

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MATEMÁTICAS APLICADAS: CÁLCULO DE PUNTOS CRÍTICOS
DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES

TÉSIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MAURICIO PEÑUELAS GALAZ

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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	Prof. Xochitl Arevalo Mora
Vocal	Prof. Eugenio Fautsch Tapia
Secretario	Prof. Amado Salvador Granados Aguilar
1er Suplente	Prof. Fernando Morales Morales
2do Suplente	Prof. Julio Martín Espinosa Casares

Departamento de Matemáticas
Facultad de Química
Ciudad Universitaria
UNAM

Amado Salvador Granados Aguilar

Mauricio Peñuelas Galaz

A Silvia Alicia,
Eduardo Pablo,
Eduardo y
Renata

Never assume
that simplicity cannot
equal fulfillment

INDICE

OBJETIVO.	1
INTRODUCCIÓN.	2
CAPÍTULO 1. CONCEPTO DE PUNTO CRÍTICO.	8
1.1 CONCEPTO DE EQUILIBRIO.	11
1.2 CRITERIO DE EQUILIBRIO.	13
CAPÍTULO 2. LÍMITE DE ESTABILIDAD Y PUNTO CRÍTICO.	23
2.1 CONCEPTO DE ESTABILIDAD Y LÍMITE DE ESTABILIDAD.	23
2.2 CRITERIO DE ESTABILIDAD Y LÍMITE DE ESTABILIDAD.	24
2.3 CRITERIO DE PUNTO CRÍTICO.	27
CAPÍTULO 3. CÁLCULO DE PUNTOS CRÍTICOS MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.	29
3.1 MÉTODO DE MICHELSEN.	29
3.2 ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA DE DOS PARÁMETROS.	31
3.3 DESARROLLO MATEMÁTICO.	35
3.3.1 DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FUGACIDAD.	35
3.3.2 DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FORMA CUADRÁTICA DE LA EXPANSIÓN EN SERIES DE TAYLOR DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ.	42
3.3.3 DESARROLLO DE LA FORMA CUADRÁTICA COMO UN POLINOMIO DE SEGUNDO GRADO EN $T^{1/2}$.	50
3.3.4 MÉTODO DE ITERACIÓN INVERSA.	53
3.3.5 ALGORITMO LR.	56
3.3.6 DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FORMA CÚBICA DE LA EXPANSIÓN EN SERIES DE TAYLOR DE LA ENERGÍA	

LIBRE DE HELMHOLTZ.	59
3.3.7 DERIVADA DE Q CON RESPECTO A λ Y κ .	63
CAPÍTULO 4. CÁLCULO Y RESULTADOS.	65
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.	78
BIBLIOGRAFIA	79

OBJETIVO.

i) Aplicar conceptos y fundamentos de cálculo vectorial diferencial e integral y álgebra lineal en la teoría termodinámica de equilibrio y estabilidad de fases con el propósito de obtener las expresiones matemáticas que permitan calcular los puntos críticos de mezclas multicomponentes mediante el empleo de ecuaciones de estado cúbicas.

ii) Desarrollar una herramienta confiable y de uso práctico para situaciones reales en donde se cuenta con una mezcla cuyas propiedades críticas se desconocen.

INTRODUCCIÓN.

El cálculo de Puntos Críticos de mezclas multicomponentes desempeña un papel crucial en el campo de la Ingeniería Química.

El conocimiento de estos puntos nos permite mejorar la operación en equipos de procesos, optimizar procesos, determinar el comportamiento de un sistema a condiciones específicas, etc.

En la literatura existen valores de temperatura y presión críticas reportados para componentes puros, no así para mezclas por lo que se hace patente la necesidad de idear una manera de calcular puntos críticos en mezclas multicomponentes.

Visto desde un diagrama Líquido-Vapor el punto crítico es aquel punto que une las líneas de puntos de rocío y de burbuja de una mezcla (Figura 1.1).

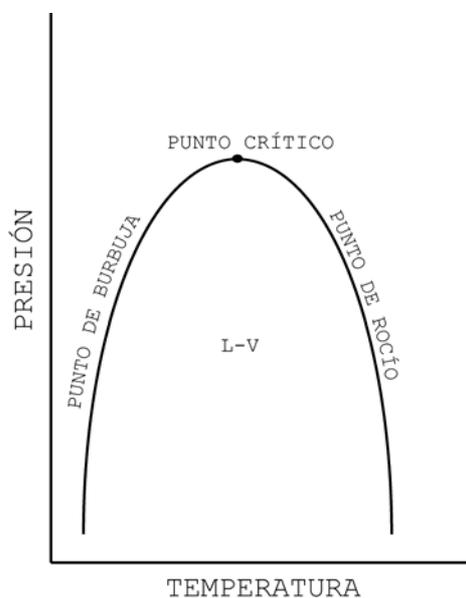


FIGURA 1.1 Punto Crítico

Las coordenadas de este punto (T_c, P_c) representan las condiciones de temperatura y presión bajo las cuales el sistema presenta físicamente el fenómeno de opalescencia,

es decir, que la línea de interface líquido-vapor se difumina.

ESTABILIDAD TERMODINÁMICA.

Podemos decir que un sistema se encuentra en estado de equilibrio si los flujos netos (calor, masa, trabajo) tanto dentro del sistema como entre él y su ambiente, son iguales a cero y si las propiedades del sistema no varían con el tiempo.

El estado de equilibrio se presentará siempre, dado un tiempo suficiente, como un estado final de un sistema cerrado.

Suponiendo un sistema en equilibrio que es sometido a una pequeña perturbación (un pequeño cambio en la temperatura o en la presión, por ejemplo).

i) Si el sistema regresa a su estado de equilibrio inicial se dice que este estado de equilibrio es estable (Figura 1.2).

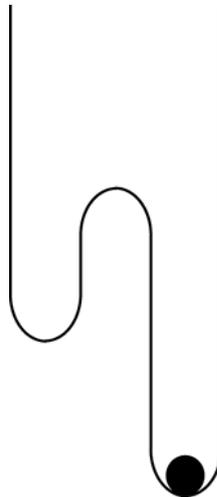


FIGURA 1.2 Estado Estable

ii) Si el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro, en donde una perturbación mayor a la anterior no le provocara cambios se dice que el estado inicial es un estado de equilibrio metaestable (Figura 1.3).

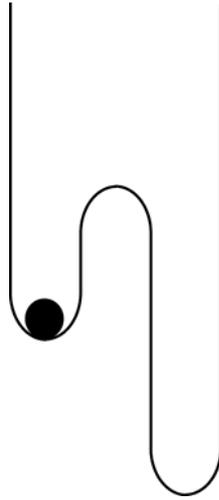


Figura 1.3 Estado Metaestable

Es entonces de esperar que se encuentre un punto en donde la mínima perturbación hará que el sistema pase a un estado más estable, este punto es llamado el límite de estabilidad. [Beegle, B. L. 1974].

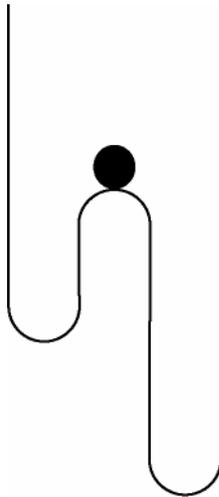


Figura 1.4 Límite de Estabilidad

Imaginemos un recipiente perfectamente liso que contiene agua, que no presente rugosidades en sus paredes, de tal forma que no permita la formación de centros de nucleación. Si paulatinamente se calienta el agua, en el microondas por ejemplo, el tiempo suficiente para llegar a las condiciones en que el agua debería empezar a ebullición, pero esto no sucede y notamos que aún seguimos calentando

el sistema por arriba de la temperatura de ebullición y el agua no cambia de fase. Este estado donde el sistema soporta perturbaciones de cierta magnitud sin cambio en la fase es llamado estado de equilibrio metaestable. El sistema se encuentra a condiciones que normalmente se refieren a un equilibrio líquido-vapor, sin embargo el agua dentro del horno sigue en estado líquido.

Si el experimento continúa y la temperatura sigue aumentando el sistema se aproximará a un punto en donde la mínima perturbación lo enviará a un estado de mayor estabilidad. Este punto se conoce como el límite de estabilidad y para el caso de que nuestro sistema alcance este punto cualquier perturbación, como abrir la puerta del horno hará que nuestro sistema pase de la fase líquida a una fase más estable (vapor) de una manera espontánea e instantánea.

Un punto crítico se localiza sobre la curva de límite de estabilidad (curva espinodal) del sistema, Figura 1.5

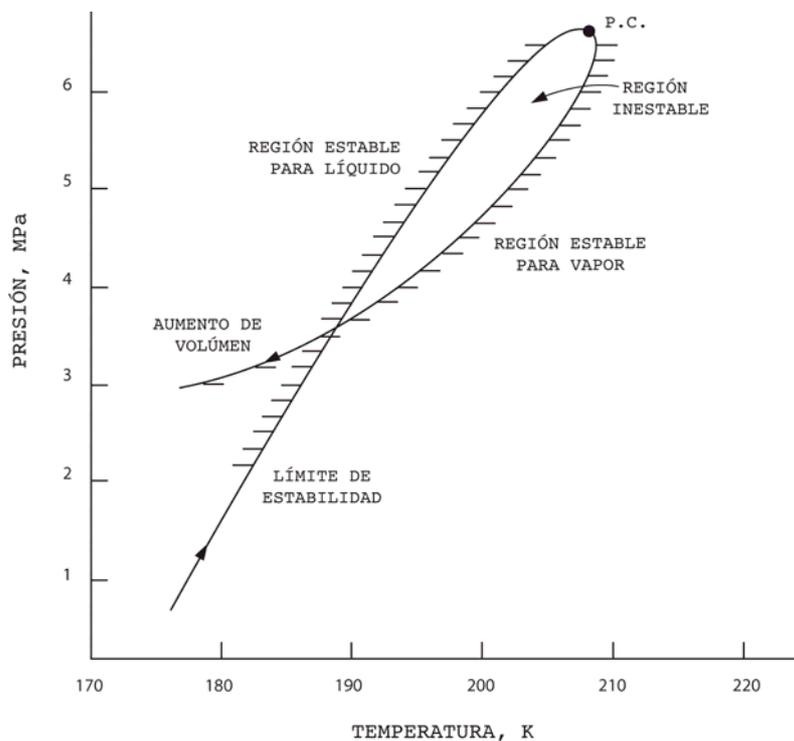


Figura 1.5 Límite de Estabilidad

La figura muestra la curva de límite de estabilidad de una mezcla de 7 componentes (Heidemann, 1980) en una gráfica presión-temperatura.

A un volumen dado se obtiene la temperatura crítica y la presión se calcula para este par volumen, temperatura. La gráfica muestra la dirección en que el volumen aumenta. La curva de saturación líquido-vapor es tangente a la curva de límite de estabilidad en el punto crítico. Tal curva de saturación no se muestra en esta gráfica.

En general el límite de enfriamiento del vapor está dado por la zona de mayor volumen en la gráfica, mientras que el límite de calentamiento del líquido está en la zona de menor volumen.

Cuando la densidad del fluido es alta la presión tiende a valores negativos, este es un comportamiento típico de los sistemas líquido-vapor y nos muestra que conforme la temperatura se va elevando la fase líquida seguirá siendo la más estable. (Heidemann, 1980).

CAPÍTULO 1. CONCEPTO DE PUNTO CRÍTICO.

“Se ha averiguado por medios experimentales que las variaciones de dos estados coexistentes de la misma sustancia están limitadas, en algunos casos, en una dirección por un estado terminal en el que la división de los estados coexistentes se desvanece. Este estado se denomina estado crítico”.

Esta definición fue presentada por Gibbs en su documento pionero “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” en 1876.

En un diagrama P-T (figura 1.6), para una sustancia pura, se observa que la curva de vaporización termina en el punto (C), llamado crítico. Las coordenadas (P_c, T_c) de este punto representan la presión y la temperatura por encima de las que el sistema se encuentra en fase fluida.

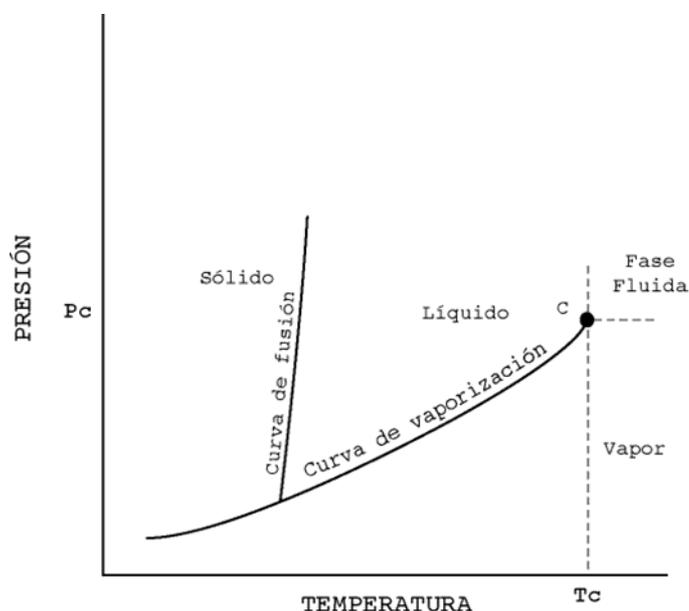


Figura 1.6 Punto Crítico

La fase fluida es aquella que existe a presiones y temperaturas superiores a las críticas. En general una fase líquida puede ser vaporizada mediante una reducción de

presión a temperatura constante, mientras que una fase vapor puede ser condensada por una reducción de temperatura a presión constante. La fase fluida no satisface ninguna de estas dos definiciones, por lo que no puede llamársele vapor o líquido.

La figura 1.6 únicamente presenta los límites de fase en un diagrama P-T y no proporciona ninguna información respecto del volumen del sistema.

Si consideramos una serie de isotermas con el fin de trazar una gráfica de presión en función del volumen molar o específico de cada isoterma, se obtiene el diagrama P-V de la figura 1.7

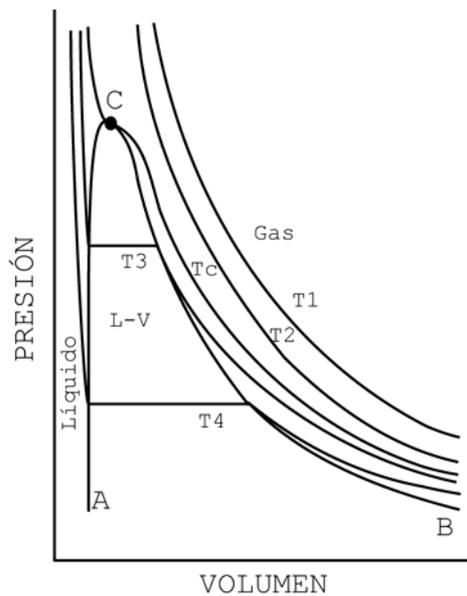


Figura 1.7 Diagrama P-V

Las líneas identificadas como (T₁) y (T₂) representan isotermas por encima de la temperatura crítica, mientras que las identificadas con (T₃) y (T₄) corresponden a temperaturas inferiores y en ellas podemos distinguir tres secciones. Las secciones horizontales representan una zona de coexistencia de fases líquida y vapor. La presión constante a la que esto ocurre para una temperatura en particular se denomina presión de vapor y se encuentra en

el punto en la figura 1.7 donde la isoterma cruza la curva de saturación. La unión de todos estos puntos constituyen la curva en forma de cúpula identificada como ACB, donde la mitad izquierda (AC) representa a un líquido saturado y la mitad derecha (CB) a un vapor saturado.

