

REPÚBLICA DOMINICANA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SANTO DOMINGO

Facultad de Ingeniería y Arquitectura
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS
PARA INGENIERIA QUIMICA

TESIS PARA OPTAR POR EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

SUSTENTADA POR

Lic. Fernando Portes

Br. Julio César Martínez

Acesorada por: Ing. Roque Fabián Tello

No. _____

Año Académico 19____ 19____



"Los conceptos expresados en la presente
Tesis son de la responsabilidad
de los sustentantes de la misma".

SANTO DOMINGO, D. N.

1988

INDICE GENERAL

Pág.

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIAS

INTRODUCCION

CAPITULO I: ASPECTOS BASICOS DE LA TERMODINAMICA

1.1	DEFINICION	1
1.2	IMPORTANCIA EN LA INGENIERIA QUIMICA	1
1.3	SISTEMAS DE UNIDADES	2
1.4	CONCEPTOS FUNDAMENTALES	3
1.5	PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS PURAS	12

CAPITULO II: PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

2.1	COMPORTAMIENTO DE GAS IDEAL	25
2.2	ESCALA DE TEMPERATURA DEL GAS IDEAL	26
2.3	COEFICIENTE DE JOULE-THOMPSON	28
2.4	COMPORTAMIENTO P-V-T DE GASES REALES	28
2.5	ECUACIONES DE ESTADO	30
2.5.1	Ecuación de Van der Waals	30
2.5.2	Ecuación de Redlich-Kwong	30
2.5.3	Ecuación de Virial	34
2.6	CORRELACIONES GENERALIZADAS	36
2.7	ECUACION DE BEATTLE-BRIDGEMAN	39
2.8	ECUACION DE BENEDICT, WEEB Y RUBIN	40
2.9	OTRAS ECUACIONES DE ESTADO	41
2.9.1	Ecuación de Berthelot	41
2.9.2	Ecuación de Dieterici	42
2.10	FACTOR DE COMPRESIBILIDAD	42

	Pág.
2.11 COMPORTAMIENTO DE LOS LIQUIDOS	51
2.12 ECUACIONES Y CORRELACIONES PARA EL ESTADO LIQUIDO	55
CAPITULO III: PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA	
3.1 ESTABLECIMIENTO	64
3.2. APLICACION DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODI NAMICA A LOS SISTEMAS CERRADOS	65
3.2.1 Procesos Adiabáticos	72
3.2.2 Procesos Cíclicos	72
3.2.3 Procesos Politrópicos	73
3.3 APLICACION DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODI NAMICA A LOS SISTEMAS ABIERTOS	78
3.3.1 Procesos de Flujo Estable-Estado Es table	78
3.3.2 Procesos de Flujo Uniforme-Estado Uniforme	86
CAPITULO IV: SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA Y CONCEPTOS AFINES	
4.1 ENUNCIADO E IMPORTANCIA DE LA SEGUNDA LEY ...	105
4.2 CICLO DE CARNOT	106
4.3 ESCALA TERMODINAMICA DE TEMPERATURA	112
4.4 CONCEPTO DE ENTROPIA	112
4.5 ENTROPIA DE UNA SUSTANCIA PURA	114
4.6 APLICACION DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODI NAMICA A LOS SISTEMAS CERRADOS	115
4.6.1 Procesos Isotérmicos	115
4.6.2 Procesos Isobáricos	115
4.6.3 Procesos Isométricos	116
4.6.4 Procesos Adiabáticos	116
4.6.5 Procesos Politrópicos	116
4.7 EFICIENCIA	121
4.8 APLICACION DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODI NAMICA A LOS SISTEMAS ABIERTOS	122

	Pág.
4.9 INTRODUCCION AL ANALISIS TERMODINAMICO DE PROCESOS	127
4.9.1 Energía Disponible	128
4.9.2 Disponibilidad	135
4.10 TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA	140
 CAPITULO V: CICLOS DE POTENCIA Y REFRIGERACION	
5.1 CICLOS DE VAPOR DE AGUA	155
5.2 EFECTOS DE LA PRESION Y LA TEMPERATURA EN EL CICLO RANKINE	159
5.3 CICLO DE RECALENTAMIENTO Y CICLO REGENERA TIVO	162
5.3.1 Ciclo de Recalentamiento	162
5.3.2 Ciclo Regenerativo	165
5.4 DIVERGENCIAS ENTRE CICLOS REALES E IDEALES ...	173
5.5 CICLOS DE FUERZA DE AIRE NORMAL	175
5.5.1 Máquinas de Combustión Interna	175
5.5.2 Ciclo de Carnot de Aire Normal	177
5.5.3 Ciclo de Otto de Aire Normal	178
5.5.4 Ciclo de Diesel de Aire Normal	182
5.5.5 Ciclo de una Turbina de Gas	185
5.5.6 Ciclo de Stirling y Ciclo de Ericsson .	188
5.6 CICLO DE REFRIGERACION	191
5.6.1 Ciclo de Carnot de Refrigeración	192
5.6.2 Ciclo de Refrigeración por Compre- sión de Vapor	193
5.7 ELECCION DEL REFRIGERANTE PARA SISTEMAS DE REFRIGERACION POR COMPRESION DE VAPOR	197
5.8 CICLO DE REFRIGERACION DE AIRE NORMAL	198
5.9 CICLO DE REFRIGERACION POR ABSORCION	202
 CAPITULO VI: TEMAS ESPECIALES	
6.1 TERMODINAMICA DEL FLUJO COMPRESIBLE	214
6.2 VELOCIDAD DEL SONIDO Y NUMERO DE MACH	215

