = \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z}{Z+B} \right) - \ln \left(\frac{Z-B}{Z+C} \right) + Z - 1 \quad (\text{Ec. 47})$$

En la ecuación anterior, la compresibilidad está dada por las raíces termodinámicamente válidas de la ecuación 45. Como se mencionó anteriormente, si se tienen las dos raíces reales positivas que son significativas, es posible determinar los coeficientes de fugacidad de las dos fases (líquido y vapor) a diferentes condiciones de presión y temperatura para una sustancia pura.

III.4.3. Presión de Saturación

La presión de saturación de una sustancia pura solo es función de la temperatura. Si se requiere calcular teóricamente a partir de una ecuación de estado, se debe buscar la presión que satisfaga la relación de equilibrio material $\mu_L = \mu_V$. Lo anterior es equivalente a resolver numéricamente la siguiente ecuación para una sustancia pura:

$$K_i = 1 \quad (\text{Ec. 48})$$

donde K_i es la razón numérica de los coeficientes de fugacidad. En este trabajo, la presión de saturación se determinó a partir de la solución numérica de esta ecuación.

III.4.4. Estimación de c_p y c_v residuales para sustancias puras

Antes de determinar las derivadas previas para el cálculo del c_p y c_v , conviene rescribir la ecuación CTS (Ec. 44) en la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + RT \left(\frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right) \quad (\text{Ec. 49})$$

Donde

$$F_{as} = v_i \left[\exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) - 1 \right] = v_i f_i(T) \quad (\text{Ec. 50})$$

Las derivadas parciales de la presión con respecto al volumen molar y a la temperatura están dadas por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + RT \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_{as})^2} \right] \quad (Ec. 51)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + R \left(\frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right) - \frac{RTF'_{as}}{(v+F_{as})^2} \quad (Ec. 52)$$

Donde F'_{as} es la derivada parcial de F_{as} con respecto a la temperatura:

$$F'_{as} = \frac{E_i}{T} (v_i + F_i) \quad (Ec. 53)$$

Entonces:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + R \left(\frac{1}{v+F_{as}} - \frac{1}{v} \right) - \frac{v_i + F_{as}}{(v_i + F_{as})^2} \frac{E_i}{T} \quad (Ec. 54)$$

Para la aplicación de la ecuación 24 presentada en el capítulo 2, es necesario evaluar la segunda derivada parcial correspondiente:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v &= \frac{a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{RF'_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{E_i}{T^2} \frac{v_{as} + F_{as}}{(v_{as} + F_{as})^2} + \frac{2E_{as}}{T} \frac{v_i + F_{as}}{(v_i + F_{as})^3} F'_{as} \\ &\quad - \frac{F'_{as}}{(v+F_{as})^2} \frac{E_i}{T} \end{aligned} \quad (Ec. 55)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v &= \frac{Ta''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{RF'_{as}}{(v+F_{as})^2} + \frac{E_i}{T} \frac{v_i + F_{as}}{(v_i + F_{as})^2} + 2E_i \frac{v_{as} + F_{as}}{(v + F_{as})^3} F'_{as} \\ &\quad - \frac{F'_{as}}{(v+F_{as})^2} E_i \end{aligned} \quad (Ec. 56)$$

Nótese que el segundo término del lado derecho se cancela con el tercero (por Ec. 53)

$$T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{Ta''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + 2E_{as} \frac{v_i + F_{as}}{(v + F_{as})^3} F'_{as} - \frac{F'_{as}}{(v + F_{as})^2} E_i \quad (Ec. 57)$$

Integrando se obtiene el c_v^R :

$$c_v^R = \frac{Ta''}{b} \ln \frac{v+b}{v} + E_i F'_{as} \frac{v-v_i}{(v+F_{as})^2} \quad (Ec. 58)$$

Donde:

$$E_i F'_{as} = R \left(\frac{E_i}{RT} \right)^2 (F + v_i) \quad (Ec. 59)$$

Las parciales de a están dadas a continuación:

$$a = a_0 [1 + c_1 (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (Ec. 60)$$

$$a' = -\frac{1}{T_r^{0,5}} \frac{a_0 c_1}{T_c} [1 + c_1 (1 - T_r^{0,5})] \quad (Ec. 61)$$

$$a'' = \frac{0.5 a_0 c_1 (1 + c_1)}{T_r^{1,5} T_c^2} \quad (Ec. 62)$$

Finalmente la expresión del c_p^R de la ecuación 34 queda de la siguiente forma:

$$c_p^R = \frac{T}{b} \left[\frac{0.5 a_0 c_1 (1 + c_1)}{T_r^{1,5} T_c^2} \right] \left\{ \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) - \frac{\left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right)}{RT \left[-\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_{as})^2} \right] + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right]} \right\} \\ - R + 2E_i F'_{as} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(v+F_{as})^2} \right] v - v_i - \frac{\frac{v_i + F_{as}}{v + F_{as}} + 1}{RT \left[-\frac{1}{(v-b)^2} + \frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_{as})^2} \right] + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right]} \right\} \quad (Ec. 63)$$

Estas expresiones serán utilizadas para la reparametrización de la ecuación CTS para el agua, metanol, etanol y n-propanol.

III. 5. ECUACIÓN CTS PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTE

En el caso de mezclas multicomponente es posible la presencia de 2 fenómenos:

- Auto-asociación: es cuando se lleva a cabo una asociación entre moléculas de la misma especie.
- Asociación cruzada: es aquella asociación que se lleva a cabo entre moléculas de especies de diferentes.

En el caso de las mezclas donde no exista una asociación cruzada, la ecuación de estado para la presión de asociación estará dada simplemente por:

$$p^{as} = w_i \frac{w_i v_i f_i(T)}{v[v + w_i v_i f_i(T)]} \quad (Ec. 64)$$

De acuerdo a la expresión anterior no son necesarios parámetros de asociación adicionales a los ya determinados para la sustancia pura auto-asociada. El caso contrario, es decir, para mezclas que presentan asociaciones cruzadas, como por ejemplo las mezclas alcohol-agua, la presión de asociación toma la siguiente forma:

$$p^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} \left(e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1 \right)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} \left(e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} - 1 \right) \right]} \quad (Ec. 65)$$

Los parámetros cruzados característicos ε_{ij} y v_{ij} no son nulos. Para calcularlos son necesarias reglas de combinación a partir de los parámetros de asociación de las sustancias puras. En el siguiente apartado se presentan estas reglas para determinar los parámetros de las asociaciones cruzadas.

III.5.1. Reglas de Combinación.

La teoría de un fluido puede ser utilizada para que una ecuación de estado usada para sustancias puras, sea capaz de representar mezclas. Esta teoría tiene como hipótesis la existencia de un fluido hipotético que tiene las mismas propiedades pVT de una mezcla.

Los parámetros de este fluido hipotético serán funciones de la composición de la mezcla. Estas reglas de mezclado son semi-empíricas y relacionan los parámetros de sustancias puras con los parámetros de mezclado.

III.5.1.A. Contribución por Asociación

Las reglas de combinación para este tipo de contribución que se proponen para los parámetros de asociación cruzada v_{ij} y ε_{ij} son las siguientes [2,12]:

$$v_{ij} = \min(v_i, v_j) \quad (Ec. 66)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (Ec. 67)$$

En trabajos realizados previamente [12], fueron comprobadas otras reglas de mezclado para el volumen de asociación de la CTS, pero la que ha tenido mejores resultados es la expresada en las ecuaciones 66 y 67, en el caso de sistemas agua-alcoholes.

III.5.1.B. Contribución no Específica

En este trabajo, para la contribución no específica, se emplearon las reglas de combinación y mezclado de van der Waals modificadas:

$$a_m(\mathbf{w}, T) = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} w_i w_j a_{ij} \quad (Ec. 68) \quad a_{ij}(T) = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i(T) a_j(T)} \quad (Ec. 69)$$

$$b_m(\mathbf{w}) = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} w_i w_j b_{ij} \quad (Ec. 70) \quad \text{donde} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (Ec. 71)$$

En el caso de que los subíndices ij se igualaran, por ejemplo ii , entonces los parámetros serán idénticos a los de las sustancias puras. Es necesario destacar la presencia del parámetro k_{ij} en la ecuación 70. Este representa la desviación de la regla de combinación de los promedios geométricos del parámetro a_{ij} , del cual se hablará más adelante.

III.5.2. Ecuación para las fugacidades en el estado líquido y vapor

Para poder realizar el cálculo de las fugacidades, es necesario determinar los volúmenes o los factores de compresibilidad de las fases de equilibrio como se realizó para el caso de las sustancias puras. Para ello, se presenta la ecuación CTS para las mezclas:

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + RTx_1 \left(\frac{1}{v+F_1} - \frac{1}{v} \right) + RTx_2 \left(\frac{1}{v+F_2} - \frac{1}{v} \right) \quad (Ec. 72)$$

Por medio de la ecuación anterior se puede obtener una forma polinomial necesaria para dicho cálculo expresada en términos de compresibilidad

$$c_5Z^5 + c_4Z^4 + c_3Z^3 + c_2Z^2 + c_1Z + c_0 = 0 \quad (Ec. 73)$$

Los coeficientes de este polinomio se representan a continuación:

$$c_5 = 1 \quad (Ec. 74)$$

$$c_4 = x_1(\gamma_{11}\gamma_{21}) + x_2(\gamma_{22}\gamma_{12}) - 1 \quad (Ec. 75)$$

$$c_3 = -(x_2^2\gamma_{12} + x_1^2\gamma_{21} + \beta^2 + \beta - \alpha - x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} - x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} - x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} - x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + x_1x_2\gamma_{22} + x_1\gamma_{11}x_2) \quad (Ec. 76)$$

$$c_2 = -(-x_2\beta^2 - x_1\beta^2 + \alpha\beta + \beta^2 + x_1\beta^2\gamma_{21} + \beta^2x_2\gamma_{22} + \beta^2x_1\gamma_{11} + x_2\beta^2\gamma_{12} + \beta x_1\gamma_{21} + \beta x_2\gamma_{22} + \beta x_1\gamma_{11} + \beta x_2\gamma_{12} - \alpha x_1\gamma_{21} - \alpha x_2\gamma_{22} - \alpha x_1\gamma_{11} - \alpha x_2\gamma_{12}) \quad (Ec. 77)$$

$$c_1 = -(x_1\beta^2\gamma_{21} + \beta^2x_2\gamma_{22} + \beta^2x_1\gamma_{11} + x_2\beta^2\gamma_{12} + \beta^2x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta^2x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} + \beta^2x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \beta^2x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + \beta x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \beta x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} - \alpha x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} - \alpha x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} - \alpha x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} - \alpha x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + \alpha\beta x_1\gamma_{21} + \alpha\beta x_2\gamma_{22} + \alpha\beta x_1 + \alpha\beta x_2\gamma_{12} - x_1^2\beta^2x_2\gamma_{21} - x_1\beta^2x_2\gamma_{22} - x_2\beta^2x_1\gamma_{11} - x_2^2\beta^2\gamma_{12}) \quad (Ec. 78)$$

$$c_0 = -(\beta^2x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \beta^2x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} + \beta^2x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \beta^2x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22} + \alpha\beta x_1^2\gamma_{11}\gamma_{21} + \alpha\beta x_1\gamma_{11}x_2\gamma_{22} + \alpha\beta x_2\gamma_{12}x_1\gamma_{21} + \alpha\beta x_2^2\gamma_{12}\gamma_{22}) \quad (Ec. 79)$$

Donde

$$\alpha = \frac{pa_m(T, \mathbf{w})}{(RT)^2} \quad (Ec. 80a) \quad \beta = \frac{pb_m(\mathbf{w})}{RT} \quad (Ec. 80b) \quad \gamma_i = \frac{p \sum_{j=1}^{N_j} w_j v_{ij} f_{ij}(T)}{RT} \quad (Ec. 80c)$$

A pesar de las expresiones aparentemente complejas, la ecuación para sistemas multicomponentes no representa mayor complejidad numérica que la utilizada para una sola sustancia.

En la ecuación anterior, la compresibilidad está dada por las raíces termodinámicamente válidas de la ecuación 45. Como se mencionó anteriormente, si se tienen las dos raíces reales positivas que son significativas, es posible determinar los coeficientes de fugacidad de las dos fases (líquido y vapor) a diferentes condiciones de presión y temperatura para una sustancia pura.

A continuación se presenta la ecuación del coeficiente de fugacidad para mezclas con el empleo de la ecuación CTS. Partiendo de la relación termodinámica exacta para el coeficiente de fugacidad:

$$\hat{\phi}_i = \exp\left(\frac{\mu_{SRKi} - \mu_{g.i.i} + \mu_{as_i}}{RT} - \ln Z\right) \quad (Ec. 81)$$

Se puede demostrar que los potenciales químicos presentes en la ecuación 81 están dados por:

$$\frac{\mu_{SRK} - \mu_{g.i.i}}{RT} = \frac{b_{ip}}{v - b_m} + \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) + \frac{1}{b_m RT} \ln\left(\frac{v}{v + b_m}\right) \left(a_m + a_{ip} - \frac{a_m b_{ip}}{b_m}\right) - \frac{a_m b_{ip}}{b_m RT(v + b_m)} \quad (Ec. 82)$$

$$\frac{\mu_{as_i}}{RT} = \ln\left[\frac{v - x_1 f_{ii}}{v + x_1 f_{ii} + (1 - x_1) f_{ij}}\right] - \frac{(1 - x_1) x_1 f_{ij}}{v + x_1 f_{ij} + (1 - x_1) f_{jj}} \quad (Ec. 83)$$

Así, combinando las ecuaciones 81-83 se obtiene la expresión para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de sustancias en mezclas con el empleo de la ecuación CTS.

III.5.3. Determinación de los puntos de burbuja

Las siguientes ecuaciones se utilizaron para la determinación de los puntos de burbuja, de acuerdo con lo sugerido por Prausnitz [42]. Para la temperatura de burbuja:

$$F_{T_b} = \ln[x_1 K_1 + (1 - x_1) K_2] \quad (\text{Ec. 84})$$

$$K_1 = \frac{\hat{1L}}{\hat{1V}} = \frac{y_1}{x_1} \quad y \quad K_2 = \frac{\hat{2L}}{\hat{2V}} = \frac{1 - y_1}{1 - x_1} \quad (\text{Ec. 85})$$

La solución numérica simultánea de las ecuaciones 84 y 85 permiten la determinación de la temperatura de equilibrio y de la fracción molar de la sustancia 1 en la fase vapor para una presión y composición de la fase líquida.

Para la presión de burbuja, la función objetivo toma la siguiente forma:

$$F_{P_b} = x_1 K_1 + (1 - x_1) K_2 - 1 \quad (\text{Ec. 86})$$

Análogamente, la solución simultánea de 86 y 85 permite la determinación de la presión de burbuja y de la fracción molar de la sustancia 1 en la fase vapor para temperatura y composición definida de la fase líquida.

III.5.3. Estimación de c_p y c_v residuales para mezclas

Como se mostró anteriormente en la ecuación 58, es necesario calcular las parciales de la presión para llevar a cabo el cálculo para las mezclas. A continuación se presenta la derivación de la expresión para el cálculo del c_p de las mezclas partiendo de la ecuación CTS:

$$p = \frac{RT}{v - b} + \frac{a}{b} \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + RTx_1 \left(\frac{1}{v + F_1} - \frac{1}{v} \right) + RTx_2 \left(\frac{1}{v + F_2} - \frac{1}{v} \right) \quad (\text{Ec. 72})$$

Donde:

$$F_1 = x_1 v_{11} f_{11} + x_2 v_{12} f_{12} \quad (\text{Ec. 87a}) \quad F_2 = x_1 v_{12} f_{12} + x_2 v_{22} f_{22} \quad (\text{Ec. 87b})$$

Las parciales de la presión están dadas por:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + x_1 RT \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1)^2} \right] + x_2 RT \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2)^2} \right] \quad (\text{Ec. 88})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + x_1 R \left(\frac{1}{v+F_1} - \frac{1}{v} \right) - \frac{x_1 RT F_1}{(v+F_1)^2} + x_2 R \left(\frac{1}{v+F_2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{x_2 RT}{(v+F_2)^2} \quad (\text{Ec. 89})$$

Como en el caso de las sustancias puras, ahora para las mezclas es necesaria la segunda parcial para preceder la integración presentada en la ecuación 34:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{2x_1 RT F_1'}{(v+F_1)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F_1'}{v+F_1} + \frac{1}{2} \frac{F_1''}{F_1'} \right] - \frac{2x_2 RT F_2'}{(v+F_2)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F_2'}{v+F_2} + \frac{1}{2} \frac{F_2''}{F_2'} \right] \quad (\text{Ec. 90})$$

Entonces:

$$T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{T a''}{b} \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) - \frac{2x_1 RT^2 F_1'}{(v+F_1)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F_1'}{v+F_1} + \frac{1}{2} \frac{F_1''}{F_1'} \right] - \frac{2x_2 RT^2 F_2'}{(v+F_2)^2} \left[\frac{1}{T} - \frac{F_2'}{v+F_2} + \frac{1}{2} \frac{F_2''}{F_2'} \right] \quad (\text{Ec. 91})$$

Integrando, obtenemos c_v^R :

$$c_v^R = \frac{T a''}{b} \ln \frac{v+b}{v} + 2x_1 RT^2 F_1' \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \frac{F_1''}{F_1'} - \frac{1}{(v+F_1)} - \frac{F_1'}{2(v+F_1)^2} \right] + 2x_2 RT^2 F_2' \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \frac{F_2''}{F_2'} - \frac{1}{(v+F_2)} - \frac{F_2'}{2(v+F_2)^2} \right] \quad (\text{Ec. 92})$$

Las parciales de a están dadas por:

$$a = x_1^2 a_{11} + x_2^2 a_{22} + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) (a_{11} a_{22})^{0.5} \quad (\text{Ec. 93})$$

$$a' = x_1^2 a'_{11} + x_2^2 a'_{22} + \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a'_{22} + a_{22} a'_{11}) \quad (Ec. 94)$$

$$a'' = x_1^2 a''_{11} + x_2^2 a''_{22} - \frac{1}{2} \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a'_{22} + a_{22} a'_{11})^2 \\ + \frac{x_1 x_2 (1 - k_{12})}{(a_{11} a_{22})^{0.5}} (a_{11} a''_{22} + a_{22} a''_{11} + 2a'_{11} a'_{22}) \quad (Ec. 95)$$

$$a_{ii} = a_{0i} [1 + c_{1i} (1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (Ec. 96)$$

$$a'_{ii} = -\frac{1}{T_{ri}^{0.5}} \frac{a_{0i} c_{1i}}{T_{ci}} [1 + c_{1i} (1 - T_{ri}^{0.5})] \quad (Ec. 97)$$

$$a''_{ii} = \frac{0.5}{T_{ri}^{0.5}} \frac{a_{0i} c_{1i} (1 + c_{1i})}{T_{ci}^2} \quad (Ec. 98)$$

Las parciales de F están definidas de la siguiente manera:

$$F'_1 = x_1 v_{11} f'_{11} + x_2 v_{12} f'_{12} \quad (Ec. 99a) \quad F'_2 = x_1 v_{12} f'_{12} + x_2 v_{22} f'_{22} \quad (Ec. 99b)$$

$$F''_1 = x_1 v_{11} f''_{11} + x_2 v_{12} f''_{12} \quad (Ec. 100a) \quad F''_2 = x_1 v_{12} f''_{12} + x_2 v_{22} f''_{22} \quad (Ec. 100b)$$

Donde:

$$f'_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{T^2} e^{-\varepsilon_{ij}/T} \quad (Ec. 101a) \quad f''_{ij} = \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{T} - 2 \right) \frac{\varepsilon_{ij}}{T^3} e^{-\varepsilon_{ij}/T} \quad (Ec. 101b)$$

Finalmente la expresión del c_p^R de mezclas (representada en la ecuación 34) se obtiene combinando las ecuaciones 88, 90 y 92.

$$c_p^R = c_v^R - R - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (Ec. 34)$$

La ecuación anteriormente presentada permite calcular la capacidad térmica residual para mezclas binarias, la cual será empleada para los sistemas que presentan el fenómeno de asociación tratados en esta tesis.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. SUSTANCIAS PURAS

IV.1.1. Obtención de parámetros a partir de la densidad de Saturación (ρ_s), presión de saturación del líquido (p_s^L) y la capacidad térmica

En el Anexo B se muestran los resultados de los cálculos realizados para la obtención de los parámetros de la ecuación CTS para una sustancia pura, con el empleo del programa Microsoft Excel®. A diferencia del ajuste hecho originalmente en la referencia 3, en este trabajo se incluyeron las capacidades térmicas de las sustancias puras. La función objetivo a ser minimizada [3] es descrita por:

$$\begin{aligned} F_{OBJ}(a_0, b, c_1, v_{11}, E_{11}) \\ = \sum \left(\frac{p^{CTS,s} - p^{exptl,s}}{p^{exptl,s}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\rho^{CTS,s} - \rho^{exptl,s}}{\rho^{exptl,s}} \right)^2 \\ + \sum \left(\frac{c_p^{CTS,s} - c_p^{exptl,s}}{c_p^{exptl,s}} \right)^2 \end{aligned} \quad (Ec. 102)$$

El objetivo es buscar los parámetros de las sustancias puras que minimizan la suma de las diferencias entre los valores medidos y el calculado a partir de la ecuación CTS. Las propiedades fueron calculadas de acuerdo a la ecuación 55 para la presión de saturación, la densidad del líquido saturado fue determinada con la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{p_s}{z_{liq}(a_0, b, c_1, v_{11}, E_{11})RT} \quad (Ec. 103)$$

y por último la ecuación 29 para el cálculo del c_p de la fase líquida.

El procedimiento de cálculo para la solución de este problema se describe a continuación:

- Para el caso del agua, se tomaron datos experimentales de [14] (presión de saturación, densidad de saturación y capacidad térmica a diferentes temperaturas desde 360 a 630 K). Para los alcoholes los datos experimentales fueron tomados del CDATA [31]. Para realizar el ajuste, se limitaron estos datos a un intervalo de *Temperaturas reducidas* que oscilan entre 0.55 y 0.97.
- Se minimiza la función objetivo descrita por la ecuación 96 utilizando el paquete Solver de Excel.
- Se ajustaron los 5 parámetros de sustancias puras de la ecuación CTS. A partir de este procedimiento se obtuvieron los parámetros, con la inclusión de la capacidad térmica en los ajustes.

A continuación se muestran los resultados obtenidos con la inclusión del c_p en el ajuste y sin la inclusión de este, para las cuatro sustancias usadas en este trabajo: agua, etanol, propanol y metanol. La tabla 3 presenta los resultados obtenidos para los 5 parámetros de las sustancias puras:

Tabla 3. Parámetros con y sin ajuste para las 4 sustancias puras utilizadas

Sustancia pura	a_0		b		c_1		v_{11}		$-E_{11} / R$	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Agua	0.3027	0.3099	1.470E-05	1.506E-05	0.5628	0.8759	1.422E-06	4.768E-06	2062	1339
Metanol	0.5105	0.4449	3.178E-05	3.145E-05	0.5137	0.9058	6.958E-07	2.006E-06	2405	2042
Etanol	0.8409	0.8095	4.737E-05	4.756E-05	0.6332	0.8660	5.030E-07	1.106E-06	2493	2165
n-Propanol	1.2570	1.2898	6.319E-05	6.347E-05	0.7775	0.7651	5.615E-07	4.726E-07	2396	2418

(a): Ajuste sin incluir c_p

(b): Ajuste incluyendo c_p

En la tabla 3 se muestran los resultados de los parámetros ajustados para cada una de las sustancias puras utilizadas. Para el caso del agua, todos los valores tuvieron algún cambio pero los más significativos fueron para v_{11} y $-E_{11} / R$. En el primer caso (el parámetro referido al volumen de asociación) su valor aumentó en tres veces y para el segundo parámetro (energía de asociación entre pares de moléculas) disminuyó casi a la mitad. Lo anterior se puede explicar a partir del hecho que se mantiene el efecto de asociación igual

o semejante, compensando los dos parámetros de asociación, es decir, si la energía aumenta el volumen de asociación disminuye y viceversa.

Para el metanol y etanol no se observaron cambios muy significativos. El más notable fue en la energía de asociación por los mismos motivos expuestos anteriormente para el agua. Por último, el caso del propanol, los cambios fueron mínimos.

Tabla 4. Error cuadrático de presión de saturación, densidad de saturación y capacidad térmica para las 4 sustancias puras con y sin reparametrización.

Error Cuadrático/ Sustancia	p_s		ρ_s		c_p	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Agua	1.17E-04	2.01E-05	6.69E-04	4.94E-05	4.00E-02	1.42E-03
Metanol	9.44E-06	6.55E-06	1.19E-06	1.91E-04	4.21E+00	1.92E-01
Etanol	7.33E-06	7.82E-04	1.46E-06	4.11E-05	1.19E-02	7.59E-05
n-Propanol	9.67E-07	4.65E-05	2.34E-06	6.77E-04	2.14E-03	3.06E-04

(a): Ajuste sin incluir c_p

(b): Ajuste incluyendo c_p

En la tabla 4 se muestran los errores obtenidos con el nuevo ajuste, comparándolos con los calculados con los parámetros publicados originales. En el caso del agua, todos los errores disminuyeron. Esto se debe a que en el ajuste original [3] se utilizaron datos experimentales del CDATA [31] y en este trabajo optamos por utilizar los datos generados por la correlación del NIST [14].

Para el metanol se observa que la disminución de los errores en c_p y p_s fueron compensadas por una peor descripción en la densidad de líquido saturado. En el caso del etanol y n-propanol los errores en presión de saturación y en la densidad de líquido saturado aumentaron con la inclusión de la capacidad térmica en el ajuste. Cabe observar que la predicción del c_p en el caso del n-propanol no era mala con los parámetros originales. Para efectos de visualización se presentan las gráficas de estas propiedades predichas por la ecuación CTS y por los valores experimentales:

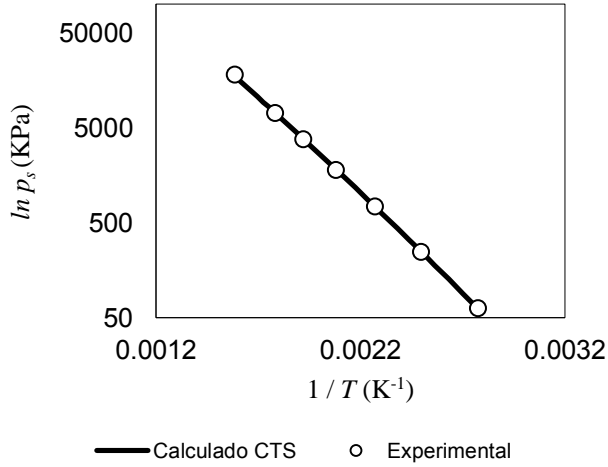


Figura 4. Agua – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Sin reajuste)

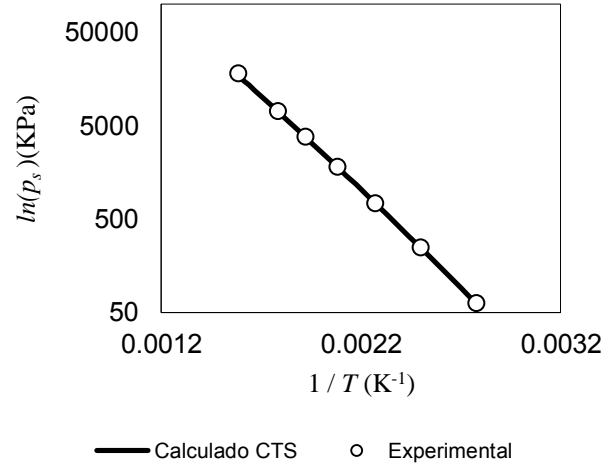


Figura 5. Agua – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Con reajuste)

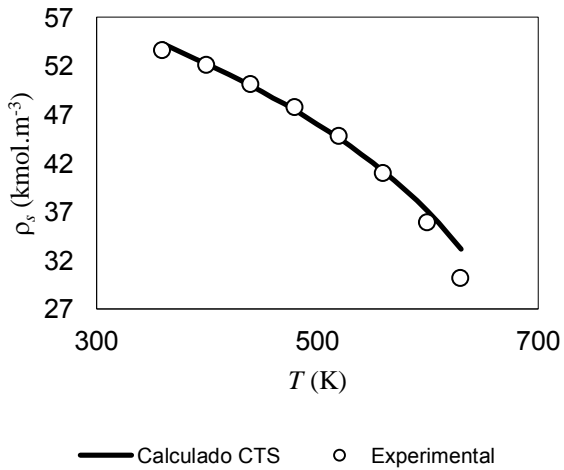


Figura 6. Agua - ρ_s vs T (Sin reajuste)

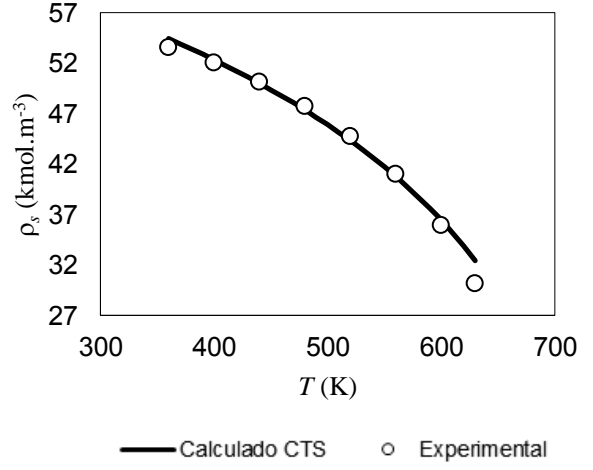


Figura 7. Agua - ρ_s vs T (Con reajuste)

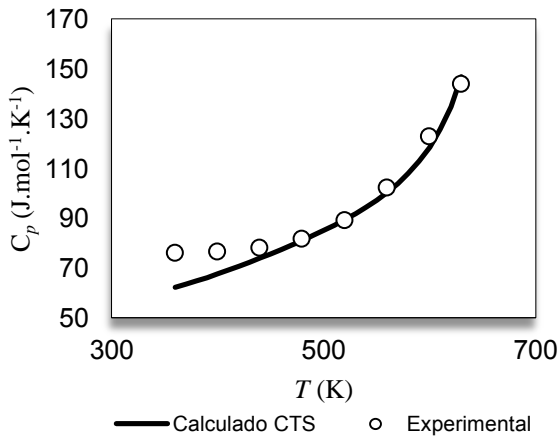


Figura 8. Agua - c_p vs T (Sin reajuste)

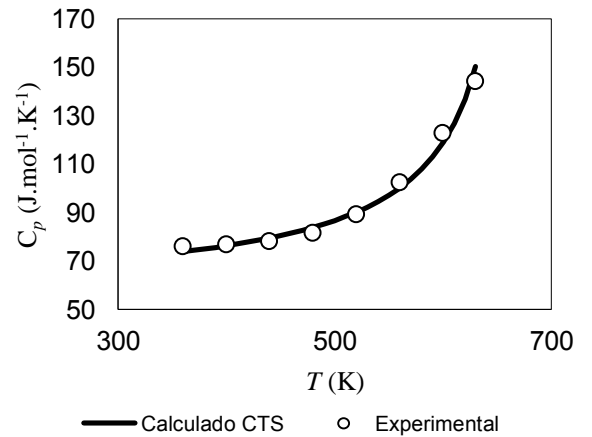
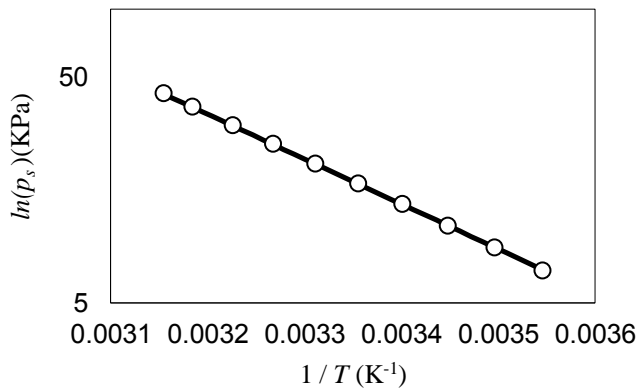
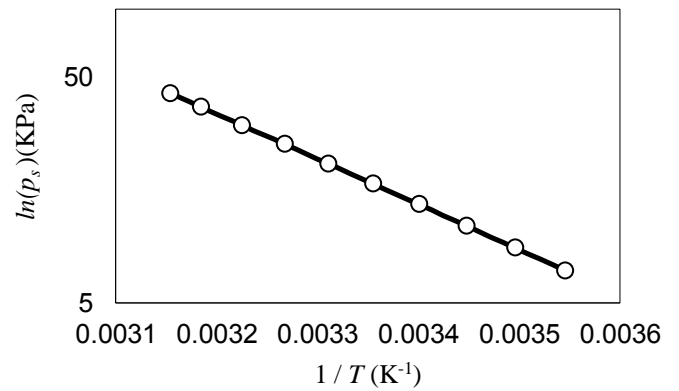


Figura 9. Agua - c_p vs T (Con reajuste)



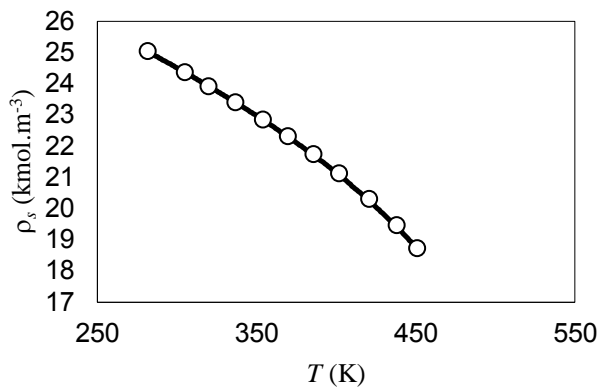
— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 10. Metanol – $\ln(p_s)$ vs T (Sin reajuste)



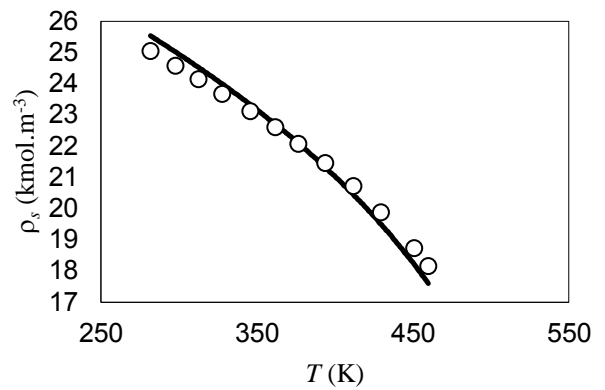
— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 11. Metanol – $\ln(p_s)$ vs T (Con reajuste)



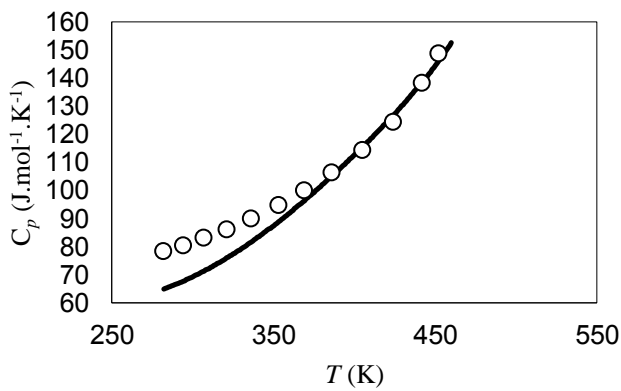
— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 12. Metanol - ρ_s vs T (Sin reajuste)



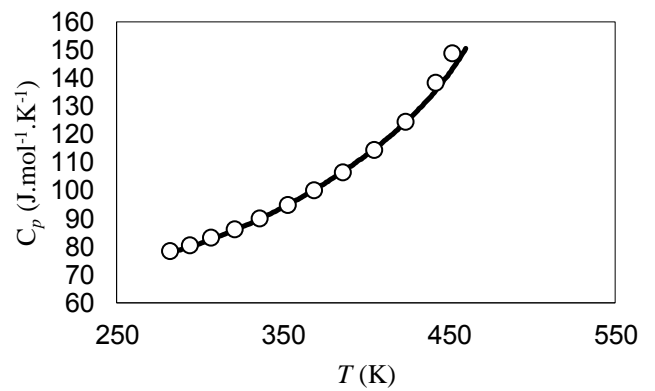
— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 13. Metanol - ρ_s vs T (Con reajuste)



— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 14. Metanol - c_p vs T (Sin reajuste)



— Calculado CTS ○ Experimental

Figura 15. Metanol - c_p vs T (Con reajuste)

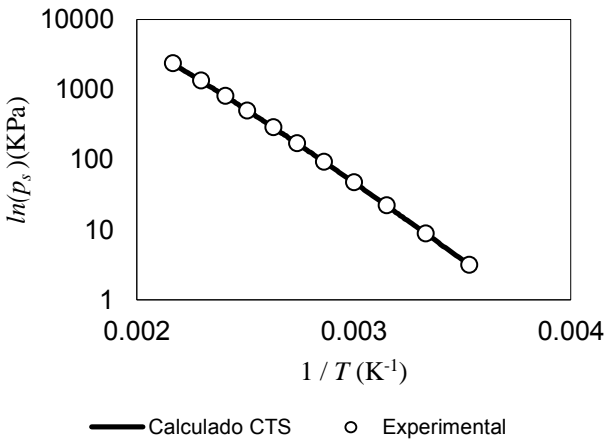


Figura 16. Etanol – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Sin reajuste)