La región determinada por esta curva (ACB) corresponde a la zona de coexistencia de fases Líquido-Vapor, mientras que las regiones de la derecha e izquierda corresponden, respectivamente, a las zonas de vapor y de líquido.

La pronunciada pendiente de las isothermas en la región líquida se debe a que el volumen de los líquidos varía muy poco con grandes variaciones de presión (los líquidos se conocen como fluidos incompresibles).

En la región Líquido-Vapor los segmentos horizontales de las isothermas se hacen progresivamente más cortos conforme aumenta la temperatura hasta reducirse finalmente a un punto en (C). Esta isoterma llamada "isoterma crítica" y representada por (T_c) presenta una inflexión horizontal en el punto (C). Éste es el punto crítico, en el cual las fases no se pueden distinguir una de otra debido a que sus propiedades son iguales y no puede ser condensada por medios mecánicos.

1.1 CONCEPTO DE EQUILIBRIO.

Para una mezcla multicomponente, el estado de equilibrio significa que el sistema no presenta cambios macroscópicos con respecto del tiempo. De esta manera por equilibrio de fases, se entiende al proceso estacionario de intercambio molecular de cada uno de los componentes de una fase a la otra y viceversa.

En termodinámica el equilibrio significa que no hay cambio en las propiedades de un material con respecto al tiempo. El equilibrio requiere de un balance de todos los

potenciales que pueden causar un cambio; sin embargo, la rapidez de cambio, y por tanto la rapidez de aproximación al equilibrio, es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado real y el estado de equilibrio. En consecuencia, la rapidez de cambio se hace muy lenta cuando el sistema se aproxima al equilibrio.

Una vez alcanzado el estado de equilibrio el sistema permanece en él, a menos que por intervención externa se desplace hacia otro estado; este proceso, por el cual el sistema alcanza el estado de equilibrio es un proceso irreversible, mientras que el proceso contrario es imposible.

1.2 CRITERIO DE EQUILIBRIO.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA.

El fundamento empírico en que se basa la primera ley de la termodinámica es la demostración experimental del principio de equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico conocido como el experimento de Joule y la formulación del principio de energía. Como resultado se postuló una función de estado U llamada energía interna y el principio de que la energía interna total de un sistema y el medio se conserva. Para un sistema cerrado esta función de estado está definida como:

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2.1)$$

Donde ΔU es el cambio en la energía interna, entre el estado de referencia y otro estado posterior, Q es el calor que el sistema absorbe y W es el trabajo aplicado sobre el sistema en el proceso de cambio. El calor está definido como la entidad que fluye entre regiones con diferentes temperaturas debido a que existe un gradiente. Q y W no son funciones de estado, esto quiere decir, que dependen de la trayectoria del proceso.

Siendo U una función de estado, se tiene que

$$\oint dU = 0 \quad (1.2.2)$$

Y como paso a seguir se tiene que dU es una diferencial exacta

$$dU = \delta Q + \delta W + \zeta \quad (1.2.3)$$

Donde δQ y δW no son diferenciales exactas. La energía interna está entonces definida excepto por una constante aditiva.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA.

El segundo postulado de la termodinámica establece la existencia de una segunda función de estado llamada entropía y denotada por S la cual para un sistema cerrado presenta la propiedad de

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1.2.4)$$

Donde el recíproco de la temperatura absoluta es un factor de integración para el diferencial δQ .

Más allá de esto, la segunda ley postula que el cambio total de la entropía de un sistema y sus alrededores resultante de un proceso reversible es igual a cero, y positivo para procesos irreversibles

$$\Delta S_{total} \geq 0 \quad (1.2.5)$$

Como la entropía es una función de estado, dS es una diferencial total por lo que

$$\oint dS = 0 \quad (1.2.6)$$

Solo cuando el proceso es reversible, esto es, cuando el sistema en consideración está en equilibrio se satisface que

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1.2.7)$$

En caso contrario, la dirección del proceso irreversible y espontáneo debe satisfacer la desigualdad de Clausius

$$\delta S > \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2.8)$$

Para un sistema aislado, o sea, que no intercambia calor con los alrededores. El proceso espontáneo debe ir en la dirección en que la entropía del sistema aumenta. Esto significa que en sistema en equilibrio es un estado de máxima entropía.

$$(\delta S)_{V,U,n} \geq 0 \quad (1.2.9)$$

TRABAJO.

El trabajo realizado sobre ó por un sistema cerrado es el resultado de fuerzas externas que actúan sobre el sistema. Si asumimos que no hay presentes fuerzas electromagnéticas y tensión superficial, la única fuerza que realiza trabajo sobre el sistema es la presión externa.

Cuando una presión ejecuta un trabajo sobre un elemento de volumen de un fluido sabemos que la cantidad de trabajo realizado es el producto de la fuerza y la velocidad de expansión ó contracción de la superficie del fluido.

Haciendo el vector velocidad u y el vector normal n al elemento superficial diferencial dA , la cantidad de conversión de trabajo en energía viene dado por

$$\frac{\Delta W_{rev}}{\Delta t} = \iint_{\text{superficie}} (-P(n \cdot u) dA) = -P \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (1.2.10)$$

Donde V es el volumen total del sistema. La cantidad diferencial de trabajo realizado esta dada por

$$\delta W_{rev} = -PdV \quad (1.2.11)$$

El cambio en el volumen es positivo si el fluido se expande y negativo si el fluido se contrae.

ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA.

La ecuación fundamental de energía para un compuesto puro es $U=U(S,V)$. La relación fundamental entre la diferencial exacta de la energía interna, las propiedades intensivas T y P y las diferenciales de las propiedades extensivas S y V y considerando además que U es una función de estado, la diferencial exacta de la energía interna es independiente de la trayectoria del proceso.

Considerando lo anterior podemos sustituir TdS por δQ y $-PdV$ por δW en la ecuación (1.2.3) y obtener

$$dU = TdS - PdV \quad (1.2.12)$$

Las diferenciales exactas de las propiedades extensivas son consideradas como desplazamientos virtuales de un estado de equilibrio a otro, siendo T y P la temperatura y presión del sistema en equilibrio. De esta ecuación se obtiene

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} \quad (1.2.13)$$

Si consideramos ahora el sistema abierto con intercambio de materia, la energía interna del sistema se hace dependiente del número de moles $U = U(S, V, n_1, \dots, n_n)$, la entropía y el volumen del sistema. Como la energía interna es una diferencial exacta se observa que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i \quad (1.2.14)$$

en donde el potencial químico se define en la siguiente forma

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (1.2.15)$$

OTRAS FUNCIONES TERMODINÁMICAS.

Mediante el tratamiento matemático de la transformada de Legendre, Beegle (1974), obtiene ecuaciones equivalentes a la relación fundamental.

Se definen 3 funciones termodinámicas, entalpía H , energía de Gibbs G y energía de Helmholtz A

$$\begin{aligned} H &= U + PV = TS + \sum_i \mu_i n_i \\ G &= U + PV - TS + \sum_i \mu_i n_i \\ A &= U - TS = -PV + \sum_i \mu_i n_i \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

Posteriormente se obtienen las relaciones diferenciales

$$\begin{aligned}
dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\
dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\
dA &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i
\end{aligned}
\tag{1.2.17}$$

Y en específico para nuestro caso, se pueden obtener las siguientes relaciones para la energía de Helmholtz (Mollerup, Michelsen: An outline of classical thermodynamics).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,n} = -P \tag{1.2.18}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,n} = -S \tag{1.2.19}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \mu_i \tag{1.2.20}$$

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right)_{V,n} = U \tag{1.2.21}$$

El criterio termodinámico del equilibrio entre fases se expresa en términos de propiedades especiales; la termodinámica proporciona también las ecuaciones que relacionan estas propiedades con la temperatura, la presión y las composiciones de las fases (para el caso de mezclas multicomponentes).

Consideremos un sistema heterogéneo, aislado y a volumen constante formado por dos fases (α, β). Existe transferencia de calor e intercambio de materia entre las fases, pero no reacciones químicas.

$$U_{total} = U^\alpha + U^\beta \tag{1.2.22}$$

$$V_{total} = V^\alpha + V^\beta \tag{1.2.23}$$

Por lo tanto:

$$d(U_{total}) = dU^\alpha + dU^\beta = 0 \quad (1.2.24)$$

$$d(V_{total}) = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \quad (1.2.25)$$

Para cada fase se cumple la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (1.2.26)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - PdV^\beta + \sum_i^c \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (1.2.27)$$

Donde c es el número de componentes.

$$S_{total} = S^\alpha + S^\beta \quad (1.2.28)$$

$$dS_{total} = dS^\alpha + dS^\beta > 0 \quad (1.2.29)$$

Despejando S^α y S^β de (1.2.26) y (1.2.27) y sustituyendo en (1.2.29) se obtiene:

$$dS_{total} = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{1}{T^\alpha} PdV^\alpha - \frac{1}{T^\alpha} \sum_i^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{1}{T^\beta} PdV^\beta - \frac{1}{T^\beta} \sum_i^c \mu_i^\beta dn_i^\beta > 0 \quad (1.2.30)$$

De (1.2.24) y de (1.2.25) se tiene:

$$dU^\alpha = -dU^\beta \quad (1.2.31)$$

$$dV^\alpha = -dV^\beta \quad (1.2.32)$$

Como no hay reacciones químicas, entonces:

$$n_{i_{total}} = n_i^\alpha + n_i^\beta \quad (1.2.33)$$

$$d(n_{i_{total}}) = d(n_i^\alpha + n_i^\beta) = 0 \quad (1.2.34)$$

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (1.2.35)$$

Si se sustituyen (1.2.31), (1.2.32) y (1.2.35) se obtiene:

$$dS_{total} = \left(\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right) dU^\beta + \left(\frac{P}{T^\beta} - \frac{P}{T^\alpha} \right) dV^\beta + \sum_i^c \left(\frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} - \frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} \right) dn_i^\beta > 0 \quad (1.2.36)$$

Analizando el último término del lado derecho de la ecuación anterior, tenemos que cuando se alcanza el

equilibrio, $dS_{total}=0$, esto se cumple cuando el coeficiente dn_i^β no es cero, entonces $\left(\frac{\mu_i^\beta}{T^\beta}-\frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha}\right)=0$. Lo que nos lleva a

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha \quad (1.2.37)$$

Dos fases estarán en equilibrio con respecto a la transferencia de un componente dado, si el potencial químico de ese componente en ambas fases es igual.

Para propósitos de cálculo en ingeniería química, el potencial químico es una propiedad que no tiene un sentido físico muy claro. G. N. Lewis demostró que una propiedad con mayor significado físico, equivalente al potencial químico, puede ser obtenida y se denomina fugacidad (la cual posee unidades de presión), y podemos considerarla físicamente como una presión termodinámica.

FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

EL potencial químico de referencia para una especie pura (μ_i°) es equivalente a la energía molar de Gibbs; que se determina como la suma de la energía residual de Gibbs y la energía de Gibbs del gas ideal

$$\mu_i^\circ = G_i^r(T, P, n) + G_i^*(T, P, n) \quad (1.2.38)$$

El potencial químico configuracional está entonces definido por (1.2.38) excepto por una constante dependiente de la temperatura. La expresión del potencial químico configuracional para un gas ideal puro se obtiene de la expresión de la energía configuracional de Gibbs

$$G^C = G^r(T, P, n) + nRT \left(\ln(P/kT) + \sum x_i \ln x_i \right) \quad (1.2.39)$$

haciendo $G^r = 0$ y $n = n_i = 1$ se obtiene

$$\mu_i^{*c}(T, P) = RT \ln P - RT \ln kT \quad (1.2.40)$$

Como las propiedades configuracionales incluyen todos los términos dependientes de la densidad y la presión

$$\mu_i^*(T, P) = RT \ln P + \theta_i(T, S_i^\circ) \quad (1.2.41)$$

Donde θ_i depende de la temperatura y la entropía. Definimos la fugacidad f_i de una sustancia pura por una ecuación que se reduzca a (1.2.41) cuando la sustancia sea un gas ideal.

$$\mu_i^\circ(T, P) = RT \ln f_i + \theta_i(T, S_i^\circ) \quad (1.2.42)$$

Combinando (1.2.38), (1.2.40) y (1.2.41) se obtiene

$$RT \ln \varphi_i = G_i^r(T, P) = A_i^r(T, V_i) + RT(Z - 1) - RT \ln Z \quad (1.2.42)$$

Donde φ_i es el coeficiente de fugacidad para un gas ideal puro.

Como en el caso configuracional, el potencial químico está definido como

$$\mu_i(T, P, n) = G_i(T, P, n) = G_i^r(T, P, n) + G_i^*(T, P, n) \quad (1.2.43)$$

Utilizando (1.2.39) con $G^r = 0$ se obtiene

$$\mu_i^*(T, P, n) = RT \ln P x_i + \theta_i(T, S_i^\circ) \quad (1.2.44)$$

Para una mezcla de gases ideales. Si la mezcla es no ideal se define la fugacidad del componente i de la mezcla como f_i y se obtiene

$$\mu_i(T, P, n) = RT \ln f_i + \theta_i(T, S_i^\circ) \quad (1.2.45)$$

en donde $\theta_i(T, S_i^\circ) = -RT \ln P x_i$. Entonces

$$\mu_i(T, P, n) = RT \ln(f_i / P x_i) = RT \ln \varphi_i \quad (1.2.46)$$

En una mezcla de gases ideales la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En mezclas reales

la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial corregida por su no idealidad.

Las expresiones que definen a la fugacidad en cada fase son función del coeficiente de fugacidad que es el que se encarga de corregir la no idealidad en cada fase. Así, la fugacidad para una fase j está dada por

$$f_i^j = x_i P \varphi_i^j \quad (1.2.47)$$

Si se profundiza en el desarrollo de propiedades residuales de mezclas se pueden obtener estas dos ecuaciones

$$G^r(T, V, n) = A^r(T, V, n) + PV - nRT \quad (1.2.48)$$

$$G^r(T, P, n) = G^r(T, V, n) - nRT \ln z \quad (1.2.49)$$

Utilizando estas dos ecuaciones para la energía residual de Helmholtz obtenemos

$$\begin{aligned} RT \ln \varphi_i &= \left(\frac{\partial G^r(T, P, n)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \\ &= \left(\frac{\partial A^r(T, V, n)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - RT \ln Z \end{aligned} \quad (1.2.50)$$

Y podemos establecer para el potencial de Helmholtz

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) &= \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \\ \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) &= \frac{\partial^2 \ln \varphi_i}{\partial n_j \partial n_k} \end{aligned} \quad (1.2.51)$$

CAPÍTULO 2. LÍMITE DE ESTABILIDAD Y PUNTO CRÍTICO.