	Pág.
6.3 FLUJO ISOENTROPICO UNIDIMENSIONAL	219
6.4 LINEA RAYLEIGH	225
6.5 LINEA FANNO	228
6.6 ENERGIA SOLAR Y SUS POSIBLES USOS	232
6.6.1 Métodos de Conversión de la Energía Solar	233
6.7 COLECTORES SOLARES	237
6.8 ENERGIA NUCLEAR. GENERALIDADES	241
6.9 RADIATIVIDAD ATOMICA	242
6.10 REACCION EN CADENA	243
6.11 REACTORES NUCLEARES	243
 CAPITULO VII: RELACIONES MATEMATICAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS	
7.1 RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS	251
7.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE UN SISTEMA MONOFASICO	255
7.3 RELACIONES DE MAXWELL	256
7.4 PROPIEDADES PARA SISTEMAS BIFASICOS	260
7.5 PROPIEDADES RESIDUALES	264
7.6 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE GASES	272
 CAPITULO VIII: TERMODINAMICA DE MEZCLAS HOMOGENEAS	
8.1 PROPIEDADES MOLARES PARCIALES	293
8.2 SOLUCIONES IDEALES	294
8.3 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD	296
8.4 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA EL CALCULO DE FUGACIDADES DE SUSTANCIAS PURAS	301
8.5 FUGACIDADES DE SOLUCIONES IDEALES	306
8.6 CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES AL MEZCLAR	310
8.7 PROPIEDADES DE EXCESO	316
8.8 MEZCLAS GASEOSAS	319

CAPITULO IX: EQUILIBRIO DE FASES

9.1	NATURALEZA Y CONDICIONES DEL EQUILIBRIO	338
9.2	DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS MISCIBLES	339
9.3	CALCULOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS VA- POR LIQUIDO MISCIBLES	346
9.4	ECUACION DE GIBBS-DUHEN. COEXISTENCIA	356
9.5	ESTABILIDAD	356
9.5	SISTEMAS DE MISCIBILIDAD LIMITADA	357
	9.6.1 Líquidos Parcialmente Miscibles	357
	9.6.2 Líquidos Inmiscibles	359
9.7	CALCULOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS DE MISCIBILIDAD LIMITADA	360
	9.7.1 Líquidos Parcialmente Miscibles	360
	9.7.2 Líquidos Inmiscibles	364

CAPITULO X: EQUILIBRIOS DE REACCIONES QUIMICAS

10.1	GENERALIDADES	373
10.2	REGLA DE FASES EN SISTEMAS REACTIVOS	374
10.3	COORDENADA DE REACCION	376
10.4	CRITERIO DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES QUIMICAS	380
10.5	CONSTANTE DE EQUILIBRIO	380
	10.5.1 Variación de la Constante de Equi librio con la Temperatura	382
	10.5.2 Evaluación de la Constante de Equilibrio	382
10.6	CALCULOS DE EQUILIBRIO DE REACCIONES - QUIMICAS	387
10.7	EQUILIBRIO EN REACCIONES MULTIPLES	393
	CONCLUSIONES	403
	RECOMENDACIONES	404
	BIBLIOGRAFIA	405
	APENDICES	409

INDICE DE APENDICES

	Pág.
APENDICE 1: FACTORES DE CONVERSION	409
APENDICE 2: PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS	411
2.1 Tabla de Vapor de Agua Saturado (T)	411
2.2 Tabla de Vapor de Agua Saturado (P)	414
2.3 Tabla de Vapor de Agua Sobrecalentado	415
2.4 Tabla de Agua Subenfriada	422
2.5 Tabla de Freón-12 Saturado	423
2.6 Tabla de Freón-12 Sobrecalentado	424
2.7 Tabla de Amoníaco Saturado	425
2.8 Tabla de Amoníaco Sobrecalentado	426
2.9 Tabla de Nitrógeno Saturado	427
2.10 Tabla de Nitrógeno Sobrecalentado	427
2.11a Constantes Empíricas para la Ecuación Beattie -Bridgeman	428
2.11b Constantes Empíricas para la Ecuación de Bene- dict, Weeb y Rubin	428
2.12 Diagrama P-H para el Freón-12	429
2.13 Tabla de Condiciones Críticas y Factores Acén- tricos	430
2.14 Capacidades Caloríficas Molares para Gases en Estado de Gas Ideal	431
2.15 Capacidades Caloríficas Específicas, para Líquidos.	432
2.16 Capacidades Caloríficas Molares para Sólidos .	432
2.17 Calores Estandards de Formación y de Combus- tión a 25°C	433
2.18 Energías Libres Estandards de Formación de - Gibbs a 25°C	435
2.19 Presiones de Vapor de Líquidos Comunes	437