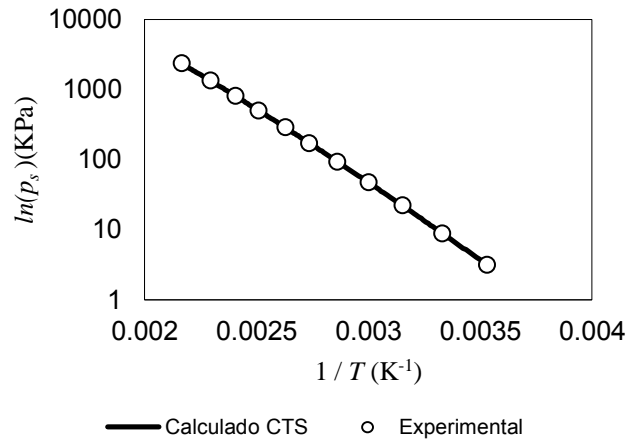


Figura 17. Etanol – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Con reajuste)

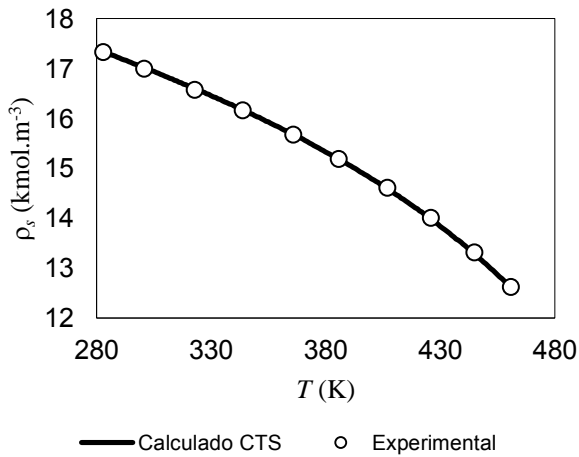


Figura 18. Etanol - ρ_s vs T (Sin reajuste)

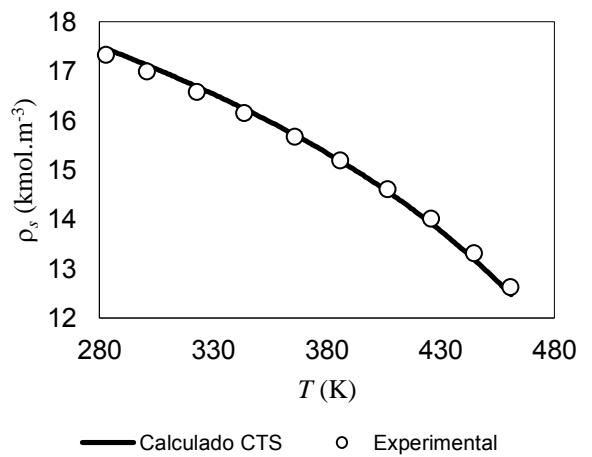


Figura 19. Etanol - ρ_s vs T (Con reajuste)

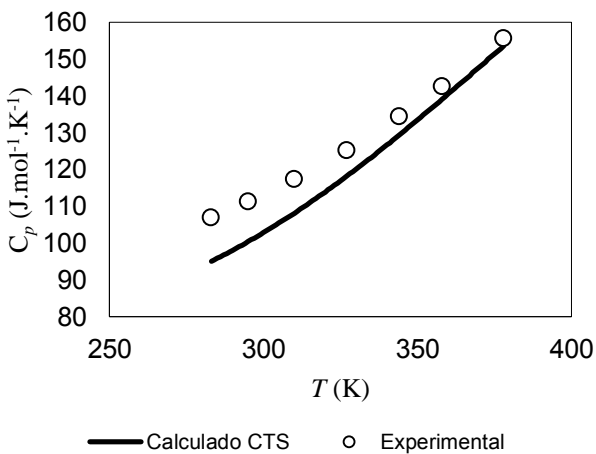


Figura 20. Etanol - c_p vs T (Sin reajuste)

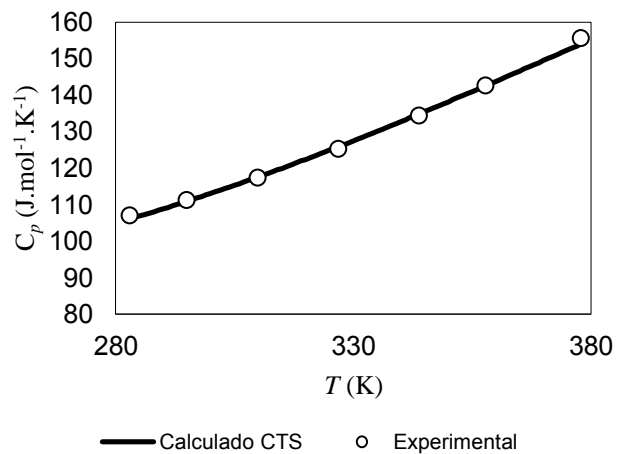


Figura 21. Etanol - c_p vs T (Con reajuste)

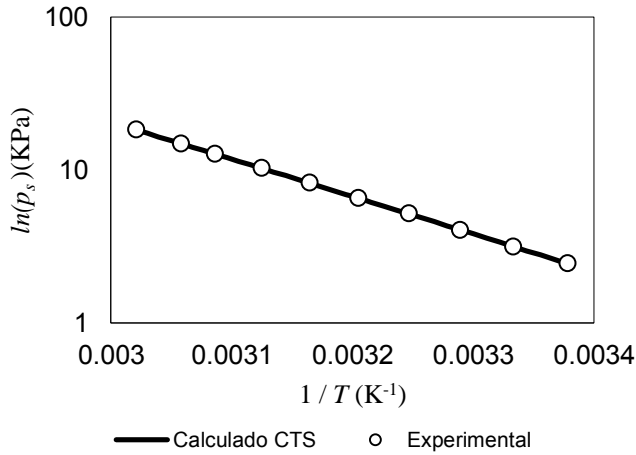


Figura 22. Propanol – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Sin reajuste)

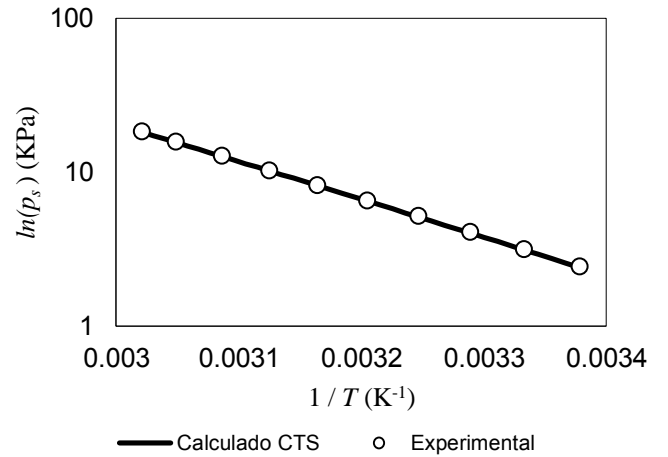


Figura 23. Propanol – $\ln(p_s)$ vs $1/T$ (Con reajuste)

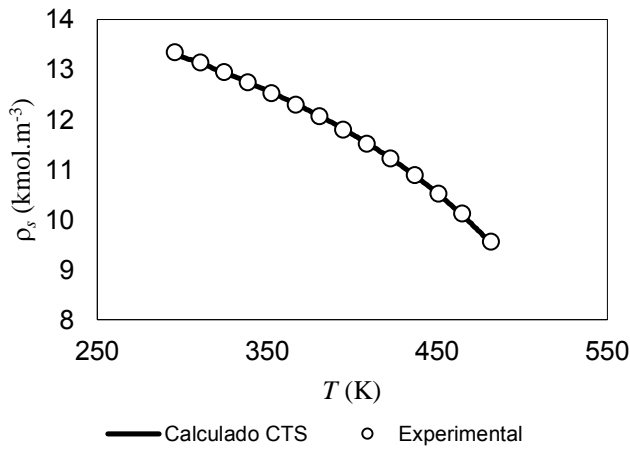


Figura 24. Propanol - ρ_s vs T (Sin reajuste)

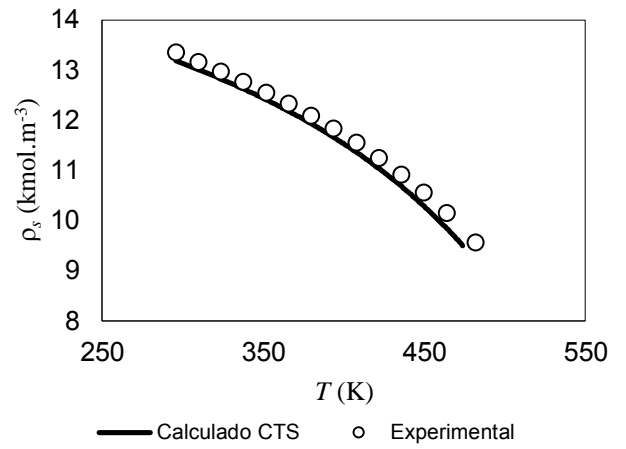


Figura 25. Propanol - ρ_s vs T (Con reajuste)

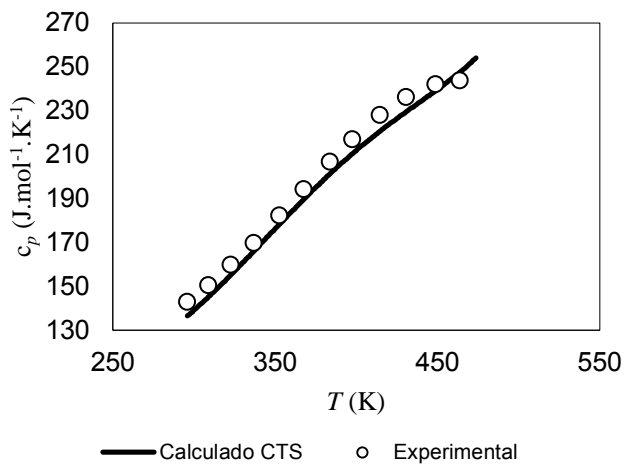


Figura 26. Propanol - c_p vs T (Sin reajuste)

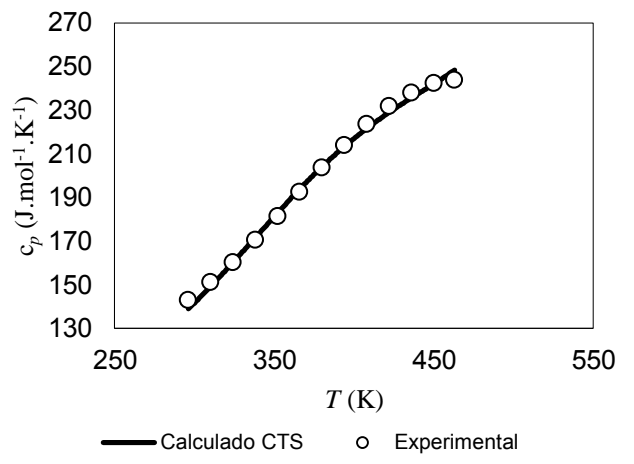


Figura 27. Propanol - c_p vs T (Con reajuste)

En las figuras 4 a la 27, se pueden observar los nuevos ajustes para las sustancias puras, evidenciando una mejor correlación entre los valores experimentales y los calculados para la capacidad térmica de las 4 sustancias empleadas. Las correlaciones correspondientes a la densidad de saturación y la presión de saturación no presentaron cambios significativos.

De acuerdo a los cálculos antes presentados, los 5 parámetros reajustados ($a_0, b, c_1, v_{11}, E_{11}$) para las sustancias puras en donde se incluyó el c_p , son capaces de reproducir los datos de equilibrio líquido-vapor para las mezclas bajo estudio (los cuáles proporcionaban predicciones aceptables aun sin incluir el c_p). A continuación se abordará el caso de las mezclas de manera detallada.

IV.2. MEZCLAS

De forma de comprobar que la reparametrización de la ecuación no afecta la predicción del equilibrio líquido-vapor de las mezclas alcohol-agua, se construyeron los diagramas de fase de estas mezclas con los nuevos parámetros reajustados para las sustancias puras. Fue necesario reajustar los parámetros de interacción binarios k_{ij} (ver ecuación 82), como se hizo con las sustancias puras, minimizando la suma de los errores cuadráticos en presión de burbuja.

Se utilizó el programa *Mathcad*, para realizar los cálculos necesarios para determinar el equilibrio líquido-vapor a través de la ecuación CTS para los sistemas *Etanol-Agua*, *Metanol-Agua* y *Propanol-Agua*. La programación completa que se realizó se encuentra en el Apéndice C de esta tesis.

Tabla 5. Error cuadrático de k_{ij} para mezclas.

Sistema Alcohol- Agua	k_{ij} (ELV)		Error cuadrático (ELV)	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Metanol-Agua	-0.173	-0.231	0.1585	0.0150
Etanol-Agua	-0.208	-0.255	0.1944	0.0178
n-Propanol-Agua	-0.197	-0.295	0.0576	0.0664

(a): Ajuste sin incluir c_p

(b): Ajuste incluyendo c_p

En la tabla 5 se muestran los errores cuadráticos para las mezclas y las k_{ij} antes y después del ajuste. Esta reparametrización en el modelo no afectó en el equilibrio líquido-vapor. Las k_{ij} fueron calculadas a partir de los datos de presión de rocío y burbuja para cada uno de los sistemas, el procedimiento se encuentra en el anexo C de esta tesis. En cuanto a los resultados, los errores cuadráticos del metanol-agua y etanol-agua disminuyeron por lo que el ajuste mejoró. Por último para el n-propanol-agua, el error fue mayor por lo que la aplicación de los parámetros reajustados no ayudó en absoluto. Como conclusión, la representación del equilibrio líquido-vapor no se vio afectado por la reparametrización. De manera general, se observa que las k_{ij} para las tres mezclas fueron menores que las originales, es decir, hubo una mayor corrección en la parte dispersa.

Para efectos de visualización se presentan las figuras con las envolventes de fase predichas por la ecuación CTS y con los valores experimentales, en donde la línea de burbuja está representada en rojo y la línea de rocío por el color azul.

IV.2.1. Sistema Etanol-Agua

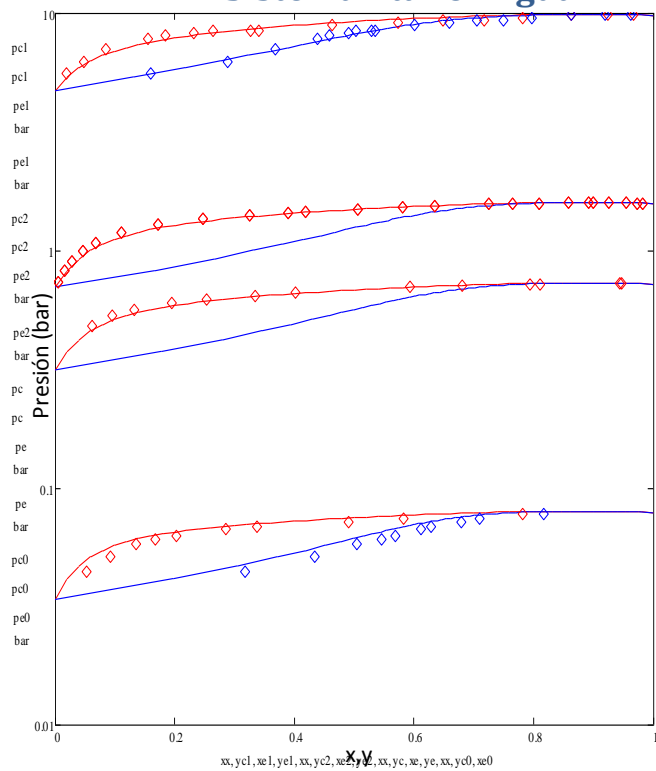


Figura 28. Envolvente de fases (Originales)

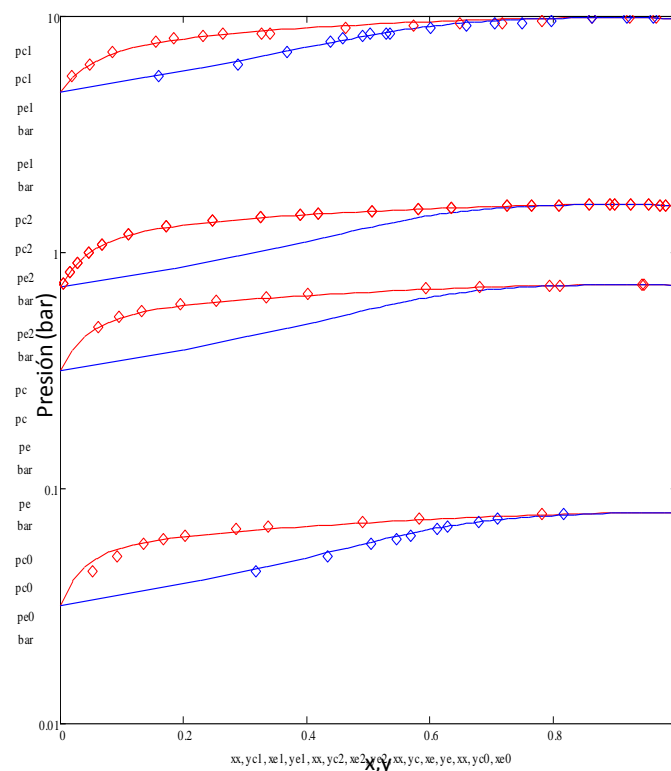


Figura 29. Envolvente de fases (Reparametrizado)

Las figuras anteriores representan el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua a diferentes temperaturas. Se observa que no hubo cambios significativos al emplearse los nuevos parámetros ajustados con la inclusión del c_p . A continuación se presentan los diagramas de fase a presión constante con los dos conjuntos de parámetros para las sustancias puras. Es importante resaltar que estos datos no fueron incluidos en la determinación de la k_{ij} . Esto demuestra que la ecuación mantiene su poder predictivo en cuanto al equilibrio líquido-vapor.

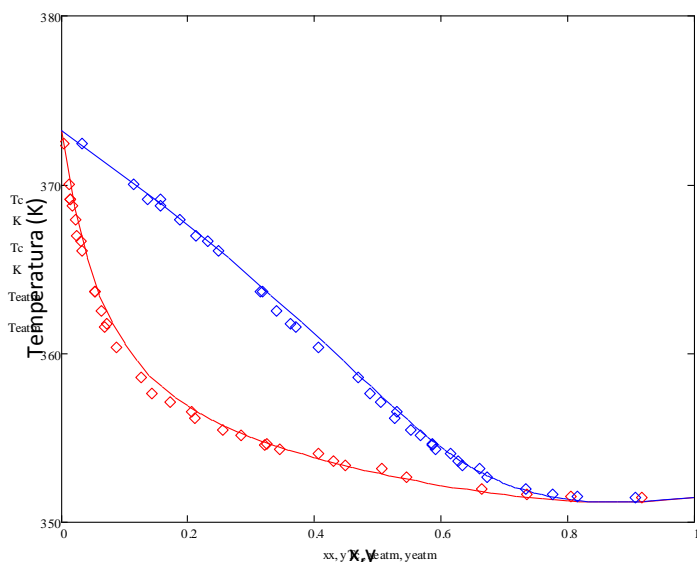


Figura 30. Diagrama de fases (Original)

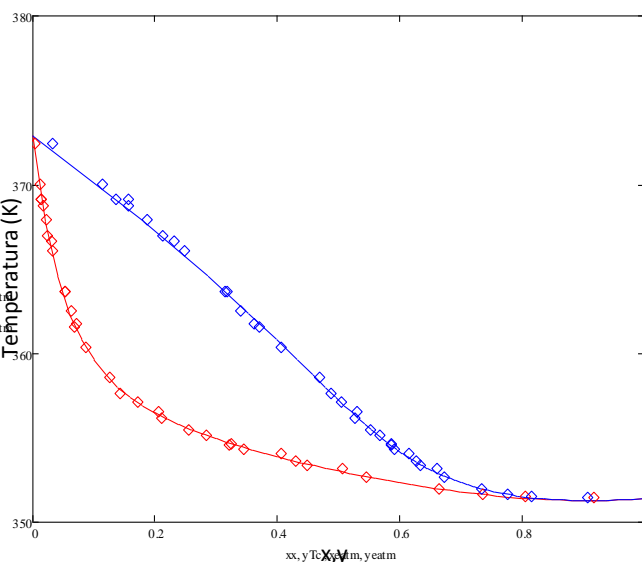


Figura 31. Diagrama de fases (Reparametrizado)

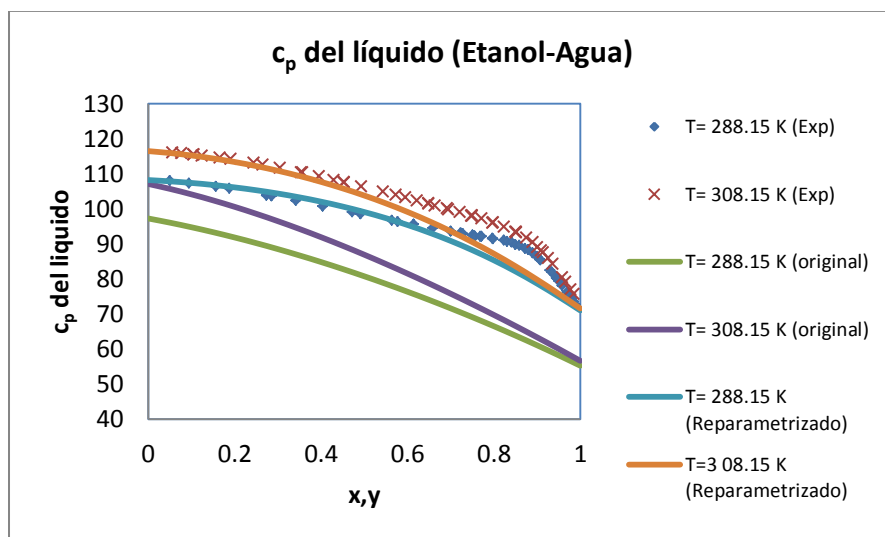


Figura 32. Predicción de la Capacidad térmica a 288.15 y 308.15 K, como función de composición

En la figura 32 se muestra la capacidad térmica del sistema etanol-agua a diferentes condiciones de composición y temperatura (288.15 y 308.15 K). Se observa que hubo una mejoría considerable cuando se reparametrizaron los datos, aunque la representación no fue perfecta, la predicción es aceptable para efectos de cálculos de ingeniería. A continuación se presenta el sistema metanol-agua:

IV.2.2. Sistema Metanol-Agua

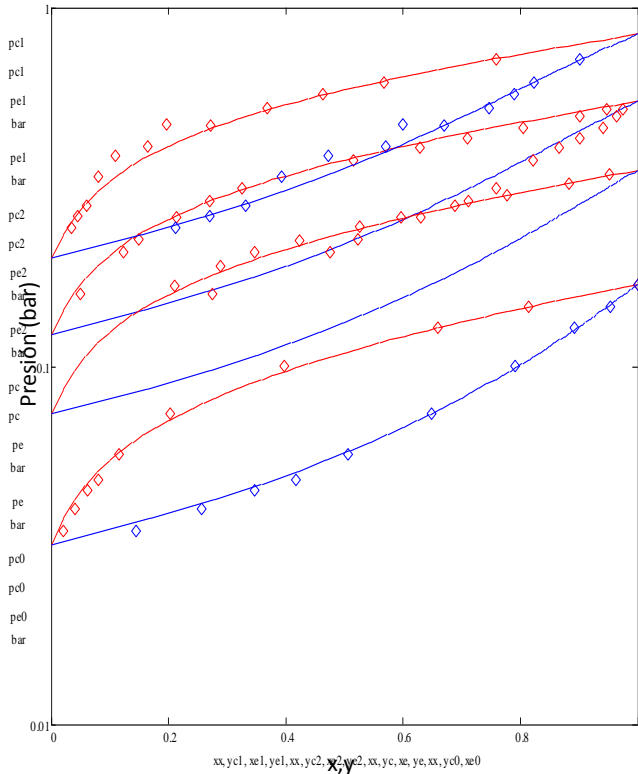


Figura 33. Envolute de fases (Original)

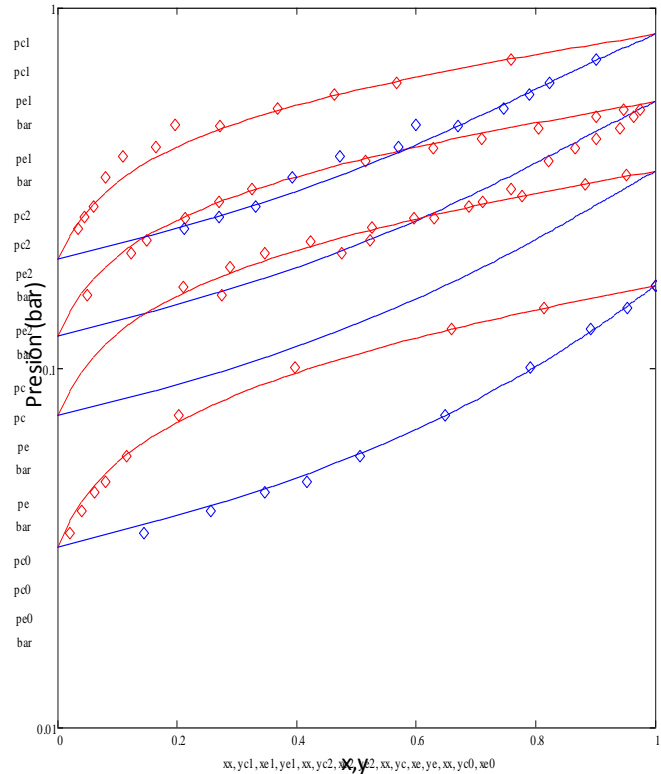


Figura 34. Envolute de fases (Reparametrizado)

Las figuras anteriores representan el equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-agua a diferentes temperaturas. Se observa que no hubo cambios significativos al emplearse los nuevos parámetros ajustados con la inclusión del c_p . A continuación se presentan los diagramas de fase a presión constante con los dos conjuntos de parámetros para las sustancias puras. Es importante resaltar que estos datos no fueron incluidos en la determinación de la k_{ij} . Esto demuestra que la ecuación mantiene su poder predictivo en cuanto al equilibrio líquido-vapor.

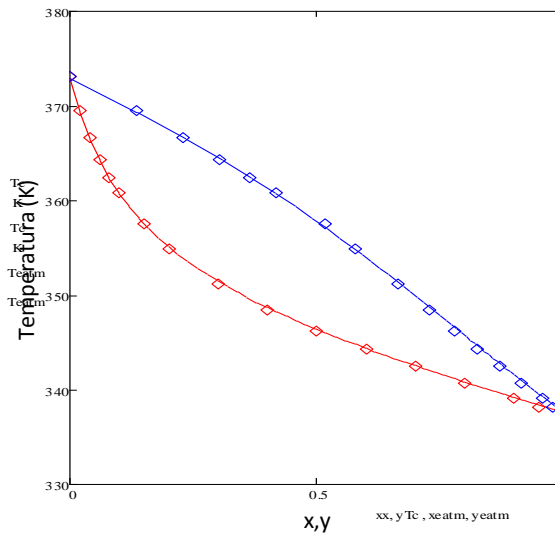


Figura 35. Diagrama de fases (Original)

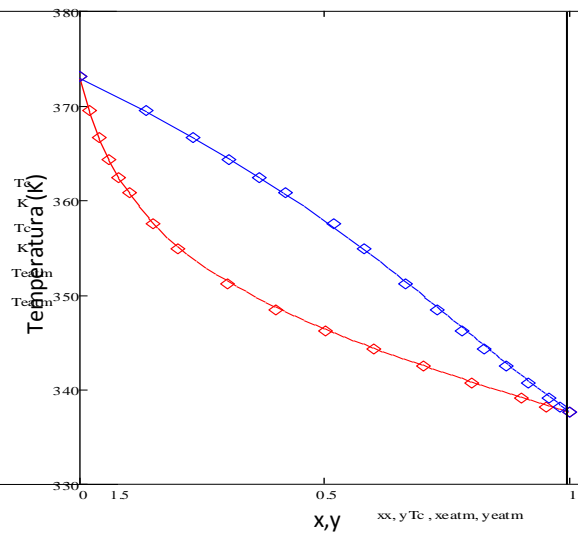


Figura 36. Diagrama de fases (Reparametrizado)

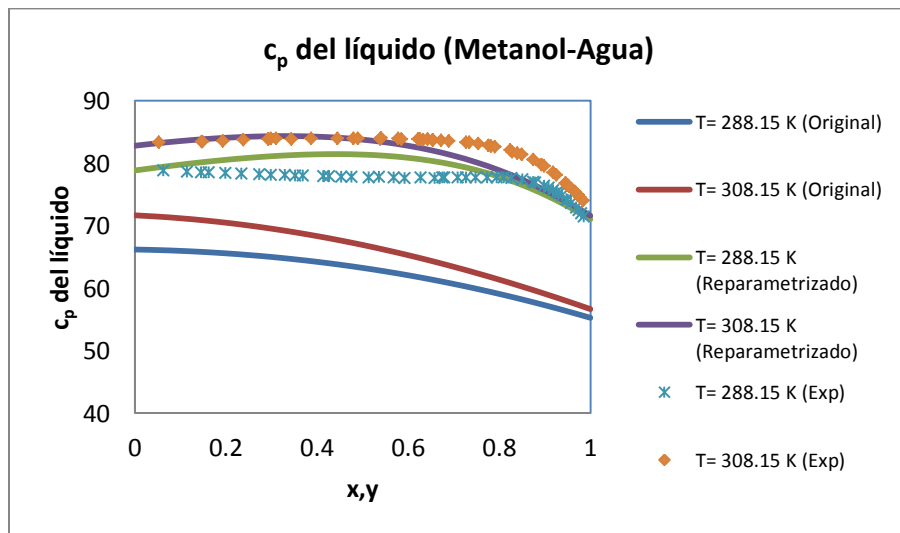


Figura 37. Predicción de la Capacidad calorífica a 288.15 y 308.15 K, como función de composición

En la figura 37 se muestra la capacidad térmica del sistema metanol-agua a diferentes condiciones de composición y temperatura (288.15 y 308.15 K). Se observa que hubo una mejoría considerable cuando se reparametrizaron los datos, aunque la representación no fue perfecta, la predicción es aceptable para efectos de cálculos de ingeniería. A continuación se presenta el sistema n-propanol-agua:

IV.2.3. Sistema n-Propanol-Agua

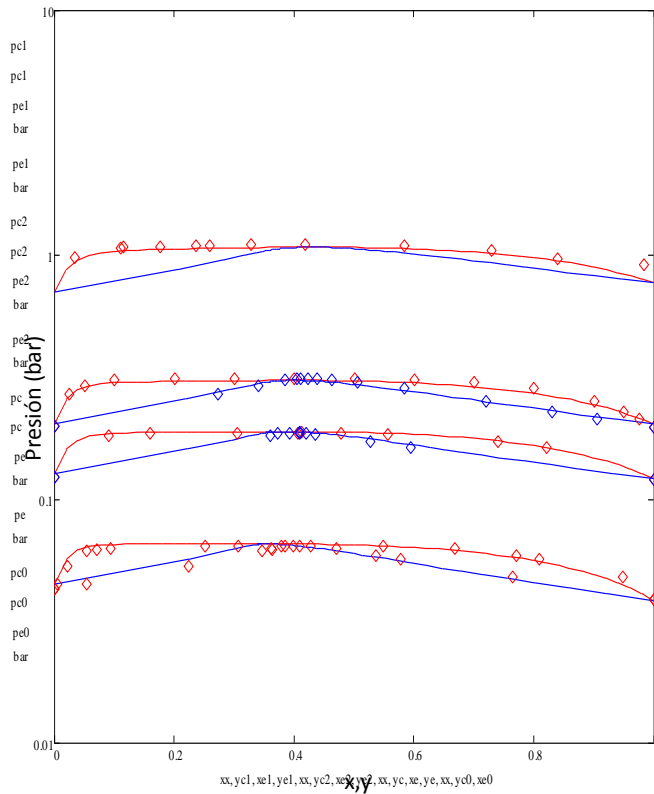


Figura 38. Envolute de fases (Original)

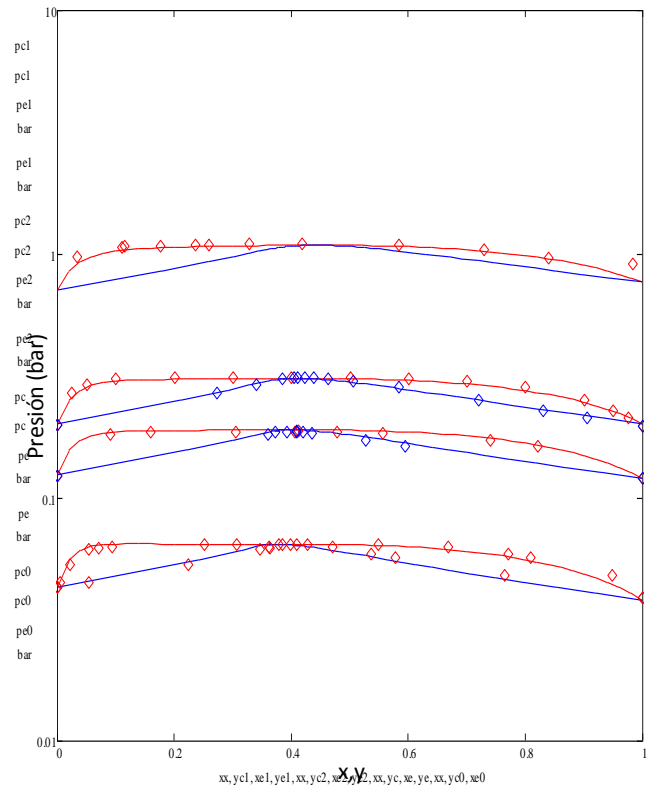


Figura 39. Envolute de fases (Reparametrizado)

Las figuras anteriores representan el equilibrio líquido-vapor del sistema n-propanol-agua a diferentes temperaturas. Se observa que no hubo cambios significativos al emplearse los nuevos parámetros ajustados con la inclusión del c_p . A continuación se presentan los diagramas de fase a presión constante con los dos conjuntos de parámetros para las sustancias puras. Es importante resaltar que estos datos no fueron incluidos en la determinación de la k_{ij} . Esto demuestra que la ecuación mantiene su poder predictivo en cuanto al equilibrio líquido-vapor.

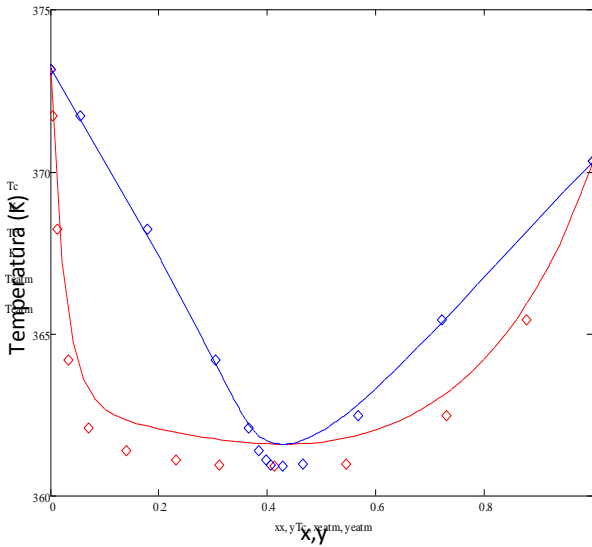


Figura 40. Diagrama de fases (Original)

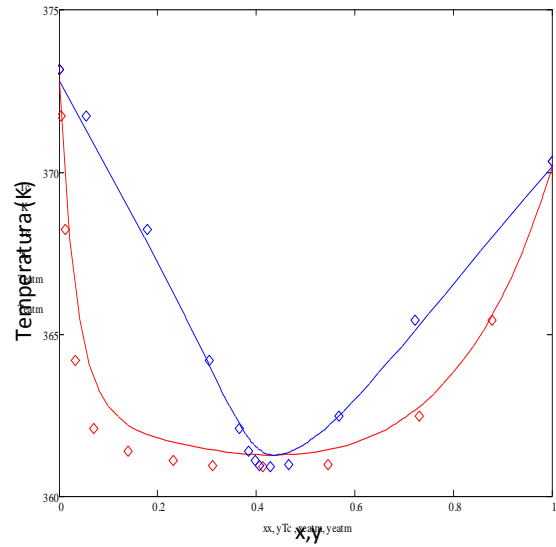


Figura 41. Diagrama de fases (Reparametrizado)

Las figuras 40 y 41 son los diagramas de fases: original y reparametrizado respectivamente del sistema n-propanol-agua. En ellos, se presentó un azeótropo, es decir, es aquel punto en el cual el equilibrio de fases está caracterizado por la composición de un componente que es igual en todas las fases presentes ($x_i=y_i$), en esta región significa que la separación por destilación se encuentra completamente limitada, lo cual quiere decir que la destilación del n-propanol-agua es más complicada y mucho más costosa.

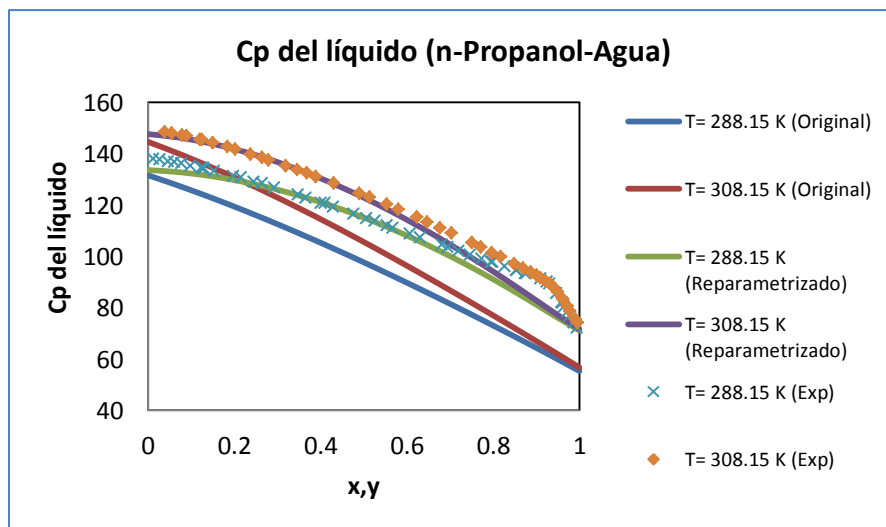


Figura 42. Predicción de la Capacidad calorífica a 288.15 y 308.15 K, como función de composición

En la figura 42 se muestra la capacidad térmica del sistema n-propanol-agua a diferentes condiciones de composición y temperatura (288.15 y 308.15 K). Se observa que hubo una

mejoría considerable cuando se reparametrizaron los datos, aunque la representación no fue perfecta, la predicción es aceptable para efectos de cálculos de ingeniería.