El problema de estabilidad aparece en dos distintos niveles. Existe el problema de estabilidad mutua de dos sistemas simples que concierne a la estabilidad de una partición predicha de energía, volumen ó número de moles entre tales sistemas, separados por una pared apropiada, pero también existe un problema de estabilidad intrínseca, que aparece aún en un sistema cerrado simple.

2.1 CONCEPTO DE ESTABILIDAD Y LÍMITE DE ESTABILIDAD.

Para poder conceptuar la estabilidad y el límite de estabilidad termodinámicos, hacemos uso de un ejemplo simple en el cual consideramos un líquido puro (en una sola fase) subenfriado en un ambiente isotérmico (Fig. 2.1.1).

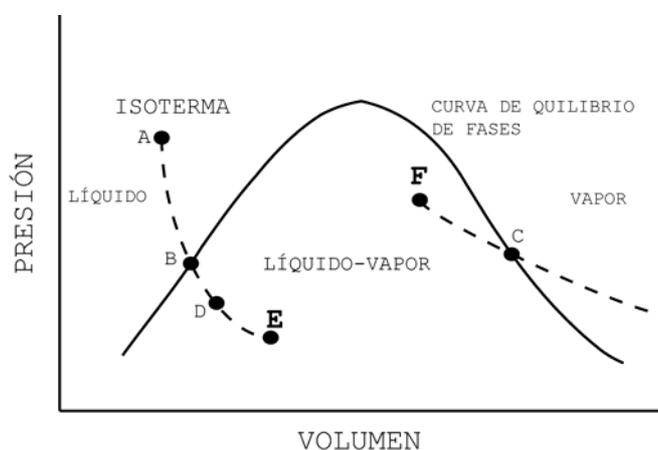


Figura 2.1.1

Cuando se reduce la presión hasta llegar a la de saturación, esperaríamos que ocurriese la ebullición. Este evento sucede usualmente y entonces, al pasar de (B) a (C), aparece el vapor. Sin embargo, si el recipiente posee una superficie idealmente lisa y el líquido está libre de impurezas que puedan ser centros de nucleación, podemos

sobrecalentar el líquido pasando por el interior del domo de la figura 2.1.1 hacia (D). Si reducimos aún más la presión, encontramos experimentalmente que hay un punto límite antes de que ocurra un cambio de fase espontáneo, al cual llamamos límite de estabilidad, representado con el punto (E) en la figura.

Los puntos comprendidos entre (B) y (E) representan estados metaestables, esto indica que existe una fase más estable (es decir, vapor) pero, aún cuando haya perturbaciones pequeñas en el sistema, no se alterará el estado en el que se encuentra. Por consecuencia, la presión más baja que logremos alcanzar mostrará que existe un límite termodinámico real en el cual la más pequeña reducción en presión, llevará a nuestro sistema a un cambio de fase. Esta condición se denomina límite de estabilidad intrínseca.

2.2 CRITERIO DE ESTABILIDAD Y LÍMITE DE ESTABILIDAD.

El cambio en la energía de Helmholtz para una variación entre dos estados está dada por

$$A - A_0 = -S(T - T_0) - P(V - V_0) + \sum \mu_i(n_i - n_{i0}) \quad (2.2.1)$$

Al analizar la estabilidad de fases homogéneas, una fase dada a condiciones $(T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0})$ será estable si para cada variación isotérmica en el estado original se presenta un estado nuevo $(T_0, V, n_1, n_2, \dots, n_N)$ en donde el cambio de la energía libre de Helmholtz sea mayor que cero.

$$\left[A - A_0 + P_0(V - V_0) - \sum_{i=1}^N \mu_{i0}(n_i - n_{i0}) \right]_{T_0} > 0 \quad (2.2.2)$$

En (2.2.1), la presión P_0 y los potenciales químicos μ_{i0} son todos evaluados en el punto de prueba (el estado inicial), y $A - A_0$ es la diferencia en la energía libre de Helmholtz entre el estado final y el estado inicial.

Una segunda condición debe satisfacerse para una variación no isotérmica, a presión y volumen constante

$$[A - A_0 + S_0(T - T_0)]_{V_0, n_{j0}} > 0 \quad (2.2.3)$$

Esta segunda condición casi siempre se cumple debido a que la capacidad calorífica a volumen constante es positiva. Si las dos desigualdades (2.2.2) y (2.2.3) no se satisfacen para cualquier cambio en una región cercana al punto de prueba, entonces existe un estado de menor energía interna para la mezcla que la separa en dos fases.

Una variación del tipo

$$\begin{aligned} \Delta V &= kV_0 \\ \Delta n_i &= kn_{i0}, \quad i=1, \dots, N \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

no califica como un cambio tanto en la fase como en la fracción mol y la densidad, y por consiguiente la presión y el potencial químico permanecerán constantes bajo estas variaciones. Para eliminar esta posibilidad, definimos

$$\Delta V = 0 \quad (2.2.5)$$

Reduciendo (2.2.2) a

$$[A - A_0]_{T_0, V_0} > \sum_{i=1}^N \mu_{i0} \Delta n_i \quad (2.2.6)$$

Reordenando la ecuación anterior

$$A > A_0 + \sum_{i=1}^N \mu_{i0} (n_i - n_{i0}) \quad (2.2.7)$$

Para resolver este problema se realiza una expansión en series de Taylor de la energía libre de Helmholtz en el punto de prueba, obteniendo

$$\begin{aligned} A &= A_0 + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right) \Delta n_i + \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + 0 \Delta n_4 \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

La cual puede también escribirse de la forma

$$\begin{aligned} \left[A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_{i0} \Delta n_i \right]_{T_0, V_0} &= \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + 0(\Delta n^4) > 0 \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

La estabilidad del punto de prueba requiere que esta cantidad sea positiva para cualquier Δn .

La estabilidad está asegurada si la forma cuadrática de la ecuación (2.2.9) es positiva-definida. En el punto de prueba $(T_0, V_0, n_{10}, n_{20}, \dots, n_{N0})$ sobre el límite de estabilidad la forma cuadrática es positiva-semidefinida. En estos puntos la estabilidad está determinada por las propiedades de la forma cúbica y los términos de orden superior.

Una condición necesaria para que un punto se encuentre en el límite de estabilidad es que el determinante de la matriz Q de elementos

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \quad (2.2.10)$$

sea igual con cero.

$$\det Q = 0 \quad (2.2.11)$$

Ó en forma equivalente, deberá existir un vector

$$\Delta N = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T \quad (2.2.12)$$

tal que

$$Q \Delta N = 0 \quad (2.2.13)$$

2.3 CRITERIO DE PUNTO CRÍTICO.

Las bases de la teoría de puntos críticos fueron establecidas por Gibbs (1876) quien mostró que una fase crítica debe cumplir 2 restricciones. Heidemann y Khalil

presentaron una forma alternativa para expresar estas condiciones en función de variables termodinámicas medibles en laboratorio. La forma más frecuentemente citada para condiciones de criticalidad considera a la presión, temperatura y número de moles como variables independientes. Estas son las condiciones utilizadas por Peng y Robinson (1976) en su estudio de puntos críticos para sistemas multicomponentes. Reid y Beegle (1977) utilizaron transformadas de Legendre para explorar la variedad de formas que pueden tomar estas condiciones de criticalidad.

Las variables más convenientes a utilizar como independientes cuando trabajamos con ecuaciones de estado de dos parámetros son la temperatura, el volumen y las fracciones mol. Con estas variables independientes las condiciones de criticalidad se expresan como propiedades de la energía libre de Helmholtz.

Podemos decir que un punto crítico es un punto estable que yace sobre el límite de estabilidad [Reid, Beegle, 1977]. Esta definición requiere que la forma cuadrática en (2.2.9) sea positiva-semidefinida y se pueda encontrar un vector ΔN que cumpla (2.2.13). En particular la forma cúbica

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (2.3.1)$$

Será igual con cero para el vector ΔN que cumpla con (2.2.13)

Las condiciones a cumplir para un punto crítico vienen dadas por (2.2.13) y (2.3.1).

El paso de tomar $\Delta V = 0$ tiene el efecto de hacer tanto la forma cuadrática como la cúbica matrices simétricas.

CAPITULO 3. CÁLCULO DE PUNTOS CRÍTICOS MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.

3.1 MÉTODO DE MICHELSEN.

Utilizando la expansión por serie de Taylor de la Energía Libre de Helmholtz, Heidemann y Khalil (1980) derivaron el siguiente criterio: En el punto crítico, una mezcla de composición N debe satisfacer

$$Q\Delta N=0, \Delta N^T \Delta N=1 \quad (3.1.1)$$

y

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial N_i \partial N_j \partial N_k} \right)_{T,V} = 0 \quad (3.1.2)$$

donde A es la Energía Libre de Helmholtz, y

$$Q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{T,V} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right)_{T,V} \quad (3.1.3)$$

Para evaluar T_c y v_c se utilizan ciclos de iteraciones anidados. La iteración con Newton para un valor de v fijo nos permite conocer el valor de temperatura cuando el sistema de ecuaciones homogéneas (3.1.1) tiene una solución no trivial. Los elementos ΔN_i son calculados y la evaluación de C permite corregir el valor de v en el ciclo de iteración externo. Para Ecuaciones de Estado Cúbicas generales la evaluación numérica descrita en (Michelsen, 1980) resulta menos costosa en tiempo de computo en virtud de que simplifica la resolución del sistema (3.1.1) a través de un sofisticado tratamiento matemático previo. La técnica propuesta por Michelsen aprovecha la dependencia de la Temperatura de la Ecuación de Estado Peng-Robinson mediante el siguiente desarrollo.

3.2 ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA DE DOS PARÁMETROS.

Consideremos la forma de la Ecuación de Estado Cúbica

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (3.2.1)$$

donde las constantes a y b están dadas por las siguientes reglas de mezclado

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.2.2)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.2.3)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj}) (1 - k_{ij}) \quad (3.2.4)$$

Las constantes de los componentes puros están dadas por

$$a_{ii} = \Omega_a R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i} \left[1 + m_i \left(1 - (T/T_{c_i})^{1/2} \right) \right]^2 \quad (3.2.5)$$

$$m_i = m(\omega_i) \quad (3.2.6)$$

$$b_i = \Omega_b R T_{c_i} / P_{c_i} \quad (3.2.7)$$

y las constantes Ω_a y Ω_b son calculados aplicando la ecuación (3.2.1) en el punto crítico del componente puro.

Para la ecuación Peng-Robinson

$$\delta_1 = 1 + \sqrt{2} \quad \delta_2 = 1 - \sqrt{2} \quad (3.2.8)$$

$$\Omega_a = 0.45724, \quad \Omega_b = 0.07780 \quad (3.2.9)$$

y

$$m(\omega_i) = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.2699\omega_i^2 \quad (3.2.10)$$

Los elementos Q_{ij} son evaluados a partir de

$$\begin{aligned}
 n_T Q_{ij} &= n_T RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right)_{T,V} \\
 &= RT \left\{ \frac{\delta_{ij}}{y_i} + (\beta_i + \beta_j) F_1 + \beta_i \beta_j F_1^2 \right\} \\
 &\quad + \frac{a}{b} \left\{ \beta_i \beta_j F_3 - a_{ij} / a F_5 + (\beta_i \beta_j - \alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) F_6 \right\}
 \end{aligned} \tag{3.2.11}$$

(ver apartado 3.3.2) donde

$$\beta_i = \frac{b_i}{b}, \quad \alpha_i = \frac{1}{a} \sum_j y_j a_{ij} \tag{3.2.12}$$

y donde $F_1 - F_8$ son funciones del volumen adimensional $\kappa = v/b$.

De la dependencia con temperatura de a_{ij} es evidente que todos los elementos de Q_{ij} son polinomios de segundo grado en $\lambda = T^{1/2}$ (Ver apartado 3.3.3), esto es

$$Q = Q_0(\kappa) + \lambda Q_1(\kappa) + \lambda^2 Q_2(\kappa) \tag{3.2.13}$$

Dado esto, resolver (3.2.13) para T y ΔN con un valor dado de κ es equivalente a resolver el problema generalizado de eigenvalores

$$(Q_0 + \lambda Q_1 + \lambda^2 Q_2) \Delta N = 0 \tag{3.2.14}$$

Debido a que estamos interesados solamente en el par valor propio/vector propio que corresponde a la mayor raíz de temperatura, el método de iteración inversa descrito en (Wilkinson, 1965, Cap. IX, sección 61) resulta atractivo. Se selecciona un estimado inicial de κ y se estima un valor para λ ; posteriormente se lleva a cabo la descomposición triangular de $Q(\kappa, \lambda)$. Cada iteración subsecuente solo requiere de multiplicaciones matriz-vector. La convergencia es lineal (ver apartado 3.3.4 y 3.3.5).

La forma cúbica puede ser evaluada para un ΔN dado mediante

$$n_T^2 C = RT \left\{ - \sum_i \Delta N_i^3 / y_i^2 + 3\bar{N}(\bar{\beta}F_1)^2 + 2(\bar{\beta}F_1)^3 \right\} + \frac{a}{b} \left\{ 3\bar{\beta}^2(2\bar{\alpha} - \bar{\beta})(F_3 + F_6) - 2\bar{\beta}^3 F_4 - 3\bar{\beta}aF_6 \right\} \quad (3.2.15)$$

(ver apartado 3.3.6) donde

$$\bar{N} = \sum_i \Delta N_i, \quad \bar{\beta} = \sum_i \Delta N_i \beta_i \quad (3.2.16)$$

$$\bar{\alpha} = \sum_i \Delta N_i \alpha_i, \quad y \quad \bar{a} = \frac{1}{a} \sum_i \sum_l \Delta N_i \Delta N_l a_{ij} \quad (3.2.17)$$

Una vez hallados λ y ΔN la evaluación de (3.2.15) es directa.

Para un punto crítico, además de la ecuación (3.2.14), se debe satisfacer $n_T^2 C = 0$. Para satisfacer estas ecuaciones se propone un nuevo procedimiento.

Sean el valor propio y el vector propio correspondientes a un estimado inicial de $\kappa, \kappa = \kappa_1$ ($\lambda_1, \Delta N_1$). El vector normalizado $(\Delta N_1)^T (\Delta N_1) = 1$, y la forma cúbica $C_1 = C(\lambda_1, \Delta N_1)$ es evaluada.