	Pág.
APENDICE 3: DATOS DE EQUILIBRIO	438
3.1 Constantes de Equilibrio para Reacciones Repre sentativas	438
3.2a Constantes de Equilibrio para Hidrocarburos - (bajas temperaturas)	439
3.2b Constantes de Equilibrio para Hidrocarburos - (altas temperaturas)	439

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SANTO DOMINGO (UASD)

Por habernos recibido en su seno, ofrecernos una formación adecuada y ahora devolvernos preparados y prestos a desarrollarnos profesionalmente.

AL PUEBLO DOMINICANO

A nuestro sacrificado y sufrido pueblo dominicano por ser el ente social que da vida y soporta la UASD y al que esperamos servir y contribuir en algo con sus encarecidas metas de justicia social y liberación nacional.

A NUESTRO ASESOR, Ing. ROQUE FABIAN TELLO

Por toda la valiosa ayuda y orientación recibida de su parte y por haberse convertido en fuente inagotable de sacrificios, desde el momento en que se dió inicio a este trabajo, hasta el instante de su culminación.

A LA Ing. GUADALUPE GARCIA DE SURIEL

Por la disposición, colaboración y entusiasmo -
que siempre mantuvo, en favor de nuestro trabajo, con
tribuyendo en él firme y desinteresadamente.

Fernando
y
Júlio

DEDICATORIAS

-

DEDICATORIA

A MI QUERIDA MADRE:

ONFALIA RODRIGUEZ

A MI QUERIDO PADRE:

ULISES PORTES

A JENNY GARCIA

A BARTOLA COLON

Les dedico otro de mis esfuerzos de superación
personal,

Fernando.

DEDICATORIA -

A MIS PADRES:

TEREZA DE JS. MARTINEZ VENTURA

PEDRO M. MARTINEZ ALVAREZ

Ustedes me han dado la vida, y han sabido ser lo mejor que he tenido y tendré; porque son el pan que ha alimentado cada segundo de mi existencia y el cofre del cual me he servido los mejores momentos de mi vida. Los quiero mucho.

A MI HERMANA:

ALTAGRACIA MARTINEZ DE HERNANDEZ

Para tí, que no eres simplemente una hermana, sino una madre.

A MIS DEMAS HERMANOS:

ERASMO, ARISMENDY, ARMANDO, JUAN Y MAGDALENA

De ustedes he aprendido a vivir, y créanme, que su apoyo y entusiasmo han hecho posible esta realidad.

A MI CUÑADA:

LEONIDAS MENDEZ

Por su entrega total y desinteresada en favor
de mis aspiraciones.

A LA MEMORIA DE MI ABUELA:

HEROINA MARTINEZ

Hace tres años que te fuiste, sin embargo, toda
vía sentimos junto a nosotros, la frescura de tu ma-
ternidad.

A MI CUÑADO:

MIGUEL HERNANDEZ (MIGUELO)

Porque ha sido padre, hermano y amigo en cada
momento.

A MIS TIOS:

ANTONIA (NUNA), ALEJO Y MARIA.

A LA "ASEUTAM"

A la ASOCIACION DE ESTUDIANTES UNIVERSITARIOS TAMB
BORILEÑOS (ASEUTAM), por ser la más fiel representa-
ción de mi pueblo natal (Tamboril).

Julio C. Martínez

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION

Es evidente la importancia que tiene la Termodinámica en la carrera de Ingeniería Química y sería redundante enfatizar en ello, pues es indiscutible que conjuntamente con los Balances de Materia, Energía y las Operaciones Unitarias, esta asignatura constituye la base en la formación profesional de un ingeniero químico.

Por múltiples razones que no vienen al caso mencionar, los programas de las asignaturas Termodinámica Química I y II que se imparten en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Santo Domingo (UASD), han quedado desfasados con los cambios y avances que se han producido en Termodinámica en los últimos años. Además, los textos utilizados para impartir las asignaturas mencionadas no satisfacen a cabalidad los programas de estudios impartidos, con el agravante de que los costos de los mismos los hacen inaccesibles para la gran mayoría de estudiantes de nuestra carrera.