Para el caso del n-propanol-agua en especial, los datos se ajustaron de una mejor manera que los otros sistemas etanol-agua y metanol-agua.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- Los 5 parámetros reajustados ($a_0, b, c_1, v_{11}, E_{11}$) para las sustancias puras en donde se incluyó el c_p experimental en su reparametrización, son capaces de reproducir los datos de equilibrio líquido-vapor para las mezclas en estudio.
- La inclusión del c_p en la reparametrización de la ecuación CTS para sustancias puras, proporciona una mejor correlación entre los valores experimentales y los calculados para la capacidad térmica de las 4 sustancias empleadas. Las correlaciones correspondientes a la densidad de saturación y a la presión de saturación no presentaron cambios significativos.
- Los valores de las k_{ij} fueron calculados a partir de los datos de presión de rocío y burbuja para cada uno de los sistemas. Con los nuevos parámetros, las k_{ij} obtenidas son significativamente menores que las originales, es decir, la corrección en la parte dispersa se incrementó.
- Las predicciones de las capacidades térmicas de las mezclas alcohol-agua fueron significativamente mejores que las obtenidas con los parámetros originales, aunque la representación todavía presenta desviaciones importantes. Para fines de ingeniería, se puede afirmar que estas predicciones son bastante aceptables.
- Se sugiere extender este estudio para los otros alcoholes parcialmente solubles en agua.

LISTA DE SIMBOLOS

A	Energía libre de Helmholtz	V, v	Volumen, volumen molar
a	Parámetro energético de la parte cúbica física	v_{ij}	Volumen de asociación del par $i-j$
a_0	Parámetro en el término físico de energía a	x, x_i	Vector x , Fracción molar de la fase líquida de la sustancia i
B	Segundo coeficiente virial	y_i	Fracción molar de la fase vapor de la sustancia i
b	Co-volumen de van der Waals	w	Vector del volumen molar de la CTS
c_1	Parámetro en el término físico de energía a	Z	Factor de compresibilidad
c_p	Capacidad térmica molar		
c_p^R	Capacidad térmica residual		
E_{ij}	Energía de asociación del par $i-j$		
F_{OBJ}	Función objetivo del parámetro ajustado		
f_{ij}	Función de Meyer $\exp(-E_{ij}/RT) - 1$ de la interacción $i-j$		
h	Entalpía molar		
k	Número de los diferentes tipos de asociación		
k_B	Constante de Boltzman		
k_{ij}	Interacción binaria del par $i-j$		
n_s	Número de sitios de asociación		
N_i	Número de moles de la sustancia i		
p	Presión		
p_c	Presión crítica		
p_s	Presión de saturación		
R	Constante de los gases (8.314 J/molK)		
T	Temperatura		
T_c	Temperatura crítica		
T_r	Temperatura reducida		

LETRAS GRIEGAS

α, γ	Parámetros adimensionales
i	Coeficiente de fugacidad de la sustancia pura i
\hat{i}	Coeficiente de fugacidad de la sustancia i en una mezcla
i	Potencial químico de la sustancia pura i
$\hat{\mu}_i$	Potencial químico de la sustancia i en una mezcla
ω	Factor acéntrico de Pitzer
ρ	Densidad molar
ρ_s	Densidad de Saturación

BIBLIOGRAFÍA

1. **Téllez-Arredondo, Pablo.** *“Modificación de la ecuación de estado cúbica de SRK incorporando el modelo de asociación de dos estados (TSAM): cálculo del equilibrio líquido-vapor de sistemas alcohol-alcano”*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México D.F., 2006
2. **Téllez- Arredondo, Pablo.** *“Equilibrio de fases en sistemas con asociaciones cruzadas a través de la ecuación CTS”*. Tesis de Maestría. México D.F., 2008.
3. **Medeiros, Milton; Tellez-Arredondo, Pablo.** *“A Cubic Two. State Equation of State for Associating Fluids”*. 2008. Ind. Eng. Chem. Res. 47, pp 5723-5733.
4. <http://es.wikipedia.org/wiki/Alcohol>
5. <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Bioetanol.asp>
6. <http://turnkey.taiwantrade.com.tw/showpage.asp?subid=149&fdname=FOOD+MANUFACTURING&pagename=Planta+de+produccion+de+alcohol+etilico>
7. http://www.sagarpa.gob.mx/agricultura/Documents/PROINBIOS_20091013.pdf
8. http://www.snitt.org.mx/pdfs/bioenergeticos/industria_etanol_mexico.pdf
9. www.pemex.com
10. **Smith-Van-Ness.** *“Introducción a la termodinámica a la Ingeniería Química”*. 4ª edición. Ed. McGraw-Hill, pp 92, 337, 341, 342, 494, 589, 590.
11. **Jack Winnick.** *“Chemical Engineering Thermodynamics”*. Ed. John Wiley. 1a edición, 1996, pp 452, 453, 472, 473.
12. **Reynoso- López, Rodolfo; Tellez- Arredondo, Pablo; Medeiros, Milton.** *“The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes”*. 2010. Fluid Phase Equilibria 297, pp 98-106., In press.
13. **John M. Praustnitz, Robert C. Reid, Bruce E. Poling.** *“The properties of gases and liquids”*. Ed. Mc Graw-Hill. 4a edición, pp 668, 669, 676, 677, 678.
14. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
15. http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_03.pdf

16. **Broul M., Hlavaty K., Linek J.**, Collect Czech. Chem. Commun. 34, 3428 (1969).
17. **Ratcliff G.A., Chao K.C.**, Can.J. Chemical Engineering. 47, 148 (1969).
18. **Bredig G., Bayer R.**, Z. Physical Chemistry. 130, 1 (1927).
19. **Butler A.V., Thomson D.W., Mc Lennan W. N.**, J. Chem. Soc. (London) 1933, 674.
20. **Griswold J., Wong S.Y.**, Chemical Engineering Progr. Symp. Ser. 3, 48, 18 (1952).
21. **J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, J.R. Rarey-Nies, B. Kolbe, U. Weidlich**, Vapor–liquid equilibrium data collection DECHEMA Chemistry Data Series, vol. I, 1977, Parts 1, 1a, 1b, 2a-2f.
22. **Schrfiber E., Schuettau E., Rant D., Schuberth H.**, Z. Physical Chemistry 4. (Leipzig) 247, 23 (1976).
23. **Ratcliff G.A., Chao K.C.**, Can. J. Chemical Engineering. 47, 148 (1969).
24. **Ucovenko V.V., Mazanko T.F.** Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 15, 1964 (1972).
25. **Vrevsky M.S., ZH. Russ. Fiz. Khim. Ob Shch.** 42, 1 (1910).
26. **Smirnova N.A., Vestn. L. En Ingrad.** Univ. Fiz. Khim. 81 (1959).
27. **Ellis S. R. M., Garbett R.D.**, Ind. Eng. Chem. 52, 385 (1960).
28. **Reynoso-López Rodolfo, Téllez-Arredondo Pablo, Medeiros Milton.** *“The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes”*. Elsevier. Fluid Phase Equilibria 297 (2010) 98–106.
29. **C. Benson George, J. D’Arcy Patrick.** *“Excess Isobaric Heat Capacities of Water-n-Alcohol Mixtures”*. Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 27, No. 4, 1982.
30. **Prausnitz, John M.; Lichtenthaler, Rüdiger N.; Azevedo Edmundo G.** *“Termodinámica molecular de los equilibrios de fases”*. Madrid. Ed. Prentice Hall, 2000.
31. **CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering.** Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology (distributed by FIZ Chemie GmbH): Prague, 1991.
32. **Stryjek, R. and Vera, J.H.**, 1986. *Vapor–liquid equilibrium of hydrochloric acid solutions with the PRSV equation of state. Fluid Phase Equilibria*, 25: 279–290.

33. **Huron, M.-J. and Vidal, J.**, 1979. *New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria*, 3: 255-271.
34. **Wong, D. S. H. and Sandler, S. I.** (1992). "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state". *AIChE Journal* **38**: 671–680.
35. **Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M.** "SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids. *Fluid Phase Equilibria*". 52:31-38 (1989).
36. **Xiang, H. W., Montel, F., Graciaa, A., Mendiboure, B., Miqueu, C.** "Generalized Cubic-Plus-Association Equation of State". *Engineering Sciences and Fundamentals*, 2005.
37. **Soave, G.** "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27, 1197-1203.
38. **Gilbert N. Lewis.** "The osmotic pressure of concentrated solutions, and the laws of the perfect solution". *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, 30 (5), pp 668–683
39. **Maxwell, James C.; Torrance, Thomas F. (March 1996).** "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field". Eugene, OR: Wipf and Stock
40. **Galicia Andrés, Edgar.** "Modelado Termodinámico de los sistemas presentes en el proceso de deshidratación de gas natural con glicoles empleando la ecuación de estado CTS". Tesis de Licenciatura. UNAM. 2010.
41. **Claudio A Cerdeiriña, Jacobo Troncoso, Diego Gonzalez-Salgado, Gonzalo García-Miaja, Gerardo O Hernandez-Segura, David Bessières, Milton Medeiros, Luis Romani, Miguel Costas.** "Heat capacity of associated systems. Experimental data and application of a two-state model to pure liquids and mixtures." *The Journal of Physical Chemistry B* (impact factor: 3.47). 03/2007; 111(5):1119-28
42. **Prausnitz J.M.** "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems". *AIChE J.* 1975, 21, 116-127.

CAPÍTULO VI. APÉNDICE

VI. 1. APÉNDICE A

A continuación se muestran los parámetros termodinámicos de algunos alcoholes encontrados en (3), (13) y (10).

Nombre	$a_0,$ Pa•m ⁶ •mol ⁻²	$b \times 10^6,$ m ³ /mol	c_1	$-E_{11}/R,$ K	$v_{11} \times 10^6,$ m ³ /mol	$T_r(min),$ K	AAD $p^s, \%$	AAD $p^s, \%$
Agua	0.3027	14.70	0.5628	2062	1.422	0.55	0.24	0.52
Metanol	0.5105	31.78	0.5137	2405	0.6958	0.55	0.29	0.11
Etanol	0.8409	47.37	0.6332	2493	0.5030	0.55	0.22	0.11
Propanol	1.257	63.19	0.7775	2396	0.5615	0.55	0.08	0.13

Tabla 6. Parámetros de los componentes puros para la ecuación CTS

Fórmula	Nombre	C_p vap A	C_p vap B	C_p vap C	C_p vap D	ΔH_f	ΔG_f
H ₂ O	Agua	3.224E+1	1.924E-3	1.055E-5	-3.596E-9	-2.420E+5	-2.288E+5
CH ₄ O	Metanol	2.115E+1	7.092E-2	2.587E-5	-2.852E-8	-2.013E+5	-1.626E+5
C ₂ H ₆ O	Etanol	9.014E+0	2.141E-1	-8.390E-5	1.373E-9	-2.350E+5	-1.684E+5
C ₃ H ₈ O	Propanol	2.470E+0	3.325E-1	-1.855E-4	4.296E-8	-2.566E+5	-1.619E+5

Tabla 7. Capacidades térmicas de sustancias puras

Nombre	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c
Agua	647.3	220.5	57.1	0.235
Metanol	512.6	81.0	118.0	0.224
Etanol	516.2	63.8	167.1	0.240
Propanol	536.8	51.7	219.0	0.253

Tabla 8. Propiedades críticas de sustancias puras

VI. 2. APÉNDICE B

En esta parte se muestran explícitamente los cálculos realizados por medio del programa Microsoft Excel® para la obtención de parámetros a partir de la densidad de saturación (ρ_s), presión de saturación del líquido (p_s^L) y la capacidad térmicas del mismo (c_p^L) del agua realizando el ajuste respectivo.

VI.2.1. Agua

VI.2.1.A. Parámetros ajustados

Compuesto	Agua			
		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	0.3099	1.0237	0.3027
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	1.506E-05	1.0240	1.470E-05
c_1	-	0.8759	1.5564	0.5628
ν_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	4.768E-06	3.3541	1.422E-06
$-E_{11}/R$	K	1339	0.6493	2062
T_c	K	647.25		
Función Objetivo		4.305E-03		

VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado

	p	ρ	c_p
# datos	28	28	28

T / K	p_{sat} / Pa			$\rho_{sat} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$			T / K	p_{sat} / Pa	$C_{pl} \text{ residual} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$			C_{pid} $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
	calc.	exp.	error	calc.	exp.	error			calc.	exp.	error	
360	62178	62141	3.62E-07	54436	53603	2.42E-04	360	62178	39.8	41.8	3.39E-03	34.0
370	90625	90452	3.65E-06	53934	53253	1.64E-04	370	90625	40.3	41.9	2.26E-03	34.1
380	129131	128729	9.76E-06	53418	52881	1.03E-04	380	129131	40.7	42.0	1.27E-03	34.2
390	180219	179464	1.77E-05	52888	52486	5.89E-05	390	180219	41.2	42.0	4.93E-04	34.4
400	246776	245518	2.63E-05	52344	52067	2.84E-05	400	246776	41.8	42.0	6.30E-05	34.5
410	332049	330115	3.43E-05	51785	51624	9.74E-06	410	332049	42.3	42.1	4.28E-05	34.6
420	439645	436853	4.09E-05	51210	51155	1.12E-06	420	439645	42.9	42.2	4.24E-04	34.8
430	573521	569696	4.51E-05	50617	50660	7.27E-07	430	573521	43.6	42.4	1.13E-03	35.0
440	737968	732970	4.65E-05	50007	50138	6.82E-06	440	737968	44.3	42.7	2.02E-03	35.2

450	937600	931357	4.49E-05	49377	49586	1.77E-05	450	937600	45.1	43.2	2.94E-03	35.4
460	1177328	1169882	4.05E-05	48727	49003	3.18E-05	460	1177328	45.9	43.8	3.70E-03	35.5
470	1462345	1453904	3.37E-05	48056	48389	4.74E-05	470	1462345	46.9	44.6	4.14E-03	35.7
480	1798099	1789110	2.52E-05	47362	47741	6.30E-05	480	1798099	47.9	45.6	4.17E-03	36.0
490	2190276	2181504	1.62E-05	46644	47057	7.71E-05	490	2190276	49.0	46.8	3.75E-03	36.2
500	2644775	2637404	7.81E-06	45899	46334	8.82E-05	500	2644775	50.3	48.3	2.93E-03	36.4
510	3167687	3163447	1.80E-06	45127	45570	9.48E-05	510	3167687	51.7	50.1	1.86E-03	36.6
520	3765278	3766591	1.21E-07	44325	44762	9.56E-05	520	3765278	53.3	52.2	8.17E-04	36.8
530	4443965	4454136	5.21E-06	43490	43906	8.96E-05	530	4443965	55.1	54.7	1.14E-04	37.1
540	5210304	5233755	2.01E-05	42620	42996	7.63E-05	540	5210304	57.2	57.5	1.01E-04	37.3
550	6070969	6113533	4.85E-05	41712	42027	5.61E-05	550	6070969	59.6	60.8	1.06E-03	37.6
560	7032746	7102040	9.52E-05	40762	40991	3.13E-05	560	7032746	62.3	64.5	3.09E-03	37.8
570	8102509	8208420	1.66E-04	39766	39880	8.20E-06	570	8102509	65.6	68.6	5.95E-03	38.0
580	9287220	9442532	2.71E-04	38718	38680	9.88E-07	580	9287220	69.6	73.2	8.87E-03	38.3
590	10593913	10815140	4.18E-04	37612	37372	4.13E-05	590	10593913	74.4	78.3	1.05E-02	38.5
600	12029690	12338206	6.25E-04	36441	35931	2.01E-04	600	12029690	80.3	83.9	9.00E-03	38.8
610	13601711	14025345	9.12E-04	35193	34314	6.56E-04	610	13601711	87.8	90.2	3.78E-03	39.0
620	15317194	15892597	1.31E-03	33855	32444	1.89E-03	620	15317194	97.5	97.0	2.17E-04	39.3
630	17183405	17959955	1.87E-03	32408	30155	5.58E-03	630	17183405	110.8	104.4	2.66E-02	39.5

VI.2.2. Etanol

VI.2.2.A. Parámetros ajustados

Compuesto	Etanol	Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	0.8095	0.9627	0.8409
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	4.756E-05	1.0040	4.737E-05
c_1	-	0.8660	1.3676	0.6332
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	1.106E-06	2.1986	5.030E-07
$-E_{11}/R$	K	2165	0.8684	2493
T_c	K	513.92		
Función Objetivo		5.848E-05		

VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado

	p	ρ	c_p
# datos	179	179	96

T / K	$p_{\text{sat}} / \text{Pa}$	$\rho_{\text{sat}} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	T / K	$p_{\text{sat}} / \text{Pa}$	$C_{p1} \text{ residual} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	C_{pid}
----------------	------------------------------	--	----------------	------------------------------	--	-----------

	calc.	exp.	error	calc.	exp.	error			calc.	exp.	error	J.mol ⁻¹ K ⁻¹
283	3093	3104	1.20E-05	17455	17321	5.94E-05	283	3093	43.5	44.2	1.22E-04	62.6
284	3301	3312	1.07E-05	17437	17303	5.97E-05	284	3301	43.7	44.3	1.07E-04	62.8
285	3522	3533	9.57E-06	17418	17285	5.99E-05	285	3522	43.9	44.5	9.19E-05	63.0
286	3755	3766	8.51E-06	17400	17266	6.02E-05	286	3755	44.1	44.7	7.84E-05	63.1
287	4001	4012	7.55E-06	17382	17248	6.03E-05	287	4001	44.4	44.9	6.60E-05	63.3
288	4261	4272	6.66E-06	17363	17229	6.05E-05	288	4261	44.6	45.1	5.47E-05	63.4
289	4536	4547	5.86E-06	17345	17211	6.06E-05	289	4536	44.9	45.3	4.46E-05	63.6
290	4827	4838	5.12E-06	17326	17193	6.06E-05	290	4827	45.1	45.5	3.56E-05	63.7
291	5133	5144	4.46E-06	17308	17174	6.07E-05	291	5133	45.4	45.7	2.76E-05	63.9
292	5457	5468	3.86E-06	17289	17156	6.07E-05	292	5457	45.6	45.9	2.07E-05	64.1
293	5798	5809	3.31E-06	17271	17137	6.06E-05	293	5798	45.9	46.1	1.49E-05	64.2
294	6158	6168	2.83E-06	17252	17119	6.05E-05	294	6158	46.1	46.3	1.01E-05	64.4
295	6536	6546	2.39E-06	17233	17100	6.04E-05	295	6536	46.4	46.5	6.21E-06	64.5
296	6935	6945	2.00E-06	17214	17082	6.03E-05	296	6935	46.6	46.8	3.32E-06	64.7
297	7355	7365	1.66E-06	17195	17063	6.01E-05	297	7355	46.9	47.0	1.35E-06	64.9
298	7797	7806	1.35E-06	17176	17044	5.99E-05	298	7797	47.2	47.2	2.60E-07	65.0
299	8261	8270	1.09E-06	17157	17026	5.96E-05	299	8261	47.4	47.4	1.74E-08	65.2
300	8750	8758	8.60E-07	17138	17007	5.94E-05	300	8750	47.7	47.7	5.81E-07	65.3
301	9263	9271	6.63E-07	17119	16989	5.91E-05	301	9263	48.0	47.9	1.91E-06	65.5
302	9802	9809	4.96E-07	17100	16970	5.87E-05	302	9802	48.3	48.2	3.96E-06	65.7
303	10368	10375	3.58E-07	17081	16951	5.83E-05	303	10368	48.6	48.4	6.68E-06	65.8
304	10962	10968	2.45E-07	17061	16932	5.79E-05	304	10962	48.9	48.6	1.00E-05	66.0
305	11586	11590	1.56E-07	17042	16914	5.75E-05	305	11586	49.1	48.9	1.40E-05	66.1
306	12239	12243	8.85E-08	17022	16895	5.70E-05	306	12239	49.4	49.2	1.84E-05	66.3
307	12925	12927	4.14E-08	17003	16876	5.65E-05	307	12925	49.7	49.4	2.33E-05	66.5
308	13643	13644	1.26E-08	16983	16857	5.60E-05	308	13643	50.0	49.7	2.87E-05	66.6
309	14395	14395	5.71E-10	16964	16838	5.55E-05	309	14395	50.3	49.9	3.44E-05	66.8
310	15182	15181	3.81E-09	16944	16819	5.49E-05	310	15182	50.6	50.2	4.04E-05	67.0
311	16007	16004	2.09E-08	16924	16800	5.43E-05	311	16007	50.9	50.5	4.67E-05	67.1
312	16869	16865	5.05E-08	16904	16781	5.37E-05	312	16869	51.2	50.8	5.32E-05	67.3
313	17771	17765	9.14E-08	16884	16762	5.30E-05	313	17771	51.6	51.0	5.99E-05	67.4
314	18714	18707	1.42E-07	16864	16743	5.24E-05	314	18714	51.9	51.3	6.66E-05	67.6
315	19699	19690	2.02E-07	16844	16724	5.17E-05	315	19699	52.2	51.6	7.34E-05	67.8
316	20729	20718	2.71E-07	16824	16705	5.09E-05	316	20729	52.5	51.9	8.02E-05	67.9
317	21804	21791	3.46E-07	16804	16686	5.02E-05	317	21804	52.8	52.2	8.69E-05	68.1
318	22927	22912	4.27E-07	16784	16666	4.94E-05	318	22927	53.2	52.5	9.35E-05	68.3
319	24098	24081	5.13E-07	16763	16647	4.86E-05	319	24098	53.5	52.8	1.00E-04	68.4
320	25321	25301	6.04E-07	16743	16628	4.78E-05	320	25321	53.8	53.1	1.06E-04	68.6
321	26595	26573	6.98E-07	16722	16608	4.70E-05	321	26595	54.1	53.4	1.12E-04	68.8
322	27924	27899	7.96E-07	16702	16589	4.62E-05	322	27924	54.5	53.7	1.18E-04	68.9
323	29309	29282	8.96E-07	16681	16569	4.53E-05	323	29309	54.8	54.1	1.23E-04	69.1
324	30752	30722	9.97E-07	16660	16550	4.45E-05	324	30752	55.2	54.4	1.28E-04	69.2
325	32255	32221	1.10E-06	16639	16530	4.36E-05	325	32255	55.5	54.7	1.32E-04	69.4
326	33820	33783	1.20E-06	16619	16511	4.27E-05	326	33820	55.8	55.0	1.36E-04	69.6
327	35448	35408	1.31E-06	16598	16491	4.18E-05	327	35448	56.2	55.4	1.40E-04	69.7
328	37143	37099	1.41E-06	16576	16471	4.08E-05	328	37143	56.5	55.7	1.43E-04	69.9
329	38905	38858	1.51E-06	16555	16451	3.99E-05	329	38905	56.9	56.0	1.45E-04	70.1

330	40738	40687	1.61E-06	16534	16432	3.89E-05
331	42643	42588	1.71E-06	16513	16412	3.80E-05
332	44623	44563	1.81E-06	16491	16392	3.70E-05
333	46680	46616	1.90E-06	16470	16372	3.60E-05
334	48816	48747	2.00E-06	16448	16351	3.51E-05
335	51034	50960	2.08E-06	16427	16331	3.41E-05
336	53335	53257	2.17E-06	16405	16311	3.31E-05
337	55724	55640	2.25E-06	16383	16291	3.21E-05
338	58201	58113	2.33E-06	16361	16270	3.11E-05
339	60771	60676	2.41E-06	16339	16250	3.01E-05
340	63434	63334	2.48E-06	16317	16229	2.91E-05
341	66195	66089	2.55E-06	16295	16209	2.81E-05
342	69055	68944	2.61E-06	16272	16188	2.71E-05
343	72018	71900	2.67E-06	16250	16167	2.61E-05
344	75086	74962	2.72E-06	16227	16146	2.51E-05
345	78262	78132	2.77E-06	16205	16125	2.41E-05
346	81550	81413	2.82E-06	16182	16104	2.31E-05
347	84951	84808	2.86E-06	16159	16083	2.22E-05
348	88470	88320	2.89E-06	16136	16062	2.12E-05
349	92109	91952	2.92E-06	16113	16041	2.02E-05
350	95871	95707	2.95E-06	16090	16020	1.93E-05
351	99760	99588	2.97E-06	16067	15998	1.83E-05
352	103778	103599	2.99E-06	16043	15977	1.74E-05
353	107930	107743	3.00E-06	16020	15955	1.65E-05
354	112217	112023	3.01E-06	15996	15933	1.56E-05
355	116645	116443	3.01E-06	15973	15912	1.47E-05
356	121215	121005	3.01E-06	15949	15890	1.38E-05
357	125932	125715	3.00E-06	15925	15868	1.30E-05
358	130799	130574	2.99E-06	15901	15846	1.21E-05
359	135820	135587	2.97E-06	15877	15823	1.13E-05
360	140998	140757	2.95E-06	15852	15801	1.05E-05
361	146337	146088	2.93E-06	15828	15779	9.75E-06
362	151841	151583	2.90E-06	15804	15756	8.99E-06
363	157513	157247	2.86E-06	15779	15734	8.26E-06
364	163358	163083	2.83E-06	15754	15711	7.55E-06
365	169378	169096	2.78E-06	15729	15688	6.87E-06
366	175578	175288	2.74E-06	15704	15665	6.22E-06
367	181963	181665	2.69E-06	15679	15642	5.59E-06
368	188535	188229	2.64E-06	15654	15619	4.99E-06
369	195299	194986	2.58E-06	15629	15596	4.42E-06
370	202259	201938	2.53E-06	15603	15572	3.88E-06
371	209420	209092	2.46E-06	15577	15549	3.37E-06
372	216785	216450	2.40E-06	15552	15525	2.89E-06
373	224359	224016	2.33E-06	15526	15501	2.44E-06
374	232145	231796	2.26E-06	15500	15478	2.03E-06
375	240149	239794	2.19E-06	15473	15454	1.66E-06
376	248374	248013	2.12E-06	15447	15429	1.32E-06
377	256826	256459	2.04E-06	15421	15405	1.01E-06
378	265508	265136	1.96E-06	15394	15381	7.49E-07

330	40738	57.2	56.4	1.47E-04	70.2
331	42643	57.6	56.7	1.48E-04	70.4
332	44623	57.9	57.1	1.49E-04	70.6
333	46680	58.3	57.4	1.48E-04	70.7
334	48816	58.7	57.8	1.48E-04	70.9
335	51034	59.0	58.2	1.46E-04	71.1
336	53335	59.4	58.5	1.44E-04	71.2
337	55724	59.8	58.9	1.42E-04	71.4
338	58201	60.1	59.3	1.38E-04	71.5
339	60771	60.5	59.7	1.34E-04	71.7
340	63434	60.9	60.0	1.30E-04	71.9
341	66195	61.2	60.4	1.25E-04	72.0
342	69055	61.6	60.8	1.19E-04	72.2
343	72018	62.0	61.2	1.13E-04	72.4
344	75086	62.4	61.6	1.06E-04	72.5
345	78262	62.7	62.0	9.95E-05	72.7
346	81550	63.1	62.4	9.23E-05	72.9
347	84951	63.5	62.8	8.48E-05	73.0
348	88470	63.9	63.2	7.70E-05	73.2
349	92109	64.3	63.7	6.92E-05	73.4
350	95871	64.7	64.1	6.13E-05	73.5
351	99760	65.0	64.5	5.34E-05	73.7
352	103778	65.4	64.9	4.57E-05	73.8
353	107930	65.8	65.4	3.82E-05	74.0
354	112217	66.2	65.8	3.10E-05	74.2
355	116645	66.6	66.2	2.43E-05	74.3
356	121215	67.0	66.7	1.81E-05	74.5
357	125932	67.4	67.1	1.26E-05	74.7
358	130799	67.8	67.6	7.99E-06	74.8
359	135820	68.2	68.0	4.27E-06	75.0
360	140998	68.6	68.5	1.63E-06	75.2
361	146337	69.0	69.0	2.09E-07	75.3
362	151841	69.4	69.4	1.53E-07	75.5
363	157513	69.8	69.9	1.61E-06	75.6
364	163358	70.2	70.4	4.74E-06	75.8
365	169378	70.6	70.8	9.68E-06	76.0
366	175578	71.0	71.3	1.66E-05	76.1
367	181963	71.4	71.8	2.57E-05	76.3
368	188535	71.8	72.3	3.70E-05	76.4
369	195299	72.2	72.8	5.09E-05	76.6
370	202259	72.6	73.3	6.74E-05	76.8
371	209420	73.0	73.8	8.66E-05	76.9
372	216785	73.5	74.3	1.09E-04	77.1
373	224359	73.9	74.8	1.34E-04	77.3
374	232145	74.3	75.3	1.63E-04	77.4
375	240149	74.7	75.8	1.95E-04	77.6
376	248374	75.1	76.3	2.31E-04	77.7
377	256826	75.5	76.8	2.70E-04	77.9
378	265508	75.9	77.3	3.14E-04	78.1

379	274424	274049	1.88E-06	15367	15356	5.22E-07
380	283581	283201	1.80E-06	15340	15331	3.35E-07
381	292981	292598	1.72E-06	15313	15307	1.89E-07
382	302631	302244	1.64E-06	15286	15282	8.34E-08
383	312533	312145	1.55E-06	15259	15256	2.02E-08
384	322694	322304	1.47E-06	15231	15231	2.72E-11
385	333118	332727	1.38E-06	15203	15206	2.36E-08
386	343809	343418	1.30E-06	15176	15180	9.17E-08
387	354773	354383	1.21E-06	15148	15154	2.05E-07
388	366014	365626	1.13E-06	15119	15129	3.65E-07
389	377538	377153	1.04E-06	15091	15102	5.71E-07
390	389349	388967	9.62E-07	15063	15076	8.25E-07
391	401452	401075	8.81E-07	15034	15050	1.13E-06
392	413852	413482	8.01E-07	15005	15023	1.48E-06
393	426555	426192	7.23E-07	14976	14997	1.88E-06
394	439565	439211	6.48E-07	14947	14970	2.33E-06
395	452887	452544	5.74E-07	14918	14943	2.83E-06
396	466527	466196	5.04E-07	14888	14915	3.38E-06
397	480490	480173	4.36E-07	14858	14888	3.99E-06
398	494782	494480	3.72E-07	14828	14860	4.65E-06
399	509407	509122	3.12E-07	14798	14833	5.36E-06
400	524370	524105	2.55E-07	14768	14805	6.12E-06
401	539678	539434	2.04E-07	14738	14777	6.94E-06
402	555335	555115	1.57E-07	14707	14748	7.81E-06
403	571347	571153	1.15E-07	14676	14720	8.74E-06
404	587719	587553	7.91E-08	14645	14691	9.72E-06
405	604457	604322	4.93E-08	14614	14662	1.08E-05
406	621566	621465	2.61E-08	14583	14633	1.18E-05
407	639052	638988	9.95E-09	14551	14604	1.30E-05
408	656920	656896	1.34E-09	14519	14574	1.42E-05
409	675176	675195	7.80E-10	14487	14544	1.55E-05
410	693826	693891	8.80E-09	14455	14514	1.68E-05
411	712874	712989	2.60E-08	14423	14484	1.82E-05
412	732328	732496	5.28E-08	14390	14454	1.96E-05
413	752192	752418	9.00E-08	14357	14423	2.11E-05
414	772472	772760	1.38E-07	14324	14392	2.26E-05
415	793175	793528	1.98E-07	14291	14361	2.42E-05
416	814304	814728	2.70E-07	14257	14330	2.59E-05
417	835868	836366	3.55E-07	14223	14298	2.76E-05
418	857871	858449	4.54E-07	14189	14267	2.94E-05
419	880318	880982	5.68E-07	14155	14235	3.12E-05
420	903217	903972	6.97E-07	14121	14202	3.31E-05
421	926573	927424	8.42E-07	14086	14170	3.50E-05
422	950391	951345	1.01E-06	14051	14137	3.70E-05
423	974678	975741	1.19E-06	14016	14104	3.91E-05
424	999440	1000618	1.39E-06	13981	14071	4.12E-05
425	1024682	1025982	1.61E-06	13945	14037	4.33E-05
426	1050411	1051841	1.85E-06	13909	14003	4.55E-05
427	1076632	1078199	2.11E-06	13873	13969	4.78E-05

428	1103351	1105064	2.40E-06	13836	13935	5.01E-05
429	1130576	1132442	2.72E-06	13800	13900	5.25E-05
430	1158311	1160339	3.06E-06	13763	13865	5.49E-05
431	1186562	1188763	3.43E-06	13725	13830	5.73E-05
432	1215336	1217718	3.82E-06	13688	13795	5.98E-05
433	1244639	1247212	4.25E-06	13650	13759	6.24E-05
434	1274477	1277252	4.72E-06	13612	13723	6.50E-05
435	1304857	1307843	5.22E-06	13574	13686	6.77E-05
436	1335783	1338994	5.75E-06	13535	13650	7.04E-05
437	1367262	1370709	6.32E-06	13496	13613	7.31E-05
438	1399301	1402997	6.94E-06	13457	13575	7.59E-05
439	1431906	1435863	7.60E-06	13417	13537	7.87E-05
440	1465083	1469315	8.30E-06	13378	13499	8.16E-05
441	1498837	1503360	9.05E-06	13337	13461	8.45E-05
442	1533176	1538004	9.85E-06	13297	13422	8.74E-05
443	1568105	1573253	1.07E-05	13256	13383	9.04E-05
444	1603631	1609116	1.16E-05	13215	13344	9.34E-05
445	1639760	1645599	1.26E-05	13174	13304	9.64E-05
446	1676499	1682710	1.36E-05	13132	13264	9.95E-05
447	1713852	1720454	1.47E-05	13090	13224	1.03E-04
448	1751828	1758839	1.59E-05	13047	13183	1.06E-04
449	1790431	1797873	1.71E-05	13005	13142	1.09E-04
450	1829669	1837563	1.85E-05	12961	13100	1.12E-04
451	1869547	1877916	1.99E-05	12918	13058	1.15E-04
452	1910072	1918938	2.13E-05	12874	13016	1.18E-04
453	1951250	1960639	2.29E-05	12830	12973	1.22E-04
454	1993088	2003024	2.46E-05	12785	12930	1.25E-04
455	2035591	2046101	2.64E-05	12740	12886	1.28E-04
456	2078767	2089879	2.83E-05	12695	12842	1.31E-04
457	2122621	2134363	3.03E-05	12649	12797	1.34E-04
458	2167160	2179563	3.24E-05	12603	12753	1.38E-04
459	2212390	2225486	3.46E-05	12556	12707	1.41E-04
460	2258317	2272139	3.70E-05	12509	12661	1.44E-04
461	2304949	2319530	3.95E-05	12462	12615	1.47E-04

VI.2.3. Propanol

VI.2.2.A. Parámetros ajustados

Compuesto		Propanol		
		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	1.2899	1.0261	1.2570
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	6.347E-05	1.0045	6.319E-05
c_1	-	0.7650	0.9839	0.7775
ν_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	4.726E-07	0.8417	5.615E-07