Un incremento en κ es elegido, $\kappa_2 = \kappa_1 + \Delta \kappa$ y un estimado inicial para λ_2 y ΔN_2 es elegido por

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \left(\frac{d\lambda}{d\kappa} \right) \Delta \kappa, \quad \Delta N_2 = \Delta N_1 \quad (3.2.18)$$

Donde $\left(\frac{d\lambda}{d\kappa} \right)$ es evaluada mediante

$$\frac{d\lambda}{d\kappa} = - (\Delta N^T Q_\kappa \Delta N) / (\Delta N^T Q_\lambda \Delta N) \quad (3.2.19)$$

(ver apartado 3.3.7) y donde

$$Q_\kappa = \frac{\partial}{\partial \kappa} (Q) \quad y \quad Q_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda} (Q) \quad (3.2.20)$$

La evaluación de C_2 permite entonces el ajuste de κ para las iteraciones subsecuentes vía interpolación inversa. Siguiendo las recomendaciones hechas por Heidemann y Khalil, C es reemplazada por $C^*=C(\kappa-1)^2$, y el esquema de iteración se convierte en

$$\kappa_{k+1} = \kappa_k + \frac{C_k^*}{C_{k-1}^* - C_k^*} (\kappa_k - \kappa_{k-1}) \quad (3.2.21)$$

Para evitar saltos discretos de ΔN lo siguiente

$$(\Delta N_k)^T \Delta N_1 > 0 \quad (3.2.22)$$

debe cumplirse en la normalización de ΔN_k .

Las estimaciones iniciales de κ, λ y ΔN sugeridas por Michelsen son

$$\kappa_1 = 3.5, \quad \lambda_1^2 = 1.3 \sum_i y_i T_{c_i}, \quad \Delta N_1 = N \quad (3.2.23)$$

3.3. DESARROLLO MATEMÁTICO.

3.3.1 DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FUGACIDAD.

Expresión general para la Ecuación de Estado Cúbica de dos parámetros de tipo Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + uvb + wb^2} \quad (3.3.1.1)$$

Donde específicamente para la Ecuación de Estado Peng-Robinson

$$\begin{aligned} u &= 2 \\ w &= -1 \\ \Omega_a &= 0.45723553 \\ \Omega_b &= 0.077796074 \end{aligned} \quad (3.3.1.2)$$

y donde

v: volumen molar
a: *a* de la mezcla
b: *b* de la mezcla

Para la Ecuación de Estado PRSV tenemos

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v + \delta_1 b)(v + \delta_2 b)} \quad (3.3.1.3)$$

Para el Coeficiente de Fugacidad tenemos

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3.3.1.4)$$

Se resuelve $\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}}$

Dividiendo y multiplicando (3.3.1.3) por *N* (número total de moles) tenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left[\frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2 + 2VNb - N^2b^2} \right] \quad (3.3.1.5)$$

Resolviendo tenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right) = \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{NRT}{V - Nb} \right) - \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{aN^2}{V^2 + 2VNB - N^2b^2} \right) \quad (3.3.1.6)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right) = \frac{RT}{V - Nb} + \frac{RTNb_i}{(V - Nb)^2} - \frac{\alpha_i^* N}{V^2 + 2VNB - N^2b^2} + \frac{2aN^2b_i(V - Nb)}{(V^2 + 2VNB - N^2b^2)^2} \quad (3.3.1.7)$$

donde

$$si \quad b = \sum_i y_i b_i \quad entonces \quad Nb = \sum_i N_i b_i \quad y \quad \frac{\partial Nb}{\partial N_i} = b_i \quad (3.3.1.8)$$

y

$$si \quad a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad entonces \quad aN^2 = \sum_i \sum_j N_i N_j a_{ij} \quad (3.3.1.9)$$

$$y \quad \frac{\partial aN^2}{\partial N_i} = 2 \sum_j N_j a_{ij} = \alpha_i^* N \quad donde \quad \alpha_i^* = 2 \sum_j y_j a_{ij}$$

Sustituyendo en (3.3.1.4)

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left[\frac{RT}{V - Nb} + \frac{RTNb_i}{(V - Nb)^2} - \frac{\alpha_i^* N}{V^2 + 2VNB - N^2b^2} + \frac{2aN^2b_i(V - Nb)}{(V^2 + 2VNB - N^2b^2)^2} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3.3.1.10)$$

Resolviendo cada integral por separado

Primer término.

$$\int_V^\infty \left(\frac{RT}{V - Nb} - \frac{RT}{V} \right) dV = \lim_{t \rightarrow \infty} RT [\ln(t - Nb) - \ln t - \ln(V - Nb) + \ln V]$$

$$= RT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} \right) \quad (3.3.1.11)$$

Segundo término

$$\int_V^\infty \left(\frac{NRTb_i}{(V - Nb)^2} \right) dV = NRTb_i \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V - Nb} - \frac{1}{t - Nb} \right)$$

$$= \frac{NRTb_i}{V - Nb} \quad (3.3.1.12)$$

Tercer término

$$\int_V^{\infty} \frac{-\alpha_i^* N}{V^2 + 2V Nb - N^2 b^2} dV \quad (3.3.1.13)$$

Completando el trinomio cuadrado perfecto del denominador tenemos

$$\begin{aligned} V^2 + 2V Nb - N^2 b^2 &= V^2 + 2V Nb + N^2 b^2 - 2N^2 b^2 \\ &= (V + Nb)^2 - 2N^2 b^2 \end{aligned} \quad (3.3.1.14)$$

Por definición

$$A^2 - B^2 = (A + B)(A - B)$$

Entonces

$$V^2 + 2V Nb - N^2 b^2 = (V + Nb\delta_1)(V + Nb\delta_2) \quad (3.3.1.15)$$

Y resolviendo la tercera integral

$$\int_V^{\infty} \frac{-\alpha_i^* N}{(V + Nb\delta_1)(V + Nb\delta_2)} dV = \int_V^{\infty} \frac{\alpha_i^* N}{(\sqrt{2}Nb)^2 - (V + Nb)^2} dV$$

Definiendo $\delta = \delta_1 - \delta_2$

$$\begin{aligned} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{Nb\delta} \left[\ln \left(\frac{t + Nb\delta_1}{t + Nb\delta_2} \right) - \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \\ &= -\frac{\alpha_i^* N}{Nb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.1.16)$$

Cuarto término

$$\int_V^{\infty} \frac{2aN^2 b_i (V - Nb)}{(V^2 + 2V Nb - N^2 b^2)^2} dV \quad (3.3.1.17)$$

Aplicando álgebra al numerador

$$2aN^2 b_i (V - Nb) = aN^2 b_i (2V + 2Nb - 4Nb)$$

se tiene

$$\int_V^{\infty} \frac{2aN^2b_i(V-Nb)}{(V^2+2VNB-N^2b^2)^2} dV = \int_V^{\infty} \frac{2aN^2b_i(V+Nb)}{(V^2+2VNB-N^2b^2)^2} dV - \int_V^{\infty} \frac{4aN^2b_iNb}{(V^2+2VNB-N^2b^2)} dV \quad (3.3.1.18)$$

Resolviendo la primera integral de la ecuación (3.3.1.18)

$$\begin{aligned} aN^2b_i \int_V^{\infty} \frac{2V+2Nb}{(V^2+2VNB-N^2b^2)} dV &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{aN^2b_i}{V^2+2VNB-N^2b^2} - \frac{aN^2b_i}{t^2+2tNb-N^2b^2} \right) \\ &= \frac{aN^2b_i}{V^2+2VNB-N^2b^2} \end{aligned} \quad (3.3.1.19)$$

Resolviendo la segunda integral de la ecuación (3.3.1.18)

$$-4aN^2b_i \int_V^{\infty} \frac{Nb}{(V^2+2VNB-N^2b^2)} dV = -4aN^2b_i \int_V^{\infty} \frac{Nb}{[(V+Nb)^2 - (\sqrt{2}Nb)^2]} dV$$

Definiendo

$$\begin{aligned} x &= V + Nb \\ y &= \sqrt{2}Nb \\ m &= 4aN^2b_iNb \end{aligned}$$

Por fracciones parciales se obtiene

$$\frac{4aN^2b_iNb}{(x^2-y^2)^2} = \frac{A}{(x-y)^2} + \frac{B}{x-y} + \frac{C}{(x+y)^2} + \frac{D}{x+y} \quad (3.3.1.20)$$

Y se plantea el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} B + D &= 0 \\ A + By + C - Dy &= 0 \\ 2Ay - By^2 - 2Cy - Dy^2 &= 0 \\ Ay^2 - By^3 + Cy^2 + Dy^3 &= m \end{aligned} \quad (3.3.1.21)$$

Resolviendo

$$A = C = \frac{m}{4y^2}$$

$$B = -D = \frac{-m}{4y^3}$$
(3.3.1.22)

Planteando la integral

$$-4aN^2b_i \int_V^\infty \frac{Nb}{\left[(V + Nb)^2 - (\sqrt{2}Nb)^2 \right]^2} dV = \int_V^\infty \frac{m}{4y^2(x-y)^2} dx - \int_V^\infty \frac{m}{4y^3(x-y)} dx$$

$$+ \int_V^\infty \frac{m}{4y^2(x+y)^2} dV + \int_V^\infty \frac{m}{4y^3(x+y)} dV$$
(3.3.1.23)

Resolviendo se obtiene

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \left[\frac{-aN^2b_i V}{Nb(V^2 + 2V Nb - N^2b^2)} - \frac{aN^2b_i}{V^2 + 2V Nb - N^2b^2} \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \right\}$$
(3.3.1.24)

$$-4aN^2b_i \int_V^\infty \frac{Nb}{\left[(V - Nb)^2 - (\sqrt{2}Nb)^2 \right]^2} dV = \frac{-aN^2b_i V}{Nb(V^2 + 2V Nb - N^2b^2)}$$

$$- \frac{aN^2b_i}{V^2 + 2V Nb - N^2b^2} - \frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right)$$
(3.3.1.25)

Restando la segunda integral de (3.3.1.18) a la primera integral de (3.3.1.18) obtenemos el resultado de la cuarta integral

$$\int_V^\infty \frac{2aN^2b_i(V - Nb)}{(V^2 + 2V Nb - N^2b^2)^2} dV = - \frac{aN^2b_i V}{Nb(V^2 + 2V Nb - N^2b^2)}$$

$$- \frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right)$$
(3.3.1.26)

Después de resolver estas cuatro integrales obtenemos la expresión del coeficiente de fugacidad

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left(\frac{V}{V - Nb} \right) + \frac{NRTb_i}{V - Nb}$$

$$+ \frac{\alpha_i^* N}{Nb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) - \frac{aN^2b_i V}{Nb(V^2 + 2V Nb - N^2b^2)}$$

$$-\frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln\left(\frac{V+Nb\delta_2}{V+Nb\delta_1}\right) - RT \ln Z \quad (3.3.1.27)$$

Por definición

$$\phi_i = \frac{f_i}{Py_i} \quad (3.3.1.28)$$

Donde

f_i : Fugacidad del componente i

P : Presión del sistema

y_i : Fracción del componente i

Si Z esta definida como

$$Z = \frac{PV}{NRT} \quad (3.3.1.29)$$

y tomando en cuenta (3.3.1.28) tenemos

$$\begin{aligned} RT \ln f_i - RT \ln Py_i &= -RT \ln Z \\ RT \ln f_i &= RT \ln\left(\frac{N_i RT}{V}\right) \end{aligned} \quad (3.3.1.30)$$

De los términos siguientes obtenemos

$$RT \ln\left(\frac{V}{V-Nb}\right) + RT \ln\left(\frac{N_i RT}{V}\right) = RT \ln N_i + RT \ln\left(\frac{RT}{V-Nb}\right) \quad (3.3.1.31)$$

Ahora la expresión de la fugacidad está lista

$$\begin{aligned} RT \ln f_i &= RT \ln N_i + RT \ln\left(\frac{RT}{V-Nb}\right) + \frac{NRTb_i}{V-Nb} \\ &+ \frac{\alpha_i^* N}{Nb\delta} \ln\left(\frac{V+Nb\delta_2}{V+Nb\delta_1}\right) - \frac{aN^2b_i V}{Nb(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} \\ &- \frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln\left(\frac{V+Nb\delta_2}{V+Nb\delta_1}\right) \end{aligned} \quad (3.3.1.32)$$

3.3.2. DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FORMA CUADRÁTICA DE LA EXPANSIÓN EN SERIES DE TAYLOR DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ.

Derivando uno a uno con respecto a N_j cada término de la ecuación (3.3.1.32)

Primer término.

$$\frac{\partial}{\partial N_j} (RT \ln N_i) = \frac{RT \frac{\partial N_i}{\partial N_j}}{N_i} = RT \frac{\delta_{ij}}{N_i} \quad (3.3.2.1)$$

Multiplicando por N (número de moles totales)

$$\frac{\partial}{\partial N_j} (RT \ln N_i) = RT \frac{\delta_{ij}}{y_i} \quad (3.3.2.2)$$

Donde y_i es la fracción del componente i y $\delta_{ij} \begin{cases} 1; i=j \\ 0; i \neq j \end{cases}$

Segundo término.

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\ln \left(\frac{RT}{V - Nb} \right) \right) = \frac{RT b_j}{V - Nb} \quad (3.3.2.3)$$

Multiplicando por N y definiendo $\alpha_i = \frac{1}{a} \sum_j y_j a_{ij}$

$$v = V/N, \kappa = v/b, \beta_i = b_i/b, Nb = \sum_i N_i b_i \quad \therefore \frac{\partial Nb}{\partial N_j} = b_j \quad (3.3.2.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\ln \left(\frac{RT}{V - Nb} \right) \right) = \frac{RT \beta_j}{\kappa - 1} \quad (3.3.2.5)$$

Tercer término.

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{RTNb_i}{V - Nb} \right) = RT \left(\frac{b_i}{V - Nb} + \frac{Nb_i b_j}{(V - Nb)^2} \right) \quad (3.3.2.6)$$

Multiplicando por N y tomando en cuenta (3.3.2.4)

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{RTNb_i}{V - Nb} \right) = \frac{RT\beta_i}{\kappa - 1} + \frac{RT\beta_i\beta_j}{(\kappa - 1)^2} \quad (3.3.2.7)$$

Cuarto término.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\frac{\alpha_i^* N}{Nb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) \right] &= \frac{\alpha_i^* Nb_j}{Nb\delta} \left(\frac{\delta_2}{V + Nb\delta_2} - \frac{\delta_1}{V + Nb\delta_1} \right) \\ &+ \left(\frac{2a_{ij}}{Nb\delta} - \frac{\alpha_i^* Nb_j}{N^2 b^2 \delta} \right) \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) \end{aligned} \quad (3.3.2.8)$$

donde

$$\begin{aligned} aN^2 &= \sum_i \sum_j N_i N_j a_{ij} \\ \frac{\partial aN^2}{\partial N_j} &= 2 \sum_i N_i a_{ij} = \alpha_j^* N \\ \therefore \frac{\partial \alpha_i^* N}{\partial N_j} &= 2a_{ij} \end{aligned} \quad (3.3.2.9)$$

Considerando (3.3.2.4)

$$\alpha_i^* N = 2a\alpha_i N \quad (3.3.2.10)$$

Multiplicando por N y tomando en cuenta (3.3.2.4)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\frac{\alpha_i N}{Nb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) \right] &= \frac{2a\alpha_i\beta_j}{b\delta} \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} - \frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right) \\ &+ \left(\frac{2a_{ij}}{b\delta} - \frac{2a\alpha_i\beta_j}{b\delta} \right) \ln \left(\frac{\kappa + \delta_2}{\kappa + \delta_1} \right) \end{aligned} \quad (3.3.2.11)$$

Quinto término.