El presente texto nace como una respuesta a los problemas antes mencionados. En él se han incluido, tomando

como base la realidad económica y tecnológica de nuestro país, los adelantos y giros que lleva la Termodinámica hasta la fecha, tales como: Aplicaciones prácticas de la Segunda Ley, Energía Solar, los conceptos de Exergía, Disponibilidad, etc. En cuanto a la reorganización de los temas que antes se impartían, lo más importante es la conjunción en un solo capítulo de los temas de Ciclos de Potencia y Ciclos de Fuerza de Aire y Refrigeración y el cambio de orden de los temas de Primera y Segunda Ley de la Termodinámica. Todo esto con el expreso fin de darle mayor - continuidad, agilidad y consistencia a los temas abordados.

CAPITULO I:

ASPECTOS BASICOS DE LA TERMODINAMICA

CAPITULO I

ASPECTOS BASICOS DE LA TERMODINAMICA

1.1 DEFINICION.

La termodinámica se define como la ciencia que estudia las transformaciones y transferencias de energía. Al igual que las demás ciencias se basa en la experimentación y en la observación.

1.2 IMPORTANCIA EN LA INGENIERIA QUIMICA.

Su importancia es la siguiente:

- A.- Permite determinar los requisitos de calor y/o trabajo de los procesos.
- B.- Permite determinar las condiciones de equilibrio de las reacciones químicas.
- C.- Permite determinar las condiciones de transferencia de especies químicas entre fases.

Ejemplos específicos de lo planteado anteriormente son:
En una industria de alimentos, para el lavado de vegetales, el cálculo del calor necesario para calentar 2,000 lb/hr de agua desde 30 a 90°C; en una industria de obtención de

ácido sulfúrico, la determinación de la temperatura y la presión óptimas para la oxidación de SO_2 a SO_3 ; en una destilería de alcohol, la concentración del alcohol obtenido en determinadas torres de destilación bajo condiciones específicas de presión y temperatura.

1.3 SISTEMAS DE UNIDADES.

A continuación se presentan las unidades y magnitudes de los sistemas de uso más común en ingeniería:

SISTEMA → MAGNITUD ↓	U N I D A D			
	Inglés de Ingeniería	Métrico de Ingeniería	Sistema Internacional (SI)	CGS
Masa	lbm	Kgm	Kgm	gm
Tiempo	seg	seg	seg	seg
Longitud	pie	m	m	cm
Fuerza	lbf	kgf	Newton	Dina
Temperatura	°F	°C	°C	°C
gc	$32.174 \frac{\text{lbm} \cdot \text{pie}}{\text{lbf} \cdot \text{seg}^2}$	$9.81 \frac{\text{kgm} \cdot \text{m}}{\text{kgf} \cdot \text{seg}^2}$	$1 \frac{\text{kgm} \cdot \text{m}}{\text{Nw} \cdot \text{seg}^2}$	$1 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{Dina} \cdot \text{seg}^2}$

gc es una constante dimensional que nos sirve para convertir las unidades de un sistema a otro. Su uso se ilustrará mas adelante.

1.4 CONCEPTOS FUNDAMENTALES.

Al comenzar el estudio de la Termodinámica es necesario comprender el significado de los términos termodinámicos que se emplearán. Es sumamente necesario que el estudiante analice y domine (¡¡No que memorice!!) los conceptos que se presentan a continuación:

SISTEMA TERMODINAMICO: Es aquella parte del universo cuyas propiedades se están investigando. Toda la parte del universo que no incluye al sistema es llamada **MEDIO EXTERIOR** o **AMBIENTE**. El límite entre un sistema y su medio exterior o medio es llamado **FRONTERA**.

SISTEMA CERRADO: Es aquel que no tiene intercambio de masa con su medio, solo tiene intercambio de energía con éste.

SISTEMA ABIERTO: Tiene intercambio de masa y energía con su medio.

SISTEMA AISLADO: No permite transferencia ni de masa, ni de energía con su medio.

ESTADO TERMODINAMICO: Es la condición de existencia de un sistema en un momento determinado; ejemplo: Agua a 20°C, aire a 70°F, etc.

PROPIEDADES DE ESTADO: Son aquellas que solo dependen del estado termodinámico (o simplemente estado) de un sistema. Cuando un sistema está en un estado determinado, todas sus propiedades de estado, tales como temperatura, presión, densidad, viscosidad, etc., tienen un valor fijo y único.

PROCESO: Es el método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado.

PROPIEDADES DE LA TRAYECTORIA: Son aquellas que dependen del proceso o trayectoria a través del cual se efectúa un cambio de estado; ejemplo: Calor, trabajo, etc.

ESTADO FISICO: Es la forma de distribución de una sustancia en un volumen determinado. Los tres estados físicos más comunes son: Sólido, líquido y gas. En un estado físico de un sistema existen infinitos estados termodinámicos.

FASE: Es una porción de materia física y químicamente homogénea; ejemplo: En la naturaleza el carbono se presenta en un solo estado físico, sólido, y en varias fases: grafito, diamante, coque, etc.