$-E_{11}/R$	K	2418	0.9697	2493
T_c	K	536.8		
Función Objetivo		3.184E-04		

VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado

	p	ρ	c_p
# datos	187	187	168

T / K	p_{sat} / Pa			$\rho_{sat} / mol.m^{-3}$			T / K	p_{sat} / Pa	$C_{pl} \text{ residual} / J.mol^{-1}K^{-1}$			$C_{pid} / J.mol^{-1}K^{-1}$
	calc.	exp.	error	calc.	exp.	error			calc.	exp.	error	
296	2399	2440	2.79E-04	13281	13332	1.50E-05	296	2399	54.0	57.7	1.89E-03	85.0
297	2562	2605	2.67E-04	13269	13319	1.43E-05	297	2562	54.4	58.0	1.75E-03	85.2
298	2735	2779	2.56E-04	13257	13306	1.36E-05	298	2735	54.9	58.3	1.60E-03	85.4
299	2917	2964	2.44E-04	13245	13293	1.30E-05	299	2917	55.4	58.7	1.47E-03	85.6
300	3111	3159	2.33E-04	13233	13279	1.23E-05	300	3111	55.9	59.0	1.34E-03	85.9
301	3315	3365	2.22E-04	13220	13266	1.17E-05	301	3315	56.4	59.4	1.21E-03	86.1
302	3531	3583	2.12E-04	13208	13253	1.11E-05	302	3531	56.9	59.7	1.10E-03	86.3
303	3759	3813	2.01E-04	13196	13239	1.06E-05	303	3759	57.4	60.1	9.86E-04	86.6
304	4001	4057	1.91E-04	13184	13226	1.00E-05	304	4001	57.9	60.4	8.82E-04	86.8
305	4255	4313	1.81E-04	13171	13212	9.52E-06	305	4255	58.4	60.8	7.85E-04	87.0
306	4524	4584	1.71E-04	13159	13199	9.01E-06	306	4524	58.9	61.2	6.94E-04	87.2
307	4807	4869	1.62E-04	13147	13185	8.53E-06	307	4807	59.4	61.5	6.09E-04	87.5
308	5106	5170	1.53E-04	13134	13172	8.06E-06	308	5106	59.9	61.9	5.31E-04	87.7
309	5421	5487	1.44E-04	13122	13158	7.61E-06	309	5421	60.4	62.3	4.58E-04	87.9
310	5753	5820	1.35E-04	13109	13144	7.18E-06	310	5753	61.0	62.7	3.92E-04	88.2
311	6102	6172	1.27E-04	13097	13131	6.77E-06	311	6102	61.5	63.1	3.32E-04	88.4
312	6470	6541	1.18E-04	13084	13117	6.37E-06	312	6470	62.0	63.5	2.77E-04	88.6
313	6856	6929	1.10E-04	13071	13103	5.99E-06	313	6856	62.6	63.9	2.28E-04	88.9
314	7263	7337	1.03E-04	13059	13090	5.62E-06	314	7263	63.1	64.3	1.84E-04	89.1
315	7690	7766	9.55E-05	13046	13076	5.27E-06	315	7690	63.6	64.7	1.45E-04	89.3
316	8139	8216	8.85E-05	13033	13062	4.94E-06	316	8139	64.2	65.1	1.12E-04	89.6
317	8611	8689	8.17E-05	13020	13048	4.62E-06	317	8611	64.7	65.6	8.33E-05	89.8
318	9106	9185	7.53E-05	13007	13034	4.32E-06	318	9106	65.3	66.0	5.93E-05	90.0
319	9625	9705	6.91E-05	12994	13020	4.02E-06	319	9625	65.8	66.4	3.98E-05	90.2
320	10170	10251	6.32E-05	12981	13006	3.75E-06	320	10170	66.4	66.9	2.44E-05	90.5
321	10741	10823	5.76E-05	12968	12992	3.48E-06	321	10741	67.0	67.3	1.30E-05	90.7
322	11339	11422	5.22E-05	12955	12978	3.23E-06	322	11339	67.5	67.7	5.30E-06	90.9
323	11966	12049	4.72E-05	12942	12964	2.99E-06	323	11966	68.1	68.2	1.07E-06	91.2
324	12623	12706	4.24E-05	12929	12950	2.76E-06	324	12623	68.7	68.7	4.08E-08	91.4
325	13310	13393	3.79E-05	12915	12936	2.55E-06	325	13310	69.2	69.1	1.96E-06	91.6
326	14029	14111	3.37E-05	12902	12922	2.34E-06	326	14029	69.8	69.6	6.56E-06	91.9
327	14782	14863	2.98E-05	12888	12907	2.15E-06	327	14782	70.4	70.1	1.36E-05	92.1
328	15568	15648	2.61E-05	12875	12893	1.97E-06	328	15568	71.0	70.5	2.27E-05	92.3

329	16391	16469	2.27E-05	12861	12879	1.79E-06
330	17250	17326	1.95E-05	12848	12864	1.63E-06
331	18147	18221	1.67E-05	12834	12850	1.48E-06
332	19084	19155	1.40E-05	12820	12835	1.34E-06
333	20061	20130	1.16E-05	12807	12821	1.20E-06
334	21081	21146	9.49E-06	12793	12806	1.08E-06
335	22145	22206	7.59E-06	12779	12792	9.62E-07
336	23254	23310	5.91E-06	12765	12777	8.54E-07
337	24409	24461	4.46E-06	12751	12762	7.54E-07
338	25613	25659	3.22E-06	12737	12747	6.61E-07
339	26867	26907	2.20E-06	12723	12732	5.76E-07
340	28173	28206	1.38E-06	12708	12717	4.98E-07
341	29531	29557	7.56E-07	12694	12702	4.27E-07
342	30945	30963	3.24E-07	12680	12687	3.63E-07
343	32415	32424	7.45E-08	12665	12672	3.04E-07
344	33944	33943	3.60E-10	12651	12657	2.52E-07
345	35532	35521	9.39E-08	12636	12642	2.05E-07
346	37183	37161	3.47E-07	12622	12627	1.64E-07
347	38897	38864	7.53E-07	12607	12611	1.29E-07
348	40678	40631	1.30E-06	12592	12596	9.77E-08
349	42526	42466	1.99E-06	12577	12581	7.16E-08
350	44443	44369	2.80E-06	12562	12565	4.99E-08
351	46432	46343	3.74E-06	12547	12549	3.25E-08
352	48495	48390	4.79E-06	12532	12534	1.91E-08
353	50634	50511	5.94E-06	12517	12518	9.38E-09
354	52851	52710	7.19E-06	12502	12502	3.20E-09
355	55148	54987	8.53E-06	12486	12487	2.98E-10
356	57527	57346	9.95E-06	12471	12471	4.44E-10
357	59990	59788	1.14E-05	12455	12455	3.41E-09
358	62540	62316	1.30E-05	12440	12439	8.98E-09
359	65179	64931	1.46E-05	12424	12423	1.69E-08
360	67910	67637	1.63E-05	12408	12406	2.70E-08
361	70734	70435	1.80E-05	12393	12390	3.91E-08
362	73654	73328	1.98E-05	12377	12374	5.29E-08
363	76673	76318	2.16E-05	12361	12357	6.83E-08
364	79792	79408	2.34E-05	12345	12341	8.50E-08
365	83015	82600	2.52E-05	12328	12324	1.03E-07
366	86344	85897	2.70E-05	12312	12308	1.22E-07
367	89781	89301	2.89E-05	12296	12291	1.41E-07
368	93329	92815	3.07E-05	12279	12274	1.61E-07
369	96991	96441	3.25E-05	12263	12257	1.82E-07
370	100770	100182	3.44E-05	12246	12241	2.03E-07
371	104667	104041	3.62E-05	12229	12224	2.24E-07
372	108686	108021	3.80E-05	12212	12206	2.45E-07
373	112830	112123	3.97E-05	12196	12189	2.66E-07
374	117100	116351	4.14E-05	12179	12172	2.86E-07
375	121501	120708	4.31E-05	12161	12155	3.06E-07
376	126034	125197	4.47E-05	12144	12137	3.25E-07
377	130703	129820	4.63E-05	12127	12120	3.43E-07

329	16391	71.5	71.0	3.37E-05	92.6
330	17250	72.1	71.5	4.63E-05	92.8
331	18147	72.7	72.0	6.23E-05	93.0
332	19084	73.3	72.5	7.75E-05	93.3
333	20061	73.9	73.0	9.36E-05	93.5
334	21081	74.5	73.5	1.10E-04	93.7
335	22145	75.0	74.0	1.27E-04	94.0
336	23254	75.6	74.5	1.44E-04	94.2
337	24409	76.2	75.0	1.62E-04	94.4
338	25613	76.8	75.5	1.79E-04	94.6
339	26867	77.4	76.1	1.96E-04	94.9
340	28173	78.0	76.6	2.12E-04	95.1
341	29531	78.6	77.1	2.28E-04	95.3
342	30945	79.1	77.7	2.43E-04	95.6
343	32415	79.7	78.2	2.57E-04	95.8
344	33944	80.3	78.7	2.70E-04	96.0
345	35532	80.9	79.3	2.83E-04	96.3
346	37183	81.5	79.8	2.94E-04	96.5
347	38897	82.1	80.4	3.04E-04	96.7
348	40678	82.7	80.9	3.13E-04	96.9
349	42526	83.2	81.5	3.21E-04	97.2
350	44443	83.8	82.0	3.27E-04	97.4
351	46432	84.4	82.6	3.32E-04	97.6
352	48495	85.0	83.2	3.36E-04	97.9
353	50634	85.5	83.7	3.39E-04	98.1
354	52851	86.1	84.3	3.40E-04	98.3
355	55148	86.7	84.9	3.40E-04	98.5
356	57527	87.2	85.4	3.38E-04	98.8
357	59990	87.8	86.0	3.35E-04	99.0
358	62540	88.4	86.6	3.31E-04	99.2
359	65179	88.9	87.1	3.26E-04	99.5
360	67910	89.5	87.7	3.19E-04	99.7
361	70734	90.0	88.3	3.12E-04	99.9
362	73654	90.6	88.8	3.03E-04	100.1
363	76673	91.1	89.4	2.93E-04	100.4
364	79792	91.7	90.0	2.83E-04	100.6
365	83015	92.2	90.6	2.71E-04	100.8
366	86344	92.8	91.1	2.59E-04	101.0
367	89781	93.3	91.7	2.46E-04	101.3
368	93329	93.8	92.3	2.33E-04	101.5
369	96991	94.3	92.8	2.19E-04	101.7
370	100770	94.9	93.4	2.05E-04	101.9
371	104667	95.4	94.0	1.91E-04	102.2
372	108686	95.9	94.5	1.76E-04	102.4
373	112830	96.4	95.1	1.61E-04	102.6
374	117100	96.9	95.7	1.46E-04	102.8
375	121501	97.4	96.2	1.32E-04	103.1
376	126034	97.9	96.8	1.18E-04	103.3
377	130703	98.4	97.4	1.04E-04	103.5

378	135511	134580	4.79E-05	12109	12102	3.61E-07
379	140460	139480	4.94E-05	12092	12084	3.77E-07
380	145554	144523	5.08E-05	12074	12067	3.93E-07
381	150794	149713	5.22E-05	12056	12049	4.07E-07
382	156186	155051	5.35E-05	12039	12031	4.20E-07
383	161730	160542	5.48E-05	12021	12013	4.32E-07
384	167431	166188	5.60E-05	12003	11995	4.42E-07
385	173291	171992	5.71E-05	11984	11976	4.50E-07
386	179314	177958	5.81E-05	11966	11958	4.57E-07
387	185503	184088	5.91E-05	11948	11940	4.63E-07
388	191860	190386	6.00E-05	11929	11921	4.66E-07
389	198390	196854	6.08E-05	11911	11903	4.68E-07
390	205094	203497	6.16E-05	11892	11884	4.69E-07
391	211977	210317	6.23E-05	11873	11865	4.67E-07
392	219041	217318	6.29E-05	11854	11846	4.64E-07
393	226290	224503	6.34E-05	11835	11827	4.59E-07
394	233728	231875	6.38E-05	11816	11808	4.52E-07
395	241356	239438	6.42E-05	11797	11789	4.44E-07
396	249179	247194	6.45E-05	11777	11769	4.34E-07
397	257200	255148	6.47E-05	11758	11750	4.22E-07
398	265422	263303	6.48E-05	11738	11730	4.09E-07
399	273849	271662	6.48E-05	11718	11711	3.95E-07
400	282484	280228	6.48E-05	11698	11691	3.79E-07
401	291330	289005	6.47E-05	11678	11671	3.61E-07
402	300391	297997	6.45E-05	11658	11651	3.43E-07
403	309670	307207	6.43E-05	11638	11631	3.23E-07
404	319171	316638	6.40E-05	11617	11611	3.03E-07
405	328896	326295	6.36E-05	11597	11591	2.82E-07
406	338850	336180	6.31E-05	11576	11570	2.60E-07
407	349037	346297	6.26E-05	11555	11550	2.37E-07
408	359458	356650	6.20E-05	11534	11529	2.15E-07
409	370118	367243	6.13E-05	11513	11508	1.92E-07
410	381021	378078	6.06E-05	11492	11487	1.69E-07
411	392170	389160	5.98E-05	11471	11466	1.47E-07
412	403568	400492	5.90E-05	11449	11445	1.25E-07
413	415219	412078	5.81E-05	11427	11424	1.04E-07
414	427127	423922	5.71E-05	11406	11402	8.45E-08
415	439294	436027	5.61E-05	11384	11381	6.60E-08
416	451725	448397	5.51E-05	11362	11359	4.91E-08
417	464423	461035	5.40E-05	11339	11337	3.42E-08
418	477392	473946	5.29E-05	11317	11315	2.16E-08
419	490635	487133	5.17E-05	11294	11293	1.15E-08
420	504156	500600	5.05E-05	11272	11271	4.39E-09
421	517959	514350	4.92E-05	11249	11249	5.67E-10
422	532046	528388	4.79E-05	11226	11226	4.05E-10
423	546422	542717	4.66E-05	11203	11204	4.30E-09
424	561090	557341	4.53E-05	11180	11181	1.26E-08
425	576054	572264	4.39E-05	11156	11158	2.58E-08
426	591318	587489	4.25E-05	11133	11135	4.43E-08

378	135511	98.9	97.9	9.04E-05	103.7
379	140460	99.4	98.5	7.75E-05	103.9
380	145554	99.9	99.0	6.53E-05	104.2
381	150794	100.3	99.6	5.39E-05	104.4
382	156186	100.8	100.1	4.33E-05	104.6
383	161730	101.3	100.7	3.38E-05	104.8
384	167431	101.7	101.2	2.52E-05	105.0
385	173291	102.2	101.7	1.78E-05	105.3
386	179314	102.6	102.3	1.16E-05	105.5
387	185503	103.1	102.8	6.64E-06	105.7
388	191860	103.5	103.3	3.02E-06	105.9
389	198390	104.0	103.9	7.96E-07	106.1
390	205094	104.4	104.4	1.46E-09	106.4
391	211977	104.8	104.9	6.77E-07	106.6
392	219041	105.2	105.4	2.85E-06	106.8
393	226290	105.7	105.9	6.54E-06	107.0
394	233728	106.1	106.4	1.18E-05	107.2
395	241356	106.5	106.9	1.85E-05	107.4
396	249179	106.9	107.4	2.68E-05	107.7
397	257200	107.3	107.9	3.66E-05	107.9
398	265422	107.7	108.4	4.78E-05	108.1
399	273849	108.1	108.9	6.05E-05	108.3
400	282484	108.4	109.4	7.45E-05	108.5
401	291330	108.8	109.8	8.98E-05	108.7
402	300391	109.2	110.3	1.06E-04	109.0
403	309670	109.5	110.8	1.24E-04	109.2
404	319171	109.9	111.2	1.43E-04	109.4
405	328896	110.3	111.7	1.63E-04	109.6
406	338850	110.6	112.1	1.83E-04	109.8
407	349037	111.0	112.5	2.04E-04	110.0
408	359458	111.3	113.0	2.26E-04	110.2
409	370118	111.6	113.4	2.48E-04	110.5
410	381021	112.0	113.8	2.71E-04	110.7
411	392170	112.3	114.2	2.93E-04	110.9
412	403568	112.6	114.6	3.15E-04	111.1
413	415219	113.0	115.0	3.38E-04	111.3
414	427127	113.3	115.4	3.59E-04	111.5
415	439294	113.6	115.8	3.80E-04	111.7
416	451725	113.9	116.1	4.00E-04	111.9
417	464423	114.2	116.5	4.20E-04	112.1
418	477392	114.5	116.9	4.37E-04	112.3
419	490635	114.8	117.2	4.54E-04	112.6
420	504156	115.1	117.5	4.69E-04	112.8
421	517959	115.4	117.9	4.82E-04	113.0
422	532046	115.7	118.2	4.93E-04	113.2
423	546422	116.0	118.5	5.02E-04	113.4
424	561090	116.2	118.8	5.09E-04	113.6
425	576054	116.5	119.1	5.13E-04	113.8
426	591318	116.8	119.4	5.15E-04	114.0

427	606884	603020	4.11E-05	11109	11112	6.86E-08
428	622757	618861	3.96E-05	11085	11088	9.90E-08
429	638940	635017	3.82E-05	11061	11065	1.36E-07
430	655437	651490	3.67E-05	11037	11041	1.80E-07
431	672251	668285	3.52E-05	11012	11018	2.32E-07
432	689387	685405	3.38E-05	10988	10994	2.92E-07
433	706847	702854	3.23E-05	10963	10969	3.61E-07
434	724635	720637	3.08E-05	10938	10945	4.38E-07
435	742755	738757	2.93E-05	10913	10921	5.26E-07
436	761211	757218	2.78E-05	10888	10896	6.23E-07
437	780005	776023	2.63E-05	10862	10871	7.32E-07
438	799143	795177	2.49E-05	10837	10847	8.51E-07
439	818626	814684	2.34E-05	10811	10822	9.83E-07
440	838460	834548	2.20E-05	10785	10796	1.13E-06
441	858647	854772	2.06E-05	10759	10771	1.28E-06
442	879191	875360	1.92E-05	10732	10745	1.46E-06
443	900095	896316	1.78E-05	10706	10720	1.64E-06
444	921364	917645	1.64E-05	10679	10694	1.84E-06
445	943001	939350	1.51E-05	10652	10667	2.05E-06
446	965009	961435	1.38E-05	10625	10641	2.29E-06
447	987393	983905	1.26E-05	10598	10615	2.53E-06
448	1010155	1006762	1.14E-05	10570	10588	2.80E-06
449	1033299	1030012	1.02E-05	10543	10561	3.08E-06
450	1056829	1053657	9.06E-06	10515	10534	3.38E-06
451	1080748	1077703	7.98E-06	10487	10507	3.70E-06
452	1105060	1102153	6.96E-06	10458	10479	4.04E-06
453	1129769	1127011	5.99E-06	10430	10452	4.39E-06
454	1154877	1152281	5.07E-06	10401	10424	4.77E-06
455	1180389	1177968	4.23E-06	10372	10396	5.17E-06
456	1206308	1204075	3.44E-06	10343	10368	5.59E-06
457	1232638	1230606	2.73E-06	10314	10339	6.02E-06
458	1259382	1257566	2.09E-06	10284	10310	6.48E-06
459	1286543	1284958	1.52E-06	10254	10282	6.97E-06
460	1314126	1312788	1.04E-06	10224	10252	7.47E-06
461	1342133	1341058	6.43E-07	10194	10223	7.99E-06
462	1370569	1369773	3.37E-07	10164	10193	8.54E-06
463	1399436	1398938	1.27E-07	10133	10164	9.10E-06
464	1428739	1428556	1.63E-08	10102	10134	9.69E-06
465	1458480	1458632	1.09E-08	10071	10103	1.03E-05
466	1488663	1489170	1.16E-07	10039	10073	1.09E-05
467	1519292	1520175	3.37E-07	10008	10042	1.16E-05
468	1550371	1551650	6.80E-07	9976	10011	1.22E-05
469	1581901	1583600	1.15E-06	9944	9980	1.29E-05
470	1613888	1616029	1.76E-06	9911	9948	1.36E-05
471	1646334	1648942	2.50E-06	9879	9916	1.43E-05
472	1679244	1682343	3.39E-06	9846	9884	1.51E-05
473	1712619	1716237	4.44E-06	9812	9852	1.58E-05
474	1746465	1750628	5.66E-06	9779	9819	1.65E-05
475	1780783	1785521	7.04E-06	9745	9786	1.73E-05

427	606884	117.1	119.7	5.13E-04	114.2
428	622757	117.3	119.9	5.10E-04	114.4
429	638940	117.6	120.2	5.03E-04	114.6
430	655437	117.9	120.4	4.93E-04	114.8
431	672251	118.1	120.7	4.80E-04	115.0
432	689387	118.4	120.9	4.65E-04	115.2
433	706847	118.7	121.1	4.46E-04	115.4
434	724635	118.9	121.3	4.25E-04	115.7
435	742755	119.2	121.5	4.01E-04	115.9
436	761211	119.4	121.7	3.75E-04	116.1
437	780005	119.7	121.9	3.46E-04	116.3
438	799143	120.0	122.0	3.15E-04	116.5
439	818626	120.2	122.2	2.83E-04	116.7
440	838460	120.5	122.3	2.49E-04	116.9
441	858647	120.7	122.4	2.15E-04	117.1
442	879191	121.0	122.6	1.81E-04	117.3
443	900095	121.2	122.7	1.47E-04	117.5
444	921364	121.5	122.8	1.15E-04	117.7
445	943001	121.8	122.8	8.43E-05	117.9
446	965009	122.0	122.9	5.69E-05	118.1
447	987393	122.3	123.0	3.35E-05	118.3
448	1010155	122.5	123.0	1.54E-05	118.5
449	1033299	122.8	123.0	3.74E-06	118.7
450	1056829	123.1	123.1	3.00E-08	118.9
451	1080748	123.3	123.1	5.79E-06	119.1
452	1105060	123.6	123.1	2.27E-05	119.3
453	1129769	123.9	123.0	5.27E-05	119.5
454	1154877	124.2	123.0	9.77E-05	119.7
455	1180389	124.5	122.9	1.60E-04	119.9
456	1206308	124.7	122.9	2.42E-04	120.0
457	1232638	125.0	122.8	3.46E-04	120.2
458	1259382	125.3	122.7	4.76E-04	120.4
459	1286543	125.6	122.6	6.33E-04	120.6
460	1314126	126.0	122.5	8.22E-04	120.8
461	1342133	126.3	122.4	1.05E-03	121.0
462	1370569	126.6	122.2	1.31E-03	121.2
463	1399436	126.9	122.0	1.61E-03	121.4

476	1815578	1820920	8.61E-06	9711	9753	1.80E-05					
477	1850854	1856830	1.04E-05	9677	9719	1.88E-05					
478	1886613	1893255	1.23E-05	9642	9685	1.95E-05					
479	1922858	1930201	1.45E-05	9607	9651	2.03E-05					
480	1959594	1967672	1.69E-05	9572	9616	2.10E-05					
481	1996824	2005673	1.95E-05	9537	9581	2.17E-05					
482	2034551	2044208	2.23E-05	9501	9546	2.24E-05					

VI.2.3. Metanol

VI.2.2.A. Parámetros ajustados

Compuesto	Metanol			
		Real	Multiplicador	Estimado
a_0	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	0.4440	0.8697	0.5105
b	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	3.145E-05	0.9898	3.178E-05
c_1	-	0.9077	1.7670	0.5137
v_{11}	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	2.005E-06	2.8820	6.958E-07
$-E_{11}/R$	K	2042.14257	0.8491	2405
T_c	K	513.92		
Función Objetivo		2.997E-04		

VI.2.1.B. Presión de Saturación y Densidad de Líquido Saturado

	p	ρ	c_p
# datos	226	226	179

T / K	p_{sat} / Pa			$r_{sat} / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$			T / K	p_{sat} / Pa	$C_{pl} \text{ residual} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			$C_{pid} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	calc.	exp.	error	calc.	exp.	error			calc.	exp.	error	
282	6925	6936	2.48E-06	25532	25019	4.20E-04	282	6925	34.8	35.3	1.14E-04	43.0
283	7343	7355	2.46E-06	25500	24990	4.18E-04	283	7343	34.9	35.4	1.13E-04	43.0
284	7783	7795	2.43E-06	25469	24960	4.15E-04	284	7783	35.0	35.5	1.12E-04	43.1
285	8245	8258	2.39E-06	25437	24931	4.12E-04	285	8245	35.1	35.6	1.10E-04	43.2
286	8731	8745	2.34E-06	25405	24902	4.08E-04	286	8731	35.3	35.7	1.09E-04	43.2
287	9242	9256	2.28E-06	25373	24872	4.05E-04	287	9242	35.4	35.8	1.07E-04	43.3
288	9778	9792	2.22E-06	25341	24843	4.02E-04	288	9778	35.5	35.9	1.05E-04	43.3
289	10340	10356	2.15E-06	25309	24814	3.98E-04	289	10340	35.6	36.0	1.02E-04	43.4
290	10931	10946	2.08E-06	25277	24785	3.95E-04	290	10931	35.7	36.2	9.98E-05	43.5
291	11550	11566	1.99E-06	25245	24755	3.91E-04	291	11550	35.8	36.3	9.72E-05	43.5
292	12199	12216	1.91E-06	25213	24726	3.88E-04	292	12199	36.0	36.4	9.44E-05	43.6
293	12879	12897	1.82E-06	25180	24696	3.84E-04	293	12879	36.1	36.5	9.16E-05	43.7

294	13592	13610	1.73E-06	25148	24667	3.80E-04
295	14338	14356	1.63E-06	25115	24638	3.76E-04
296	15119	15138	1.54E-06	25083	24608	3.72E-04
297	15937	15956	1.44E-06	25050	24579	3.67E-04
298	16792	16811	1.34E-06	25017	24549	3.63E-04
299	17686	17706	1.24E-06	24984	24520	3.59E-04
300	18620	18640	1.14E-06	24951	24490	3.54E-04
301	19597	19617	1.04E-06	24918	24461	3.50E-04
302	20617	20637	9.49E-07	24885	24431	3.45E-04
303	21682	21702	8.56E-07	24852	24402	3.40E-04
304	22793	22813	7.65E-07	24818	24372	3.36E-04
305	23953	23973	6.78E-07	24785	24342	3.31E-04
306	25163	25182	5.94E-07	24752	24313	3.26E-04
307	26424	26443	5.14E-07	24718	24283	3.21E-04
308	27739	27757	4.39E-07	24684	24253	3.16E-04
309	29109	29127	3.69E-07	24650	24223	3.11E-04
310	30536	30553	3.04E-07	24617	24194	3.06E-04
311	32023	32038	2.44E-07	24583	24164	3.00E-04
312	33570	33584	1.91E-07	24548	24134	2.95E-04
313	35180	35193	1.43E-07	24514	24104	2.90E-04
314	36855	36867	1.03E-07	24480	24074	2.84E-04
315	38597	38607	6.82E-08	24446	24044	2.79E-04
316	40408	40416	4.08E-08	24411	24014	2.73E-04
317	42291	42297	2.03E-08	24377	23984	2.68E-04
318	44247	44251	6.81E-09	24342	23954	2.62E-04
319	46279	46280	5.08E-10	24307	23924	2.57E-04
320	48390	48388	1.41E-09	24272	23894	2.51E-04
321	50581	50576	9.55E-09	24237	23863	2.46E-04
322	52854	52846	2.49E-08	24202	23833	2.40E-04
323	55214	55202	4.75E-08	24167	23803	2.34E-04
324	57661	57645	7.73E-08	24132	23772	2.29E-04
325	60199	60178	1.14E-07	24096	23742	2.23E-04
326	62830	62805	1.58E-07	24061	23711	2.17E-04
327	65557	65527	2.09E-07	24025	23681	2.12E-04
328	68382	68347	2.66E-07	23989	23650	2.06E-04
329	71309	71268	3.30E-07	23953	23619	2.00E-04
330	74339	74292	4.00E-07	23918	23589	1.94E-04
331	77477	77424	4.76E-07	23881	23558	1.89E-04
332	80725	80665	5.58E-07	23845	23527	1.83E-04
333	84086	84018	6.45E-07	23809	23496	1.77E-04
334	87563	87487	7.38E-07	23772	23465	1.72E-04
335	91158	91075	8.36E-07	23736	23434	1.66E-04
336	94877	94785	9.38E-07	23699	23403	1.60E-04
337	98720	98619	1.05E-06	23662	23372	1.55E-04
338	102692	102582	1.16E-06	23626	23340	1.49E-04
339	106797	106677	1.27E-06	23588	23309	1.44E-04
340	111036	110906	1.39E-06	23551	23278	1.38E-04
341	115415	115273	1.51E-06	23514	23246	1.33E-04
342	119936	119783	1.63E-06	23477	23215	1.27E-04

294	13592	36.2	36.6	8.86E-05	43.7
295	14338	36.3	36.7	8.55E-05	43.8
296	15119	36.5	36.9	8.23E-05	43.8
297	15937	36.6	37.0	7.90E-05	43.9
298	16792	36.7	37.1	7.57E-05	44.0
299	17686	36.9	37.2	7.23E-05	44.0
300	18620	37.0	37.4	6.88E-05	44.1
301	19597	37.1	37.5	6.53E-05	44.2
302	20617	37.3	37.6	6.18E-05	44.2
303	21682	37.4	37.7	5.83E-05	44.3
304	22793	37.6	37.9	5.48E-05	44.4
305	23953	37.7	38.0	5.13E-05	44.4
306	25163	37.8	38.2	4.79E-05	44.5
307	26424	38.0	38.3	4.45E-05	44.6
308	27739	38.1	38.4	4.11E-05	44.6
309	29109	38.3	38.6	3.78E-05	44.7
310	30536	38.5	38.7	3.47E-05	44.8
311	32023	38.6	38.9	3.16E-05	44.8
312	33570	38.8	39.0	2.86E-05	44.9
313	35180	38.9	39.2	2.57E-05	45.0
314	36855	39.1	39.3	2.29E-05	45.1
315	38597	39.3	39.5	2.03E-05	45.1
316	40408	39.4	39.6	1.78E-05	45.2
317	42291	39.6	39.8	1.55E-05	45.3
318	44247	39.8	39.9	1.33E-05	45.3
319	46279	39.9	40.1	1.13E-05	45.4
320	48390	40.1	40.2	9.40E-06	45.5
321	50581	40.3	40.4	7.69E-06	45.5
322	52854	40.5	40.6	6.15E-06	45.6
323	55214	40.6	40.7	4.78E-06	45.7
324	57661	40.8	40.9	3.58E-06	45.8
325	60199	41.0	41.1	2.56E-06	45.8
326	62830	41.2	41.2	1.71E-06	45.9
327	65557	41.4	41.4	1.03E-06	46.0
328	68382	41.6	41.6	5.21E-07	46.1
329	71309	41.8	41.8	1.87E-07	46.1
330	74339	41.9	42.0	2.06E-08	46.2
331	77477	42.1	42.1	2.06E-08	46.3
332	80725	42.3	42.3	1.83E-07	46.4
333	84086	42.5	42.5	5.05E-07	46.4
334	87563	42.7	42.7	9.81E-07	46.5
335	91158	42.9	42.9	1.61E-06	46.6
336	94877	43.1	43.1	2.38E-06	46.7
337	98720	43.4	43.3	3.29E-06	46.7
338	102692	43.6	43.5	4.33E-06	46.8
339	106797	43.8	43.7	5.50E-06	46.9
340	111036	44.0	43.9	6.78E-06	47.0
341	115415	44.2	44.1	8.18E-06	47.0
342	119936	44.4	44.3	9.69E-06	47.1

343	124602	124437	1.76E-06	23439	23183	1.22E-04
344	129418	129241	1.88E-06	23401	23151	1.17E-04
345	134387	134197	2.01E-06	23364	23119	1.11E-04
346	139513	139309	2.14E-06	23326	23088	1.06E-04
347	144799	144581	2.27E-06	23288	23056	1.01E-04
348	150250	150018	2.39E-06	23249	23024	9.62E-05
349	155868	155621	2.52E-06	23211	22991	9.12E-05
350	161659	161397	2.65E-06	23172	22959	8.64E-05
351	167626	167347	2.77E-06	23134	22927	8.16E-05
352	173773	173478	2.90E-06	23095	22894	7.69E-05
353	180104	179792	3.02E-06	23056	22862	7.23E-05
354	186624	186294	3.14E-06	23017	22829	6.78E-05
355	193336	192988	3.25E-06	22978	22796	6.34E-05
356	200245	199878	3.36E-06	22939	22764	5.91E-05
357	207355	206970	3.47E-06	22899	22731	5.49E-05
358	214671	214266	3.57E-06	22859	22697	5.09E-05
359	222196	221771	3.67E-06	22820	22664	4.69E-05
360	229936	229491	3.76E-06	22780	22631	4.31E-05
361	237895	237429	3.85E-06	22740	22598	3.94E-05
362	246078	245591	3.93E-06	22699	22564	3.59E-05
363	254488	253980	4.01E-06	22659	22530	3.25E-05
364	263132	262602	4.07E-06	22618	22497	2.92E-05
365	272013	271461	4.13E-06	22578	22463	2.61E-05
366	281137	280563	4.19E-06	22537	22429	2.31E-05
367	290508	289912	4.23E-06	22496	22395	2.03E-05
368	300132	299513	4.27E-06	22454	22360	1.76E-05
369	310013	309371	4.30E-06	22413	22326	1.51E-05
370	320156	319492	4.32E-06	22371	22292	1.28E-05
371	330567	329880	4.34E-06	22330	22257	1.07E-05
372	341250	340541	4.34E-06	22288	22222	8.72E-06
373	352211	351479	4.34E-06	22246	22187	6.95E-06
374	363455	362701	4.32E-06	22203	22152	5.36E-06
375	374988	374212	4.30E-06	22161	22117	3.97E-06
376	386814	386017	4.27E-06	22118	22081	2.79E-06
377	398940	398121	4.23E-06	22075	22046	1.80E-06
378	411370	410531	4.18E-06	22032	22010	1.02E-06
379	424110	423251	4.12E-06	21989	21974	4.63E-07
380	437166	436288	4.05E-06	21946	21938	1.20E-07
381	450544	449647	3.98E-06	21902	21902	9.78E-11
382	464248	463334	3.89E-06	21859	21866	1.08E-07
383	478286	477356	3.80E-06	21815	21829	4.49E-07
384	492662	491717	3.69E-06	21770	21792	1.03E-06
385	507382	506423	3.58E-06	21726	21756	1.85E-06
386	522453	521482	3.47E-06	21681	21719	2.91E-06
387	537880	536899	3.34E-06	21637	21681	4.23E-06
388	553669	552679	3.21E-06	21592	21644	5.80E-06
389	569827	568830	3.07E-06	21547	21606	7.64E-06
390	586359	585358	2.93E-06	21501	21568	9.73E-06
391	603272	602268	2.78E-06	21456	21530	1.21E-05

343	124602	44.6	44.5	1.13E-05	47.2
344	129418	44.8	44.7	1.30E-05	47.3
345	134387	45.1	44.9	1.48E-05	47.3
346	139513	45.3	45.1	1.66E-05	47.4
347	144799	45.5	45.3	1.85E-05	47.5
348	150250	45.7	45.5	2.05E-05	47.6
349	155868	46.0	45.8	2.25E-05	47.7
350	161659	46.2	46.0	2.46E-05	47.7
351	167626	46.4	46.2	2.67E-05	47.8
352	173773	46.7	46.4	2.88E-05	47.9
353	180104	46.9	46.6	3.09E-05	48.0
354	186624	47.2	46.9	3.31E-05	48.0
355	193336	47.4	47.1	3.52E-05	48.1
356	200245	47.6	47.3	3.74E-05	48.2
357	207355	47.9	47.6	3.95E-05	48.3
358	214671	48.1	47.8	4.17E-05	48.4
359	222196	48.4	48.1	4.38E-05	48.4
360	229936	48.6	48.3	4.59E-05	48.5
361	237895	48.9	48.6	4.79E-05	48.6
362	246078	49.1	48.8	4.99E-05	48.7
363	254488	49.4	49.1	5.19E-05	48.8
364	263132	49.7	49.3	5.38E-05	48.8
365	272013	49.9	49.6	5.57E-05	48.9
366	281137	50.2	49.8	5.75E-05	49.0
367	290508	50.5	50.1	5.93E-05	49.1
368	300132	50.7	50.3	6.10E-05	49.2
369	310013	51.0	50.6	6.27E-05	49.3
370	320156	51.3	50.9	6.43E-05	49.3
371	330567	51.5	51.1	6.58E-05	49.4
372	341250	51.8	51.4	6.73E-05	49.5
373	352211	52.1	51.7	6.87E-05	49.6
374	363455	52.4	52.0	7.01E-05	49.7
375	374988	52.7	52.3	7.14E-05	49.7
376	386814	53.0	52.5	7.27E-05	49.8
377	398940	53.3	52.8	7.39E-05	49.9
378	411370	53.5	53.1	7.51E-05	50.0
379	424110	53.8	53.4	7.63E-05	50.1
380	437166	54.1	53.7	7.74E-05	50.1
381	450544	54.4	54.0	7.85E-05	50.2
382	464248	54.7	54.3	7.96E-05	50.3
383	478286	55.0	54.6	8.07E-05	50.4
384	492662	55.4	54.9	8.17E-05	50.5
385	507382	55.7	55.2	8.28E-05	50.6
386	522453	56.0	55.5	8.39E-05	50.6
387	537880	56.3	55.8	8.50E-05	50.7
388	553669	56.6	56.1	8.61E-05	50.8
389	569827	56.9	56.5	8.73E-05	50.9
390	586359	57.3	56.8	8.86E-05	51.0
391	603272	57.6	57.1	8.99E-05	51.1