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{-aN^2 b_i V}{Nb(V^2 + 2VNb - N^2 b^2)} \right) = \frac{aN^2 b_i b_j V}{Nb} \left(\frac{\delta_2}{(V + Nb\delta_1)(V + Nb\delta_2)^2} \right)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\delta_1}{(V + Nb\delta_1)^2(V + Nb\delta_2)} \Bigg) - \frac{V}{(V + Nb\delta_1)(V + Nb\delta_2)}^* \\
& \left(\frac{2a\alpha_j Nb_i}{Nb} - \frac{ab_i b_j}{b^2} \right) \tag{3.3.2.12}
\end{aligned}$$

Multiplicando por N y tomando (3.3.2.4) en cuenta

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{-aN^2 b_i V}{Nb(V^2 + 2V Nb - N^2 b^2)} \right) &= \frac{a\beta_i \beta_j}{b} \left[\frac{\kappa\delta_2}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)^2} + \right. \\
& \left. \frac{\kappa\delta_1}{(\kappa + \delta_1)^2(\kappa + \delta_2)} \right] - \frac{\kappa}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)}^* \\
& \left(\frac{2a\alpha_j \beta_i}{b} - \frac{a\beta_i \beta_j}{b} \right) \tag{3.3.2.13}
\end{aligned}$$

Para el término $\left[\frac{\kappa\delta_2}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)^2} + \frac{\kappa\delta_1}{(\kappa + \delta_1)^2(\kappa + \delta_2)} \right]$ por fracciones parciales tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{\kappa^2(\delta_1 + \delta_2) + 2\kappa\delta_1\delta_2}{(\kappa + \delta_1)^2(\kappa + \delta_2)^2} &= \frac{A}{(\kappa + \delta_1)^2} + \frac{B}{\kappa + \delta_1} \\
& + \frac{C}{(\kappa + \delta_2)^2} + \frac{D}{\kappa + \delta_2} \tag{3.3.2.14}
\end{aligned}$$

Se plantea el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}
B + D &= 0 \\
A + (2\delta_2 + \delta_1)B + C + (2\delta_1 + \delta_2)D &= \delta_1 + \delta_2 \\
2\delta_2 A + (\delta_2^2 + 2\delta_1\delta_2)B + 2\delta_1 C + (\delta_1^2 + 2\delta_1\delta_2)D &= 2\delta_1\delta_2 \\
\delta_2^2 A + \delta_1\delta_2^2 B + \delta_1^2 C + \delta_1^2\delta_2 D &= 0
\end{aligned} \tag{3.3.2.15}$$

Si $\delta_1 = y$ y $\delta_2 = x$, resolviendo por matrices tenemos

$$\begin{bmatrix} 1 & 2x+y & 1 & 2y+x & x+y \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 2x & x^2+2xy & 2y & y^2+2xy & 2xy \\ x^2 & x^2y & y^2 & xy^2 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.3.2.16}$$

Aplicando $R_3 \rightarrow R_1(-2x) + R_3$
 $R_4 \rightarrow R_1(-x^2) + R_4$ a (3.3.2.16) tenemos

$$\begin{bmatrix} 1 & 2x+y & 1 & 2y+x & x+y \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -3x^2 & 2(y-x) & (-2xy-2x^2+y^2) & -2x^2 \\ 0 & -2x^3 & y^2-x^2 & -(2x^2y+x^3+xy^2) & -(x^3+x^2y) \end{bmatrix} \quad (3.3.2.17)$$

Aplicando $R_1 \rightarrow R_2(-2x-y) + R_1$
 $R_3 \rightarrow R_2(3x^2) + R_3$ a (3.3.2.17) tenemos
 $R_4 \rightarrow R_2(2x^3) + R_4$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & y-x & x+y \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2(y-x) & (-2xy-2x^2+y^2) & -2x^2 \\ 0 & 0 & y^2-x^2 & -(2x^2y+x^3+x^2y) & -(x^3+x^2y) \end{bmatrix} \quad (3.3.2.18)$$

Aplicando $R_3 \rightarrow R_3\left(\frac{1}{2(y-x)}\right)$ a (3.3.2.18) tenemos

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & y-x & x+y \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{y-x}{2} & -\frac{x^2}{y-x} \\ 0 & 0 & y^2-x^2 & x^3-2x^2y+xy^2 & -(x^3+x^2y) \end{bmatrix} \quad (3.3.2.19)$$

Aplicando $R_1 \rightarrow R_3(-1) + R_1$
 $R_4 \rightarrow R_3(x^2-y^2) + R_4$ a (3.3.2.19) tenemos

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{y-x}{2} & \frac{y^2}{y-x} \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{y-x}{2} & -\frac{x^2}{y-x} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(-3x^2y+3xy^2+x^3-y^3) & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.2.20)$$

Aplicando $R_4 \rightarrow R_4 \left(\frac{2}{x^3 - y^3 - 3x^2y + 3xy^2} \right)$ a (3.3.2.20) tenemos

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{y-x}{2} & \frac{y^2}{y-x} \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{y-x}{2} & -\frac{x^2}{y-x} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.2.21)$$

$$R_1 \rightarrow R_4 \left(-\frac{y-x}{2} \right) + R_1$$

Aplicando $R_2 \rightarrow R_4(-1) + R_2$ a (3.3.2.21) tenemos

$$R_3 \rightarrow R_4 \left(-\frac{y-x}{2} \right) + R_3$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \frac{y^2}{y-x} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{x^2}{y-x} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.2.22)$$

y se obtiene

$$\begin{aligned} A &= \frac{y^2}{y-x} = \frac{\delta_1^2}{\delta} \\ B &= D = 0 \\ C &= -\frac{x^2}{y-x} = -\frac{\delta_2^2}{\delta} \end{aligned} \quad (3.3.2.23)$$

Finalmente

$$\begin{aligned} &\left[\frac{\kappa\delta_2}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)^2} + \frac{\kappa\delta_1}{(\kappa + \delta_1)^2(\kappa + \delta_2)} \right] = \\ &\frac{1}{\delta} \left[\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.3.2.24)$$

Para el término $\frac{\kappa}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)}$ por fracciones parciales

tenemos

$$\frac{\kappa}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)} = \frac{A}{\kappa + \delta_1} + \frac{B}{\kappa + \delta_2} \quad (3.3.2.25)$$

Se plantea la siguiente ecuación

$$\kappa = A(\kappa + \delta_2) + B(\kappa + \delta_1) \quad (3.3.2.26)$$

Resolviendo obtenemos los valores de A y B

$$A = \frac{\delta_1}{\delta} \quad (3.3.2.27)$$

$$B = -\frac{\delta_2}{\delta}$$

$$\therefore \frac{\kappa}{(\kappa + \delta_1)(\kappa + \delta_2)} = \frac{\delta_1}{\delta(\kappa + \delta_1)} - \frac{\delta_2}{\delta(\kappa + \delta_2)} \quad (3.3.2.28)$$

La derivada del quinto término queda entonces como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{aN^2b_iV}{Nb(V^2 + 2VNb - N^2b^2)} \right) &= \frac{a\beta_i\beta_j}{b\delta} \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \\ &+ \left(\frac{a\beta_i\beta_j}{b\delta} - \frac{2a\alpha_j\beta_i}{b\delta} \right) \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.2.29)$$

Sexto término.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left(-\frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) \right) &= \\ \frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \left(-\frac{b_j\delta_2}{V + Nb\delta_2} + \frac{b_j\delta_1}{V + Nb\delta_1} \right) &- \ln \left(\frac{V + Nb\delta_2}{V + Nb\delta_1} \right) \\ * \left(\frac{2a\alpha_j\beta_i}{Nb\delta} - \frac{2a\beta_i\beta_j}{Nb\delta} \right) & \end{aligned} \quad (3.3.2.30)$$

Multiplicando por N

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\left(-\frac{aN^2b_i}{N^2b^2\delta} \right) \ln \left(\frac{V+Nb\delta_2}{V+Nb\delta_1} \right) \right] &= \frac{a\beta_i\beta_j}{b\delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa+\delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa+\delta_2} \right) \\ &+ \left(\frac{2a\beta_i\beta_j}{b\delta} - \frac{2a\alpha_j\beta_i}{b\delta} \right) \ln \left(\frac{\kappa+\delta_2}{\kappa+\delta_1} \right) \end{aligned} \quad (3.3.2.31)$$

Sumando las seis derivadas previamente resueltas obtenemos la derivada de la fugacidad

$$\begin{aligned} NRT \ln f_i &= RT \left(\frac{\delta_{ij}}{y_i} + \frac{\beta_i + \beta_j}{\kappa - 1} + \frac{\beta_i\beta_j}{(\kappa - 1)^2} \right) + \frac{a}{b} \left\{ \frac{\beta_i\beta_j}{\delta} \right. \\ &* \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) - \frac{2a_{ij}}{a\delta} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \\ &+ (\beta_i\beta_j - \alpha_i\beta_j - \alpha_j\beta_i) \left(\frac{2}{\delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \right. \\ &\left. \left. - \frac{2}{\delta} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.3.2.32)$$

Definiendo

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{1}{\kappa - 1} \\ F_2 &= \frac{2}{\delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \\ F_3 &= \frac{1}{\delta} \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \\ F_5 &= \frac{2}{\delta} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \\ F_6 &= F_2 - F_5 \end{aligned} \quad (3.3.2.33)$$

Así obtenemos la Forma Cuadrática de la expansión en series de Taylor de la Energía de Helmholtz

$$\begin{aligned}
 NQ_{ij} = NRT \ln f_i = RT & \left(\frac{\delta_{ij}}{y_i} + (\beta_i + \beta_j)F_1 + \beta_i\beta_j F_1^2 \right) \\
 & + \frac{a}{b} \left\{ \beta_i\beta_j F_3 - \frac{a_{ij}}{a} F_5 \right. \\
 & \left. + (\beta_i\beta_j - \alpha_i\beta_j - \alpha_j\beta_i)F_6 \right\} \quad (3.3.2.34)
 \end{aligned}$$

3.3.3 DESARROLLO DE LA FORMA CUADRÁTICA COMO UN POLINOMIO DE SEGUNDO GRADO EN $T^{1/2}$.

Redefinamos la ecuación (3.2.5) como

$$a_{ii} = \alpha_i \Lambda_{ii} \quad (3.3.3.1)$$

donde

$$\alpha_i = \left(1 + m_i \left(1 - \left(\frac{T^{1/2}}{T_{ci}} \right) \right) \right)^2 \quad (3.3.3.2)$$

$$\Lambda_{ii} = \Omega_a R^2 T_{ci}^2 / P_{ci}$$

Desarrollando el binomio y definiendo $\psi_i = T_{ci}^{1/2}$

$$a_{ii} = \left[(1 + m_i)^2 - \frac{2m_i}{\psi_i} (1 + m_i) \sqrt{T} + \frac{m_i^2}{\psi_i^2} T \right] \Lambda_{ii} \quad (3.3.3.3)$$

Análogamente se encuentra a_{jj}

Para un valor de $k_{ij} = 0$, a_{ij} esta dada por $a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2}$ y se tiene

$$\begin{aligned} a_{ii} a_{jj} = & \left\{ (1 + m_i)^2 (1 + m_j)^2 - 2(1 + m_i)(1 + m_j) \left[\frac{m_j}{\psi_j} (1 + m_i) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \right] \sqrt{T} + \left[\left(\frac{m_i}{\psi_j} (1 + m_i) + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \right) \right]^2 \right. \\ & \left. + \frac{2m_i m_j}{\psi_i \psi_j} (1 + m_i)(1 + m_j) \right] T - \frac{2m_i m_j}{\psi_i \psi_j} \left[\frac{m_j}{\psi_j} (1 + m_i) \right. \\ & \left. \left. + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \right] T \sqrt{T} + \frac{m_i^2 m_j^2}{\psi_i^2 \psi_j^2} T^2 \right\} \Lambda_{ii} \Lambda_{jj} \end{aligned} \quad (3.3.3.4)$$

Si proponemos $(AB - CD + EF)^2$ y definimos

$$\begin{aligned}
A &= (1 + m_i) \\
B &= (1 + m_j) \\
C &= \frac{m_j}{\psi_j} (1 + m_i) + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \\
D &= \sqrt{T} \\
E &= \frac{m_i}{\psi_i} \sqrt{T} \\
F &= \frac{m_j}{\psi_j} \sqrt{T}
\end{aligned} \tag{3.3.3.5}$$

se obtiene

$$\begin{aligned}
a_{ii} a_{jj} &= \left\{ (1 + m_i)(1 + m_j) - \left[\frac{m_j}{\psi_j} (1 + m_i) + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \right] \sqrt{T} \right. \\
&\quad \left. + \frac{m_i m_j}{\psi_i \psi_j} T \right\}^2 \Lambda_{ii} \Lambda_{jj}
\end{aligned} \tag{3.3.3.6}$$

Si definimos

$$\begin{aligned}
a_{ij0} &= (1 + m_i)(1 + m_j) (\Lambda_{ii} \Lambda_{jj})^{1/2} \\
a_{ij1} &= - \left[\frac{m_j}{\psi_j} (1 + m_i) + \frac{m_i}{\psi_i} (1 + m_j) \right] (\Lambda_{ii} \Lambda_{jj})^{1/2} \\
a_{ij2} &= \frac{m_i m_j}{\psi_i \psi_j} (\Lambda_{ii} \Lambda_{jj})^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.3.3.7}$$

Entonces se tiene

$$a_{ij} = a_{ij0} + a_{ij1} \sqrt{T} + a_{ij2} T$$

Y el parámetro a de la ecuación de estado, con regla de mezclado geométrica definido por

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \tag{3.3.3.8}$$

Definiendo $\lambda = \sqrt{T}$ queda como

$$a = a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2 \tag{3.3.3.9}$$

La matriz Q con elementos Q_{ij} puede expresarse como un polinomio de segundo grado en $\lambda=T^{1/2}$

$$Q=Q_0(\kappa)+\lambda Q_1(\kappa)+\lambda^2 Q_2(\kappa) \quad (3.3.3.10)$$

donde

$$Q_0(\kappa)=\frac{a_0}{Nb} \beta_i \beta_j F_3 - \frac{a_{ij0}}{Nb} F_5 + \frac{a_0}{Nb} \beta_i \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^j y_j a_{ij0} \right) \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^i y_i a_{ij0} \right) \beta_i F_6 \quad (3.3.3.11)$$

$$\lambda Q_1(\kappa)=\left\{ \frac{a_1}{Nb} \beta_i \beta_j F_3 - \frac{a_{ij1}}{Nb} F_5 + \frac{a_1}{Nb} \beta_i \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^j y_j a_{ij1} \right) \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^i y_i a_{ij1} \right) \beta_i F_6 \right\} \lambda \quad (3.3.3.12)$$

$$\lambda^2 Q_2(\kappa)=\left\{ \frac{R}{N} \delta_{ij} + \frac{R}{N} (\beta_i + \beta_j) F_1 + \frac{R}{N} \beta_i \beta_j F_1^2 + \frac{a_2}{Nb} \beta_i \beta_j F_3 - \frac{a_{ij2}}{Nb} F_5 + \frac{a_2}{Nb} \beta_i \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^j y_j a_{ij2} \right) \beta_j F_6 - \frac{1}{Nb} \left(\sum_1^i y_i a_{ij2} \right) \beta_i F_6 \right\} \lambda^2 \quad (3.3.3.13)$$

3.3.4 MÉTODO DE ITERACIÓN INVERSA.

El método de iteración inversa es el método más utilizado para el cálculo de eigenvectores correspondientes a un eigenvalor el cual ha sido previamente calculado con cierta precisión.