TEMPERATURA: Es el nivel de energía térmica que tiene un cuerpo. Las escalas de temperatura más usadas son: Escala Celsius, Kelvin, Fahrenheit y Rankine. Dos de estas

escalas son absolutas, Kelvin y Rankine, y dos son relativas, Celsius y Fahrenheit. Esto se aprecia en la figura

1.1

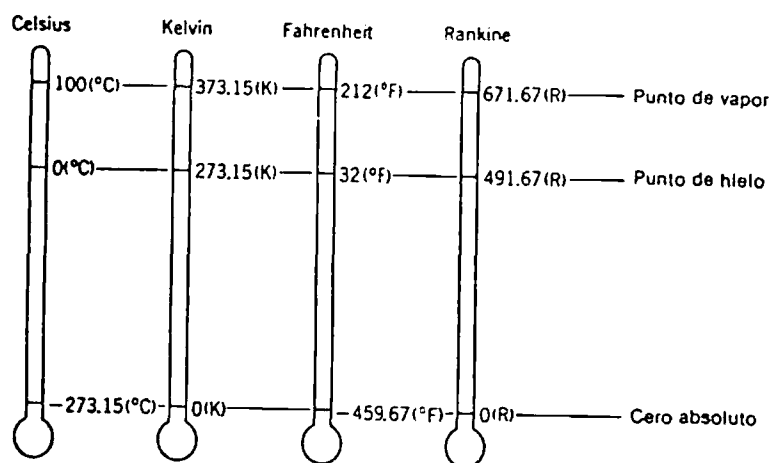


Fig.1.1.- Relación entre las escalas de Temperatura.

Las relaciones matemáticas entre las diferentes escalas son:

$$F = 1.8C + 32$$

$$R = F + 459.67$$

$$K = C + 273.15$$

$$R = 1.8K$$

PRESION: Es igual a la fuerza normal por unidad de área. Sus unidades más comunes son: PSI (lbf/Pulg²), Atm, kgf/cm², Pa(Pascal), mmHg, Pulgadas de agua, etc. Las equivalencias entre estas unidades son presentadas en el Apéndice 1.

Comúnmente se usan dos tipos de presión: **PRESION RELATIVA** o **MANOMETRICA** (Pg) y **PRESION ABSOLUTA** (Pa). Su relación matemática es:

$$Pa = Pg + 1Atm$$

VOLUMEN ESPECIFICO: Es el volumen de una sustancia por unidad de masa. Se representa por el símbolo V y sus unidades más usadas son: Pie^3/lbm , m^3/kg , etc.

ENERGIA: Es la capacidad que tiene un cuerpo para producir trabajo. La energía de un cuerpo tiene dos formas:

a) ENERGIA INTERNA: Es la energía que tiene una sustancia en función de los movimientos, posiciones, interacciones, etc., de sus átomos o moléculas. Se representa por el símbolo U y sus unidades más usuales son BTU, Joule, - Kcal, Pie.lbf , etc. Hasta la fecha no se ha logrado calcular la energía interna total de ninguna sustancia. Esto no representa inconvenientes pues en termodinámica lo que interesa es el cambio de energía interna (ΔU) y éste puede ser calculado fácilmente estableciendo estados de referencia donde U tenga un valor asumido.

b) ENERGIA EXTERNA: Es igual a la suma de la energía cinética y la energía potencial. ENERGIA CINETICA es la energía que tiene un cuerpo en función del movimiento de su centro de masa. Viene expresada por la fórmula:

$$E_c = \frac{MV^2}{2gc} \quad (1-1)$$

ENERGIA POTENCIAL: Es la energía que tiene un cuerpo en función de la posición de su centro de masa. La energía potencial que interesa a la termodinámica es la energía

potencial gravitacional, la cual matemáticamente está definida por:

$$E_p = \frac{gmZ}{gc} \quad (1-2)$$

PROCESO REVERSIBLE: Es aquel en que el sistema solo se aparta del equilibrio en una cantidad infinitesimal. Consideremos un gas contenido en un cilindro en equilibrio con determinado peso de arena sobre un pistón, tal como se muestra en la figura 1.2

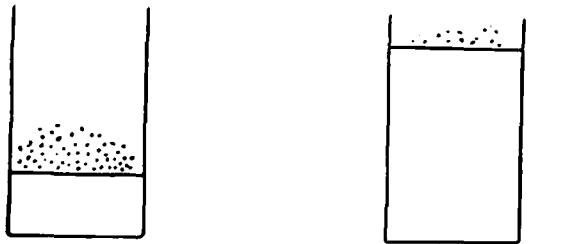


Figura 1.2.- Proceso Reversible.

Una expansión casi reversible es lograda si quitamos lentamente granos de arena del pistón.