392	620571	619568	2.62E-06	21410	21492	1.47E-05	392	620571	57.9	57.4	9.14E-05	51.1
393	638263	637263	2.46E-06	21364	21454	1.77E-05	393	638263	58.3	57.8	9.29E-05	51.2
394	656355	655361	2.30E-06	21317	21415	2.09E-05	394	656355	58.6	58.1	9.45E-05	51.3
395	674852	673868	2.14E-06	21271	21376	2.43E-05	395	674852	58.9	58.4	9.63E-05	51.4
396	693762	692790	1.97E-06	21224	21337	2.81E-05	396	693762	59.3	58.8	9.83E-05	51.5
397	713089	712134	1.80E-06	21177	21298	3.22E-05	397	713089	59.6	59.1	1.00E-04	51.6
398	732842	731907	1.63E-06	21130	21259	3.65E-05	398	732842	60.0	59.4	1.03E-04	51.6
399	753026	752115	1.47E-06	21083	21219	4.12E-05	399	753026	60.3	59.8	1.05E-04	51.7
400	773648	772766	1.30E-06	21035	21179	4.62E-05	400	773648	60.7	60.1	1.08E-04	51.8
401	794715	793866	1.14E-06	20987	21139	5.15E-05	401	794715	61.0	60.5	1.05E-04	51.9
402	816233	815423	9.86E-07	20939	21098	5.70E-05	402	816233	61.4	60.9	1.09E-04	52.0
403	838209	837443	8.36E-07	20891	21058	6.30E-05	403	838209	61.8	61.2	1.12E-04	52.1
404	860650	859933	6.93E-07	20842	21017	6.92E-05	404	860650	62.1	61.6	1.15E-04	52.1
405	883562	882902	5.59E-07	20793	20976	7.57E-05	405	883562	62.5	61.9	1.18E-04	52.2
406	906952	906354	4.35E-07	20744	20934	8.26E-05	406	906952	62.9	62.3	1.20E-04	52.3
407	930828	930299	3.23E-07	20695	20892	8.98E-05	407	930828	63.3	62.7	1.22E-04	52.4
408	955196	954744	2.25E-07	20645	20851	9.73E-05	408	955196	63.7	63.1	1.22E-04	52.5
409	980063	979695	1.42E-07	20595	20808	1.05E-04	409	980063	64.1	63.5	1.22E-04	52.6
410	1005437	1005160	7.58E-08	20545	20766	1.13E-04	410	1005437	64.4	63.9	1.21E-04	52.6
411	1031323	1031147	2.92E-08	20494	20723	1.22E-04	411	1031323	64.8	64.3	1.19E-04	52.7
412	1057730	1057663	4.02E-09	20444	20680	1.31E-04	412	1057730	65.3	64.7	1.16E-04	52.8
413	1084664	1084716	2.27E-09	20393	20637	1.40E-04	413	1084664	65.7	65.1	1.11E-04	52.9
414	1112133	1112313	2.63E-08	20341	20593	1.49E-04	414	1112133	66.1	65.5	1.05E-04	53.0
415	1140144	1140463	7.84E-08	20290	20549	1.59E-04	415	1140144	66.5	66.0	9.75E-05	53.1
416	1168704	1169173	1.61E-07	20238	20505	1.69E-04	416	1168704	66.9	66.4	8.87E-05	53.1
417	1197820	1198450	2.77E-07	20186	20460	1.80E-04	417	1197820	67.3	66.9	7.88E-05	53.2
418	1227499	1228303	4.29E-07	20133	20415	1.91E-04	418	1227499	67.8	67.3	6.80E-05	53.3
419	1257750	1258740	6.19E-07	20080	20370	2.02E-04	419	1257750	68.2	67.8	5.65E-05	53.4
420	1288579	1289769	8.51E-07	20027	20324	2.14E-04	420	1288579	68.7	68.3	4.47E-05	53.5
421	1319994	1321397	1.13E-06	19974	20278	2.26E-04	421	1319994	69.1	68.8	3.30E-05	53.6
422	1352002	1353634	1.45E-06	19920	20232	2.38E-04	422	1352002	69.6	69.3	2.20E-05	53.6
423	1384612	1386486	1.83E-06	19866	20186	2.50E-04	423	1384612	70.0	69.8	1.24E-05	53.7
424	1417829	1419963	2.26E-06	19812	20139	2.63E-04	424	1417829	70.5	70.4	5.00E-06	53.8
425	1451663	1454073	2.75E-06	19757	20091	2.76E-04	425	1451663	71.0	70.9	6.75E-07	53.9
426	1486120	1488824	3.30E-06	19702	20044	2.90E-04	426	1486120	71.5	71.5	5.21E-07	54.0
427	1521208	1524224	3.92E-06	19647	19995	3.04E-04	427	1521208	71.9	72.1	5.75E-06	54.1
428	1556935	1560283	4.60E-06	19591	19947	3.18E-04	428	1556935	72.4	72.7	1.77E-05	54.1
429	1593309	1597008	5.36E-06	19535	19898	3.32E-04	429	1593309	72.9	73.3	3.80E-05	54.2
430	1630338	1634408	6.20E-06	19479	19849	3.47E-04	430	1630338	73.4	73.9	6.82E-05	54.3
431	1668028	1672493	7.13E-06	19422	19799	3.62E-04	431	1668028	74.0	74.5	1.10E-04	54.4
432	1706389	1711270	8.14E-06	19365	19749	3.77E-04	432	1706389	74.5	75.2	1.66E-04	54.5
433	1745427	1750749	9.24E-06	19308	19698	3.93E-04	433	1745427	75.0	75.9	2.39E-04	54.6
434	1785151	1790938	1.04E-05	19250	19647	4.09E-04	434	1785151	75.6	76.6	3.29E-04	54.6
435	1825568	1831846	1.17E-05	19192	19596	4.25E-04	435	1825568	76.1	77.3	4.41E-04	54.7
436	1866687	1873484	1.32E-05	19133	19544	4.41E-04	436	1866687	76.7	78.0	5.77E-04	54.8
437	1908516	1915858	1.47E-05	19075	19491	4.58E-04	437	1908516	77.2	78.7	7.40E-04	54.9
438	1951062	1958980	1.63E-05	19015	19439	4.74E-04	438	1951062	77.8	79.5	9.33E-04	55.0
439	1994334	2002857	1.81E-05	18956	19385	4.91E-04	439	1994334	78.4	80.3	1.16E-03	55.1
440	2038339	2047500	2.00E-05	18895	19331	5.09E-04	440	2038339	79.0	81.1	1.42E-03	55.1

441	2083086	2092917	2.21E-05	18835	19277	5.26E-04	441	2083086	79.6	81.9	1.73E-03	55.2
442	2128582	2139118	2.43E-05	18774	19222	5.43E-04	442	2128582	80.2	82.7	2.08E-03	55.3
443	2174837	2186113	2.66E-05	18713	19167	5.61E-04	443	2174837	80.8	83.6	2.48E-03	55.4
444	2221857	2233912	2.91E-05	18651	19111	5.78E-04	444	2221857	81.5	84.5	2.93E-03	55.5
445	2269652	2282523	3.18E-05	18589	19054	5.96E-04	445	2269652	82.1	85.4	3.44E-03	55.5
446	2318229	2331956	3.47E-05	18526	18997	6.14E-04	446	2318229	82.8	86.3	4.01E-03	55.6
447	2367597	2382222	3.77E-05	18463	18939	6.32E-04	447	2367597	83.5	87.3	4.65E-03	55.7
448	2417764	2433331	4.09E-05	18400	18881	6.50E-04	448	2417764	84.2	88.2	5.35E-03	55.8
449	2468738	2485291	4.44E-05	18336	18822	6.67E-04	449	2468738	84.9	89.2	6.14E-03	55.9
450	2520527	2538114	4.80E-05	18271	18762	6.85E-04	450	2520527	85.6	90.3	7.00E-03	56.0
451	2573141	2591810	5.19E-05	18206	18702	7.03E-04	451	2573141	86.3	91.3	7.95E-03	56.0
452	2626586	2646388	5.60E-05	18141	18641	7.20E-04	452	2626586	87.1	92.4	8.99E-03	56.1
453	2680872	2701859	6.03E-05	18075	18579	7.37E-04	453	2680872	87.8	93.5	1.01E-02	56.2
454	2736008	2758234	6.49E-05	18008	18517	7.55E-04	454	2736008	88.6	94.6	1.14E-02	56.3
455	2792000	2815523	6.98E-05	17942	18454	7.71E-04	455	2792000	89.4	95.8	1.27E-02	56.4
456	2848859	2873736	7.49E-05	17874	18390	7.88E-04	456	2848859	90.2	96.9	1.41E-02	56.5
457	2906592	2932884	8.04E-05	17806	18326	8.04E-04	457	2906592	91.1	98.1	1.57E-02	56.5
458	2965208	2992979	8.61E-05	17738	18260	8.20E-04	458	2965208	91.9	99.4	1.73E-02	56.6
459	3024715	3054030	9.21E-05	17669	18194	8.35E-04	459	3024715	92.8	100.6	1.91E-02	56.7
460	3085122	3116049	9.85E-05	17599	18127	8.49E-04	460	3085122	93.7	101.9	2.10E-02	56.8

VI. 3. APÉNDICE C

A continuación se muestran los cálculos realizados en el programa de *Mathcad*® para sustancias puras y mezclas con el uso de las ecuaciones SRK y CTS respectivamente.

VI.3.1. Ecuación SRK: Agua

VI.3.1.A. Parámetros Generales

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_c \equiv 647.1\text{K} \quad p_c \equiv 220.55\text{bar} \quad w \equiv 0.345$$

$$b \equiv 0.08664 \cdot R \cdot \frac{T_c}{p_c}$$

$$\text{Tr}(T) \equiv \frac{T}{T_c} \quad f(w) \equiv 0.48 + 1.574 \cdot w - 0.176 \cdot w^2$$

$$a(T) \equiv 0.42748 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{p_c} \cdot \left[1 + f(w) \cdot \left(1 - \text{Tr}(T) \right)^{0.5} \right]^2$$

Constantes para el calor específico

$$a_{cp} \equiv 3.470 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$b_{cp} \equiv 1.450 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$$

$$c_{cp} \equiv 0 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^3}$$

$$d_{cp} \equiv 0.121 \cdot 10^{-5} \frac{\text{J} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$$

$$C_p(T) \equiv a_{cp} + b_{cp} \cdot T + c_{cp} \cdot T^2 + d_{cp} \cdot T^{-2}$$

$$C_p(298.15\text{K}) = 4.323 \times 10^5 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.1.B. Ecuación SRK

$$P(v, T) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)}$$

$$A(T, p) \equiv \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T}$$

$$z(T, p) \equiv \begin{pmatrix} -A(T, p) \cdot B(T, p) \\ -B(T, p)^2 - B(T, p) + A(T, p) \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad z(300K, 1bar) = \begin{pmatrix} -1.331 \times 10^{-5} \\ 0.015 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_0 \quad z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_2$$

VI.3.1.C. Volumen

$$v_l(T, p) \equiv \frac{z_l(T, p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_v(T, p) \equiv \frac{z_v(T, p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_l(300K, 1bar) = 2.388 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_v(300K, 1bar) = 0.025 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

VI.3.1.D. Coeficiente de Fugacidad

Líquido

$$\ln \Phi_l(T, p) \equiv z_l(T, p) - 1 - \ln(z_l(T, p) - B(T, p)) + \frac{A(T, p)}{B(T, p) \cdot (-1)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p) + B(T, p)}{z_l(T, p)} \right)$$

$$\Phi_l(T, p) \equiv e^{\left[z_l(T, p) - 1 - \ln(z_l(T, p) - B(T, p)) + \frac{A(T, p)}{B(T, p) \cdot (-1)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p) + B(T, p)}{z_l(T, p)} \right) \right]}$$

$$\Phi_l(300K, 1bar) = 0.026$$

Vapor

$$\ln \Phi_v(T, p) \equiv z_v(T, p) - 1 - \ln(z_v(T, p) - B(T, p)) + \frac{A(T, p)}{B(T, p) \cdot (-1)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p) + B(T, p)}{z_v(T, p)} \right)$$

$$\Phi_v(T, p) \equiv e^{\left[z_v(T, p) - 1 - \ln(z_v(T, p) - B(T, p)) + \frac{A(T, p)}{B(T, p) \cdot (-1)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p) + B(T, p)}{z_v(T, p)} \right) \right]}$$

$$\Phi_v(300K, 1bar) = 0.985$$

VI.3.1.E. Fugacidad

$$f_l(T, p) \equiv \Phi_l(T, p) \cdot p$$

$$f_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 2.635 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$f_v(T, p) \equiv \Phi_v(T, p) \cdot p$$

$$f_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 9.851 \times 10^4 \text{ Pa}$$

VI.3.1.F. Entalpía residual

Líquido

$$hrl(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[(z_l(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) \right]$$

$$hrl(300\text{K}, 1\text{bar}) = -4.696 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

Vapor

$$hrv(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[(z_v(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) \right]$$

$$hrv(300\text{K}, 1\text{bar}) = -97.912 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.1.G. Energía Libre de Gibbs Residual

Líquido

$$grl(T, p) \equiv \ln(\Phi_l(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$grl(300\text{K}, 1\text{bar}) = -9.07 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

Vapor

$$grv(T, p) \equiv \ln(\Phi_v(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$grv(300\text{K}, 1\text{bar}) = -37.327 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.1.H. Entropía Residual

Líquido

$$srl(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{hrl(T, p)}{R \cdot T} - \frac{grl(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$srl(300\text{K}, 1\text{bar}) = -126.299 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

Vapor

$$srv(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{hrv(T, p)}{R \cdot T} - \frac{grv(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$srv(300\text{K}, 1\text{bar}) = -0.202 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.2. Ecuación CTS para sustancias puras: Agua

VI.3.2.A. Parámetros Generales

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_c \equiv 647.1\text{K} \quad p_c \equiv 220.55\text{bar}$$

$$k_b \equiv (1.3806504 \times 10)^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$a_0 \equiv 0.3027 \cdot \frac{\text{m}^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2}$$

$$b \equiv 14.70 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_1 \equiv 0.5628$$

$$v_{as} \equiv 1.422 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$Tr(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$E_{as}(T) \equiv 2062 \cdot \text{K}$$

$$a(T) \equiv a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{Tr(T)})]^2$$

VI.3.2.B. Ecuación CTS

$$f_{as}(T) \equiv e^{\frac{-E_{as}(T)}{T}} - 1$$

$$F_{as}(T) \equiv v_{as} \cdot f_{as}(T)$$

+

$$P(v, T) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} + \frac{a(T)}{b} \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{v + F_{as}(T)} - \frac{1}{v} \right)$$

$$A(T, p) \equiv \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2}$$

$$B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T}$$

$$C(T, p) \equiv \frac{p \cdot v_{as} \cdot f_{as}(T)}{R \cdot T}$$

$$z(T, p) \equiv \left(\begin{array}{c} -A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ B(T, p)^2 \cdot C(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) + A(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) - B(T, p)^2 \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{array} \right)$$

$$z(300\text{K}, 1\text{bar}) = \left(\begin{array}{c} 2.47 \times 10^{-10} \\ -4.342 \times 10^{-6} \\ 6.181 \times 10^{-3} \\ -1 \\ 1 \end{array} \right)$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1$$

$$z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_2$$

VI.3.2.C. Volumen

$$v_l(T,p) \equiv \frac{z_l(T,p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_v(T,p) \equiv \frac{z_v(T,p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_l(300K, 1bar) = 1.835 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$$

$$v_v(300K, 1bar) = 1.351 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$$

VI.3.2.D. Coeficiente de Fugacidad

Líquido

$$\ln \Phi_l(T,p) \equiv \frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T,p) - B(T,p)) \cdot z_l(T,p)}{z_l(T,p) + C(T,p)} \right] + z_l(T,p) - 1$$

$$\Phi_l(T,p) \equiv e^{\left[\frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T,p) - B(T,p)) \cdot z_l(T,p)}{z_l(T,p) + C(T,p)} \right] + z_l(T,p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_l(300K, 1bar) = 2.693$$

Vapor

$$\ln \Phi_v(T,p) \equiv \frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T,p) - B(T,p)) \cdot z_v(T,p)}{z_v(T,p) + C(T,p)} \right] + z_v(T,p) - 1$$

$$\Phi_v(T,p) \equiv e^{\left[\frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T,p) - B(T,p)) \cdot z_v(T,p)}{z_v(T,p) + C(T,p)} \right] + z_v(T,p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_v(300K, 1bar) = 23.146$$

VI.3.2.E. Fugacidad

Líquido

$$f_l(T,p) \equiv \Phi_l(T,p) \cdot p$$

$$f_l(300K, 1bar) = 2.693 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Vapor

$$f_v(T,p) \equiv \Phi_v(T,p) \cdot p$$

$$f_v(300K, 1bar) = 2.315 \times 10^6 \text{ Pa}$$

VI.3.2.F. Entalpía residual

Líquido

$$h_{rl}(T,p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_l(T,p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_l(T,p) + v_{as} \cdot \left(e^{\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_l(T,p) - 1 \right]$$

Vapor

$$\text{hrv}(T,p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_v(T,p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) \right] - \frac{T \cdot \text{vas} \cdot e^{\frac{\text{Eas}(T)}{T}} \cdot \frac{\text{Eas}(T)}{T^2}}{v_v(T,p) + \text{vas} \cdot \left(e^{\frac{\text{Eas}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_v(T,p) - 1 \right]$$

$$\text{hrl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -4.425 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2} \quad \text{hrv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -2.451 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.2.G. Energía Libre de Gibbs Residual

Líquido

$$\text{grl}(T,p) \equiv \ln(\Phi_l(T,p)) \cdot R \cdot T$$

$$\text{grl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 2.471 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

Vapor

$$\text{grv}(T,p) \equiv \ln(\Phi_v(T,p)) \cdot R \cdot T$$

$$\text{grv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 7.836 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.2.H. Entropía Residual

Líquido

$$\text{srl}(T,p) \equiv R \cdot \left(\frac{\text{hrl}(T,p)}{R \cdot T} - \frac{\text{grl}(T,p)}{R \cdot T} \right)$$

$$\text{srl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -155.748 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

Vapor

$$\text{srv}(T,p) \equiv R \cdot \left(\frac{\text{hrv}(T,p)}{R \cdot T} - \frac{\text{grv}(T,p)}{R \cdot T} \right)$$

$$\text{srv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -107.806 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.2.I. Cp y Cv residuales

$$a'(T) \equiv -\frac{1}{\text{Tr}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1}{T_c} \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T)^{0.5})]$$

$$a''(T) \equiv \frac{0.5}{\text{Tr}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1 \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T)^{0.5})]}{T_c^2} + \frac{0.5}{\text{Tr}(T)} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1^2}{T_c^2}$$

Cv residual del Líquido

$$C_{vvl}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a''(T)}{b} \cdot \ln\left(\frac{vl(T, p) + b}{vl(T, p)}\right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vl(T, p) - vas)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vvl}(300K, 1bar) = 2.037 \times 10^3 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

Cv residual del Vapor

$$C_{vrv}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a''(T)}{b} \cdot \ln\left(\frac{vv(T, p) + b}{vv(T, p)}\right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vv(T, p) - vas)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrv}(300K, 1bar) = 1.599 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

Diferencial de la presión

$$P^{vl}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vl(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vl(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P^{vv}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vv(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vv(T, p) + b} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vv(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$Fas'(T) \equiv vas \cdot e^{\frac{-Eas(T)}{T}} \cdot \frac{Eas(T)}{(T)^2}$$

$$P^{vl}(T, p) \equiv \frac{a''(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P^{vv}(T, p) \equiv \frac{a''(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vv(T, p) + b} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P^{Tl}(T, p) \equiv \frac{R}{(vl(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{vl(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2}$$

$$P^{Tv}(T, p) \equiv \frac{R}{(vv(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vv(T, p) + b} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{vv(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2}$$

Cp residual del Líquido

$$C_{prl}(T,p) \equiv C_{vrl}(T,p) - R - T \cdot \frac{P^*Tl(T,p)^2}{p^*tl(p,T)}$$

$$C_{prl}(300K, 1bar) = 2.05 \times 10^3 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

Cp residual del Vapor

$$C_{prv}(T,p) \equiv C_{vrv}(T,p) - R - T \cdot \frac{P^*Tv(T,p)^2}{p^*tv(p,T)}$$

$$C_{prv}(300K, 1bar) = 1.596 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

VI.3.3. Ecuación CTS para sustancias puras: Etanol

VI.3.3.A. Parámetros Generales

$$R \equiv 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T_c \equiv 516.2K \quad p_c \equiv 63.8bar$$

$$k_b \equiv (1.3806504 \times 10)^{-23} \frac{J}{K}$$

$$a_0 \equiv 0.8409 \frac{m^6 \cdot Pa}{mol^2}$$

$$b \equiv 47.37 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol} \quad c_1 \equiv 0.6332$$

$$v_{as} \equiv 0.5030 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$Tr(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$E_{as}(T) \equiv 2493K$$

$$a(T) \equiv a_0 \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{Tr(T)})]^2$$

VI.3.3.B. Ecuación CTS

$$\text{fas}(T) \equiv e^{\frac{-E_{\text{as}}(T)}{T}} - 1$$

$$\text{Fas}(T) \equiv \text{vas} \cdot \text{fas}(T)$$

$$+$$

$$P(v, T) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} + \frac{a(T)}{b} \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{v + \text{Fas}(T)} - \frac{1}{v} \right)$$

$$A(T, p) \equiv \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot \text{vas} \cdot \text{fas}(T)}{R \cdot T}$$

$$z(T, p) \equiv \begin{pmatrix} -A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ B(T, p)^2 \cdot C(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) + A(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) - B(T, p)^2 \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad z(300\text{K}, 1\text{bar}) = \begin{pmatrix} 2.47 \times 10^{-10} \\ -4.342 \times 10^{-6} \\ 6.181 \times 10^{-3} \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1 \quad z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_7$$

VI.3.3.C. Volumen

$$v_l(T, p) \equiv \frac{z_l(T, p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 6.296 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$v_v(T, p) \equiv \frac{z_v(T, p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 3.41 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

VI.3.3.D. Coeficiente de fugacidad

$$\ln \Phi_l(T, p) \equiv \frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T, p) - B(T, p)) \cdot z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)} \right] + z_l(T, p) - 1$$

$$\Phi_l(T, p) \equiv e^{\left[\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T, p) - B(T, p)) \cdot z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)} \right] + z_l(T, p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 2.967$$

$$\ln \Phi_v(T, p) \equiv \frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T, p) - B(T, p)) \cdot z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)} \right] + z_v(T, p) - 1$$

$$\Phi_v(T, p) \equiv e^{\left[\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T, p) - B(T, p)) \cdot z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)} \right] + z_v(T, p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 9.289$$

VI.3.3.E. Fugacidad

$$f_l(T, p) \equiv \Phi_l(T, p) \cdot p$$

$$f_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 2.967 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$f_v(T, p) \equiv \Phi_v(T, p) \cdot p$$

$$f_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 9.289 \times 10^5 \text{ Pa}$$

VI.3.3.F. Entalpía residual

$$h_{rl}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_l(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_l(T, p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_l(T, p) - 1 \right]$$

$$h_{rv}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_v(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_v(T, p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_v(T, p) - 1 \right]$$

$$h_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -4.38 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

$$h_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -2.703 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.3.G. Energía libre de Gibbs residual

$$g_{rl}(T, p) \equiv \ln(\Phi_l(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 2.713 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

$$g_{rv}(T, p) \equiv \ln(\Phi_v(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 5.559 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.3.H. Entropía residual

$$s_{rl}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rl}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rl}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -155.043 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

$$s_{rv}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rv}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rv}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -108.621 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.3.I. C_v y C_p residuales

$$a'(T) \equiv -\frac{1}{Tr(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1}{T_c} \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - Tr(T)^{0.5}) \right]$$

$$a''(T) \equiv \frac{0.5}{Tr(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1 \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - Tr(T)^{0.5}) \right]}{T_c^2} + \frac{0.5}{Tr(T)} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1^2}{T_c^2}$$

$$C_{vrl}(T,p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln\left(\frac{vl(T,p) + b}{vl(T,p)}\right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vl(T,p) - vas)}{(vl(T,p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrl}(300K, 1bar) = 6.077 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{vrv}(T,p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln\left(\frac{vv(T,p) + b}{vv(T,p)}\right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vv(T,p) - vas)}{(vv(T,p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrv}(300K, 1bar) = 3.312 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$P'_{vl}(p,T) \equiv \frac{-1}{(vl(T,p) - b)} + \left[\frac{1}{vl(T,p) + b} - \frac{1}{(vl(T,p))} \right] + \left[\frac{1}{vl(T,p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vl(T,p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T,p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P'_{vv}(p,T) \equiv \frac{-1}{(vv(T,p) - b)} + \left[\frac{1}{vv(T,p) + b} - \frac{1}{(vv(T,p))} \right] + \left[\frac{1}{vv(T,p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vv(T,p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T,p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$Fas'(T) \equiv vas \cdot e^{\frac{-Eas(T)}{T}} \cdot \frac{Eas(T)}{(T)^2}$$

Diferencial de presión con respecto a volumen @ T cte

$$p'_{tl}(p,T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(vl(T,p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \cdot \left[\frac{1}{vl(T,p)^2} - \frac{1}{(vl(T,p) + b)^2} \right] + R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{vl(T,p)^2} - \frac{1}{(vl(T,p) + Fas(T))^2} \right]$$

$$p'_{tv}(p,T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(vv(T,p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \cdot \left[\frac{1}{vv(T,p)^2} - \frac{1}{(vv(T,p) + b)^2} \right] + R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{vv(T,p)^2} - \frac{1}{(vv(T,p) + Fas(T))^2} \right]$$

$$P''_{vl}(T,p) \equiv \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vl(T,p) + b} - \frac{1}{vl(T,p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T,p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vl(T,p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P''_{vv}(T,p) \equiv \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{vv(T,p) + b} - \frac{1}{vv(T,p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T,p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vv(T,p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P''_{Tl}(T,p) \equiv \frac{R}{(vl(T,p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{vl(T,p) + b} - \frac{1}{vl(T,p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{vl(T,p) + Fas(T)} - \frac{1}{vl(T,p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vl(T,p) + Fas(T))^2}$$

$$P''_{Tv}(T,p) \equiv \frac{R}{(vv(T,p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{vv(T,p) + b} - \frac{1}{vv(T,p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{vv(T,p) + Fas(T)} - \frac{1}{vv(T,p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vv(T,p) + Fas(T))^2}$$

$$C_{prl}(300K, 1bar) = 6.079 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{prv}(T, p) \equiv C_{vrv}(T, p) - R - T \cdot \frac{P'T(T, p)^2}{p'tv(p, T)}$$

$$C_{prl}(T, p) \equiv C_{vrl}(T, p) - R - T \cdot \frac{P'T(T, p)^2}{p'tl(p, T)}$$

$$C_{prv}(300K, 1bar) = 3.312 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

VI.3.4. Ecuación CTS para sustancias puras: Metanol

VI.3.4.A. Parámetros generales

$$R \equiv 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T_c \equiv 512.6K \quad p_c \equiv 81.0bar$$

$$a_0 \equiv 0.5105 \frac{m^6 \cdot Pa}{mol^2}$$

$$k_b \equiv (1.3806504 \times 10)^{-23} \frac{J}{K}$$

$$b \equiv 31.78 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$c_1 \equiv 0.5628$$

$$v_{as} \equiv 0.6958 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$Tr(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$E_{as}(T) \equiv 2405K$$

$$a(T) \equiv a_0 \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{Tr(T)})]^2$$

VI.3.4.B. Ecuación CTS.

$$\text{fas}(T) \equiv e^{\frac{-E_{as}(T)}{T}} - 1$$

$$\text{Fas}(T) \equiv \text{vas} \cdot \text{fas}(T)$$

$$+$$

$$P(v, T) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} + \frac{a(T)}{b} \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{v + \text{Fas}(T)} - \frac{1}{v} \right)$$

$$A(T, p) \equiv \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2} \quad B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T} \quad C(T, p) \equiv \frac{p \cdot \text{vas} \cdot \text{fas}(T)}{R \cdot T}$$

$$z(T, p) \equiv \begin{pmatrix} -A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ B(T, p)^2 \cdot C(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) + A(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) - B(T, p)^2 \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad z(300\text{K}, 1\text{bar}) = \begin{pmatrix} 2.47 \times 10^{-10} \\ -4.342 \times 10^{-6} \\ 6.181 \times 10^{-3} \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1 \quad z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_5$$

VI.3.4.C. Volumen.

$$v_l(T, p) \equiv \frac{z_l(T, p) \cdot R \cdot T}{p} \quad v_v(T, p) \equiv \frac{z_v(T, p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 4.5 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad v_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 1.866 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

VI.3.4.D. Coeficiente de Fugacidad.

$$\ln \Phi_l(T, p) \equiv \frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T, p) - B(T, p)) \cdot z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)} \right] + z_l(T, p) - 1$$

$$\Phi_l(T, p) \equiv e^{\left[\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T, p) - B(T, p)) \cdot z_l(T, p)}{z_l(T, p) + C(T, p)} \right] + z_l(T, p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 8.311$$

$$\ln \Phi_v(T, p) \equiv \frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T, p) - B(T, p)) \cdot z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)} \right] + z_v(T, p) - 1$$

$$\Phi_v(T, p) \equiv e^{\left[\frac{A(T, p)}{B(T, p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T, p) - B(T, p)) \cdot z_v(T, p)}{z_v(T, p) + C(T, p)} \right] + z_v(T, p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 16.237$$

VI.3.4.E. Fugacidad

$$f_l(T, p) \equiv \Phi_l(T, p) \cdot p$$

$$f_l(300\text{K}, 1\text{bar}) = 8.311 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$f_v(T, p) \equiv \Phi_v(T, p) \cdot p$$

$$f_v(300\text{K}, 1\text{bar}) = 1.624 \times 10^6 \text{ Pa}$$

VI.3.4.F. Entalpía residual

$$h_{rl}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_l(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_l(T, p)}{z_l(T, p) + B(T, p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_l(T, p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_l(T, p) - 1 \right]$$

$$h_{rv}(T, p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_v(T, p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_v(T, p)}{z_v(T, p) + B(T, p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_v(T, p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_v(T, p) - 1 \right]$$

$$h_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -3.975 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

$$h_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -2.78 \times 10^4 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.4.G. Energía libre de Gibbs residual

$$g_{rl}(T, p) \equiv \ln(\Phi_l(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 5.282 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

$$g_{rv}(T, p) \equiv \ln(\Phi_v(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = 6.952 \times 10^3 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.4.H. Entropía residual

$$s_{rl}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rl}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rl}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rl}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -150.101 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

$$s_{rv}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rv}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rv}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rv}(300\text{K}, 1\text{bar}) = -115.829 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$$

VI.3.4.I. C_v y C_p residuales

$$a'(T) \equiv -\frac{1}{\text{Tr}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1}{T_c} \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T)^{0.5}) \right]$$

$$a''(T) \equiv \frac{0.5}{\text{Tr}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1 \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - \text{Tr}(T)^{0.5}) \right]}{T_c^2} + \frac{0.5}{\text{Tr}(T)} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1^2}{T_c^2}$$

$$C_{vrl}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln \left(\frac{v_l(T, p) + b}{v_l(T, p)} \right) + \left[R \cdot \left(\frac{E_{as}(T)}{R \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{(F_{as}(T) + v_{as}) \cdot (v_l(T, p) - v_{as})}{(v_l(T, p) + F_{as}(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrl}(300K, 1bar) = 2.498 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{vrv}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln\left(\frac{vv(T, p) + b}{vv(T, p)}\right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vv(T, p) - vas)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrv}(300K, 1bar) = 1.048 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$P'_{vl}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vl(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vl(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P'_{vv}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vv(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vv(T, p) + b} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vv(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$Fas'(T) \equiv vas \cdot e^{-\frac{Eas(T)}{T}} \cdot \frac{Eas(T)}{(T)^2}$$

Diferencial de presión con respecto a volumen @ T cte

$$p'_{tl}(p, T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(vl(T, p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \cdot \left[\frac{1}{vl(T, p)^2} - \frac{1}{(vl(T, p) + b)^2} \right] + R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{vl(T, p)^2} - \frac{1}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \right]$$

$$p'_{tv}(p, T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(vv(T, p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \cdot \left[\frac{1}{vv(T, p)^2} - \frac{1}{(vv(T, p) + b)^2} \right] + R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{vv(T, p)^2} - \frac{1}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \right]$$

$$P''_{vl}(T, p) \equiv \frac{a''(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{(vl(T, p) + b)} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P''_{vv}(T, p) \equiv \frac{a''(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{(vv(T, p) + b)} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) + 2 \frac{R Eas(T)}{T} \cdot \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^3} \cdot Fas'(T) - \frac{R \cdot Fas'(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P''_{Tl}(T, p) \equiv \frac{R}{(vl(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{vl(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{vl(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2}$$

$$P''_{Tv}(T, p) \equiv \frac{R}{(vv(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{(vv(T, p) + b)} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{(vv(T, p) + Fas(T))} - \frac{1}{vv(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot Fas'(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2}$$

$$C_{prv}(T, p) \equiv C_{vrv}(T, p) - R - T \cdot \frac{P''_{Tv}(T, p)^2}{p'_{tv}(p, T)}$$

$$C_{prl}(300K, 1bar) = 6.079 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{prl}(T, p) \equiv C_{vrl}(T, p) - R - T \cdot \frac{P''_{Tl}(T, p)^2}{p'_{tl}(p, T)}$$

$$C_{prv}(300K, 1bar) = 3.312 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

VI.3.5. Ecuación CTS para sustancias puras: Propanol

VI.3.5.A. Parámetros generales

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_c \equiv 966.4 \text{K} \quad p_c \equiv 737.1 \text{bar}$$

$$k_b \equiv (1.3806504 \times 10)^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$a_0 \equiv 1.257 \frac{\text{m}^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2}$$

$$b \equiv 63.19 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad c_1 \equiv 0.7775$$

$$v_{as} \equiv 0.5615 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$Tr(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$E_{as}(T) \equiv 2396 \text{K}$$

$$a(T) \equiv a_0 \cdot [1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{Tr(T)})]^2$$

VI.3.5.B. Ecuación CTS

$$f_{as}(T) \equiv e^{\frac{-E_{as}(T)}{T}} - 1$$

$$F_{as}(T) \equiv v_{as} \cdot f_{as}(T)$$

+

$$P(v, T) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b} + \frac{a(T)}{b} \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + R \cdot T \cdot \left(\frac{1}{v + F_{as}(T)} - \frac{1}{v} \right)$$

$$A(T, p) \equiv \frac{p \cdot a(T)}{(R \cdot T)^2}$$

$$B(T, p) \equiv \frac{p \cdot b}{R \cdot T}$$

$$C(T, p) \equiv \frac{p \cdot v_{as} \cdot f_{as}(T)}{R \cdot T}$$

$$z(T, p) \equiv \begin{pmatrix} -A(T, p) \cdot B(T, p) \cdot C(T, p) - B(T, p)^2 \cdot C(T, p) \\ B(T, p)^2 \cdot C(T, p) - B(T, p) \cdot C(T, p) + A(T, p) \cdot C(T, p) - A(T, p) \cdot B(T, p) \\ A(T, p) - B(T, p) - B(T, p)^2 \\ C(T, p) - 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad z(300\text{K}, 1\text{bar}) = \begin{pmatrix} 2.47 \times 10^{-10} \\ -4.342 \times 10^{-6} \\ 6.181 \times 10^{-3} \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$z_l(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_1$$

$$z_v(T, p) \equiv \text{polyroots}(z(T, p))_7$$

VI.3.5.C. Volumen

$$v_l(T,p) \equiv \frac{z_l(T,p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_l(300K, 1bar) = 7.445 \times 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$$

$$v_v(T,p) \equiv \frac{z_v(T,p) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$v_v(300K, 1bar) = 8.007 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$$

VI.3.5.D. Coeficiente de Fugacidad.

$$\ln \Phi_l(T,p) \equiv \frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T,p) - B(T,p)) \cdot z_l(T,p)}{z_l(T,p) + C(T,p)} \right] + z_l(T,p) - 1$$

$$\Phi_l(T,p) \equiv e^{\left[\frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_l(T,p) - B(T,p)) \cdot z_l(T,p)}{z_l(T,p) + C(T,p)} \right] + z_l(T,p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_l(300K, 1bar) = 0.116$$

$$\ln \Phi_v(T,p) \equiv \frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T,p) - B(T,p)) \cdot z_v(T,p)}{z_v(T,p) + C(T,p)} \right] + z_v(T,p) - 1$$

$$\Phi_v(T,p) \equiv e^{\left[\frac{A(T,p)}{B(T,p)} \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) - \ln \left[\frac{(z_v(T,p) - B(T,p)) \cdot z_v(T,p)}{z_v(T,p) + C(T,p)} \right] + z_v(T,p) - 1 \right]}$$

$$\Phi_v(300K, 1bar) = 4.296$$

VI.3.5.E. Fugacidad

$$f_l(T,p) \equiv \Phi_l(T,p) \cdot p$$

$$f_l(300K, 1bar) = 1.155 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$f_v(T,p) \equiv \Phi_v(T,p) \cdot p$$

$$f_v(300K, 1bar) = 4.296 \times 10^5 \text{ Pa}$$

VI.3.5.F. Entalpía residual

$$h_{rl}(T,p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_l(T,p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_l(T,p)}{z_l(T,p) + B(T,p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_l(T,p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_l(T,p) - 1 \right]$$

$$h_{rv}(T,p) \equiv R \cdot T \cdot \left[\left[(z_v(T,p) - 1) - \frac{1}{b \cdot R \cdot (-1)} \cdot \left(\frac{a(T)}{T} - \frac{d}{dT} a(T) \right) \cdot \ln \left(\frac{z_v(T,p)}{z_v(T,p) + B(T,p)} \right) \right] - \frac{T \cdot v_{as} \cdot e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T^2}}{v_v(T,p) + v_{as} \cdot \left(e^{-\frac{E_{as}(T)}{T}} - 1 \right)} + z_v(T,p) - 1 \right]$$

$$h_{rl}(300K, 1bar) = -5.325 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot s^2}$$

$$h_{rv}(300K, 1bar) = -2.186 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot s^2}$$

VI.3.5.G. Energía libre de Gibbs residual

$$g_{rl}(T, p) \equiv \ln(\Phi_l(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rl}(300K, 1bar) = -5.384 \times 10^3 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot s^2}$$

$$g_{rv}(T, p) \equiv \ln(\Phi_v(T, p)) \cdot R \cdot T$$

$$g_{rv}(300K, 1bar) = 3.636 \times 10^3 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot s^2}$$

VI.3.5.H. Entropía residual

$$s_{rl}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rl}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rl}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rl}(300K, 1bar) = -159.557 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$s_{rv}(T, p) \equiv R \cdot \left(\frac{h_{rv}(T, p)}{R \cdot T} - \frac{g_{rv}(T, p)}{R \cdot T} \right)$$

$$s_{rv}(300K, 1bar) = -84.98 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