En la técnica descrita en (Wilkinson, 1965, Cap. IX, sec. 61) un valor inicial de λ (eigenvalor) es escogido y una descomposición triangular de $Q(\kappa, \lambda)$ es efectuada.

Se considera el siguiente caso. La determinación de λ y x tal que

$$(A\lambda^2 + B\lambda + C)x = 0 \quad (3.3.4.1)$$

Como este caso es equivalente al problema generalizado de eigenvalores

$$\begin{bmatrix} O & I \\ -A^{-1}C & -A^{-1}B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \quad (3.3.4.2)$$

De donde claramente se obtiene $y = \lambda x$ y donde haciendo operaciones con matrices se tiene

$$-A^{-1}Cx - A^{-1}By = \lambda y \quad (3.3.4.3)$$

Multiplicando todo por $-A$ y sustituyendo $y = \lambda x$ se demuestra que este caso es, efectivamente, equivalente al problema generalizado de eigenvalores (3.3.4.1).

Plantenido

$$\begin{bmatrix} O & I \\ -A^{-1}C & -A^{-1}B \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} I & O \\ O & I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda I & I \\ -A^{-1}C & -A^{-1}B - \lambda I \end{bmatrix} \quad (3.3.4.4)$$

Y el procedimiento iterativo relevante viene dado por

$$\begin{bmatrix} -\lambda I & I \\ -A^{-1}C & -A^{-1}B - \lambda I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{s+1} \\ y_{s+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_s \\ y_s \end{bmatrix} \quad (3.3.4.5)$$

donde λ es un eigenvalor aproximado. (Se ha omitido la normalización por conveniencia). De (3.3.4.5) se obtiene

$$\begin{aligned} -\lambda x_{s+1} + y_{s+1} &= x_s \\ -A^{-1}Cx_{s+1} - A^{-1}By_{s+1} - \lambda y_{s+1} &= y_s \end{aligned} \quad (3.3.4.6)$$

Si tomamos la segunda ecuación de (3.3.4.6) y la multiplicamos por λA y sustituimos $x_{s+1} = y_{s+1} - x_s / \lambda$ se tiene

$$-C(y_{s+1} - x_s) - \lambda B y_{s+1} - \lambda^2 A y_{s+1} = \lambda A y_s \quad (3.3.4.7)$$

$$(\lambda^2 A + \lambda B + C)y_{s+1} = Cx_s - \lambda A y_s \quad (3.3.4.8)$$

Los vectores y_{s+1} y x_{s+1} son calculados de (3.3.4.8) y (3.3.4.6) respectivamente.

Este proceso es remarcadamente efectivo cuando A, B, C son funciones de un parámetro κ y nuestra intención es trazar la "historia" de un eigenvalor $\lambda_1(\kappa)$ y su correspondiente eigenvector $x_1(\kappa)$.

Si de nuevo tomamos la segunda ecuación de (3.3.4.6) y la multiplicamos por A se obtiene

$$-Cx_{s+1} - By_{s+1} - \lambda A y_{s+1} = A y_s \quad (3.3.4.9)$$

De la primera ecuación de (3.3.4.6) se tiene

$$y_{s+1} = x_s + \lambda x_{s+1} \quad (3.3.4.10)$$

Sustituyendo (3.3.4.10) en (3.3.4.9) se obtiene

$$(\lambda^2 A + \lambda B + C)x_{s+1} + (2\lambda A + B)x_s = 0 \quad (3.3.4.11)$$

$$M_1 x_{s+1} + M_2 x_s = 0 \quad (3.3.4.12)$$

Donde $M_2 = \frac{dM_1}{d\lambda}$

Siguiendo el desarrollo anterior se ve claramente que el método de iteración inversa funciona de forma análoga al método de Newton.

3.3.5 ALGORITMO LR.

Para entender el algoritmo LR se debe, primero, tener una idea clara de lo que es una descomposición LU.

DESCOMPOSICIÓN LU.

Supóngase que una matriz A de $n \times n$ se ha reducido a una forma escalonada U (matriz triangular superior) mediante una sucesión de operaciones elementales en los renglones. Mediante la aplicación de teoremas, que no se discutirán en este trabajo, cada una de estas operaciones se puede efectuar multiplicando por la izquierda por una matriz elemental apropiada. Así es posible encontrar matrices elementales E_1, E_2, \dots, E_k tales que

$$E_k \dots E_2 E_1 A = U \quad (3.3.5.1)$$

E_1, E_2, \dots, E_k son invertibles, de modo que es posible multiplicar sucesivamente por la izquierda ambos miembros de (3.3.5.1) por $E_k^{-1}, \dots, E_2^{-1} E_1^{-1}$ para obtener

$$A = E_1^{-1} \dots E_k^{-1} U \quad (3.3.5.2)$$

Mediante la aplicación de teoremas se demuestra que

$$L = E_1^{-1} \dots E_k^{-1} \quad (3.3.5.3)$$

es una matriz triangular inferior, en el supuesto de que para reducir A a U no se efectuó ningún intercambio de renglones.

Si este es el caso, sustituyendo se obtiene

$$A = LU \quad (3.3.5.4)$$

que es una factorización de una matriz A en un producto de una matriz triangular inferior y una matriz triangular superior.

ALGORITMO LR.

El algoritmo fue desarrollado por H. Rutishauser en 1958, basado en la descomposición LU de una matriz A . (Ahora utilizaremos R en lugar de U para denotar la matriz triangular superior).

Supongamos la construcción, si es posible, de la matriz A_1 como

$$A_1 = L_1 R_1 \quad (3.3.5.5)$$

para luego formar la matriz A_2 cambiando el orden de la multiplicación de matrices

$$A_2 = R_1 L_1 \quad (3.3.5.6)$$

por ende la matriz A_2 es similar a la matriz A_1 .

Aplicando este procedimiento de manera iterativa nos establecemos el algoritmo

$$A_s = L_s R_s \quad ; \quad A_{s+1} = R_s L_s \quad (3.3.5.7)$$

La importancia del algoritmo recae en que, bajo ciertas condiciones, la secuencia de matrices A_s tienden a una matriz triangular superior donde los elementos de la diagonal convergen a los valores propios de la matriz A_1

Las condiciones necesarias que debe cumplir la matriz se encuentran en (Wilkinson, "The Algebraic Eigenvalue Problem").

3.3.6 DESARROLLO PARA LA EXPRESIÓN DE LA FORMA CÚBICA DE LA EXPANSIÓN POR SERIE DE TAYLOR DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ.

Partiendo de la forma cuadrática

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right)_{T,V} &= \frac{\delta_{ij}}{N_i} + \frac{b_i + b_j}{V - Nb} + \frac{Nb_i b_j}{(V - Nb)^2} \\
 &+ \frac{aN^2 b_i b_j}{RTNb\delta} \left[\frac{\delta_1^2}{(V + Nb)^2} - \frac{\delta_2^2}{(V + Nb)^2} \right] - \frac{2a_{ij}}{RTNb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \\
 &+ \left[\frac{2aN^2 b_i b_j}{RTN^3 b^3 \delta} - \frac{2 \left(\sum_j N_j a_{ij} \right) b_j}{RTN^2 b^2 \delta} - \frac{2 \left(\sum_i N_i a_{ij} \right) b_i}{RTN^2 b^2 \delta} \right] \\
 &* \left[\left(\frac{Nb\delta_1}{V + Nb\delta_1} - \frac{Nb\delta_2}{V + Nb\delta_2} \right) - \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.3.6.1}$$

Se deriva con respecto a N_k

Primer término.

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{\delta_{ij}}{N_i} \right) = - \frac{\delta_{ijk}}{N_i^2} \tag{3.3.6.2}$$

Segundo término.

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{b_i + b_j}{V - Nb} \right) = \frac{\beta_i \beta_k + \beta_j \beta_k}{N^2 (\kappa - 1)^2} \tag{3.3.6.3}$$

Tercer término.

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\frac{Nb_i b_j}{(V - Nb)^2} \right) = \frac{\beta_i \beta_j}{N^2 (\kappa - 1)^2} + \frac{2\beta_i \beta_j \beta_k}{N^2 (\kappa - 1)^3} \quad (3.3.6.4)$$

Cuarto término.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{aN^2 b_i b_j}{RTNb\delta} \left(\frac{\delta_1^2}{(V + Nb\delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(V + Nb\delta_2)^2} \right) \right] \\ &= -\frac{2a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b\delta} \left(\frac{\delta_1^3}{(\kappa + \delta_1)^3} - \frac{\delta_2^3}{(\kappa + \delta_2)^3} \right) + \left[\frac{2a\alpha_k \beta_i \beta_j}{RTN^2 b\delta} \right. \\ & \quad \left. - \frac{a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 \delta} \right] \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.6.5)$$

Quinto término.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left[-\frac{2a_{ij}}{RTNb\delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \\ &= -\frac{2a_{ij} \beta_k}{RTN^2 b\delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \\ & \quad + \frac{2a_{ij} \beta_k}{RTN^2 b\delta} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.6.6)$$

Sexto término.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{2aN^2 b_i b_j}{RTN^3 b^3 \delta} \left(\frac{Nb\delta_1}{V + Nb\delta_1} - \frac{Nb\delta_2}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \\ &= \frac{2a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b\delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \\ & \quad - \frac{2a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b\delta} \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \\ & \quad + \left(\frac{4a\alpha_k \beta_i \beta_j}{RTN^2 b\delta} - \frac{6a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b\delta} \right) \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.6.7)$$

Séptimo término.

Para resolver las siguientes derivada hacemos

$$2\sum N_j a_{ij} = 2\sum N_k a_{ik} \quad \text{y} \quad 2\sum N_i a_{ij} = 2\sum N_k a_{kj} .$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{-2 \left(\sum_k N_k a_{ik} \right) b_j}{RTN^2 b^2 \delta} \left(\frac{Nb\delta_1}{V + Nb\delta_1} - \frac{Nb\delta_2}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \\ &= -\frac{2a\alpha_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) - \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \right] \quad (3.3.6.8) \\ &+ \left(\frac{4a\alpha_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} - \frac{2a_{ik} \beta_j}{RTN^2 b \delta} \right) \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned}$$

Octavo término.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{-2 \left(\sum_k N_k a_{kj} \right) b_i}{RTN^2 b^2 \delta} \left(\frac{Nb\delta_1}{V + Nb\delta_1} - \frac{Nb\delta_2}{V + Nb\delta_2} \right) \right] \\ &= -\frac{2a\alpha_j \beta_i \beta_k}{RTN^2 b \delta} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) - \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa + \delta_2)^2} \right) \right] \quad (3.3.6.9) \\ &+ \left(\frac{4a\alpha_j \beta_i \beta_k}{RTN^2 b \delta} - \frac{2a_{kj} \beta_i}{RTN^2 b \delta} \right) \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned}$$

Noveno término.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_k} \left(-\frac{2aN^2 b_i b_j}{RTN^3 b^3 \delta} \ln \left(\frac{V + Nb\delta_1}{V + Nb\delta_2} \right) \right) \\ &= -\frac{2a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \quad (3.3.6.10) \\ &+ \left(\frac{6a\beta_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} - \frac{4a\alpha_k \beta_i \beta_j}{RTN^2 b \delta} \right) \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \end{aligned}$$

Décimo término.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{2 \left(\sum_k N_k a_{ik} \right) b_j}{RTN^2 b^2 \delta} \ln \left(\frac{V + Nb \delta_1}{V + Nb \delta_2} \right) \right] \\
&= \frac{2a\alpha_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \\
&+ \left(\frac{2a_{ik} \beta_j}{RTN^2 b \delta} - \frac{4a\alpha_i \beta_j \beta_k}{RTN^2 b \delta} \right) \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right)
\end{aligned} \tag{3.3.6.11}$$

Décimo primer término.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{2 \left(\sum_k N_k a_{kj} \right) b_i}{RTN^2 b^2 \delta} \ln \left(\frac{V + Nb \delta_1}{V + Nb \delta_2} \right) \right] \\
&= \frac{2a\alpha_j \beta_i \beta_k}{RTN^2 b \delta} \left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \\
&+ \left(\frac{2a_{kj} \beta_i}{RTN^2 b \delta} - \frac{4a\alpha_j \beta_i \beta_k}{RTN^2 b \delta} \right) \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right)
\end{aligned} \tag{3.3.6.12}$$

Sumando todas las derivadas y haciendo un poco de álgebra se obtiene la expresión final para la forma cúbica de la expansión por serie de Taylor de la energía libre de Helmholtz.

$$\begin{aligned}
n_T^2 C = RT \left\{ - \sum_i \Delta N_i^3 / y_i^3 + 3\bar{N}(\bar{\beta}F_1)^2 + 2(\bar{\beta}F_1)^3 \right\} \\
+ \frac{a}{b} \left\{ 3\bar{\beta}^2 (2\bar{\alpha} - \bar{\beta})(F_3 + F_6) - 2\bar{\beta}^3 F_4 - 3\bar{\beta}aF_6 \right\}
\end{aligned} \tag{3.3.6.13}$$

3.3.7 DERIVADA DE Q CON RESPECTO A λ Y κ.

Para evaluar la ecuación (3.2.18) se requiere obtener dos derivadas. La primera es la derivada de Q con respecto a λ y esta viene dada por

$$\begin{aligned} Q_\lambda &= \frac{\partial}{\partial \lambda} (Q_0(\kappa) + \lambda Q_1(\kappa) + \lambda^2 Q_2(\kappa)) \\ &= 2\lambda Q_2(\kappa) + Q_1(\kappa) \end{aligned} \quad (3.3.7.1)$$