PROCESO IRREVERSIBLE: Es un proceso que se realiza en condiciones de no equilibrio; ejemplo: Si al cilindro de la figura 1.2 le quitamos repentinamente toda la arena, se produce una expansión irreversible. Los procesos reversibles son ideales y necesitan un tiempo infinito para completarse, mientras que los irreversibles son procesos reales y pueden ser llevados a cabo en un tiempo finito.

CALOR: Es una forma transitoria de energía que fluye espontáneamente de un cuerpo de elevada temperatura a otro de menor temperatura. Se representa por el símbolo Q . Sus unidades son las mismas que las de la energía interna.

TRABAJO: Es una forma transitoria de energía definida matemáticamente como

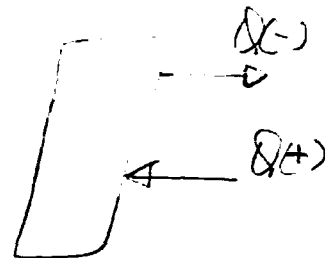
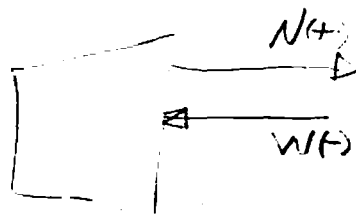
$$W = F \times L \quad (1-3)$$

En forma diferencial

$$\delta W = FdL \quad (1-4)$$

El símbolo δ representa una diferencial inexacta.- Las propiedades de la trayectoria tales como calor y trabajo tienen diferenciales inexactas. Las propiedades de estado, tales como T , P , U , V , etc., tienen diferenciales exactas, las cuales se representan con el símbolo d . Al integrar una diferencial exacta se obtiene un incremento,

$\int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta T = T_2 - T_1$; mientras que al integrar una diferencial inexacta se obtiene una cantidad, $\int \delta W = W$. Esto es porque no se puede decir $\Delta W = W_2 - W_1$, puesto que en un estado determinado un sistema no tiene ni trabajo, ni calor, ni ninguna otra propiedad de la trayectoria; esas cantidades salen o entran a un sistema a través de su frontera - cuando se produce un cambio de estado.



$$\frac{g}{g_c} = \frac{1 \text{ } l_{sf}}{l_{sm}} = \frac{1 \text{ } K_{sf}}{K_{sm}}$$

Si un sistema altera su volumen debido a la acción de una presión se produce trabajo en su ambiente. Consideremos el trabajo que se produce al expandir reversiblemente y sin rozamiento el gas confiado en el cilindro de la figura 1.2

Sustituyendo $F = PA$ en la ecuación (1-4) queda

$$\delta W = PAdL \quad \text{o} \quad \delta W = PdV \quad (1-5)$$

Si la expansión se efectúa a presión constante (PROCESO ISOBARICO) podemos integrar (1-5) y queda

$$W = P \Delta V \quad (1-6)$$

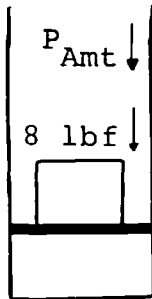
Si la expansión es a temperatura constante (PROCESO ISOTERMICO) y el gas se considera ideal se tiene $P = RT/v$; sustituyendo esta relación en la ecuación (1-5) e integrando

$$\int_1^2 \delta W = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \longrightarrow W = RT \ln(V_2/V_1) \quad (1-7)$$

Se ha convenido que el trabajo es positivo si el sistema lo realiza sobre el medio y negativo si el medio lo realiza sobre el sistema. Al contrario, el calor se considera positivo si es suministrado al sistema y negativo si es extraído del mismo.

EJEMPLO 1.1.- Un gas está confinado en un cilindro gracias a un pistón de 2" de diámetro, sobre el cual descansa un peso. La masa del pistón y el peso combinados -

equivalen a 8lbm. La gravedad es la normal y la presión es la atmosférica standard. a) ¿Qué fuerza ejerce la atmósfera en el gas, y el pistón y el peso? suponiendo que no existe fricción entre el pistón y el cilindro. b) ¿Cuál es la presión del gas en PSI? c) Suponiendo que se suministra calor suficiente para elevar el pistón y el peso 20", calcule el trabajo efectuado (en BTU) y el cambio de energía potencial del pistón y el peso (en Pie-lbf).



- a) Tal como se aprecia en la figura la atmósfera ejerce una fuerza en sentido contrario a la expansión del pistón. Su valor es:

$$P = F/A \rightarrow F = PA = \frac{1 \text{ Atm} \times 14.7 \text{ lbf} \times \pi (2)^2 \text{ pulg}^2}{\text{pulg}^2 \times \text{Atm} \quad 4}$$

$$F = 46.16 \text{ lbf}$$

La fuerza que ejerce el peso y el pistón es,

$$\text{PESO} = \frac{Mg}{g_c}$$

El cociente g/g_c aparece en muchas fórmulas. Su valor se puede tomar como 1 lbf/lbm o 1 Kgf/kgm.