VI.3.5.I. C_v y C_p residuales

$$a'(T) \equiv -\frac{1}{Tr(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1}{T_c} \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - Tr(T)^{0.5}) \right]$$

$$a''(T) \equiv \frac{0.5}{Tr(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1 \cdot \left[1 + c_1 \cdot (1 - Tr(T)^{0.5}) \right]}{T_c^2} + \frac{0.5}{Tr(T)} \cdot \frac{a_0 \cdot c_1^2}{T_c^2}$$

$$C_{vrl}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln \left(\frac{vl(T, p) + b}{vl(T, p)} \right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vl(T, p) - vas)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrl}(300K, 1bar) = 5.047 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{vrv}(T, p) \equiv \frac{T \cdot a'(T)}{b} \cdot \ln \left(\frac{vv(T, p) + b}{vv(T, p)} \right) + \left[R \cdot \left(\frac{Eas(T)}{R \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{(Fas(T) + vas) \cdot (vv(T, p) - vas)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \right]^{-1}$$

$$C_{vrv}(300K, 1bar) = 5.463 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$P'_{vl}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vl(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vl(T, p) + b} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vl(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vl(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vl(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$P'_{vv}(p, T) \equiv \frac{-1}{(vv(T, p) - b)} + \left[\frac{1}{vv(T, p) + b} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] + \left[\frac{1}{vv(T, p) + Fas(T)} - \frac{1}{(vv(T, p))} \right] - \frac{vas + Fas(T)}{(vv(T, p) + Fas(T))^2} \cdot \frac{Eas(T)}{T}$$

$$Fas'(T) \equiv vas \cdot e^{-\frac{Eas(T)}{T}} \cdot \frac{Eas(T)}{(T)^2}$$

Diferencial de presión con respecto a volumen @ T cte

$$p^{tv}(p, T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(v_v(T, p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \left[\frac{1}{v_v(T, p)^2} - \frac{1}{(v_v(T, p) + b)^2} \right] + R \cdot T \left[\frac{1}{v_v(T, p)^2} - \frac{1}{(v_v(T, p) + F_{as}(T))^2} \right]$$

$$p^{tl}(p, T) \equiv \frac{-R \cdot T}{(v_l(T, p) - b)^2} + \frac{a(T)}{b} \left[\frac{1}{v_l(T, p)^2} - \frac{1}{(v_l(T, p) + b)^2} \right] + R \cdot T \left[\frac{1}{v_l(T, p)^2} - \frac{1}{(v_l(T, p) + F_{as}(T))^2} \right]$$

$$P''v_l(T, p) \equiv \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{v_l(T, p) + b} - \frac{1}{v_l(T, p)} \right) + 2 \frac{R E_{as}(T)}{T} \cdot \frac{v_{as} + F_{as}(T)}{(v_l(T, p) + F_{as}(T))^3} \cdot F_{as}'(T) - \frac{R \cdot F_{as}'(T)}{(v_l(T, p) + F_{as}(T))^2} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T}$$

$$P''v_v(T, p) \equiv \frac{a'(T)}{b} \cdot \left(\frac{1}{v_v(T, p) + b} - \frac{1}{v_v(T, p)} \right) + 2 \frac{R E_{as}(T)}{T} \cdot \frac{v_{as} + F_{as}(T)}{(v_v(T, p) + F_{as}(T))^3} \cdot F_{as}'(T) - \frac{R F_{as}'(T)}{(v_v(T, p) + F_{as}(T))^2} \cdot \frac{E_{as}(T)}{T}$$

$$P''T_l(T, p) \equiv \frac{R}{(v_l(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{v_l(T, p) + b} - \frac{1}{v_l(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{v_l(T, p) + F_{as}(T)} - \frac{1}{v_l(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot F_{as}'(T)}{(v_l(T, p) + F_{as}(T))^2}$$

$$P''T_v(T, p) \equiv \frac{R}{(v_v(T, p) - b)} + \frac{a'(T)}{b} \left(\frac{1}{v_v(T, p) + b} - \frac{1}{v_v(T, p)} \right) + R \cdot \left(\frac{1}{v_v(T, p) + F_{as}(T)} - \frac{1}{v_v(T, p)} \right) - \frac{R \cdot T \cdot F_{as}'(T)}{(v_v(T, p) + F_{as}(T))^2}$$

$$C_{p,l}(T, p) \equiv C_{v,l}(T, p) - R - T \cdot \frac{P''T_l(T, p)^2}{p^{tl}(p, T)}$$

$$C_{p,v}(T, p) \equiv C_{v,v}(T, p) - R - T \cdot \frac{P''T_v(T, p)^2}{p^{tv}(p, T)}$$

$$C_{p,l}(300K, 1bar) = 5.048 \times 10^4 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

$$C_{p,v}(300K, 1bar) = 5.463 \times 10^5 \frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$$

VI.3.6. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Etanol-Agua)

VI.3.6.A. Parámetros Generales

$$R \equiv 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

T_{c1} = temperatura crítica del etanol

T_{c2} = temperatura crítica del agua

p_{c1} = presión crítica del etanol

p_{c2} = presión crítica del agua

ETANOL	AGUA
$T_{c1} \equiv 516.2\text{K}$	$T_{c2} \equiv 647.3\text{K}$
$a_{01} \equiv 0.8409\text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$	$a_{02} \equiv 0.3027\text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$
$b_1 \equiv 47.37 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$b_2 \equiv 14.7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$c_{11} \equiv 0.6332$	$c_{12} \equiv 0.5628$
$v_1 \equiv 0.5030 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$	$v_2 \equiv 1.422 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$\varepsilon_1 \equiv 2493\text{K}$	$\varepsilon_2 \equiv 2062\text{K}$
$\text{Tr1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}}$	$\text{Tr2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$

VI.3.6.B. Reglas de Mezclado

$$a_1(T) \equiv a_{01} \left[1 + c_{11} \cdot (1 - \text{Tr1}(T)^{0.5}) \right]^2 \quad a_2(T) \equiv a_{02} \left[1 + c_{12} \cdot (1 - \text{Tr2}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv \frac{b_1 + b_2}{2}$$

$$a_m(T, w_1, k) \equiv w_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - w_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(w_1) \equiv w_1^2 \cdot b_1 + 2 \cdot w_1 \cdot (1 - w_1) \cdot b_{12} + (1 - w_1)^2 \cdot b_2$$

$$a_{1p}(T, w_1, k) \equiv 2 \cdot w_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - w_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, w_1, k)$$

$$a_{2p}(T, w_1, k) \equiv 2 \cdot (1 - w_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot w_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, w_1, k)$$

$$b_{1p}(w_1) \equiv 2 \cdot w_1 \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - w_1) \cdot b_{12} - b_m(w_1)$$

$$f_2(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T, \text{lij}) \equiv \min(v_1, v_2) \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}(\text{lij})}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{21}(T, \text{lij}) \equiv f_{12}(T, \text{lij})$$

VI.3.6.C. Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, w1, k) \equiv p \cdot \frac{a_m(T, w1, k)}{(R \cdot T)^2}$$

$$\beta(T, p, w1) \equiv p \cdot \frac{b_m(w1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma1(T, p) \equiv p \cdot \frac{f1(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma2(T, p) \equiv p \cdot \frac{f2(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma12(T, p, lij) \equiv p \cdot \frac{f12(T, lij)}{R \cdot T}$$

$$\gamma21(T, p, lij) \equiv \gamma12(T, p, lij)$$

VI.3.6.D. Ecuación de Presión

$$pr(T, v, w1, k, lij) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(w1)} - \frac{a_m(T, w1, k)}{v \cdot (v + b_m(w1))} - R \cdot \frac{T}{v} \left[(1 - w1) \cdot \frac{w1 \cdot f21(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}{v + w1 \cdot f21(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)} + w1 \cdot \frac{w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f12(T, lij)}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f12(T, lij)} \right]$$

VI.3.6.E. Ecuación polinomial para compresibilidades

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ w1 \leftarrow w1 \\ w1 \cdot (g1 + g21) + (1 - w1) \cdot (g2 + g12) - 1 \end{cases}$$

$$c3(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \end{cases}$$

$$c2(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \\ -[w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 + w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b^2 + b - a) + a \cdot b \end{cases}$$

$$c1(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \\ -[w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b^2 + b - a) + b^2 \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] + a \cdot b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 + w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] + w1 \cdot b^2 \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12 - w1 \cdot g21 - (1 - w1) \cdot g2] \end{cases}$$

$$c0(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} g1 \leftarrow \gamma1(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma21(T, p, lij) \\ g2 \leftarrow \gamma2(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma12(T, p, lij) \\ b \leftarrow \beta(T, p, w1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, w1, k) \\ w1 \leftarrow w1 \\ -b \cdot [w1 \cdot g1 + (1 - w1) \cdot g12] \cdot [w1 \cdot g21 + (1 - w1) \cdot g2] \cdot (b + a) \end{cases}$$

$$z(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, w1, k, lij) \\ c1(T, p, w1, k, lij) \\ c2(T, p, w1, k, lij) \\ c3(T, p, w1, k, lij) \\ c4(T, p, w1, k, lij) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_L(T, p, w1, k, lij) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij))_2, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij))_4)$$

$$z_V(T, p, w1, k, lij) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij))_4, \text{polyroots}(z(T, p, w1, k, lij))_2)$$

$$V_L(T, p, w1, k, lij) \equiv z_L(T, p, w1, k, lij) \cdot R \cdot \frac{T}{p} \qquad \rho_L(T, p, w1, k, lij) \equiv \frac{1}{V_L(T, p, w1, k, lij)}$$

$$V_V(T, p, w1, k, lij) \equiv z_V(T, p, w1, k, lij) \cdot R \cdot \frac{T}{p} \qquad \rho_V(T, p, w1, k, lij) \equiv \frac{1}{V_V(T, p, w1, k, lij)}$$

VI.3.6.F. Cálculo coeficientes de fugacidad y presión de saturación

$$\mu_{srk1}(T, v, w1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(w1) \\ am \leftarrow a_m(T, w1, k) \\ db \leftarrow b_{1p}(w1) \\ da \leftarrow a_{1p}(T, w1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{srk_2}(T, v, w1, k) \equiv \begin{cases} bm \leftarrow b_m(w1) \\ am \leftarrow a_m(T, w1, k) \\ db \leftarrow b_{2p}(w1) \\ da \leftarrow a_{2p}(T, w1, k) \\ \frac{db}{v - bm} + \ln\left(\frac{v}{v - bm}\right) + \frac{1}{bm \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + bm}\right) \cdot \left(am + da - am \cdot \frac{db}{bm}\right) - \frac{am \cdot db}{bm \cdot R \cdot T \cdot (v + bm)} \end{cases}$$

$$\mu_{as_1}(T, v, w1, lij) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f2(T, lij)}\right] - \frac{w1 \cdot f1(T)}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f2(T, lij)} - \frac{(1 - w1) \cdot f2(T, lij)}{v + w1 \cdot f1(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}$$

$$\mu_{as_2}(T, v, w1, lij) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + w1 \cdot f21(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}\right] - \frac{w1 \cdot f21(T, lij)}{v + w1 \cdot f1(T) + (1 - w1) \cdot f2(T, lij)} - \frac{(1 - w1) \cdot f2(T)}{v + w1 \cdot f1(T, lij) + (1 - w1) \cdot f2(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_L(T, p, w1, k, lij) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, w1, k) + \mu_{as_1}(T, v, w1, lij) - \ln(z_L(T, p, w1, k, lij))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_V(T, p, w1, k, lij) \\ \exp(\mu_{srk_1}(T, v, w1, k) + \mu_{as_1}(T, v, w1, lij) - \ln(z_V(T, p, w1, k, lij))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_L(T, p, w1, k, lij) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, w1, k) + \mu_{as_2}(T, v, w1, lij) - \ln(z_L(T, p, w1, k, lij))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, w1, k, lij) \equiv \begin{cases} v \leftarrow V_V(T, p, w1, k, lij) \\ \exp(\mu_{srk_2}(T, v, w1, k) + \mu_{as_2}(T, v, w1, lij) - \ln(z_V(T, p, w1, k, lij))) \end{cases}$$

$$K_1(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x1, k, lij)}{\Phi_{1V}(T, p, y1, k, lij)} \quad K_2(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x1, k, lij)}{\Phi_{2V}(T, p, y1, k, lij)}$$

$$f1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1, 0, 0) - 1 \quad f2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0, 0, 0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.001 \text{ bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(f1(T, p0), p0)$$

$$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(f2(T, p0), p0)$$

$$p_{s1}(493K) = 41.327 \text{ bar}$$

$$p_{s2}(622K) = 157.922 \text{ bar}$$

VI.3.6.G. Presión de Burbuja

$$Fpb(T, ip, x1, y1, k, lij) \equiv x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k, lij\right) + (1 - x1) \cdot K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k, lij\right) - 1$$

$$pbu(T, x1, k, lij) \equiv \begin{cases} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y1 \leftarrow ip \cdot x1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k, lij\right) + (1 - x1) \cdot K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k, lij\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpb(T, ip, x1, y1, k, lij), ip)) \right. \\ \quad \left. \left| y1 \leftarrow x1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x1, y1, k, lij\right) \right. \right. \\ \left. \left. \left(\frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. y1 \right) \right. \end{cases}$$

$$Pb(T, x1, k, lij) := pbu(T, x1, k, lij)_0 \cdot \text{bar}$$

$$Pb(390K, 0.59, 0, 0) = 5.102 \cdot \text{bar}$$

$$ypb(T, x1, k, lij) := pbu(T, x1, k, lij)_1$$

$$ypb(390K, 0.999, 0, 0) = 0.997$$

VI.3.6.H. Temperatura de Burbuja

$$FTb(iT, p, x1, y1, k, lij) \equiv \ln \left[x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right) + (1 - x1) \cdot K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right) \right]$$

$$Tbu(p, x1, k, lij) := \left(\begin{array}{l} T \leftarrow 350K \\ y1 \leftarrow x1 \cdot \frac{p_{s1}(T)}{p} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right) + (1 - x1) \cdot K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{Re}(\text{root}(FTb(iT, p, x1, y1, k, lij), iT)) \\ y1 \leftarrow \text{Re} \left(x1 \cdot K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right) \right) \end{array} \right. \\ \left. \left(\frac{1}{iT \cdot K} \right) \right. \\ \left. \left(y1 \right) \end{array} \right)$$

$$Tb(p, x1, k, lij) := Tbu(p, x1, k, lij)_0 \cdot K$$

$$Tb(1bar, 0.4, 0, 0) = 342.295 K$$

$$yTb(p, x1, k, lij) := Tbu(p, x1, k, lij)_1$$

$$yTb(1bar, 0.99, 0, 0) = 0.964$$

VI.3.6.I. Presión de Rocío

$$Fpr(T, p, x1, y1, k, lij) \equiv \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k, lij)} + \frac{(1 - y1)}{K_2(T, p, x1, y1, k, lij)} - 1$$

$$pro(T, y1, k, lij) := \left(\begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x1 \leftarrow y1 \cdot \frac{p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k, lij)} + \frac{(1 - y1)}{K_2(T, p, x1, y1, k, lij)} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpr(T, p, x1, y1, k, lij), p)) \\ x1 \leftarrow \frac{y1}{K_1(T, p, x1, y1, k, lij)} \end{array} \right. \\ \left. \left(\frac{p}{\text{bar}} \right) \right. \\ \left. \left(x1 \right) \end{array} \right)$$

$$Pr(T, y1, k, lij) := pro(T, y1, k, lij)_0 \cdot \text{bar}$$

$$xpr(T, y1, k, lij) := pro(T, y1, k, lij)_1$$

VI.3.6.J. Temperatura de Rocío

$$FTr(iT, p, x1, y1, k, lij) := \ln \left[\frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} + \frac{(1 - y1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} \right]$$

$$Tro(p, y1, k, lij) := \begin{cases} T \leftarrow 470K \\ x1 \leftarrow y1 \cdot \frac{p}{P_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[\frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} + \frac{(1 - y1)}{K_2 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTr(iT, p, x1, y1, k, lij), iT) \\ x1 \leftarrow \frac{y1}{K_1 \left(\frac{1}{iT}, p, x1, y1, k, lij \right)} \end{array} \right. \\ \left(\frac{1}{iT \cdot K} \right) \\ x1 \end{cases}$$

$$Tr(p, y1, k, lij) := Tro(p, y1, k, lij)_0 \cdot K$$

$$Tr(2bar, 0.4, 0, 0) = 377.861 K$$

$$cTr(p, y1, k, lij) := Tro(p, y1, k, lij)_1$$

$$xTr(0.01bar, 0.4, 0, 0) = 1.686 \times 10^{-4}$$

VI.3.6.K. Datos experimentales

$$Te := 298.15K$$

$$xe := \begin{pmatrix} 0.0523 \\ 0.0916 \\ 0.1343 \\ 0.167 \\ 0.2022 \\ 0.2848 \\ 0.3368 \\ 0.4902 \\ 0.582 \\ 0.781 \end{pmatrix} \quad ye := \begin{pmatrix} 0.3164 \\ 0.4334 \\ 0.5037 \\ 0.5449 \\ 0.5683 \\ 0.6105 \\ 0.6286 \\ 0.679 \\ 0.7095 \\ 0.8161 \end{pmatrix} \quad pe := \begin{pmatrix} 0.04422 \\ 0.05125 \\ 0.05789 \\ 0.06091 \\ 0.06294 \\ 0.06710 \\ 0.06822 \\ 0.07193 \\ 0.07427 \\ 0.07743 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

Te0 = 343.15K

xe0 =	0.062	pe0 =	0.48329338 bar	ye0 =	0.374
	0.095		0.53195602		0.439
	0.131		0.5652866		0.482
	0.194		0.6011503		0.524
	0.252		0.62394842		0.552
	0.334		0.64727982		0.583
	0.401		0.66341182		0.611
	0.593		0.70114204		0.691
	0.68		0.71234111		0.739
	0.793		0.72354019		0.816
	0.81		0.72407348		0.626
	0.943		0.72593999		0.941
	0.947		0.72593999		0.945

Te1 = 363.15K

xe1 =	0.0044	ye1 =	0.0044	pe1 =	0.73726 bar
	0.0153		0.0153		0.81909
	0.0273		0.0273		0.89621
	0.0464		0.0464		0.99666
	0.0679		0.0679		1.08298
	0.11		0.11		1.19547
	0.1712		0.1712		1.28811
	0.2469		0.2469		1.35639
	0.3239		0.3239		1.40678
	0.3886		0.3886		1.44188
	0.4176		0.4176		1.45621
	0.505		0.505		1.49594
	0.5809		0.5809		1.52617
	0.6344		0.6344		1.54741
	0.7246		0.7246		1.57003
	0.7638		0.7638		1.57811
	0.8084		0.8084		1.58487
	0.8579		0.8579		1.58914
	0.8906		0.8906		1.58987
	0.8993		0.8993		1.58963
	0.9244		0.9244		1.58868
	0.9537		0.9537		1.586
	0.9732		0.9732		1.58354
	0.9815		0.9815		1.58227

Te2 := 423.15K	xe2 :=	0.018 0.048 0.084 0.155 0.184 0.232 0.264 0.326 0.34 0.463 0.572 0.648 0.717 0.781 0.862 0.923 0.966	ye2 :=	0.159 0.288 0.367 0.438 0.458 0.49 0.503 0.528 0.535 0.6 0.658 0.704 0.749 0.797 0.862 0.919 0.961	pe2 :=	5.58 6.27 7.03 7.79 8.07 8.27 8.41 8.41 8.48 bar 8.96 9.17 9.31 9.31 9.58 9.86 9.86 9.86	rows(xe2) = 17
----------------	--------	--	--------	--	--------	--	----------------

Te3 := 473.15K	xe3 :=	0.023 0.032 0.048 0.066 0.088 0.112 0.157 0.214 0.295 0.345 0.391 0.479 0.491 0.58 0.689 0.824 0.934	ye3 :=	0.134 0.175 0.219 0.262 0.299 0.337 0.381 0.424 0.466 0.495 0.528 0.579 0.586 0.641 0.719 0.828 0.929	pe3 :=	17.93 18.68 19.86 20.68 21.58 22.68 23.37 24.75 25.1 bar 26.54 26.27 28.06 27.3 28.41 29.1 30.13 29.51
----------------	--------	--	--------	---	--------	--

$$\begin{aligned}
 \text{erro}(k) := & \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe)-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te}, \text{xe}_i, k) - \text{pe}_i}{\text{pe}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe0)-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te0}, \text{xe0}_i, k) - \text{pe0}_i}{\text{pe0}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe1)-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te1}, \text{xe1}_i, k) - \text{pe1}_i}{\text{pe1}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe2)-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te2}, \text{xe2}_i, k) - \text{pe2}_i}{\text{pe2}_i} \right)^2 \dots \\
 & + \sum_{i=0}^{\text{rows}(pe3)-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te3}, \text{xe3}_i, k) - \text{pe3}_i}{\text{pe3}_i} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$k0 := -0.2835356561$$

$$\text{erro}(k0) = 0.0386772852$$

$$k0 := \text{Minimize}(\text{erro}, k0)$$

$$k0 = -0.2835356561$$

$$i := 0..50$$

$$xx_i := \frac{i}{50}$$

$$pcbu_i := pbu(Te, xx_i, k0)$$

$$pc_i := (pcbu_i)_0$$

$$yc_i := (pcbu_i)_1$$

$$pcbu0_i := pbu(Te0, xx_i, k0)$$

$$pc0_i := (pcbu0_i)_0$$

$$yc0_i := (pcbu0_i)_1$$

$$pcbu1_i := pbu(Te1, xx_i, k0)$$

$$pc1_i := (pcbu1_i)_0$$

$$yc1_i := (pcbu1_i)_1$$

$$pcbu2_i := pbu(Te2, xx_i, k0)$$

$$pc2_i := (pcbu2_i)_0$$

$$yc2_i := (pcbu2_i)_1$$

0.0028	372.45	0.032
0.0118	370.05	0.113
0.0137	369.15	0.157
0.0144	369.15	0.135
0.0176	368.75	0.156
0.0222	367.95	0.186
0.0246	366.95	0.212
0.0302	366.65	0.231
0.0331	366.05	0.248
0.0519	363.65	0.318
0.053	363.65	0.314
0.0625	362.55	0.339
0.0673	361.55	0.37
0.0715	361.75	0.362
0.0871	360.35	0.406
0.126	358.55	0.468
0.143	357.65	0.487
0.172	357.15	0.505
0.206	356.55	0.53
0.21	356.15	0.527
0.255	355.45	0.552
0.284	355.15	0.567
0.321	354.55	0.586
0.324	354.65	0.586
0.345	354.35	0.591
0.405	354.05	0.614
0.43	353.65	0.626
0.449	353.35	0.633
0.506	353.15	0.661
0.545	352.65	0.673
0.663	351.95	0.733
0.735	351.65	0.776
0.804	351.55	0.815
0.917	351.45	0.906

$$peatm := 1.01 \text{ bar}$$

VI.3.7. Cálculo de c_p sin ajuste. (Etanol-Agua)

VI.3.7.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

VI.3.7.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 513.92 \text{ K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{ K}$$

VI.3.7.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.7.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Etanol

$$a_{o1} \equiv 0.8409 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 4.737 \text{ E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.6332$$

$$\varepsilon_1 \equiv 249 \text{ K}$$

$$v_1 \equiv 5.030 \text{ E-}07 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3027 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.470 \text{ E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.5628$$

$$\varepsilon_2 \equiv 206 \text{ K}$$

$$v_2 \equiv 1.422 \text{ E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$d2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c1_1 \cdot (1 + c1_1)}{T_{c1}^2}$$

$$d2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c1_2 \cdot (1 + c1_2)}{T_{c2}^2}$$

VI.3.7.D. Reglas de Mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$d2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d2a_2(T) + a_2(T) \cdot d2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \quad v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f11(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f22(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f12(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$df11(T) \equiv -v_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df22(T) \equiv -v_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df12(T) \equiv -v_{12} \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$d2f11(T) \equiv v_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$d2f22(T) \equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$d2f12(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f11(T) + (1 - y_1) \cdot f12(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f12(T) + (1 - y_1) \cdot f22(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df11(T) + (1 - y_1) \cdot df12(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df12(T) + (1 - y_1) \cdot df22(T)$$

$$d2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d2f11(T) + (1 - y_1) \cdot d2f12(T)$$

$$d2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d2f12(T) + (1 - y_1) \cdot d2f22(T)$$

VI.3.7.E. Parámetros adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad (T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.7.F. Ecuación para la presión

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T, y_1)}{v \cdot (v + F_1(T, y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T, y_1)}{v \cdot (v + F_2(T, y_1))}$$

VI.3.7.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ - \left(x_1^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \right) \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ - \left(-x_2 b^2 - x_1 b^2 + a \cdot b + b^2 + x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} - a \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} - a \cdot x_2 \cdot g_{12} \right) \end{array} \right.$$

$$c(\mathbb{T}, p, x_1, x_2, k) = \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(\mathbb{T}, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(\mathbb{T}, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(\mathbb{T}, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(\mathbb{T}, p) \\ b \leftarrow (\mathbb{T}, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(\mathbb{T}, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ -(x_1 b^2 g_{21} + b^2 x_2 g_{22} + b^2 x_1 g_{11} + x_2 b^2 g_{12} + b^2 x_1^2 g_{11} g_{21} + b^2 x_1 g_{11} x_2 g_{22} + b^2 x_2 g_{12} x_1 g_{21} + b^2 x_2^2 g_{12} g_{22} + b x_1^2 g_{11} g_{21} + b x_1 g_{11} x_2 g_{22} + b x_2 g_{12} x_1 g_{21} + b x_2^2 g_{12} g_{22} - a x_1^2 g_{11} g_{21} - a x_1 g_{11} x_2 g_{22} - a x_2 g_{12} x_1 g_{21} - a x_2^2 g_{12} g_{22} + a b x_1 g_{21} + a b x_2 g_{22} + a b x_1 g_{11} + a b x_2 g_{12} - x_1^2 b^2 g_{21} - x_1 b^2 x_2 g_{22} - x_2 b^2 x_1 g_{11} - x_2^2 b^2 g_{12}) \end{cases}$$

$$c0(\mathbb{T}, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(\mathbb{T}, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(\mathbb{T}, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(\mathbb{T}, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(\mathbb{T}, p) \\ b \leftarrow (\mathbb{T}, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(\mathbb{T}, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ -(b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22}) \end{cases}$$

$$z(\mathbb{T}, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(\mathbb{T}, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(\mathbb{T}, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(\mathbb{T}, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(\mathbb{T}, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(\mathbb{T}, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(\mathbb{T}, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv z_1(\mathbb{T}, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(\mathbb{T}, p, y_1, k)}$$

$$v_v(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv z_v(\mathbb{T}, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(\mathbb{T}, p, y_1, k)}$$

$$\text{dpdv}(\mathbb{T}, p, y_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(\mathbb{T}, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(\mathbb{T}, y_1, k) \\ \left[\frac{-R \cdot T}{(v - b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_1(\mathbb{T}, y_1))^2} \right] + (1 - y_1) \cdot R \cdot T \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_2(\mathbb{T}, y_1))^2} \right] \right] \end{cases}$$

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ fl \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ \frac{R}{(v-b)} + \frac{ap}{b} \cdot \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+fl} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp1}{(v+fl)^2} + (1-y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+f2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp2}{(v+f2)^2} \end{array} \right.$$

$$\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ a2p \leftarrow d2a_m(T, y_1, k) \\ fl \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ f2p1 \leftarrow d2F_1(T, y_1) \\ f2p2 \leftarrow d2F_2(T, y_1) \\ \frac{T \cdot a2p}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p1}{fp1}}{v+fl} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp1}{(v+fl)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p2}{fp2}}{v+f2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp2}{(v+f2)^2} \right] \end{array} \right.$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{\text{dpdt}(T, p, y_1, k)}{\text{dpdv}(T, p, y_1, k)} \quad \text{cpe}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0) - (1-y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0)$$

VI.3.7.H. Ecuaciones CDATA

$$\text{cpag}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[20.9634 - 10.1344 \frac{TK}{100} + 2.8253 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 - 0.256738 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 380 \\ R \cdot \left[-22.0666 + 23.8366 \frac{TK}{100} - 6.11445 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.52745 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 590 \\ \left[R \cdot \left[-40151.8 + 20428.8 \frac{TK}{100} - 3464.58 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 195.921 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \right] \text{ otherwise} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
\text{cpagid}(T) &\equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{\text{TK}} \\ F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{\text{TK}} \\ \left[33.295 + 25.47F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right. \\
\text{cpoh}(T) &\equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[10.9255 + 0.100327 \frac{\text{TK}}{100} - 0.739674 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.332261 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 220 \\ R \cdot \left[9.80631 + 1.62653 \frac{\text{TK}}{100} - 1.43341 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.437372 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 290 \\ R \cdot \left[25.0968 - 14.1911 \frac{\text{TK}}{100} + 4.02096 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 0.189566 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right. \\
\text{cpohid}(T) &\equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-1473.17}{\text{TK}} \\ F2 \leftarrow \frac{-4055.66}{\text{TK}} \\ \left[49.217 + 89.31F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 60.26F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\text{cpliq}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) + y_1 \cdot \text{cpohid}(T) + (1 - y_1) \cdot \text{cpagid}(T)$$

VI.3.7.I. Datos experimentales

$$\text{Texl} \equiv 288.15 \text{ K} \quad \text{cpexl} \equiv \text{cpeexl} + \text{xexl} \cdot \text{cpag}(\text{Texl}) + (1 - \text{xexl}) \cdot \text{cpoh}(\text{Texl})$$

$x_{ex1} =$	(0.05022	(1.23	(107.8602638723
	0.09462	2.33	107.2672584711
	0.15733	3.69	106.2360789958
	0.18792	4.3	105.6796592837
	0.27447	5.74	103.8194426741
	0.28583	5.93	103.5762773282
	0.34211	6.73	102.23027859
	0.40452	7.56	100.6805383404
	0.47336	8.47	98.9656173537
	0.49177	8.66	98.4536302042
	0.56417	9.62	96.6529637394
	0.57831	9.79	96.2837949022
	0.61546	10.42	95.4972374551
	0.65937	11.09	94.4929161226
	0.70073	11.75	93.5758282084
	0.72248	11.96	92.9564843464
	0.72412	12.06	92.9939499126
	0.72963	12.14	92.8638494676
	0.75065	12.49	92.4123410547
	0.75348	12.38	92.1944310258
	0.75462	12.47	92.2409619682
	0.75659	12.45	92.1458443862
	0.76891	12.8	92.0260735181
	0.77198	12.87	91.9790121086
	0.79768	13.31	91.4390517751
	0.7979	13.13	91.2506630096
	0.82431	13.81	90.923629842
	0.83053	13.68	90.5564565628
	0.84186	13.91	90.3544351395
	0.8498	13.59	89.7316769664
	0.85942	13.7	89.4748591295
	0.87245	13.4	88.6780154273
	0.87995	13.14	88.1320347853
	0.88996	12.65	87.260345955
	0.9004	11.95	86.1622609012
	0.90698	11.56	85.5213605512
	0.90776	11.45	85.3816185644
	0.9312	9.35	82.387833731
	0.9354	8.94	81.8176845715
	0.94569	7.73	80.2153191305
	0.9473	7.56	79.9839286194
	0.94808	7.44	79.8341866326
	0.95144	7.01	79.276067305
	0.95882	6.09	78.0746623531
	0.97017	4.53	76.0818783148
	0.97479	3.87	75.2457142393
	0.97907	3.24	74.4525146195
	0.98022	3.07	74.2386642544
	0.98483	2.38	73.3728814864
	(0.98976	(1.62	(72.4248968777
		$\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{m}^2\cdot\text{kg}}{\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^2}$
	$c_{peex1} =$		$c_{pexp1} =$

$$T_{ex2} \equiv 308.15 \text{ K}$$

$$c_{pexp2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2} c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2}) \cdot c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	0.05564	2.03	$c_{pexp2} \equiv$	116.014583533
	0.07779	2.78		115.7990965353
	0.10531	3.6		115.4195388751
	0.10537	3.63		115.4469235604
	0.1249	4.2		115.1656386365
	0.16635	5.44		114.5988920879
	0.19087	6.15		114.2401001609
	0.24391	7.25		113.0281619959
	0.26588	7.65		112.4705209422
	0.30482	8.53		111.6531817238
	0.35419	9.33		110.3012136392
	0.35678	9.45		110.3083192228
	0.39505	10.09		109.2801843515
	0.42928	10.45		108.1481473343
	0.45346	10.82		107.4641755238
	0.45346	10.89		107.5341755238
	0.4935	11.46		106.3588888698
	0.54333	12.12		104.8468700395
	0.57361	12.49		103.8970079045
	0.5952	12.79		103.2559305104
	0.62215	13		102.2912183395
	0.64932	13.25		101.3569166814
	0.64932	13.37		101.4769166814
	0.66451	13.46		100.9048061851
	0.69197	13.81	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$100.0578638394 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$
	0.69444	13.61		99.7502000524
	0.72085	14		98.9890257134
	0.74751	14.14		97.96695423
	0.74973	14.13		97.8601875873
	0.74973	14.32		98.0501875873
	0.77192	14.36		97.1229570466
	0.79762	14.34		95.9827305979
	0.79797	14.48		96.1074745956
	0.82432	14.39		94.8689155713
	0.84983	13.95		93.3169709524
	0.85154	13.9		93.1924344844
	0.85154	13.96		93.2524344844
	0.87579	13.43		91.6654114734
	0.89018	12.8		90.4081718393
	0.90056	11.8		88.955722402
	0.90997	11.27		88.0155538852
	0.91487	10.91		87.4419698541
	0.92615	9.72		85.7602906968
	0.93676	8.59		84.1678158867
	0.95878	5.8		80.4179954041
	0.96664	4.83		79.1053891829
	0.9782	3.19		76.9615052238
	0.98514	2.15		75.6190004941

VI.3.8. Cálculo de c_p con el ajuste. (Etanol-Agua)

VI.3.8.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{m}^3$$

VI.3.8.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 513.92 \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{K}$$

VI.3.8.B.1 Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.8.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Etanol

$$a_{o1} \equiv 0.7898 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 4.73910^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.8965$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2155 \text{K}$$

$$v_1 \equiv 1.20910^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.519 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.9645$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1093 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 7.784 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$d^2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11} \cdot (1 + c_{11})}{T_{c1}^2}$$

$$d^2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12} \cdot (1 + c_{12})}{T_{c2}^2}$$

VI.3.8.D. Reglas de Mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$d^2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d^2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d^2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d^2a_2(T) + a_2(T) \cdot d^2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$df_{11}(T) \equiv -v_1 \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df_{22}(T) \equiv -v_2 \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv -v_{12} \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$df_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$f_{21}(T) \equiv f_{12}(T)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{12}(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{22}(T)$$

$$d^2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{12}(T)$$

$$d^2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{22}(T)$$

VI.3.8.E. Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.8.F. Ecuación para la presión

$$p_r(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T, y_1)}{v \cdot (v + F_1(T, y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T, y_1)}{v \cdot (v + F_2(T, y_1))}$$

VI.3.8.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left. \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \end{array} \right| - (x_1^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2)$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left. \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \end{array} \right| - (x_1^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2)$$

$$c1(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left. \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \end{array} \right| - (x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} - a \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} - a \cdot x_2 \cdot g_{12})$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left. \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \end{array} \right| - (b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22})$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

$$\text{dpdv}(T, p, y_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ \left[\frac{-R \cdot T}{(v - b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_1(T, y_1))^2} \right] + (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_2(T, y_1))^2} \right] \right] \end{cases}$$

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ fl \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ \left[\frac{R}{(v - b)} + \frac{ap}{b} \cdot \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + fl} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp1}{(v + fl)^2} + (1 - y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + f2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp2}{(v + f2)^2} \right] \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\
b \leftarrow b_m(y_1) \\
a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\
a_p \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\
a_{2p} \leftarrow d2a_m(T, y_1, k) \\
f_1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\
f_2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\
fp_1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\
fp_2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\
f_{2p1} \leftarrow d2F_1(T, y_1) \\
f_{2p2} \leftarrow d2F_2(T, y_1)
\end{array} \right. \\
& \left[\frac{T \cdot a_{2p}}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p1}}{fp_1}}{v+f_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_1}{(v+f_1)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p2}}{fp_2}}{v+f_2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_2}{(v+f_2)^2} \right] \right]
\end{aligned}$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{dpdt(T, p, y_1, k)^2}{dpdv(T, p, y_1, k)} \quad \text{cpe}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0)$$

VI.3.8.H. Datos experimentales

$$T_{ex1} \equiv 288.15 \text{K}$$

$$c_{pex1} \equiv c_{peex1} + x_{ex1} \cdot c_{pag}(T_{ex1}) + (1 - x_{ex1}) \cdot c_{poh}(T_{ex1})$$

$x_{ex1} =$	(0.05022	(1.23	(107.8602638723
	0.09462	2.33	107.2672584711
	0.15733	3.69	106.2360789958
	0.18792	4.3	105.6796592837
	0.27447	5.74	103.8194426741
	0.28583	5.93	103.5762773282
	0.34211	6.73	102.23027859
	0.40452	7.56	100.6805383404
	0.47336	8.47	98.9656173537
	0.49177	8.66	98.4536302042
	0.56417	9.62	96.6529637394
	0.57831	9.79	96.2837949022
	0.61546	10.42	95.4972374551
	0.65937	11.09	94.4929161226
	0.70073	11.75	93.5758282084
	0.72248	11.96	92.9564843464
	0.72412	12.06	92.9939499126
	0.72963	12.14	92.8638494676
	0.75065	12.49	92.4123410547
	0.75348	12.38	92.1944310258
	0.75462	12.47	92.2409619682
	0.75659	12.45	92.1458443862
	0.76891	12.8	92.0260735181
	0.77198	12.87	91.9790121086
	0.79768	13.31	91.4390517751
	0.7979	13.13	91.2506630096
	0.82431	13.81	90.923629842
	0.83053	13.68	90.5564565628
	0.84186	13.91	90.3544351395
	0.8498	13.59	89.7316769664
	0.85942	13.7	89.4748591295
	0.87245	13.4	88.6780154273
	0.87995	13.14	88.1320347853
	0.88996	12.65	87.260345955
	0.9004	11.95	86.1622609012
	0.90698	11.56	85.5213605512
	0.90776	11.45	85.3816185644
	0.9312	9.35	82.387833731
	0.9354	8.94	81.8176845715
	0.94569	7.73	80.2153191305
	0.9473	7.56	79.9839286194
	0.94808	7.44	79.8341866326
	0.95144	7.01	79.276067305
	0.95882	6.09	78.0746623531
	0.97017	4.53	76.0818783148
	0.97479	3.87	75.2457142393
	0.97907	3.24	74.4525146195
	0.98022	3.07	74.2386642544
	0.98483	2.38	73.3728814864
	(0.98976	(1.62	(72.4248968777
		$\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$\frac{\text{m}^2\cdot\text{kg}}{\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^2}$
	$c_{peex1} =$		$c_{pexp1} =$

$$T_{ex2} \equiv 308.15 \text{ K}$$

$$c_{pexp2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2} c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2}) \cdot c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	0.05564	2.03	$c_{pexp2} \equiv$	116.014583533
	0.07779	2.78		115.7990965353
	0.10531	3.6		115.4195388751
	0.10537	3.63		115.4469235604
	0.1249	4.2		115.1656386365
	0.16635	5.44		114.5988920879
	0.19087	6.15		114.2401001609
	0.24391	7.25		113.0281619959
	0.26588	7.65		112.4705209422
	0.30482	8.53		111.6531817238
	0.35419	9.33		110.3012136392
	0.35678	9.45		110.3083192228
	0.39505	10.09		109.2801843515
	0.42928	10.45		108.1481473343
	0.45346	10.82		107.4641755238
	0.45346	10.89		107.5341755238
	0.4935	11.46		106.3588888698
	0.54333	12.12		104.8468700395
	0.57361	12.49		103.8970079045
	0.5952	12.79		103.2559305104
	0.62215	13		102.2912183395
	0.64932	13.25		101.3569166814
	0.64932	13.37		101.4769166814
	0.66451	13.46		100.9048061851
	0.69197	13.81	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$100.0578638394 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{s}^2}$
	0.69444	13.61		99.7502000524
	0.72085	14		98.9890257134
	0.74751	14.14		97.96695423
	0.74973	14.13		97.8601875873
	0.74973	14.32		98.0501875873
	0.77192	14.36		97.1229570466
	0.79762	14.34		95.9827305979
	0.79797	14.48		96.1074745956
	0.82432	14.39		94.8689155713
	0.84983	13.95		93.3169709524
	0.85154	13.9		93.1924344844
	0.85154	13.96		93.2524344844
	0.87579	13.43		91.6654114734
	0.89018	12.8		90.4081718393
	0.90056	11.8		88.955722402
	0.90997	11.27		88.0155538852
	0.91487	10.91		87.4419698541
	0.92615	9.72		85.7602906968
	0.93676	8.59		84.1678158867
	0.95878	5.8		80.4179954041
	0.96664	4.83		79.1053891829
	0.9782	3.19		76.9615052238
	0.98514	2.15		75.6190004941