La segunda es la derivada de Q con respecto a κ

Para Q_0 se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \kappa} Q_0(\kappa) &= -\frac{2a_0\beta_i\beta_j}{Nb\delta} \left\{ \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa+\delta_1)^3} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa+\delta_2)^3} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) - \left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)} \right) \right\} \\ &\quad + \frac{2a_{ij0}}{Nb\delta} \left(\frac{1}{(\kappa+\delta_1)} - \frac{1}{(\kappa+\delta_2)} \right) + \left[\frac{2\beta_j}{Nb\delta} \left(\sum_j y_j a_{ij0} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\beta_i}{Nb\delta} \left(\sum_i y_i a_{ij0} \right) \right] \left[\left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\kappa+\delta_1} - \frac{1}{\kappa+\delta_2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.3.7.2)$$

Para λQ_1 se tiene

$$\begin{aligned}
\lambda \frac{\partial}{\partial \kappa} Q_1(\kappa) = & \left\{ -\frac{2a_1\beta_i\beta_j}{Nb\delta} \left[\left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa+\delta_1)^3} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa+\delta_2)^3} \right) \right. \right. \\
& + \left. \left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) - \left(\frac{\delta_1}{\kappa+\delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa+\delta_2} \right) \right\} \\
& - \frac{2a_{ij1}}{Nb\delta} \left(\frac{1}{\kappa+\delta_1} - \frac{1}{\kappa+\delta_2} \right) + \left[\frac{2\beta_j}{Nb\delta} \left(\sum_j y_j a_{ij1} \right) \right. \\
& + \left. \frac{2\beta_i}{Nb\delta} \left(\sum_i y_i a_{ij1} \right) \right] \left[\left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) \right. \\
& \left. \left. + \left(\frac{1}{\kappa+\delta_1} - \frac{1}{\kappa+\delta_2} \right) \right] \right\} \lambda
\end{aligned} \tag{3.3.7.3}$$

Para $\lambda^2 Q_2$ se tiene

$$\begin{aligned}
\lambda^2 \frac{\partial}{\partial \kappa} Q_2(\kappa) = & \left\{ -\frac{R(\beta_i + \beta_j)}{N(\kappa-1)^2} - \frac{2R\beta_i\beta_j}{N(\kappa-1)^3} - \frac{2a_2\beta_i\beta_j}{Nb\delta} \right. \\
& * \left\{ \left(\frac{\delta_1^2}{(\kappa+\delta_1)^3} - \frac{\delta_2^2}{(\kappa+\delta_2)^3} \right) + \left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) \right. \\
& \left. \left. - \left(\frac{\delta_1}{\kappa+\delta_1} - \frac{\delta_2}{\kappa+\delta_2} \right) \right\} - \frac{2a_{ij2}}{Nb\delta} \left(\frac{1}{\kappa+\delta_1} - \frac{1}{\kappa+\delta_2} \right) \right. \\
& + \left[\frac{2\beta_j}{Nb\delta} \left(\sum_j y_j a_{ij2} \right) + \frac{2\beta_i}{Nb\delta} \left(\sum_i y_i a_{ij2} \right) \right] \\
& * \left. \left[\left(\frac{\delta_1}{(\kappa+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2}{(\kappa+\delta_2)^2} \right) + \left(\frac{1}{\kappa+\delta_1} - \frac{1}{\kappa+\delta_2} \right) \right] \right\} \lambda^2
\end{aligned} \tag{3.3.7.4}$$

CAPITULO 4 CALCULO Y RESULTADOS.

i) ALGORITMO.

El siguiente es un desarrollo paso a paso de la secuencia de cálculo.

1. Se suministran los datos de condiciones críticas (P_c, T_c) , fracción mol y factor acéntrico para cada componente de la mezcla.

2. Se calculan

$\delta_1, \delta_2, \delta, a_i, b, \Lambda_{ii}, a_{ii}, m_i, b_i, a_{ii}, \beta_i, \kappa_2, \kappa_{22}, \kappa_1, \lambda_1, F3_1, F5_1, F6_1, F3_2, F5_2, F6_2$ y se almacenan como variables dentro del programa.

3. Se generan las matrices Q_0, Q_1, Q_2 .

4. Con los estimados iniciales de λ_1, κ se calcula mediante el algoritmo *LR* el valor propio λ_1 más grande correspondiente a la matriz Q .

5. Por medio del método de iteración inversa se resuelve $(Q_0 + \lambda Q_1 + \lambda^2 Q_2) \Delta N = 0$.

6. Se evalúa la forma cúbica $n_i^2 C$ y $C^* = C(\kappa - 1)^2$.

7*. Si $n_i^2 C \leq 1E^{-6}$ el cálculo finaliza y se proporcionan los valores de temperatura crítica (siendo este valor el obtenido por el algoritmo *LR* y la presión crítica (calculada de la ecuación de estado).

7. Se selecciona un $\Delta \kappa$ como $\kappa_2 = \kappa_1 + \Delta \kappa$

8. Para el estimado de λ_2 se tiene $\lambda_2 = \lambda_1 + \left(\frac{d\lambda}{d\kappa} \right) \Delta \kappa$ donde

$$\frac{d\lambda}{d\kappa} = - \frac{\Delta N^T Q_\kappa \Delta N}{\Delta N^T Q_\lambda \Delta N}.$$

9. Para ΔN el segundo estimado se toma como $\Delta N_2 = \Delta N_1$.

10. Se generan las matrices Q_0, Q_1, Q_2 .

11. Con los valores de λ_2, κ_2 se calcula mediante el algoritmo *LR* el valor propio λ_2 más grande correspondiente a la matriz Q_2 .

12. Por medio del método de iteración inversa se resuelve $(Q_0 + \lambda Q_1 + \lambda^2 Q_2) \Delta N = 0$.

13. Se evalúa la forma cúbica $n_i^2 C$ y $C^* = C(\kappa - 1)^2$.

14. Si $|C_2^*| > 10^{-6}$

15 Se modifica κ como sigue: $\kappa_{k+1} = \kappa_k + \frac{C_k^*}{C_{k-1}^* - C_k^*} (\kappa_k - \kappa_{k-1})$

16. Se asigna $\kappa_1 = \kappa_2, \kappa_2 = \kappa_3, C_1^* = C_2^*$

17. Con $\kappa_2, \lambda_2, \Delta N_2$ regresa a 10.

ii) CÓDIGO.

Para la escritura del programa se utilizó como software de programación MATLAB, una plataforma práctica y confiable desarrollada con fuertes herramientas exclusivas del álgebra lineal, además de su fácil uso y aprendizaje.

```
% Cálculo de Puntos Críticos para mezclas multicomponentes
% mediante el uso de la ecuación de estado Peng-Robinson de
% dos parámetros y el método de Michelsen

N = input('número de componentes: ');
format long
for i = 1:N
TC(i)= input('valor de Tc: ');          %calcula el vector TC(i)en Kelvin
PC(i)= input('valor de Pc: ');          %calcula el vector PC(i)en
atmosferas
W (i)= input('valor de factor acéntrico w: '); %calcula el vector
W(i)
X(i) = input('valor de fracción mol: ');      %calcula el vector
X(i)
end
d1= 1+sqrt(2);
d2= 1-sqrt(2);
d = d1-d2;
m = 0.37464+1.54226*W-0.26992*W.^2;          %calcula el vector
m(i)
Oa = 0.45724;
Ob = 0.07780;
R = 0.082;                                     %L atm mol^-1 K^-1
bi = Ob*R.*(TC./PC);                           %L mol^-1
b = sum(X.*bi);                                %L mol^-1
Lii = (Oa*R^2*TC.^2)./PC.^2;                   %L^2 mol^-2
beta = bi./b;
la=sqrt(1.3*sum(X.*TC));
K1=3.5;
K2=3.55;
K22=K2;
a11=Lii*(1+m*(1-(la/TC)^.5))^2;
F31 = 1/d*(d1^2/(K1+d1)^2-d2^2/(K1+d2))^2;
F51 = 2/d*log((K1+d1)/(K1+d2));
F61 = 2/d*(d1/(K1+d1)-(d2/(K1+d2)))-2/d*log((K1+d1)/(K1+d2));
F32 = 1/d*(d1^2/(K2+d1)^2-d2^2/(K2+d2))^2;
F52 = 2/d*log((K2+d1)/(K2+d2));
F62 = 2/d*(d1/(K2+d1)-(d2/(K2+d2)))-2/d*log((K2+d1)/(K2+d2));
qmatrix1
LRalgorithm1
itinversa1
cubical
qmatrix2
lambda2
LRalgorithm2
itinversa2
cubica2
if Ce2>0.000001
```

```

K2=K2-Ce2/(Ce1-Ce2)*(K2-K1);
K1=K22;
K22=K2;
Ce1=Ce2;
qmatrix2
LRalgorithm2
itinversa2
cubica2
end
P=R*la2/((K2*b-b)-a/(K2*b+d1*b)*(K2*b+d2*b));
fprintf('Valor de Presión Crítica en atm: ',P)
fprintf('Valor de Temperarura crítica en grados K: ',la2^2)

```

```

%Subrutina qmatrix1
%Cálculo de las matrices Q01, Q11, Q21
%para el valor K1

for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H
            salfaj=0;
            for u=1:j
                salfaj=salfaj+X(u)*(1+m(i))*(1+m(u))*(Lii(i)*Lii(u))^0.5;
            end
            salfai=0;
            for p=1:i
                salfai=salfai+X(p)*(1+m(p))*(i+m(j))*(Lii(p)*Lii(j))^0.5;
            end
            sa0=0;
            for f=1:i
                for g=1:j
                    sa0=sa0+X(f)*X(g)*(1+m(f))*(1+m(g))*(Lii(f)*Lii(g))^0.5;
                end
            end
            Q01(i,j)=1/b*(sa0*beta(i)*beta(j)*F31-
(1+m(i))*(1+m(j))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5*F51+(sa0*beta(i)*beta(j)-
salfaj*beta(j)-salfai*beta(i))*F61);
            end
        end
    end
    for H=N:N
        for i=1:H
            for j=1:H
                salfaj1=0;
                for u=1:j
                    salfaj1=salfaj1+X(u)*-
((m(u)/sqrt(TC(u))*(1+m(i))+m(i)/sqrt(TC(i))*(1+m(u)))*(Lii(i)*Lii(u))
^0.5);
                end
                salfail=0;
                for p=1:i
                    salfail=salfail+X(p)*-
((m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(p))+m(p)/sqrt(TC(p))*(1+m(j)))*(Lii(p)*Lii(j))
^0.5);
                end
                sal=0;
                for f=1:i
                    for g=1:j
                        sal=sal+X(f)*X(g)*-
((m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(i))+m(i)/sqrt(TC(i))*(1+m(j)))*(Lii(i)*Lii(j))
^0.5);
                    end
                end
            end
        end
        Q11(i,j)=1/b*(sal*beta(i)*beta(j)*F31+(m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(i))+m(i)/
sqrt(TC(i))*(1+m(j)))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5*F51+(sal*beta(i)*beta(j)-
salfaj1*beta(j)-salfail*beta(i))*F61);
        end
    end
end
for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H

```

```

        salfaj2=0;
        for u=1:j

salfaj2=salfaj2+X(u)*(m(i)*m(u))/(sqrt(TC(i))*sqrt(TC(u)))*sqrt(Lii(i)*
Lii(u));
            end
            salfai2=0;
            for p=1:i

salfai2=salfai2+X(p)*((m(p)*m(j))/(sqrt(TC(p))*sqrt(TC(j)))*sqrt(Lii(p)
*Lii(j)));
                end
                sa2=0;
                for f=1:i
                    for g=1:j

sa2=sa2+X(f)*X(g)*((m(f)*m(g))/(sqrt(TC(f))*sqrt(TC(g)))*sqrt(Lii(f)*Li
i(g)));
                        end
                    end
                    if i=j, dijk=1;
                    end

Q21(i,j)=R*(dij/X(i)+(beta(i)+beta(j))*F11+Beta()*beta(j)*F11^2)+1/b*(s
a2*beta(i)*beta(j)*F31-
((m(i)*m(j))/(sqrt(TC(i))*sqrt(TC(j)))*sqrt(Lii(i)*Lii(j)))*F51+(sa2*be
ta(i)*beta(j)-salfaj2*beta(j)-salfai2*beta(i))*F61);
                end
            end
        end

%Subrutina LRalgorithml
%algoritmo LR para encontrar el valor más alto
%de eigenvalor, que representa la TC de la mezcla
%para el valor de K1

Q1(i,j)=Q01+la*Q11+la^2*Q21;
E=eig(Q1);
sort(E)
v=length(E)
la=E(v);

```

```

%Subrutina itinversa1
%Iteración Inversa.
%Se calcula el vector delta N (Xs1) correspondiente
%al eigenvector de temperatura crítica lambda la
%para el valor de K1

Xs1=X';
Ys1=la*Xs1;
if abs(Xs1.-Ys1)>0.000001
    Xs1=(inv(Q1)*Xs1-la^2*Q21*Xs1-Xs1)/la;
end
jj= sqrt(sum(Xs1.^2));
Xs1=Xs1/jj;

%Subrutina cubical.
%Evaluación de C1 y Cel.
%el programa calcula todas las sumas para i
%de cada término de la forma cúbica para el valor K1

for H=1:N
    for i=1:H
        deltan=0;
        for k=1:i
            deltan=deltan-(Xs(k))^3/(X(k))^2
        end
        tresN=0;
        for k=1:i
            tresN=tresN+Xs(k);
        end
        Nibi=0;
        for k=1:i
            Nibi=Nibi+Xs(k)*beta(k);
        end
        a=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                a=a+2*X(k)*X(j)*(a11(k)*a11(j))^0.5;
            end
        end
        dosai=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                dosai=dosai+1/a*X(j)*(a11(k)*a11(j))^0.5;
            end
        end
        at=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                at=at+1/a*Xs(k)*Xs(j)*(a11(k)*a11(j))^0.5;
            end
        end
    end

C1=R*la*(deltan+tresN*Nibi^2*F11^2+2*Nibi^3*F11^3)+a/b*(3Nibi^2*(dosai
-Nibi)*(F31+F61)-2*Nibi^3*F41-3*Nibi*at*F61);
Cel=C*(K1-1)^2;

%Subrutina qmatrix2
%Cálculo de las matrices Q02, Q12, Q22