VI.3.9. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Metanol- Agua)

VI.3.9.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \cdot \text{m}^3$$

VI.3.9.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 512.6 \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{K}$$

VI.3.9.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.9.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Metanol

$$a_{o1} \equiv 0.4440 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 3.145 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.8965$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2042 \text{K}$$

$$v_1 \equiv 2.005 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.519 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.9645$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1093 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 7.784 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

VI.3.9.D. Reglas de Mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot \left(a_1(T) \cdot a_2(T) \right)^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, y_2, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot y_2 \cdot a_{12}(T, k) + y_2^2 \cdot a_2(T)$$

$$\begin{aligned}
b_m(y_1, y_2) &\equiv y_1^2 \cdot b_1 + y_2^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot y_2 \cdot b_{12} \\
a_{1p}(T, y_1, k) &\equiv 2 \cdot y_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \\
a_{2p}(T, y_1, k) &\equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot y_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \\
b_{1p}(y_1) &\equiv 2 \cdot y_1 \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1) \\
b_{2p}(y_1) &\equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_2 + 2 \cdot y_1 \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1) \\
f_{11}(T) &\equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right) & f_{22}(T) &\equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right) & v_{12} &\equiv \min(v_1, v_2) \\
\varepsilon_{12} &\equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}
\end{aligned}$$

VI.3.9.E. Parámetros Adimensionales

$$\begin{aligned}
\alpha(T, p, y_1, k) &\equiv \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2} & (T, p, y_1) &\equiv \frac{p \cdot b_m(y_1, 1 - y_1)}{R \cdot T} \\
\gamma_{11}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{12}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{22}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{21}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}
\end{aligned}$$

VI.3.9.F. Ecuación para presión

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{b_m(y_1, 1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v \cdot (v - b_m(y_1, 1 - y_1))} - \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1, 1 - y_1))} + \frac{y_1 \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)} + \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{21}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)}$$

VI.3.9.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ - \left(x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \right) \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(x2b^2 - x1b^2 + a \cdot b + b^2 + x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1g11 + x2b^2 \cdot g12 + b \cdot x1g21 + b \cdot x2g22 + b \cdot x1g11 + b \cdot x2g12 - a \cdot x1g21 - a \cdot x2g22 - a \cdot x1g11 - a \cdot x2g12) \right] \end{cases}$$

$$c(T, p, x_1, x_2, k) = \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1g11 + x2b^2 \cdot g12 + b^2 \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b^2 \cdot x2g12 \cdot g22 + b \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b \cdot x2g12 \cdot g22 - a \cdot x1g11 \cdot x2g22 - a \cdot x2g12 \cdot x1g21 - a \cdot x2g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1g21 + a \cdot b \cdot x2g22 + a \cdot b \cdot x1g11 + a \cdot b \cdot x2g12 - x1b^2 \cdot g21 - x1b^2 \cdot x2g22 - x2b^2 \cdot x1g11 - x2b^2 \cdot g12) \right] \end{cases}$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x1g11 \cdot x2g22 + a \cdot b \cdot x2g12 \cdot x1g21 + a \cdot b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22) \right] \end{cases}$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

VI.3.9.H. Fugacidades y presión de saturación

$$\text{srk}_1(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow \text{b}_m(x_1, 1 - x_1) \\ \text{am} \leftarrow \text{a}_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ \text{db} \leftarrow \text{b}_{1p}(x_1) \\ \text{da} \leftarrow \text{a}_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\text{srk}_2(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow \text{b}_m(x_1, 1 - x_1) \\ \text{am} \leftarrow \text{a}_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ \text{db} \leftarrow \text{b}_{2p}(x_1) \\ \text{da} \leftarrow \text{a}_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\text{as}_1(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\text{as}_2(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{21}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{21}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_1(T, v, x_1, k) + \text{as}_1(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_1(T, v, x_1, k) + \text{as}_1(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_2(T, v, x_1, k) + \text{as}_2(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_2(T, v, x_1, k) + \text{as}_2(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$K_1(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{1V}(T, p, y_1, k)} \quad K_2(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{2V}(T, p, y_1, k)}$$

$$\gamma_1(T, p, x_1, k) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{1L}(T, p, 1, k)} \quad \gamma_2(T, p, x_1, k) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{2L}(T, p, 0, k)}$$

$$f_{v1}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{1V}(T, p, y_1, k) \cdot y_1 \cdot p \quad f_{v2}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{2V}(T, p, y_1, k) \cdot (1 - y_1) \cdot p$$

$$f_{l1}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{1L}(T, p, y_1, k) \cdot y_1 \cdot p \quad f_{l2}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{2L}(T, p, y_1, k) \cdot (1 - y_1) \cdot p$$

$$F1(T,p) \equiv K_1(T,p,1,1,0) - 1$$

$$F2(T,p) \equiv K_2(T,p,0,0,0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.01 \text{ bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(F1(T,p0),p0)$$

$$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(F2(T,p0),p0)$$

VI.3.9.I. Presión de burbuja y composición de la fase vapor

$$Fpb(T,ip,x_1,y_1,k) \equiv x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1$$

$$pbu(T, x_1, k) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow ip \cdot x_1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpb(T, ip, x_1, y_1, k), ip)) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pb(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k) \cdot 0.01 \text{ bar}$$

$$y_{pb}(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k)_1$$

VI.3.9.J. Temperatura de burbuja y composición de la fase vapor

$$FTb(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln \left[x_1 K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \right]$$

$$Tbu(p, x_1, k) := \left| \begin{array}{l} T \leftarrow 350 \text{ K} \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 \cdot p_{s1}(T)}{p} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x_1 K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTb(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot \text{K}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Tb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k) \cdot K$$

$$yTb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_1$$

$$Fpr(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1$$

VI.3.9.K. Presión de rocío y composición de la fase líquida

$$\text{pro}(T, y_1, k) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpr(T, p, x_1, y_1, k), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} p \\ \text{bar} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pr(T, y_1, k) := \text{pro}(T, y_1, k) \cdot \text{bar}$$

$$xpr(T, y_1, k) := \text{pro}(T, y_1, k)_1$$

VI.3.9.L. Temperatura de rocío y composición de la fase líquida

$$FTi(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln \left(\frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} + \frac{1 - y_1}{K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \right)$$

$$\text{Tro}(p, y_1, k) := \left| \begin{array}{l} T \leftarrow 370 \cdot K \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left(\frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} + \frac{1 - y_1}{K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \right) \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTi(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$\text{Tr}(p, y_1, k) := \text{Tro}(p, y_1, k)_{0 \cdot K}$$

$$\text{xTr}(p, y_1, k) := \text{Tro}(p, y_1, k)_1$$

VI.3.9.M. Datos experimentales

$T_e := 333.1\text{K}$	$x_e :=$	$\begin{pmatrix} 0.0343 \\ 0.0446 \\ 0.0594 \\ 0.0793 \\ 0.1092 \\ 0.1634 \\ 0.1961 \\ 0.2705 \\ 0.3670 \\ 0.4619 \\ 0.5665 \\ 0.7582 \end{pmatrix}$	$y_e :=$	$\begin{pmatrix} 0.2106 \\ 0.2699 \\ 0.3312 \\ 0.3920 \\ 0.4714 \\ 0.5698 \\ 0.5989 \\ 0.6699 \\ 0.7462 \\ 0.7889 \\ 0.8223 \\ 0.9010 \end{pmatrix}$	$p_e :=$	$\begin{pmatrix} 0.2448 \\ 0.2625 \\ 0.2822 \\ 0.3396 \\ 0.3889 \\ 0.4126 \\ 0.4726 \\ 0.4709 \\ 0.5277 \\ 0.5748 \\ 0.6225 \\ 0.7176 \end{pmatrix} \text{ bar}$
$T_{e0} := 313.0\text{K}$	$x_{e0} :=$	$\begin{pmatrix} 0.2095 \\ 0.2875 \\ 0.3465 \\ 0.4220 \\ 0.5250 \\ 0.5960 \\ 0.6880 \\ 0.7760 \\ 0.8825 \\ 0.9510 \end{pmatrix}$	$p_{e0} :=$	$\begin{pmatrix} 0.1676 \\ 0.1913 \\ 0.2080 \\ 0.2242 \\ 0.2458 \\ 0.2601 \\ 0.2817 \\ 0.3002 \\ 0.3232 \\ 0.3438 \end{pmatrix} \text{ bar}$	$y_{e0} :=$	$\begin{pmatrix} 0.6435 \\ 0.7105 \\ 0.7450 \\ 0.7850 \\ 0.8290 \\ 0.8575 \\ 0.8910 \\ 0.9220 \\ 0.9615 \\ 0.9825 \end{pmatrix}$
$T_{e1} := 322.9\text{K}$	$x_{e1} :=$	$\begin{pmatrix} 0.0486 \\ 0.1218 \\ 0.1478 \\ 0.2131 \\ 0.2693 \\ 0.3252 \\ 0.5143 \\ 0.6279 \\ 0.7083 \\ 0.8037 \\ 0.9007 \\ 0.9461 \end{pmatrix}$	$y_{e1} :=$	$\begin{pmatrix} 0.2741 \\ 0.4741 \\ 0.5220 \\ 0.6294 \\ 0.7106 \\ 0.7580 \\ 0.8203 \\ 0.8654 \\ 0.9007 \\ 0.9406 \\ 0.9627 \\ 0.9736 \end{pmatrix}$	$p_{e1} :=$	$\begin{pmatrix} 0.1593 \\ 0.2093 \\ 0.2262 \\ 0.2613 \\ 0.2902 \\ 0.3154 \\ 0.3773 \\ 0.4085 \\ 0.4321 \\ 0.4645 \\ 0.4980 \\ 0.5228 \end{pmatrix} \text{ bar}$

$$\begin{array}{l}
 \text{Te2} := 298.15 \text{ K} \\
 \text{xe2} := \begin{pmatrix} 0.0202 \\ 0.0403 \\ 0.0620 \\ 0.0791 \\ 0.1145 \\ 0.2017 \\ 0.3973 \\ 0.6579 \\ 0.8137 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{ye2} := \begin{pmatrix} 0.1441 \\ 0.2557 \\ 0.3463 \\ 0.4160 \\ 0.5047 \\ 0.6474 \\ 0.7904 \\ 0.8908 \\ 0.9521 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{pe2} := \begin{pmatrix} 0.0347 \\ 0.0400 \\ 0.0453 \\ 0.0483 \\ 0.0568 \\ 0.0737 \\ 0.1005 \\ 0.1283 \\ 0.1465 \\ 0.1688 \end{pmatrix} \text{ bar}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Te3} := 373.15 \text{ K} \\
 \text{xe3} := \begin{pmatrix} 0.0022 \\ 0.0110 \\ 0.0350 \\ 0.0530 \\ 0.1210 \\ 0.2810 \\ 0.3520 \\ 0.5220 \\ 0.6670 \\ 0.8260 \\ 0.9320 \\ 0.9580 \end{pmatrix} \\
 \text{ye3} := \begin{pmatrix} 0.0192 \\ 0.0860 \\ 0.1910 \\ 0.2450 \\ 0.4340 \\ 0.6190 \\ 0.6620 \\ 0.7500 \\ 0.8240 \\ 0.9110 \\ 0.9690 \\ 0.9810 \end{pmatrix} \\
 \text{pe3} := \begin{pmatrix} 1.0406 \\ 1.1034 \\ 1.2412 \\ 1.3375 \\ 1.6475 \\ 2.0478 \\ 2.1653 \\ 2.5098 \\ 2.8199 \\ 3.1168 \\ 3.3437 \\ 3.3711 \end{pmatrix} \text{ bar}
 \end{array}$$

VI.3.10. Cálculo de c_p sin el ajuste. (Metanol-Agua)

VI.3.10.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \qquad \text{L} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

VI.3.10.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 512.6 \text{ K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{ K}$$

VI.3.10.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \qquad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.10.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Metanol

$$a_{o1} \equiv 0.5105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 3.178 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.5137$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2405 \text{K}$$

$$v_1 \equiv 6.958 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3027 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.470 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.5628$$

$$\varepsilon_2 \equiv 2062 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 1.422 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$d^2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11} \cdot (1 + c_{11})}{T_{c1}^2}$$

$$d^2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12} \cdot (1 + c_{12})}{T_{c2}^2}$$

VI.3.10.D. Reglas de mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv v_{22} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$d^2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d^2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d^2a_2(T) - \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d^2a_2(T) + a_2(T) \cdot d^2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$d^2f_{22}(T) \equiv -v_{22} \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv -v_{12} \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$d^2f_{22}(T) \equiv v_{22} \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$d^2f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{12}(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{22}(T)$$

$$d^2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{12}(T)$$

$$d^2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{22}(T)$$

VI.3.10.E. Parámetros adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.10.F. Ecuación para la presión

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T, y_1)}{v \cdot (v + F_1(T, y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T, y_1)}{v \cdot (v + F_2(T, y_1))}$$

VI.3.10.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c_5 \equiv 1$$

$$c_4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. - \left(x_1^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \right) \right\} \end{cases}$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. - \left(-x_2 b^2 - x_1 b^2 + a \cdot b + b^2 + x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} - a \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} - a \cdot x_2 \cdot g_{12} \right) \right\} \end{cases}$$

$$c1(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. - \left(x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} - a \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} - x_1^2 \cdot b^2 \cdot g_{21} - x_1 b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} - x_2^2 \cdot b^2 \cdot g_{12} \right) \right\} \end{cases}$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. - \left(b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} \right) \right\} \end{cases}$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \qquad \rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \qquad \rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

$$\text{dpdv}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ \frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1(T, y_1))^2} \right] + (1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2(T, y_1))^2} \right] \end{array} \right.$$

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ a_p \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ f_1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f_2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp_1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp_2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ \frac{R}{(v-b)} + \frac{a_p}{b} \cdot \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+f_1} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp_1}{(v+f_1)^2} + (1-y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+f_2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp_2}{(v+f_2)^2} \end{array} \right.$$

$$\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ a_p \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ a_{2p} \leftarrow d^2a_m(T, y_1, k) \\ f_1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f_2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp_1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp_2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ f_{2p1} \leftarrow d^2F_1(T, y_1) \\ f_{2p2} \leftarrow d^2F_2(T, y_1) \\ \frac{T \cdot a_{2p}}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p1}}{fp_1}}{v+f_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_1}{(v+f_1)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p2}}{fp_2}}{v+f_2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_2}{(v+f_2)^2} \right] \end{array} \right.$$

$$cpr(T, p, y_1, k) \equiv cvr(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{dpdt(T, p, y_1, k)^2}{dpdv(T, p, y_1, k)} \quad cpe(T, p, y_1, k) \equiv cpr(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot cpr(T, p, 1, 0) - (1 - y_1) \cdot cpr(T, p, 0, 0)$$

VI.3.10.H. Ecuaciones CDATA

$$cpag(T) \equiv \begin{cases} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[20.9634 - 10.1344 \frac{TK}{100} + 2.8253 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 - 0.256738 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{if } TK \leq 380 \\ R \cdot \left[-22.0666 + 23.8366 \frac{TK}{100} - 6.11445 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.52745 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{if } TK \leq 590 \\ R \cdot \left[-40151.8 + 20428.8 \frac{TK}{100} - 3464.58 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 195.921 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$cpagid(T) \equiv \begin{cases} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{TK} \\ F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{TK} \\ \left[33.295 + 25.47F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{cases}$$

$$cpoh(T) \equiv \begin{cases} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[11.1400 - 2.60658 \frac{TK}{100} + 0.513940 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.68596310^{-1} \cdot \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{if } TK \leq 300 \\ R \cdot \left[7.43919 + 1.09421 \frac{TK}{100} - 0.719654 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.205662 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{if } TK \leq 400 \\ R \cdot \left[-532.654 - 406.164 \frac{TK}{100} - 101.987 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 8.64462 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$cpohid(T) \equiv \begin{cases} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-4406.220}{TK} \\ F2 \leftarrow \frac{-1807.700}{TK} \\ \left[39.269 + 34.51F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 54.79F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{cases}$$

$$cpliq(T, p, y_1, k) \equiv cpr(T, p, y_1, k) + y_1 \cdot cpohid(T) + (1 - y_1) \cdot cpagid(T)$$

VI.3.10.I. Datos experimentales

$$T_{ex1} \equiv 288.15 \text{ K}$$

$$c_{pex1} \equiv c_{peex1} + x_{ex1} c_{pag}(T_{ex1}) + (1 - x_{ex1}) \cdot c_{poh}(T_{ex1})$$

$x_{ex1} \equiv$	0.06336	0.15	78.8809204999
	0.11568	0.39	78.6563680937
	0.14687	0.54	78.52943022
	0.16251	0.66	78.5105617255
	0.19991	0.90	78.4184848908
	0.23423	1.12	78.3337555601
	0.27468	1.43	78.2845975932
	0.29927	1.53	78.1662615139
	0.33016	1.77	78.1319873582
	0.35261	1.87	78.0326524668
	0.36956	2.02	78.032152404
	0.41535	2.37	77.975580258
	0.42691	2.41	77.9129383273
	0.45453	2.54	77.7976986969
	0.47654	2.81	77.8722705918
	0.51381	3.03	77.7613480349
	0.53706	3.26	77.7849098956
	0.56896	3.50	77.7416678896
	0.59311	3.61	77.6372385966
	0.62807	4.01	77.7268266677
	0.65889	4.23	77.6731740461
	0.67612	4.41	77.7001878466
	0.68056	4.47	77.7207648213
	0.70913	4.72	77.7170900842
	0.72838	4.93	77.756168184
	0.74967	5.06	77.6971330019
	0.77452	5.34	77.7564883671
	0.79544	5.50	77.7307384371
	0.81085	5.60	77.6939121263
	0.82748	5.65	77.5962533627
	0.85105	5.65	77.3869739243
	0.87573	5.48	76.9978387297
	0.87990	5.47	76.9508130505
	0.89897	5.14	76.451489381
	0.90917	4.90	76.1209229716
	0.91908	4.60	75.7329314894
	0.92750	4.31	75.3681698063
	0.93136	4.17	75.1938966357
	0.93855	3.87	74.8300561961
	0.94871	3.37	74.239844949
	0.95108	3.27	74.1188015774
	0.95900	2.84	73.6184794242
	0.96969	2.20	72.8835622754
	0.97503	1.85	72.4861480964
	0.98081	1.45	72.034827131
	0.98702	1.00	71.5296881699

$$T_{ex2} \equiv 308.15 \text{ K}$$

$$c_{pexp2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2} c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2}) \cdot c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	0.05294	0.77	83.3264067632
	0.14726	1.93	83.5168613272
	0.14967	1.96	83.5220881666
	0.19358	2.51	83.6207232377
	0.23882	3.10	83.7456868135
	0.29365	3.79	83.8720717132
	0.29434	3.83	83.9049789826
	0.29980	3.92	83.9388538969
	0.31130	4.04	83.9406417202
	0.34372	4.36	83.9273861748
	0.38746	4.89	84.0077687302
	0.44594	5.44	83.9566341129
	0.48056	5.82	83.9807640642
	0.49053	5.94	83.9982792466
	0.53956	6.36	83.9142842007
	0.54125	6.51	84.0469121503
	0.57842	6.83	83.9848298363
	0.58621	6.80	83.8747539357
	0.62270	7.18	83.8796615591
	0.62634	7.25	83.9122448353
	0.63402	7.19	83.7732996598
	0.64334	7.37	83.8574964
	0.65492	7.34	83.7084618777
	0.65506	7.39	83.7570227729
	0.67380	7.54	83.7143883213
	0.68945	7.53	83.5435169677
	0.72848	7.79	83.402315119
	0.73547	7.81	83.3504626742
	0.75486	7.81	83.1511466648
	0.77649	7.73	82.8488049792
	0.78302	7.73	82.7816810214
	0.79165	7.66	82.6229704922
	0.82418	7.46	82.0885842217
	0.82964	7.30	81.872459136
	0.83990	7.17	81.6369933157
	0.85077	7.04	81.3952571103
	0.87506	6.47	80.5755724343
	0.89368	5.86	79.7741715011
	0.89945	5.68	79.5348598263
	0.91896	4.88	78.5343102986
	0.92599	4.57	78.1520466809
	0.94625	3.47	76.8437876634
	0.94662	3.42	76.7899843151
	0.95189	3.19	76.5058123002
	0.95481	3.02	76.3057966866
	0.96661	2.29	75.4545007139
	0.96774	2.23	75.3828850826
	0.97383	1.83	74.9202840255
	0.97805	1.53	74.5769052963
	0.98453	1.10	74.0802953045

VI.3.11. Cálculo de c_p con el ajuste. (Metanol-Agua)

VI.3.11.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{m}^3$$

VI.3.11.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 512.6 \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{K}$$

VI.3.11.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.11.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Metanol

$$a_{o1} \equiv (0.4440 \cdot \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2)$$

$$b_1 \equiv (3.14510^{-5}) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.8965$$

$$\varepsilon_1 \equiv (2042 \text{K})$$

$$v_1 \equiv (2.00510^{-6}) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.519 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.9645$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1093 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 7.784 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot (1 - T_{r1}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot (1 - T_{r2}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot (1 - T_{r1}(T)^{0.5}) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot (1 - T_{r2}(T)^{0.5}) \right]$$

$$d2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{l1} \cdot (1 + c_{l1})}{T_{c1}^2}$$

$$d2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{l2} \cdot (1 + c_{l2})}{T_{c2}^2}$$

VI.3.11.D. Reglas de mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f22(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f12(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f11(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$d2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d2a_2(T) - \frac{1}{2} \cdot \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d2a_2(T) + a_2(T) \cdot d2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$df22(T) \equiv -v_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df11(T) \equiv -v_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df12(T) \equiv -v_{12} \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$d2f22(T) \equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$d2f11(T) \equiv v_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$d2f12(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f11(T) + (1 - y_1) \cdot f12(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f12(T) + (1 - y_1) \cdot f22(T)$$

$$d2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d2f11(T) + (1 - y_1) \cdot d2f12(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df12(T) + (1 - y_1) \cdot df22(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df11(T) + (1 - y_1) \cdot df12(T)$$

$$d2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d2f12(T) + (1 - y_1) \cdot d2f22(T)$$

VI.3.11.E. Parámetros adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T,p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{12}(T,p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{22}(T,p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T} \quad \gamma_{21}(T,p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.11.F. Ecuación para la presión

$$pr(T,v,y_1,k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T,y_1,k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T,y_1)}{v \cdot (v + F_1(T,y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T,y_1)}{v \cdot (v + F_2(T,y_1))}$$

VI.3.11.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T,p,x_1,x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T,p) + \gamma_{21}(T,p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T,p) + \gamma_{12}(T,p)) - 1$$

$$c3(T,p,x_1,x_2,k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T,p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T,p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T,p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T,p) \\ b \leftarrow (T,p,x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T,p,x_1,k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left(-x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \right) \end{array} \right.$$

$$c2(T,p,x_1,x_2,k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T,p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T,p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T,p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T,p) \\ b \leftarrow (T,p,x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T,p,x_1,k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left(-x_2 b^2 - x_1 b^2 + a \cdot b + b^2 + x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 g_{21} + b \cdot x_2 g_{22} + b \cdot x_1 g_{11} + b \cdot x_2 g_{12} - a \cdot x_1 g_{21} - a \cdot x_2 g_{22} - a \cdot x_1 g_{11} - a \cdot x_2 g_{12} \right) \end{array} \right.$$

$$c1(T,p,x_1,x_2,k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T,p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T,p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T,p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T,p) \\ b \leftarrow (T,p,x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T,p,x_1,k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left(-x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} + b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} + b \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} + b \cdot x_1^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} - a \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - a \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} - a \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} - a \cdot x_1^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 g_{21} + a \cdot b \cdot x_2 g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 g_{11} + a \cdot b \cdot x_2 g_{12} - x_1^2 \cdot b^2 \cdot g_{21} - x_1 b^2 \cdot x_2 g_{22} - x_2 b^2 \cdot x_1 g_{11} - x_2^2 \cdot b^2 \cdot g_{12} \right) \end{array} \right.$$

$$c0(T,p,x_1,x_2,k) \equiv \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T,p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T,p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T,p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T,p) \\ b \leftarrow (T,p,x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T,p,x_1,k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ -(b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + b^2 \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x1 \cdot g11 \cdot x2 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x2 \cdot g12 \cdot x1 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22) \end{cases}$$

$$z(T,p,x_1,k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T,p,x_1,1-x_1,k) \\ c1(T,p,x_1,1-x_1,k) \\ c2(T,p,x_1,1-x_1,k) \\ c3(T,p,x_1,1-x_1,k) \\ c4(T,p,x_1,1-x_1,k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T,p,y_1,k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T,p,y_1,k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T,p,y_1,k))_2, \text{polyroots}(z(T,p,y_1,k))_4)$$

$$z_v(T,p,y_1,k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T,p,y_1,k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T,p,y_1,k))_4, \text{polyroots}(z(T,p,y_1,k))_2)$$

$$v_1(T,p,y_1,k) \equiv z_1(T,p,y_1,k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T,p,y_1,k) \equiv \frac{1}{v_1(T,p,y_1,k)}$$

$$v_v(T,p,y_1,k) \equiv z_v(T,p,y_1,k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T,p,y_1,k) \equiv \frac{1}{v_v(T,p,y_1,k)}$$

$$dpdv(T,p,y_1,k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T,p,y_1,k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T,y_1,k) \\ \frac{-R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{a}{b} \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_1(T,y_1))^2} \right] + (1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v+F_2(T,y_1))^2} \right] \end{cases}$$

$$dpdt(T,p,y_1,k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T,p,y_1,k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T,y_1,k) \\ ap \leftarrow da_m(T,y_1,k) \\ fl \leftarrow F_1(T,y_1) \\ f2 \leftarrow F_2(T,y_1) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T,y_1) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T,y_1) \\ \frac{R}{(v-b)} + \frac{ap}{b} \cdot \left(\frac{1}{v+b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+fl} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp1}{(v+fl)^2} + (1-y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v+f2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1-y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp2}{(v+f2)^2} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\
b \leftarrow b_m(y_1) \\
a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\
ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\
a2p \leftarrow d2a_m(T, y_1, k) \\
f1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\
f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\
fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\
fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\
f2p1 \leftarrow d2F_1(T, y_1) \\
f2p2 \leftarrow d2F_2(T, y_1) \\
\frac{T \cdot a2p}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p1}{fp1}}{v+f1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp1}{(v+f1)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p2}{fp2}}{v+f2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp2}{(v+f2)^2} \right]
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{\text{dpdt}(T, p, y_1, k)^2}{\text{dpdv}(T, p, y_1, k)} \quad \text{cpe}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0)$$

VI.3.11.H. Ecuaciones CDATA

$$\begin{aligned}
\text{cpag}(T) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
TK \leftarrow \frac{T}{K} \\
R \cdot \left[20.9634 - 10.1344 \frac{TK}{100} + 2.8253 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 - 0.256738 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 380 \\
R \cdot \left[-22.0666 + 23.8366 \frac{TK}{100} - 6.11445 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.52745 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 590 \\
R \cdot \left[-40151.8 + 20428.8 \frac{TK}{100} - 3464.58 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 195.921 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise}
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{cpagid}(T) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
TK \leftarrow \frac{T}{K} \\
F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{TK} \\
F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{TK} \\
\left[33.295 + 25.47F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K}
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$c_{poh}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[11.1400 - 2.60658 \frac{TK}{100} + 0.513940 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.68596310^{-1} \cdot \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 300 \\ R \cdot \left[7.43919 + 1.09421 \frac{TK}{100} - 0.719654 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.205662 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 400 \\ R \cdot \left[-532.654 - 406.164 \frac{TK}{100} - 101.987 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 8.64462 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right.$$

$$c_{pohid}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} TK \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-4406.220}{TK} \\ F2 \leftarrow \frac{-1807.700}{TK} \\ \left[39.269 + 34.51 F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 54.79 F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right.$$

VI.3.11.I. Datos experimentales

$$T_{ex1} \equiv 288.15 \quad c_{pex1} \equiv c_{peex1} + x_{ex1} c_{pag}(T_{ex1}) + (1 - x_{ex1}) \cdot c_{poh}(T_{ex1})$$

$x_{ex1} \equiv$

 (0.06336

 0.11568

 0.14687

 0.16251

 0.19991

 0.23423

 0.27468

 0.29927

 0.33016

 0.35261

 0.36956

 0.41535

 0.42691

 0.45453

 0.47654

 0.51381

 0.53706

 0.56896

 0.59311

 0.62807

 0.65889

 0.67612

 0.68056

 0.70913

 0.72838

 0.74967

 0.77452

 0.79544

 0.81085

 0.82748

 0.85105

 0.87573

 0.87990

 0.89897

 0.90917

 0.91908

 0.92750

 0.93136

 0.93855

 0.94871

 0.95108

 0.95900

 0.96969

 0.97503

 0.98081

 0.98702

$c_{pex1} \equiv$

 (0.15

 0.39

 0.54

 0.66

 0.90

 1.12

 1.43

 1.53

 1.77

 1.87

 2.02

 2.37

 2.41

 2.54

 2.81

 3.03

 3.26

 3.50

 3.61

 4.01

 4.23

 4.41

 4.47

 4.72 $\frac{J}{mol \cdot K}$

 4.93

 5.06

 5.34

 5.50

 5.60

 5.65

 5.65

 5.48

 5.47

 5.14

 4.90

 4.60

 4.31

 4.17

 3.87

 3.37

 3.27

 2.84

 2.20

 1.85

 1.45

 1.00

$c_{pexp1} =$

 (78.8809204999

 78.6563680937

 78.52943022

 78.5105617255

 78.4184848908

 78.3337555601

 78.2845975932

 78.1662615139

 78.1319873582

 78.0326524668

 78.032152404

 77.975580258

 77.9129383273

 77.7976986969

 77.8722705918

 77.7613480349

 77.7849098956

 77.7416678896

 77.6372385966

 77.7268266677

 77.6731740461

 77.7001878466

 77.7207648213 $\frac{m^2 \cdot kg}{mol \cdot K \cdot s^2}$

 77.7170900842

 77.756168184

 77.6971330019

 77.7564883671

 77.7307384371

 77.6939121263

 77.5962533627

 77.3869739243

 76.9978387297

 76.9508130505

 76.451489381

 76.1209229716

 75.7329314894

 75.3681698063

 75.1938966357

 74.8300561961

 74.239844949

 74.1188015774

 73.6184794242

 72.8835622754

 72.4861480964

 72.034827131

 71.5296881699

$$T_{ex2} \equiv 308.15$$

$$c_{pexp2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2}c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2})c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	0.05294	0.77	83.3264067632
	0.14726	1.93	83.5168613272
	0.14967	1.96	83.5220881666
	0.19358	2.51	83.6207232377
	0.23882	3.10	83.7456868135
	0.29365	3.79	83.8720717132
	0.29434	3.83	83.9049789826
	0.29980	3.92	83.9388538969
	0.31130	4.04	83.9406417202
	0.34372	4.36	83.9273861748
	0.38746	4.89	84.0077687302
	0.44594	5.44	83.9566341129
	0.48056	5.82	83.9807640642
	0.49053	5.94	83.9982792466
	0.53956	6.36	83.9142842007
	0.54125	6.51	84.0469121503
	0.57842	6.83	83.9848298363
	0.58621	6.80	83.8747539357
	0.62270	7.18	83.8796615591
	0.62634	7.25	83.9122448353
	0.63402	7.19	83.7732996598
	0.64334	7.37	83.8574964
	0.65492	7.34	83.7084618777
	0.65506	7.39	83.7570227729
	0.67380	7.54	83.7143883213
	0.68945	7.53	83.5435169677
	0.72848	7.79	83.402315119
	0.73547	7.81	83.3504626742
	0.75486	7.81	83.1511466648
	0.77649	7.73	82.8488049792
	0.78302	7.73	82.7816810214
	0.79165	7.66	82.6229704922
	0.82418	7.46	82.0885842217
	0.82964	7.30	81.872459136
	0.83990	7.17	81.6369933157
	0.85077	7.04	81.3952571103
	0.87506	6.47	80.5755724343
	0.89368	5.86	79.7741715011
	0.89945	5.68	79.5348598263
	0.91896	4.88	78.5343102986
	0.92599	4.57	78.1520466809
	0.94625	3.47	76.8437876634
	0.94662	3.42	76.7899843151
	0.95189	3.19	76.5058123002
	0.95481	3.02	76.3057966866
	0.96661	2.29	75.4545007139
	0.96774	2.23	75.3828850826
	0.97383	1.83	74.9202840255
	0.97805	1.53	74.5769052963
	0.98453	1.10	74.0802953045

VI.3.12. Ecuación CTS para mezclas. Equilibrio Líquido-Vapor (Propanol- Agua)

VI.3.12.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

VI.3.12.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 512.6 \text{ K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{ K}$$

VI.3.12.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.12.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Propanol

$$a_{o1} \equiv 1.2898 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 6.34710^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.7651$$

$$\varepsilon_1 \equiv 2418 \text{ K}$$

$$v_1 \equiv 4.72710^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3105 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.519 \text{ E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.9645$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1093 \text{ K}$$

$$v_2 \equiv 7.784 \text{ E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

VI.3.12.D. Reglas de Mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot \left(a_1(T) \cdot a_2(T) \right)^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, y_2, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot y_2 \cdot a_{12}(T, k) + y_2^2 \cdot a_2(T)$$

$$\begin{aligned}
b_m(y_1, y_2) &\equiv y_1^2 \cdot b_1 + y_2^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot y_2 \cdot b_{12} \\
a_{1p}(T, y_1, k) &\equiv 2 \cdot y_1 \cdot a_1(T) + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \\
a_{2p}(T, y_1, k) &\equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot a_2(T) + 2 \cdot y_1 \cdot a_{12}(T, k) - a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \\
b_{1p}(y_1) &\equiv 2 \cdot y_1 \cdot b_1 + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1) \\
b_{2p}(y_1) &\equiv 2 \cdot (1 - y_1) \cdot b_2 + 2 \cdot y_1 \cdot b_{12} - b_m(y_1, 1 - y_1) \\
f_{11}(T) &\equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right) & f_{22}(T) &\equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right) & v_{12} &\equiv \min(v_1, v_2) \\
\varepsilon_{12} &\equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}
\end{aligned}$$

VI.3.12.E. Parámetros Adimensionales

$$\begin{aligned}
\alpha(T, p, y_1, k) &\equiv \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2} & (T, p, y_1) &\equiv \frac{p \cdot b_m(y_1, 1 - y_1)}{R \cdot T} \\
\gamma_{11}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{12}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{22}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T} & \gamma_{21}(T, p) &\equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}
\end{aligned}$$

VI.3.12.F. Ecuación para presión

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{b_m(y_1, 1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v \cdot (v - b_m(y_1, 1 - y_1))} - \frac{a_m(T, y_1, 1 - y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1, 1 - y_1))} + \frac{y_1 \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)} + \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T}{v + y_1 \cdot f_{21}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)}$$

VI.3.12.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ - \left(x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \right) \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(x2b^2 - x1b^2 + a \cdot b + b^2 + x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1g11 + x2b^2 \cdot g12 + b \cdot x1g21 + b \cdot x2g22 + b \cdot x1g11 + b \cdot x2g12 - a \cdot x1g21 - a \cdot x2g22 - a \cdot x1g11 - a \cdot x2g12) \right] \end{cases}$$

$$c(T, p, x_1, x_2, k) = \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(x1b^2 \cdot g21 + b^2 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x1g11 + x2b^2 \cdot g12 + b^2 \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b^2 \cdot x2g12 \cdot g22 + b \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b \cdot x2g12 \cdot g22 - a \cdot x1g11 \cdot x2g22 - a \cdot x2g12 \cdot x1g21 - a \cdot x2g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1g21 + a \cdot b \cdot x2g22 + a \cdot b \cdot x1g11 + a \cdot b \cdot x2g12 - x1b^2 \cdot g21 - x1b^2 \cdot x2g22 - x2b^2 \cdot x1g11 - x2b^2 \cdot g12) \right] \end{cases}$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \begin{cases} g11 \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g12 \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g21 \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g22 \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x1 \leftarrow x_1 \\ x2 \leftarrow x_2 \\ \left[-(b^2 \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + b^2 \cdot x1g11 \cdot x2g22 + b^2 \cdot x2g12 \cdot x1g21 + b^2 \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22 + a \cdot b \cdot x1^2 \cdot g11 \cdot g21 + a \cdot b \cdot x1g11 \cdot x2g22 + a \cdot b \cdot x2g12 \cdot x1g21 + a \cdot b \cdot x2^2 \cdot g12 \cdot g22) \right] \end{cases}$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