```

%para el valor K2

```
for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H
            salfaj=0;
            for u=1:j
                salfaj=salfaj+X(u)*(1+m(i))*(1+m(u))*(Lii(i)*Lii(u))^0.5;
            end
            salfai=0;
            for p=1:i
                salfai=salfai+X(p)*(1+m(p))*(1+m(j))*(Lii(p)*Lii(j))^0.5;
            end
            sa0=0;
            for f=1:i
                for g=1:j
                    sa0=sa0+X(f)*X(g)*(1+m(f))*(1+m(g))*(Lii(f)*Lii(g))^0.5;
                end
            end
            Q02(i,j)=1/b*(sa0*beta(i)*beta(j)*F32-
(1+m(i))*(1+m(j))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5*F52+(sa0*beta(i)*beta(j)-
salfaj*beta(j)-salfai*beta(i))*F62);
        end
    end
end
for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H
            salfaj1=0;
            for u=1:j
                salfaj1=salfaj1+X(u)*-
((m(u)/sqrt(TC(u))*(1+m(i))+m(i)/sqrt(TC(i))*(1+m(u)))*(Lii(i)*Lii(u))
^0.5);
            end
            salfail=0;
            for p=1:i
                salfail=salfail+X(p)*-
((m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(p))+m(p)/sqrt(TC(p))*(1+m(j)))*(Lii(p)*Lii(j))
^0.5);
            end
            sal=0;
            for f=1:i
                for g=1:j
                    sal=sal+X(f)*X(g)*-
((m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(i))+m(i)/sqrt(TC(i))*(1+m(j)))*(Lii(i)*Lii(j))
^0.5);
                end
            end
            Q12(i,j)=1/b*(sal*beta(i)*beta(j)*F32+(m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(i))+m(i)/
sqrt(TC(i))*(1+m(j)))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5*F52+(sal*beta(i)*beta(j)-
salfaj1*beta(j)-salfail*beta(i))*F62);
        end
    end
end
for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H
            salfaj2=0;
            for u=1:j
```

```

salfaj2=salfaj2+X(u)*(m(i)*m(u))/(sqrt(TC(i)*sqrt(TC(u)))*sqrt(Lii(i)*
Lii(u));
    end
    salfai2=0;
    for p=1:i
salfai2=salfai2+X(p)*((m(p)*m(j))/(sqrt(TC(p)*sqrt(TC(j)))*sqrt(Lii(p)
*Lii(j)));
        end
        sa2=0;
        for f=1:i
            for g=1:j
sa2=sa2+X(f)*X(g)*((m(f)*m(g))/(sqrt(TC(f)*sqrt(TC(g)))*sqrt(Lii(f)*Li
i(g)));
                end
            end
            if i=j, dijk=1;
            end

Q22(i,j)=R*(dij/X(i)+(beta(i)+beta(j))*F12+Beta()*beta(j)*F11^2)+1/b*(s
a2*beta(i)*beta(j)*F32-
((m(i)*m(j))/(sqrt(TC(i)*sqrt(TC(j)))*sqrt(Lii(i)*Lii(j)))*F52+(sa2*be
ta(i)*beta(j)-salfaj2*beta(j)-salfai2*beta(i))*F62);
        end
    end
end

```

```

%Subrutina lambda2
%cálculo del estimado inicial de lambda 2 la2

```

```

Qlambda= 2*la*Q21+Q11;
for H=N:N
    for i=1:H
        for j=1:H
            Qkcerol(i,j)=(-2*sa0*beta(i)*beta(j))/b*d*((d1^2/(K1+d1)^2-
d2^2/(K1+d2)^2)+(d1/(K1+d1)^2-d2/(K1+d2)^2)-(d1/(K1+d1)-
d2/(K1+d2)))+(2*(1+m(i))*(1+m(j))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5)/(b*d)*(1/(K1+d1)-
1/(K1+d2)))+(2*beta(j)/(b*d)*salfaj2+2*beta(i)/(b*d)*salfai)*((d1/(K1+d1)
)^2-d2/(K1+d2)^2)+(1/(K1+d1)-1/(K1+d2));
            Qkuno1(i,j)=(-2*sa1*beta(i)*beta(j))/b*d*((d1^2/(K1+d1)^3-
d2^2/(K1+d2)^3)+(d1/(K1+d1)^2-d2/(K1+d2)^2)-(d1/(K1+d1)-
d2/(K1+d2)))+(2*-
(m(j)/sqrt(TC(j))*(1+m(i))+m(i)/sqrt(TC(i))*m(j)*(Lii(i)*Lii(j)))^0.5)/
(b*d)*(1/(K1+d1)-
1/(K1+d2)))+(2*beta(j)/(b*d)*salfaj1+2*beta(i)/(b*d)*salfai1)*((d1/(K1+
d1)^2-d2/(K1+d2)^2)+(1/(K1+d1)-1/(K1+d2)));
            Qkdos1(i,j)=(-R*(beta(i)+beta(j)))/((K1-1)^2-
2*R*beta(i)*beta(j)/(K1-1)^3-
2*sa2*beta(i)*beta(j))/b*d*((d1^2/(K1+d1)^3-
d2^2/(K1+d2)^3)+(d1/(K1+d1)^2-d2/(K1+d2)^2)-(d1/(K1+d1)-d2/(K1+d2))-
(2*(m(j)*m(i))/(sqrt(TC(j))*sqrt(TC(i)))*(Lii(i)*Lii(j))^0.5)/(b*d)*(1/(
K1+d1)-
1/(K1+d2)))+(2*beta(j)/(b*d)*salfaj2+2*beta(i)/(b*d)*salfai2)*((d1/(K1+
d1)^2-d2/(K1+d2)^2)+(1/(K1+d1)-1/(K1+d2)));
        end
    end

```

```

end
end
Qk=Qkcero+la*Qkuno+la^2*Qkdos;
la2=la-(Xs2'*Qk*Xs2)/(Xs2'*Qlambda*Xs2)*(K2-K1);

%Subrutina LRalgorithm2
%algoritmo LR para encontrar el valor más alto
%de eigenvalor, que representa la TC de la mezcla
%para el valor de K2

Q2(i,j)=Q02+la*Q12+la^2*Q22;
E=eig(Q2);
sort(E)
v=length(E)
la2=E(v);

%Subrutina itinversa2
%Iteración Inversa.
%Se calcula el vector delta N (Xs2) correspondiente
%al eigenvector de temperatura crítica lambda la2
%para el valor de K2

Xs2=Xs1;
Ys2=la2*Xs1;
if abs(Xs2.-Ys2)>0.000001
    Xs2=(inv(Q2)*Xs2-la2^2*Q22*Xs2-Xs2)/la2;
end
jj= sqrt(sum(Xs2.^2));
Xs2=Xs2/jj;

```

```

%Subrutina cubica2
%Evaluación de C2 y Ce2
%el programa calcula todas las sumas para i
%de cada término de la forma cúbica para el valor K2

for H=1:N
    for i=1:H
        deltan=0;
        for k=1:i
            deltan=deltan-(Xs(k))^3/(X(k))^2
        end
        tresN=0;
        for k=1:i
            tresN=tresN+Xs(k);
        end
        Nibi=0;
        for k=1:i
            Nibi=Nibi+Xs(k)*beta(k);
        end
        a=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                a=a+2*X(k)*X(j)*(aii(k)*aii(j))^0.5;
            end
        end
        dosai=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                dosai=dosai+1/a*X(j)*(aii(k)*aii(j))^0.5;
            end
        end
        at=0;
        for k=1:i
            for j=1:i
                at=at+1/a*Xs(k)*Xs(j)*(aii(k)*aii(j))^0.5;
            end
        end
    end

C2=R*1a2*(deltan+tresN*Nibi^2*F12^2+2*Nibi^3*F12^3)+a/b*(3Nibi^2*(dosa
i-Nibi)*(F32+F62)-2*Nibi^3*F42-3*Nibi*at*F62);
Ce2=C*(K2-1)^2;

```

iii) RESULTADOS.

A continuación se presentan los cálculos computados para los 32 sistemas estudiados por Peng y Robinson (1977). La tabla I muestra las composiciones de los componentes de las mezclas, mientras que la tabla II muestra los cálculos de Presión y Temperatura críticas para cada mezcla.

Mix.	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	nC6	nC7	nC8	nC9	nC10	N2	CO2	H2S
1		0.429			0.373				0.198						
2		0.726			0.171				0.103						
3		0.514			0.412				0.074						
4		0.801					0.064		0.135						
5		0.612					0.271		0.117						
6		0.615					0.296		0.089						
7	0.415		0.542										0.043		
8	0.360		0.542										0.095		
9	0.453		0.501										0.047		
10	0.412		0.503										0.0855		
11		0.3414	0.3421				0.3165								
12			0.3276		0.34		0.3326								
13					0.645		0.2359	0.1192							
14	0.07													0.616	0.314
15		0.6168			0.138		0.0726		0.173						
16		0.2542	0.2547		0.255		0.2357								
17			0.4858		0.332		0.1213	0.0613							
18	0.435	0.0835	0.433										0.049		
19	0.91	0.056	0.0012										0.033		
20	0.959	0.026	0.0001										0.015		
21	0.95	0.026	0.0078										0.016		
22	0.945	0.026	0.0081		0.005								0.016		
23							0.2465	0.2176	0.1925	0.1779	0.1656				
24	0.663	0.1093	0.1057				0.0616	0.0608							
25	0.706	0.0669	0.0413		0.051		0.1353								
26	0.202	0.2029	0.2033		0.204		0.1881								
27		0.3997	0.2926		0.2		0.0713	0.0369							
28	0.102	0.3573	0.2629		0.179		0.0657	0.0332							
29	0.316	0.388	0.223		0.043		0.008						0.022		
30	0.943	0.027	0.0074		0.005		0.001	0.0027					0.014		
31						0.1989	0.1963	0.1483	0.1344	0.1213	0.1137	0.1142			
32	0.687	0.0333	0.0144	0.003	0.004	0.0016	0.001	0.0011	0.0006	0.0008			0.2441	0.0091	

TABLA I COMPOSICIÓN DE MEZCLAS

Mix.	Presión Crítica			Temperatura Crítica		
	Exp. kPa	Calc. kPa PR	Calc. kPa M	Exp. K	Calc. K PR	Calc. K M
1	6612	6291	6328	438.15	440.24	440.86
2	7605	7486	7577	385.92	389.81	391.79
3	6405	6231	6268	400.37	404.46	405.03
4	8101	8310	8319	391.48	395.96	396.12
5	7156	7055	7096	421.48	426.05	427.5
6	7060	6953	6989	415.92	420.79	423.94
7	8674	8630	8586	322.03	327.98	329.5
8	9204	9182	9121	322.03	328.61	329.83
9	9232	9101	9178	313.7	321.88	323.79
10	9797	9541	9487	313.7	322.33	324.16
11	5602	5552	5558	397.15	404.43	405.02
12	4188	4174	4169	428.81	430.72	431.01
13	3880	3797	3790	450.2	450.77	451
14	8274	8420	8336	310.92	311.87	310.65
15	7412	7373	7420	423.15	425.52	426.41
16	5113	5063	5061	405.87	410.74	411.28
17	4506	4429	4420	417.92	419.80	420.53
18	8963	8993	8966	313.7	316.56	314.01
19	5341	5540	5471	199.26	201.21	200.53
20	4932	5046	5010	193.87	195.65	195.58
21	5180	5352	5311	196.53	198.98	198.37
22	5456	5720	5676	199.54	202.05	203.11
23	3093	3085	3076	541.26	540.65	540.88
24	13748	14597	14654	310.53	321.96	323.96
25	13700	14664	14749	308.42	320.80	323.6
26	7220	7041	7050	387.03	393.75	396.09
27	5624	5577	5587	385.42	388.95	389.65
28	6536	6455	6460	376.42	381.43	382.02
29	7846	7880	7878	313.7	318.62	318.54
30	5578	5904	5830	201.09	202.44	202.39
31	3539	3291	3498	543.37	542.36	544.98
32	6708	6791	6782	188.87	184.26	184.79

PR: Peng y Robinson

M: Michelsen

TABLA II PROPIEDADES CRÍTICAS CALCULADAS

Los resultados obtenidos muestran que el método de cálculo utilizado proporciona valores confiables para las propiedades críticas de los sistemas estudiados. El estudio de mezclas de hidrocarburos nos da una idea de cómo se comportan una mezcla de sustancias similares, por lo que es de gran interés científico el futuro estudio de otros tipos de mezclas multicomponentes.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

Las propiedades críticas calculadas en este trabajo son el resultado de la clara comprensión de las herramientas matemáticas expuestas. La patente necesidad de conocer las condiciones críticas de una mezcla nos ha dejado en claro que es necesario desarrollar procedimientos avanzados en el campo de las matemáticas.

Los resultados obtenidos mediante el algoritmo presentado muestran que la técnica propuesta en este trabajo es una herramienta confiable y práctica para el cálculo de puntos críticos de mezclas multicomponentes.

La importancia del presente trabajo, mucho más allá de la del cálculo de puntos críticos en si, es la de sistematizar y optimizar un procedimiento mediante herramientas, que pueden llegar a ser un tanto complejas pero que, a final de cuentas conducen a proponer un algoritmo que en términos de tiempo de computo resulta mucho más eficiente que los procesos comúnmente utilizados. Esta particular forma de ver los procesos, en la que además de obtener resultados, se obtienen de forma óptima es, a mi juicio, la base para llegar a descubrimientos extraordinarios en el campo de la ciencia.

BIBLIOGRAFIA

1. Michelsen, M. L.; Heidemann, R. A.: Calculation of Critical Points from Two-Constant Equations of State, *AIChE Journal*, Vol. 27, No. 3, 521-523 (1981).
2. Michelsen, M. L.: Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 4, 1 (1980).
3. Heidemann, R. A.; Khalil, A. M.: The Calculation Of Critical Points, *AIChE Journal*, Vol. 26 No. 5, 769-779 (1980).
4. Granados, S.; Orellana J.: Cálculo de Puntos Críticos, Límite de Estabilidad y Diagramas de Fase para Mezclas Multicomponentes Utilizando Ecuaciones de Estado, Tesis Profesional, Universidad Autónoma de Puebla, 1985
5. Peng, D.; Robinson, D. B.: A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State, *AIChE Journal*, Vol. 23 No. 2, 137-144 (1977).
6. Peng, D.; Robinson, D. B.: A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15 No. 1, 59-64 (1976).
7. Reid, R. C.; Beegle, B. L.: Critical Point Criteria in Legendre Transform Notation, *AIChE Journal*, Vol. 23 No. 5, 726-731 (1977)

8. Reid, R. C.; Beegle, B. L.: Thermodynamic Stability Criterion for Pure Substances and Mixtures, AIChE Journal, Vol. 20 No. 6, 1200-1206 (1974).
9. Reid, R. C.; Beegle, B. L.: Legendre Transforms and Their Application in Thermodynamics, AIChE Journal, Vol. 20 No. 6, 1194-1199 (1974).
109. Wilkinson, J. H.: The Algebraic Eigenvalue Problem, Clarendon Press, Oxford (1965).
11. Wilkinson, J. H.; Peters, G.: Inverse Iteration, Ill-Conditioned Equations and Newton's Method, SIAM review, Vol. 21, No. 3, July 1979.
12. Wilkinson, J. H.; Reinsch, C.: Linear Algebra, Springer Verlag.
13. Gourlay, A. R.; Watson G. A.: Computational Methods for Matrix Eigenproblems, Chap. X, 85, John Wiley and Sons.
14. Mollerup, J.; Michelsen, M. L.: An Outline of Classical Thermodynamics. Course Notes for Ph.d.-course August 1996.
15. Nakamura, S.: Análisis Numérico y Visualización Gráfica con MATLAB, Pearson Educación, 1997.
16. Van Ness; Smith: Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Mc Graw Hill, 1980.