VI.3.12.H. Fugacidades y presión de saturación

$$\text{srk}_1(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow \text{b}_m(x_1, 1 - x_1) \\ \text{am} \leftarrow \text{a}_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ \text{db} \leftarrow \text{b}_{1p}(x_1) \\ \text{da} \leftarrow \text{a}_{1p}(T, x_1, k) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\text{srk}_2(T, v, x_1, k) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow \text{b}_m(x_1, 1 - x_1) \\ \text{am} \leftarrow \text{a}_m(T, x_1, 1 - x_1, k) \\ \text{db} \leftarrow \text{b}_{2p}(x_1) \\ \text{da} \leftarrow \text{a}_{2p}(T, x_1, k) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\text{as}_1(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{11}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{12}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\text{as}_2(T, v, x_1) \equiv \ln\left[\frac{v}{v + x_1 \cdot f_{21}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}\right] - \frac{x_1 \cdot f_{21}(T)}{v + x_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{12}(T)} - \frac{(1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}{v + x_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - x_1) \cdot f_{22}(T)}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_1(T, v, x_1, k) + \text{as}_1(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_1(T, v, x_1, k) + \text{as}_1(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_2(T, v, x_1, k) + \text{as}_2(T, v, x_1) - \ln(z_1(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_v(T, p, x_1, k) \\ \exp\left(\text{srk}_2(T, v, x_1, k) + \text{as}_2(T, v, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1, k))\right) \end{cases}$$

$$K_1(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{1V}(T, p, y_1, k)} \quad K_2(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{2V}(T, p, y_1, k)}$$

$$\gamma_1(T, p, x_1, k) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{1L}(T, p, 1, k)} \quad \gamma_2(T, p, x_1, k) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1, k)}{\Phi_{2L}(T, p, 0, k)}$$

$$f_{v1}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{1V}(T, p, y_1, k) \cdot y_1 \cdot p \quad f_{v2}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{2V}(T, p, y_1, k) \cdot (1 - y_1) \cdot p$$

$$f_{l1}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{1L}(T, p, y_1, k) \cdot y_1 \cdot p \quad f_{l2}(T, p, y_1, k) \equiv \Phi_{2L}(T, p, y_1, k) \cdot (1 - y_1) \cdot p$$

$$F1(T,p) \equiv K_1(T,p,1,1,0) - 1$$

$$F2(T,p) \equiv K_2(T,p,0,0,0) - 1$$

$$p0 \equiv 0.01 \text{ bar}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(F1(T,p0),p0)$$

$$p_{s2}(T) \equiv \text{root}(F2(T,p0),p0)$$

VI.3.12.I. Presión de burbuja y composición de la fase vapor

$$Fpb(T,ip,x_1,y_1,k) \equiv x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1$$

$$pbu(T, x_1, k) := \left[\begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ ip \leftarrow \frac{1}{p} \\ y_1 \leftarrow ip \cdot x_1 \cdot p_{s1}(T) \\ \text{while } \left| x_1 K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} ip \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpb(T, ip, x_1, y_1, k), ip)) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(T, \frac{1}{ip}, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{ip \cdot \text{bar}} \\ y_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pb(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k) \cdot 0 \cdot \text{bar}$$

$$ypb(T, x_1, k) := pbu(T, x_1, k)_1$$

VI.3.12.J. Temperatura de burbuja y composición de la fase vapor

$$FTb(iT,p,x_1,y_1,k) \equiv \ln \left[x_1 K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \right]$$

$$Tbu(p, x_1, k) := \left[\begin{array}{l} T \leftarrow 350 \text{ K} \\ y_1 \leftarrow \frac{x_1 \cdot p_{s1}(T)}{p} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left[x_1 K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) + (1 - x_1) K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \right] \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTb(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ y_1 \leftarrow x_1 \cdot K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right) \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ y_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Tb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k) \cdot K$$

$$yTb(p, x_1, k) := Tbu(p, x_1, k)_1$$

$$Fpr(T, p, x_1, y_1, k) \equiv \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1$$

VI.3.12.K. Presión de rocío y composición de la fase líquida

$$\text{pro}(T, y_1, k) := \left| \begin{array}{l} p \leftarrow p_{s1}(T) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ \text{while } \left| \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} + \frac{1 - y_1}{K_2(T, p, x_1, y_1, k)} - 1 \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(Fpr(T, p, x_1, y_1, k), p)) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1(T, p, x_1, y_1, k)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} p \\ \text{bar} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$Pr(T, y_1, k) := \text{pro}(T, y_1, k) \cdot \text{bar}$$

$$xpr(T, y_1, k) := \text{pro}(T, y_1, k)_1$$

VI.3.12.L. Temperatura de rocío y composición de la fase líquida

$$FTr(iT, p, x_1, y_1, k) \equiv \ln \left(\frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} + \frac{1 - y_1}{K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \right)$$

$$\text{Tro}(p, y_1, k) := \left| \begin{array}{l} T \leftarrow 370 \cdot K \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1 \cdot p}{p_{s1}(T)} \\ iT \leftarrow \frac{1}{T} \\ \text{while } \left| \ln \left(\frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} + \frac{1 - y_1}{K_2\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \right) \right| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} iT \leftarrow \text{root}(FTr(iT, p, x_1, y_1, k), iT) \\ x_1 \leftarrow \frac{y_1}{K_1\left(\frac{1}{iT}, p, x_1, y_1, k\right)} \end{array} \right. \\ \left(\begin{array}{l} \frac{1}{iT \cdot K} \\ x_1 \end{array} \right) \end{array} \right.$$

$$\text{Tr}(p, y_1, k) := \text{Tro}(p, y_1, k) \cdot K$$

$$x\text{Tr}(p, y_1, k) := \text{Tro}(p, y_1, k)_1$$

VI.3.12.M. Datos experimentales

$\text{Te} := 333.1\text{K}$	$x_e :=$	(0.0000	$y_e :=$	(0.0000	$p_e :=$	(0.1992
		0.0250		0.2730		0.2700
		0.0500		0.3400		0.2921
		0.1000		0.3850		0.3070
		0.2000		0.4040		0.3105
		0.3000		0.4100		0.3117
		0.4000		0.4220		0.3118
		0.5000		0.4380		0.3106 bar
		0.6000		0.4630		0.3076
		0.7000		0.5060		0.3010
0.8000	0.5830	0.2842				
0.9000	0.7200	0.2502				
0.9500	0.8300	0.2268				
0.9750	0.9050	0.2121				
1.0000	1.000	0.1960				
$\text{Te0} := 363.1\text{K}$	$x_{e0} :=$	(0.0330	$p_{e0} :=$	(0.9738	$y_{e0} :=$	(0.3040
		0.1110		1.0663		0.3790
		0.1150		1.0738		0.3770
		0.1760		1.0827		0.3870
		0.2360		1.0903		0.3950
		0.2590		1.0936		0.3970
		0.3270		1.0998		0.4090
		0.4180		1.1014		0.4320
		0.5840		1.0918		0.4840
		0.7290		1.0406		0.5700
0.8390	0.9591	0.6830				
0.9830	0.9146	0.7450				
$\text{Te1} := 303.1\text{K}$	$x_{e1} :=$	(0.0000	$y_{e1} :=$	(0.0000	$p_{e1} :=$	(0.0428
		0.0052		0.0540		0.0449
		0.0221		0.2236		0.0529
		0.0533		0.3457		0.0612
		0.0697		0.3628		0.0621
		0.0931		0.3617		0.0629
		0.2512		0.3784		0.0643
		0.3058		0.3838		0.0643 bar
		0.4082		0.3980		0.0643
		0.5484		0.4269		0.0640
0.6674	0.4696	0.0627				
0.7705	0.5361	0.0589				
0.8093	0.5773	0.0564				
0.9486	0.7635	0.0477				
1.0000	1.0000	0.0388				

$$\begin{array}{l}
 \text{Te2} := 323.0\text{K} \\
 \text{xe2} := \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.0904 \\ 0.1597 \\ 0.3047 \\ 0.4062 \\ 0.4114 \\ 0.4782 \\ 0.5556 \\ 0.7390 \\ 0.8201 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{ye2} := \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.3605 \\ 0.3726 \\ 0.3928 \\ 0.4089 \\ 0.4087 \\ 0.4201 \\ 0.4349 \\ 0.5274 \\ 0.5944 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{pe2} := \begin{pmatrix} 0.1224 \\ 0.1819 \\ 0.1849 \\ 0.1855 \\ 0.1863 \\ 0.1872 \text{ bar} \\ 0.1852 \\ 0.1845 \\ 0.1724 \\ 0.1617 \\ 0.1200 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Te3} := 339.0\text{K} \\
 \text{xe3} := \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.0887 \\ 0.1581 \\ 0.3028 \\ 0.4114 \\ 0.4174 \\ 0.4202 \\ 0.4782 \\ 0.5556 \\ 0.7390 \\ 0.8201 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{ye3} := \begin{pmatrix} 0.0000 \\ 0.3605 \\ 0.3664 \\ 0.3980 \\ 0.4174 \\ 0.4174 \\ 0.4174 \\ 0.4292 \\ 0.4545 \\ 0.5511 \\ 0.6207 \\ 1.0000 \end{pmatrix} \\
 \text{pe3} := \begin{pmatrix} 0.2608 \\ 0.3902 \\ 0.3948 \\ 0.3989 \\ 0.4013 \\ 0.4008 \\ 0.4008 \text{ bar} \\ 0.4000 \\ 0.3965 \\ 0.3704 \\ 0.3482 \\ 0.2650 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \text{erro}(k) := & \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe})-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te}, \text{xe}_i, k) - \text{pe}_i}{\text{pe}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe0})-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te0}, \text{xe0}_i, k) - \text{pe0}_i}{\text{pe0}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe1})-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te1}, \text{xe1}_i, k) - \text{pe1}_i}{\text{pe1}_i} \right)^2 + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe2})-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te2}, \text{xe2}_i, k) - \text{pe2}_i}{\text{pe2}_i} \right)^2 \dots \\
 & + \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{pe3})-1} \left(\frac{\text{Pb}(\text{Te3}, \text{xe3}_i, k) - \text{pe3}_i}{\text{pe3}_i} \right)^2
 \end{aligned}$$

VI.3.13. Cálculo de c_p sin el ajuste. (Propanol-Agua)

VI.3.13.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \qquad \text{L} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3$$

VI.3.13.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 512.6\text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25\text{K}$$

VI.3.13.B.1. Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.13.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Propanol

$$a_{o1} \equiv 1.257 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 0.00006319 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv 0.7775$$

$$\varepsilon_1 \equiv 239 \text{K}$$

$$v_1 \equiv 0.0000005615 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3027 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.470 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.5628$$

$$\varepsilon_2 \equiv 206 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 1.422 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot \left(1 - T_{r1}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot \left(1 - T_{r2}(T)^{0.5} \right) \right]$$

$$d^2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11} \cdot (1 + c_{11})}{T_{c1}^2}$$

$$d^2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12} \cdot (1 + c_{12})}{T_{c2}^2}$$

VI.3.13.D. Reglas de mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot \left(a_1(T) \cdot a_2(T) \right)^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$d^2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d^2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d^2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d^2a_2(T) + a_2(T) \cdot d^2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$d^2f_{22}(T) \equiv -v_2 \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv -v_{12} \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$d^2f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$d^2f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{12}(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{22}(T)$$

$$d^2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{12}(T)$$

$$d^2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{22}(T)$$

VI.3.13.E. Parámetros adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.13.F. Ecuación para la presión

$$pr(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T, y_1)}{v \cdot (v + F_1(T, y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T, y_1)}{v \cdot (v + F_2(T, y_1))}$$

VI.3.13.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c_5 \equiv 1$$

$$c_4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. \begin{array}{l} - (x_2^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2) \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. \begin{array}{l} - (x_2 b^2 - x_1 b^2 + a \cdot b + b^2 + x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} - a \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} - a \cdot x_2 \cdot g_{12}) \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

$$c1(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. \begin{array}{l} - (x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} - x_1^2 \cdot b^2 \cdot g_{21} - x_1 b^2 \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} - x_2^2 \cdot b^2 \cdot g_{12}) \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left. \begin{array}{l} - (b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22}) \end{array} \right\} \end{array} \right.$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

$$\text{dpdv}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ \frac{-R \cdot T}{(v - b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_1(T, y_1))^2} \right] + (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_2(T, y_1))^2} \right] \end{array} \right.$$

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ a_p \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ f_1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f_2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp_1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp_2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ \frac{R}{(v - b)} + \frac{a_p}{b} \cdot \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + f_1} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp_1}{(v + f_1)^2} + (1 - y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + f_2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp_2}{(v + f_2)^2} \end{array} \right.$$

$$\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv \left| \begin{array}{l} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ a_p \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ a_{2p} \leftarrow d^2a_m(T, y_1, k) \\ f_1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f_2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp_1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp_2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ f_{2p1} \leftarrow d^2F_1(T, y_1) \\ f_{2p2} \leftarrow d^2F_2(T, y_1) \\ \frac{T \cdot a_{2p}}{b} \cdot \ln\left(\frac{v + b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p1}}{fp_1}}{v + f_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_1}{(v + f_1)^2} \right] + 2 \cdot (1 - y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp_2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f_{2p2}}{fp_2}}{v + f_2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp_2}{(v + f_2)^2} \right] \end{array} \right.$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{\text{dpdt}(T, p, y_1, k)^2}{\text{dpdv}(T, p, y_1, k)} \quad \text{cpe}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0)$$

VI.3.13.H. Ecuaciones C DATA

$$\text{cpag}(T) \equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[20.9634 - 10.1344 \frac{\text{TK}}{100} + 2.8253 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 0.256738 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 380 \\ R \cdot \left[-22.0666 + 23.8366 \frac{\text{TK}}{100} - 6.11445 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.52745 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 590 \\ R \cdot \left[-40151.8 + 20428.8 \frac{\text{TK}}{100} - 3464.58 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 195.921 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right]$$

$$\text{cpagid}(T) \equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{\text{TK}} \\ F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{\text{TK}} \\ \left[33.295 + 25.47F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right]$$

$$\text{cpoh}(T) \equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ R \cdot \left[9.65084 + 5.18303 \frac{\text{TK}}{100} - 3.28012 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.807501 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 260 \\ R \cdot \left[24.6530 - 12.1271 \frac{\text{TK}}{100} + 3.37763 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 0.0460571 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 330 \\ R \cdot \left[132.404 - 110.083 \frac{\text{TK}}{100} + 33.0611 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 3.04439 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right]$$

$$\text{cpohid}(T) \equiv \left[\begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ F1 \leftarrow \frac{-3708.436}{\text{TK}} \\ F2 \leftarrow \frac{-1415.404}{\text{TK}} \\ \left[61.498 + 83.86F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 120.11F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \end{array} \right]$$

$$\text{cpliq}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) + y_1 \cdot \text{cpohid}(T) + (1 - y_1) \cdot \text{cpagid}(T)$$

VI.3.13.I. Datos experimentales

$$T_{\text{ex1}} \equiv 288.15 \text{ K}$$

$$c_{\text{pexp1}} \equiv c_{\text{peex1}} + x_{\text{ex1}} c_{\text{pag}}(T_{\text{ex1}}) + (1 - x_{\text{ex1}}) \cdot c_{\text{poh}}(T_{\text{ex1}})$$

$x_{\text{ex1}} \equiv$	0.01168	0.52	$c_{\text{pexp1}} =$	138.1655316666
	0.02655	1.14		137.7739905026
	0.0456	1.85		137.1881021923
	0.0602	2.55		136.8949279493
	0.07648	3.18		136.4174706426
	0.09816	3.7		135.4626749173
	0.12347	4.68		134.7209461439
	0.12778	4.77		134.5177556653
	0.1289	4.75		134.4215669562
	0.15249	5.42		133.4868422717
	0.1977	6.49		131.4814033998
	0.21565	7		130.7703432859
	0.24504	7.45		129.2210699295
	0.26417	8.1		128.5697395686
	0.29184	8.22		126.8074703011
	0.34682	9.28		124.127420994
	0.36506	9.37		122.9766334465
	0.40088	9.83		120.9999552693
	0.41022	10.24		120.7745958563
	0.42848	10.04		119.3324477961
	0.47682	10.75		116.7540886927
	0.50669	10.94		114.9121630324
	0.52512	11.26		113.9784506146
	0.55403	11.51		112.2618295621
	0.56745	11.41	$\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	111.248925566
	0.60666	11.77		108.9416404927
	0.6305	11.87		107.4199093999
	0.6809	12.45		104.5714174923
	0.69446	12.57		103.7689899077
	0.72021	12.62		102.0673298557
	0.74621	13.02		100.6986633955
	0.77251	13.21		99.0995892453
	0.79497	13.62		97.9817335261
	0.7986	13.7		97.814800478
	0.82575	13.79		96.0579045397
	0.85324	14.27		94.6678798862
	0.8542	14.35		94.6825752784
	0.874	14.49		93.4756677433
	0.87633	14.58		93.4071680182
	0.90908	14.93		91.5293285346
	0.92482	14.61		90.1386050698
	0.92982	14.32		89.5084769044
	0.94721	11.74		85.745511145
	0.95914	9.08		82.2739653423
	0.95992	8.9		82.0409053485
	0.9648	7.77		80.578940259
	0.97193	6.22		78.5439174951
	0.97732	5		76.9572593328
	0.98668	2.95		74.2705394071
	0.99379	1.39		72.2268771559

$$T_{ex2} \equiv 308.15 \text{ K}$$

$$c_{pex2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2} c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2}) \cdot c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	(0.03863		(1.81		(148.5614797313
	0.05567		2.67		148.111088621
	0.07873		3.64		147.3077541723
	0.08844		4.08		147.0010465619
	0.12012		5.2		145.6848264694
	0.12423		5.42		145.5887638248
	0.15036		6.19		144.3493436538
	0.1842		7.19		142.7470176459
	0.20158		7.57		141.7904802341
	0.23799		8.54		139.9605189472
	0.26345		9.18		138.6426223703
	0.27952		9.46		137.6868251201
	0.31904		10.23		135.4177020754
	0.34516		10.75		133.9290509133
	0.36856		11.2		132.5795701631
	0.38836		11.39		131.2469326053
	0.43076		12.05		128.6463350068
	0.48906		12.6		124.7130133087
	0.51351		12.87		123.1027866275
	0.55282		13.26		120.469812769
	0.58021		13.34		118.4434974807
	0.62322		13.52	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	115.3159903412
	0.64664	$c_{peex2} \equiv$	13.47		113.4649715734
	0.67627		13.47		111.1863982987
	0.70299		13.54		109.2016066045
	0.75029		13.48		105.5041946608
	0.77119		13.19		103.6069661276
	0.79711		13.11		101.5336951428
	0.81787		13.07		99.8972327337
	0.84859		12.78		97.2448374925
	0.86976		12.68		95.5168457198
	0.88676		12.34		93.8695306449
	0.90034		12.1		92.5852166027
	0.90993		11.96		91.7077370987
	0.92117		11.68		90.5633711316
	0.93137		11.3		89.3989820866
	0.94125		10.53		87.8692013255
	0.95004		9.45		86.1132425308
	0.9607		7.7		83.543479078
	0.97136		5.66		80.6837156252
	0.97833		4.29		78.7777164444
	0.99061		1.83		75.3733735551
	0.99517		0.94		74.1327055114

VI.3.13. Cálculo de c_p con el ajuste. (Propanol-Agua)

VI.3.13.A. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad L \equiv 10^{-3} \text{m}^3$$

VI.3.13.B. Constantes, propiedades críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T_{c1} \equiv 513.92 \text{K}$$

$$T_{c2} \equiv 647.25 \text{K}$$

VI.3.13.B.1 Temperatura reducida

$$T_{r1}(T) \equiv \frac{T}{T_{c1}} \quad T_{r2}(T) \equiv \frac{T}{T_{c2}}$$

VI.3.13.C. Ecuación c_p

Parámetros de asociación del Propanol

$$a_{o1} \equiv (1.2898 \cdot \text{Pa}) \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv (6.34710^{-5}) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{11} \equiv (0.765)$$

$$\varepsilon_1 \equiv (2418) \text{K}$$

$$v_1 \equiv (4.72710^{-7}) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Parámetros de asociación del Agua

$$a_{o2} \equiv 0.3105 \text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_2 \equiv 1.519 \text{E-}05 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$c_{12} \equiv 0.9645$$

$$\varepsilon_2 \equiv 1093 \text{K}$$

$$v_2 \equiv 7.784 \text{E-}06 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$a_1(T) \equiv a_{o1} \left[1 + c_{11} \cdot (1 - T_{r1}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$a_2(T) \equiv a_{o2} \left[1 + c_{12} \cdot (1 - T_{r2}(T)^{0.5}) \right]^2$$

$$da_1(T) \equiv \frac{-1}{T_{r1}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11}}{T_{c1}} \cdot \left[1 + c_{11} \cdot (1 - T_{r1}(T)^{0.5}) \right]$$

$$da_2(T) \equiv \frac{-1}{T_{r2}(T)^{0.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12}}{T_{c2}} \cdot \left[1 + c_{12} \cdot (1 - T_{r2}(T)^{0.5}) \right]$$

$$d^2a_1(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r1}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o1} \cdot c_{11} \cdot (1 + c_{11})}{T_{c1}^2}$$

$$d^2a_2(T) \equiv \frac{0.5}{T_{r2}(T)^{1.5}} \cdot \frac{a_{o2} \cdot c_{12} \cdot (1 + c_{12})}{T_{c2}^2}$$

VI.3.13.D. Reglas de Mezclado

$$a_{12}(T, k) \equiv (1 - k) \cdot (a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}$$

$$b_{12} \equiv (b_1 + b_2) \cdot 0.5$$

$$a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot a_1(T) + 2 \cdot y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot a_{12}(T, k) + (1 - y_1)^2 \cdot a_2(T)$$

$$b_m(y_1) \equiv y_1^2 \cdot b_1 + (1 - y_1)^2 \cdot b_2 + 2y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot b_{12}$$

$$da_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot da_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot da_2(T) + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))$$

$$d^2a_m(T, y_1, k) \equiv y_1^2 \cdot d^2a_1(T) + (1 - y_1)^2 \cdot d^2a_2(T) - \frac{1}{2} \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{1.5}} \cdot (a_1(T) \cdot da_2(T) + a_2(T) \cdot da_1(T))^2 + \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot (1 - k)}{(a_1(T) \cdot a_2(T))^{0.5}} \cdot (a_1(T) \cdot d^2a_2(T) + a_2(T) \cdot d^2a_1(T) + 2 \cdot da_1(T) \cdot da_2(T))$$

$$\varepsilon_{12} \equiv \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

$$v_{12} \equiv \min(v_1, v_2)$$

$$f_{11}(T) \equiv v_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) - 1 \right)$$

$$f_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) - 1 \right)$$

$$df_{11}(T) \equiv -v_1 \frac{\varepsilon_1}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df_{22}(T) \equiv -v_2 \frac{\varepsilon_2}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_1}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv -v_{12} \frac{\varepsilon_{12}}{T^2} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$df_{22}(T) \equiv v_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)$$

$$df_{12}(T) \equiv v_{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T} + 2 \right) \cdot \frac{\varepsilon_{12}}{T^3} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)$$

$$f_{21}(T) \equiv f_{12}(T)$$

$$F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{12}(T)$$

$$F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot f_{22}(T)$$

$$dF_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{12}(T)$$

$$dF_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot df_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot df_{22}(T)$$

$$d^2F_1(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{11}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{12}(T)$$

$$d^2F_2(T, y_1) \equiv y_1 \cdot d^2f_{12}(T) + (1 - y_1) \cdot d^2f_{22}(T)$$

VI.3.13.E. Parámetros Adimensionales

$$\alpha(T, p, y_1, k) \equiv \frac{a_m(T, y_1, k) \cdot p}{(R \cdot T)^2}$$

$$(T, p, y_1) \equiv \frac{p \cdot b_m(y_1)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{11}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{11}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{12}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{12}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{22}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{22}(T)}{R \cdot T}$$

$$\gamma_{21}(T, p) \equiv \frac{p \cdot f_{21}(T)}{R \cdot T}$$

VI.3.13.F. Ecuación para la presión

$$p_r(T, v, y_1, k) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(y_1)} - \frac{a_m(T, y_1, k)}{v \cdot (v + b_m(y_1))} - y_1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_1(T, y_1)}{v \cdot (v + F_1(T, y_1))} - (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \frac{F_2(T, y_1)}{v \cdot (v + F_2(T, y_1))}$$

VI.3.13.G. Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas y líquido y presión de saturación

$$c5 \equiv 1$$

$$c4(T, p, x_1, x_2) \equiv x_1 \cdot (\gamma_{11}(T, p) + \gamma_{21}(T, p)) + x_2 \cdot (\gamma_{22}(T, p) + \gamma_{12}(T, p)) - 1$$

$$c3(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left[- (x_1^2 \cdot g_{12} + x_1^2 \cdot g_{21} + b^2 + b - a - x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} - x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} - x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + x_1 \cdot x_2 \cdot g_{22} + x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2) \right] \end{array} \right.$$

$$c2(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left[- (x_2 b^2 - x_1 b^2 + a \cdot b + b^2 + x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b \cdot x_1 \cdot g_{21} + b \cdot x_2 \cdot g_{22} + b \cdot x_1 \cdot g_{11} + b \cdot x_2 \cdot g_{12} - a \cdot x_1 \cdot g_{21} - a \cdot x_2 \cdot g_{22} - a \cdot x_1 \cdot g_{11} - a \cdot x_2 \cdot g_{12}) \right] \end{array} \right.$$

$$c1(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left[- (x_1 b^2 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_1 g_{11} + x_2 b^2 \cdot g_{12} + b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} + b^2 \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} + b \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} + b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} - a \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} - a \cdot x_1 g_{11} \cdot x_2 g_{22} - a \cdot x_2 g_{12} \cdot x_1 g_{21} - a \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 g_{21} + a \cdot b \cdot x_2 g_{22} + a \cdot b \cdot x_1 g_{11} + a \cdot b \cdot x_2 g_{12} - x_1^2 \cdot b^2 \cdot g_{21} - x_1 b^2 \cdot x_2 g_{22} - x_2 b^2 \cdot x_1 g_{11} - x_2^2 \cdot b^2 \cdot g_{12}) \right] \end{array} \right.$$

$$c0(T, p, x_1, x_2, k) \equiv \left| \begin{array}{l} g_{11} \leftarrow \gamma_{11}(T, p) \\ g_{12} \leftarrow \gamma_{12}(T, p) \\ g_{21} \leftarrow \gamma_{21}(T, p) \\ g_{22} \leftarrow \gamma_{22}(T, p) \\ b \leftarrow (T, p, x_1) \\ a \leftarrow \alpha(T, p, x_1, k) \\ x_1 \leftarrow x_1 \\ x_2 \leftarrow x_2 \\ \left[- (b^2 \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + b^2 \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + b^2 \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_1^2 \cdot g_{11} \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_1 \cdot g_{11} \cdot x_2 \cdot g_{22} + a \cdot b \cdot x_2 \cdot g_{12} \cdot x_1 \cdot g_{21} + a \cdot b \cdot x_2^2 \cdot g_{12} \cdot g_{22}) \right] \end{array} \right.$$

$$z(T, p, x_1, k) \equiv \begin{pmatrix} c0(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c1(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c2(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c3(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c4(T, p, x_1, 1 - x_1, k) \\ c5 \end{pmatrix}$$

$$z_1(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_2) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4)$$

$$z_v(T, p, y_1, k) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z(T, p, y_1, k)))_4) = 0, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_4, \text{polyroots}(z(T, p, y_1, k))_2)$$

$$v_1(T, p, y_1, k) \equiv z_1(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_1(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_1(T, p, y_1, k)}$$

$$v_v(T, p, y_1, k) \equiv z_v(T, p, y_1, k) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\rho_v(T, p, y_1, k) \equiv \frac{1}{v_v(T, p, y_1, k)}$$

$$\text{dpdv}(T, p, y_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ \left[\frac{-R \cdot T}{(v - b)^2} + \frac{a}{b} \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + b)^2} \right] + y_1 \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_1(T, y_1))^2} \right] + (1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{(v + F_2(T, y_1))^2} \right] \right] \end{cases}$$

$$\text{dpdt}(T, p, y_1, k) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\ b \leftarrow b_m(y_1) \\ a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\ ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\ fl \leftarrow F_1(T, y_1) \\ f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\ fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\ fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\ \left[\frac{R}{(v - b)} + \frac{ap}{b} \cdot \left(\frac{1}{v + b} - \frac{1}{v} \right) + y_1 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + fl} - \frac{1}{v} \right) - \frac{y_1 \cdot R \cdot T \cdot fp1}{(v + fl)^2} + (1 - y_1) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{v + f2} - \frac{1}{v} \right) - \frac{(1 - y_1) \cdot R \cdot T \cdot fp2}{(v + f2)^2} \right] \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\text{cvr}(T, p, y_1, k) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
v \leftarrow v_1(T, p, y_1, k) \\
b \leftarrow b_m(y_1) \\
a \leftarrow a_m(T, y_1, k) \\
ap \leftarrow da_m(T, y_1, k) \\
a2p \leftarrow d2a_m(T, y_1, k) \\
f1 \leftarrow F_1(T, y_1) \\
f2 \leftarrow F_2(T, y_1) \\
fp1 \leftarrow dF_1(T, y_1) \\
fp2 \leftarrow dF_2(T, y_1) \\
f2p1 \leftarrow d2F_1(T, y_1) \\
f2p2 \leftarrow d2F_2(T, y_1) \\
\frac{T \cdot a2p}{b} \cdot \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + 2 \cdot y_1 \cdot R \cdot T^2 \cdot fp1 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p1}{fp1}}{v+f1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp1}{(v+f1)^2} \right] + 2 \cdot (1-y_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot fp2 \cdot \left[\frac{\frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \frac{f2p2}{fp2}}{v+f2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{fp2}{(v+f2)^2} \right]
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\text{cpr}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cvr}(T, p, y_1, k) - R - T \cdot \frac{dpdt(T, p, y_1, k)^2}{dpdv(T, p, y_1, k)} \quad \text{cpe}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) - y_1 \cdot \text{cpr}(T, p, 1, 0) - (1 - y_1) \cdot \text{cpr}(T, p, 0, 0)$$

VI.3.13.H. Ecuaciones CDATA

$$\begin{aligned}
\text{cpag}(T) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
TK \leftarrow \frac{T}{K} \\
R \cdot \left[20.9634 - 10.1344 \frac{TK}{100} + 2.8253 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 - 0.256738 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 380 \\
R \cdot \left[-22.0666 + 23.8366 \frac{TK}{100} - 6.11445 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 0.52745 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \text{ if } TK \leq 590 \\
\left[R \cdot \left[-40151.8 + 20428.8 \frac{TK}{100} - 3464.58 \left(\frac{TK}{100} \right)^2 + 195.921 \left(\frac{TK}{100} \right)^3 \right] \right] \text{ otherwise}
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{cpagid}(T) \equiv & \left\{ \begin{array}{l}
TK \leftarrow \frac{T}{K} \\
F1 \leftarrow \frac{-2770.56}{TK} \\
F2 \leftarrow \frac{-7187.15}{TK} \\
\left[33.295 + 25.47F1^2 \cdot \frac{\exp(F1)}{(1 - \exp(F1))^2} + 17.34F2^2 \cdot \frac{\exp(F2)}{(1 - \exp(F2))^2} \right] \cdot \frac{J}{\text{mol} \cdot K}
\end{array} \right.
\end{aligned}$$

$$\text{cpoh}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ \text{R} \cdot \left[9.65084 + 5.18303 \frac{\text{TK}}{100} - 3.28012 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 + 0.807501 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 260 \\ \text{R} \cdot \left[24.6530 - 12.1271 \frac{\text{TK}}{100} + 3.37763 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 0.0460571 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ if } \text{TK} \leq 330 \\ \text{R} \cdot \left[132.404 - 110.083 \frac{\text{TK}}{100} + 33.0611 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^2 - 3.04439 \left(\frac{\text{TK}}{100} \right)^3 \right] \text{ otherwise} \end{array} \right.$$

$$\text{cpohid}(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \text{TK} \leftarrow \frac{T}{K} \\ \text{F1} \leftarrow \frac{-3708.436}{\text{TK}} \\ \text{F2} \leftarrow \frac{-1415.404}{\text{TK}} \\ \left[61.498 + 83.86\text{F1}^2 \cdot \frac{\exp(\text{F1})}{(1 - \exp(\text{F1}))^2} + 120.11\text{F2}^2 \cdot \frac{\exp(\text{F2})}{(1 - \exp(\text{F2}))^2} \right] \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{array} \right.$$

$$\text{cpliq}(T, p, y_1, k) \equiv \text{cpr}(T, p, y_1, k) + y_1 \cdot \text{cpohid}(T) + (1 - y_1) \cdot \text{cpagid}(T)$$

VI.3.13.I. Datos experimentales

$$T_{ex1} \equiv 288.15 \text{ K}$$

$$c_{pex1} \equiv c_{peex1} + x_{ex1} c_{pag}(T_{ex1}) + (1 - x_{ex1}) \cdot c_{poh}(T_{ex1})$$

$x_{ex1} \equiv$	0.01168	0.52	138.1655316666
	0.02655	1.14	137.7739905026
	0.0456	1.85	137.1881021923
	0.0602	2.55	136.8949279493
	0.07648	3.18	136.4174706426
	0.09816	3.7	135.4626749173
	0.12347	4.68	134.7209461439
	0.12778	4.77	134.5177556653
	0.1289	4.75	134.4215669562
	0.15249	5.42	133.4868422717
	0.1977	6.49	131.4814033998
	0.21565	7	130.7703432859
	0.24504	7.45	129.2210699295
	0.26417	8.1	128.5697395686
	0.29184	8.22	126.8074703011
	0.34682	9.28	124.127420994
	0.36506	9.37	122.9766334465
	0.40088	9.83	120.9999552693
	0.41022	10.24	120.7745958563
	0.42848	10.04	119.3324477961
	0.47682	10.75	116.7540886927
	0.50669	10.94	114.9121630324
	0.52512	11.26	113.9784506146
	0.55403	11.51	112.2618295621
	0.56745	11.41	111.248925566
	0.60666	11.77	108.9416404927
	0.6305	11.87	107.4199093999
	0.6809	12.45	104.5714174923
	0.69446	12.57	103.7689899077
	0.72021	12.62	102.0673298557
	0.74621	13.02	100.6986633955
	0.77251	13.21	99.0995892453
	0.79497	13.62	97.9817335261
	0.7986	13.7	97.814800478
	0.82575	13.79	96.0579045397
	0.85324	14.27	94.6678798862
	0.8542	14.35	94.6825752784
	0.874	14.49	93.4756677433
	0.87633	14.58	93.4071680182
	0.90908	14.93	91.5293285346
	0.92482	14.61	90.1386050698
	0.92982	14.32	89.5084769044
	0.94721	11.74	85.745511145
	0.95914	9.08	82.2739653423
	0.95992	8.9	82.0409053485
	0.9648	7.77	80.578940259
	0.97193	6.22	78.5439174951
	0.97732	5	76.9572593328
	0.98668	2.95	74.2705394071
	0.99379	1.39	72.2268771559

$$T_{ex2} \equiv 308.15 \text{ K}$$

$$c_{pex2} \equiv c_{peex2} + x_{ex2} c_{pag}(T_{ex2}) + (1 - x_{ex2}) \cdot c_{poh}(T_{ex2})$$

$x_{ex2} \equiv$	(0.03863		(1.81		(148.5614797313
	0.05567		2.67		148.111088621
	0.07873		3.64		147.3077541723
	0.08844		4.08		147.0010465619
	0.12012		5.2		145.6848264694
	0.12423		5.42		145.5887638248
	0.15036		6.19		144.3493436538
	0.1842		7.19		142.7470176459
	0.20158		7.57		141.7904802341
	0.23799		8.54		139.9605189472
	0.26345		9.18		138.6426223703
	0.27952		9.46		137.6868251201
	0.31904		10.23		135.4177020754
	0.34516		10.75		133.9290509133
	0.36856		11.2		132.5795701631
	0.38836		11.39		131.2469326053
	0.43076		12.05		128.6463350068
	0.48906		12.6		124.7130133087
	0.51351		12.87		123.1027866275
	0.55282		13.26		120.469812769
	0.58021		13.34		118.4434974807
	0.62322		13.52	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	115.3159903412
	0.64664	$c_{peex2} \equiv$	13.47		113.4649715734
	0.67627		13.47		111.1863982987
	0.70299		13.54		109.2016066045
	0.75029		13.48		105.5041946608
	0.77119		13.19		103.6069661276
	0.79711		13.11		101.5336951428
	0.81787		13.07		99.8972327337
	0.84859		12.78		97.2448374925
	0.86976		12.68		95.5168457198
	0.88676		12.34		93.8695306449
	0.90034		12.1		92.5852166027
	0.90993		11.96		91.7077370987
	0.92117		11.68		90.5633711316
	0.93137		11.3		89.3989820866
	0.94125		10.53		87.8692013255
	0.95004		9.45		86.1132425308
	0.9607		7.7		83.543479078
	0.97136		5.66		80.6837156252
	0.97833		4.29		78.7777164444
	0.99061		1.83		75.3733735551
	0.99517		0.94		74.1327055114