$$\text{Por tanto, } \text{PESO} = \frac{1 \text{ lbf} \times 8 \text{ lbm}}{\text{lbm}} = 8 \text{ lbf}$$

b) Un balance de fuerzas: $F_R = F_{Atm} + F_W$

$$= 8 + 46.16 = 54.16 \text{ lbf}$$

$$\rightarrow P = \frac{F}{A} = \frac{54.16 \text{ lbf} \times 4}{\pi (2)^2 \text{ pulg}^2} = 17.2 \text{ lbf/pulg}^2$$

c) La ec. (1-4) nos dice $\sum W = P \Delta L$
 puesto que la expansión es isobárica, integramos y nos queda,

$$W = P \Delta L = \frac{17.2 \text{ lbf} \times \pi (2)^2 \text{ Pulg}^2 \times 20 \text{ Pulg} \times \text{Pie} \times \text{BTU}}{\text{Pulg}^2 \quad 4 \quad 12 \text{ Pulg} \quad 778.2 \text{ Pie.lbf}}$$

$$\rightarrow W = 0.12 \text{ BTU}$$

$$\rightarrow E_p = E_{p2} - E_{p1} = \frac{g M (Z_2 - Z_1)}{g_c}$$

$$= \frac{1 \text{ lbf} \times 8 \text{ lbm} \times 20 \text{ Pulg} \times 1 \text{ Pie}}{\text{lbm} \quad 12 \text{ Pulg}}$$

$$\rightarrow E_p = 13.33 \text{ Pie.lbf}$$

ENTALPIA: Es una propiedad de estado definida por

$$H = U + PV \quad \text{o} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (1-8)$$

donde U = energía interna, P = presión absoluta, V = volumen.

Al igual que para la energía interna, no se conocen valores absolutos de la entalpia, por lo que para calcular H se elijen estados de referencia.

1.5 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SUSTANCIAS PURAS.

Si representamos los estados físicos de una sustancia en un diagrama $P = f(T)$, obtendremos una figura como la siguiente:

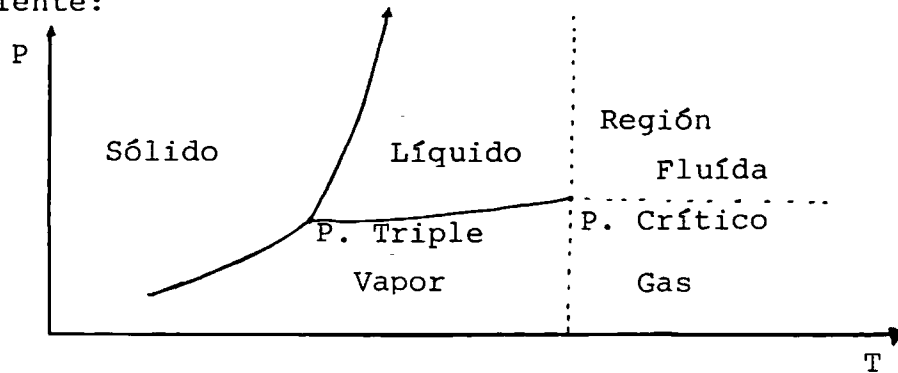


Figura 1.3.- Diagrama P-T de una Sustancia Pura.

En la figura 1.3 podemos apreciar el PUNTO TRIPLE en el cual coexisten tres fases en equilibrio, el PUNTO CRÍTICO que representa la mayor presión y la mayor temperatura a las cuales pueden existir un líquido y un vapor en equilibrio.

Un vapor es un gas que está a temperaturas inferiores a la crítica y por consiguiente se puede condensar. En la REGION FLUIDA no existe distinción entre gas y líquido. - Cuando se cruza una línea continua de la fig.1.3 se produce un cambio de estado físico.

Si representamos la región líquido-vapor de la figura 1.3 en un diagrama $P = f(V)$ se tiene una figura como esta:

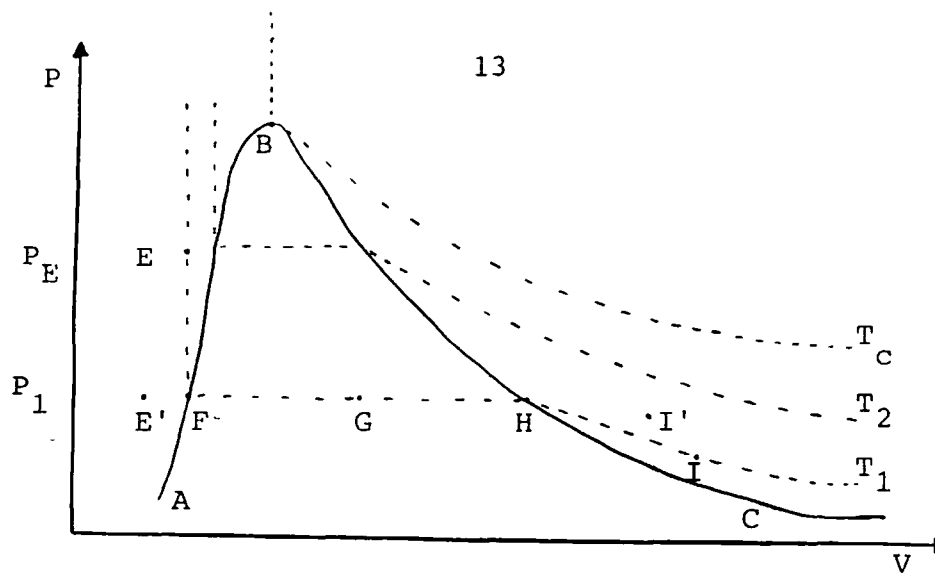


Figura 1.4.- Diagrama P-V de una Sustancia Pura.

Una línea tal como la EFGHI representa condiciones de temperatura constante y se le conoce con el nombre de ISOTERMA. Las temperaturas que representan las isothermas son, más elevadas mientras más alta esté la isoterma con relación a un punto fijo; así: $T_c > T_2 > T_1$. La presión P_1 es la presión a la que se encuentran todos los estados representados por el segmento FGH y se conoce con el nombre de PRESION de SATURACION. La temperatura de equilibrio (T_1) que corresponde a esa presión se llama TEMPERATURA de SATURACION. A continuación algunas definiciones muy importantes que se utilizarán a lo largo de todo el texto:

LIQUIDO COMPRIMIDO O SUBENFRIADO: Es aquel que su presión es mayor que su presión de saturación a la temperatura que se encuentra o que su temperatura es menor que su temperatura de saturación a la presión que se encuentra. El punto

E de la fig. 1.4 representa un líquido comprimido puesto - que $P_E > P_1$. E' es también líquido subenfriado debido a que $T_{E'} < T_1$.

LIQUIDO SATURADO: Es aquel que su presión de saturación se corresponde con su temperatura de saturación. El segmento AB representa condiciones de líquido saturado.

VAPOR SATURADO: Su temperatura de saturación corresponde a su presión de saturación. Todos los puntos sobre el segmento BC son condiciones de vapor saturado. Cuando a un vapor saturado se le extrae calor, se produce una condensación. En ese caso el nuevo punto que representa el sistema estará hacia la izquierda del punto H. Si a un líquido saturado se le suministra calor, se produce una evaporación, en cuyo caso el sistema se movería hacia la derecha del punto F.

VAPOR SOBRECALENTADO: Es aquel que su temperatura es mayor que su temperatura de saturación a la presión en que se encuentra o que su presión es menor que su presión de saturación a la temperatura que se encuentra. Los puntos I e I' de la figura 1.4 son condiciones de vapor sobrecalentado.

GRADOS DE LIBERTAD. Es el número mínimo de variables necesarias para conocer el estado termodinámico de un ---

sistema. Matemáticamente se expresan por

$$F = N - \pi + 2 \quad (1-9)$$

donde F = Número de grados de libertad
 N = Número de especies químicas
 π = Número de fases

EJEMPLO 1.2.- ¿Cuál es el número de grados de libertad de los siguientes sistemas? A.- Vapor de Agua Sobrecalentado. B.- Nitrógeno Líquido Comprimido. C.- Agua en estado líquido en equilibrio con su vapor. D.- Una solución líquida de alcohol en agua en equilibrio con su vapor..

A.- $F = 1 - 1 + 2 = 2$

Se requieren como mínimo dos variables para especificar el estado del vapor de agua sobrecalentado. Estas usualmente son T y P.

B.- $F = 1 - 1 + 2 = 2$

C.- $F = 1 - 2 + 2 = 1$

Para este sistema sólo se necesita una variable. Este caso está representado por el punto G de la figura 1.4, donde, si se conoce a T_1 o cualquier otra propiedad de estado, todas las otras propiedades de estado, tales como U, H, V, P, etc., pueden ser conocidas.

D.- $F = 2 - 2 + 2 = 2$

En termodinámica es muy útil conocer los valores de H , U , V , etc., de sustancias puras en estado de líquido saturado, mezcla o vapor sobrecalentado. Para tales fines - se han elaborado tablas que nos reportan dichos datos a partir de la temperatura y/o presión de la sustancia que se trate. Para el uso de dichas tablas es necesario dominar estos conceptos.

CALIDAD: Es la relación entre la masa de vapor de una mezcla líquido-vapor y la masa total. Viene ~~expresada~~ por

$$X = M_v/M_t \quad (1-10)$$

$$\text{HUMEDAD: } Y = 1-X = M_L/M_T \quad (1-11)$$

Muchas veces es necesario conocer propiedades de mezclas de líquido y vapor saturados. En tal caso las propiedades vienen expresadas por las fórmulas:

$$M = M_f + X M_{fg} \quad \text{o} \quad (1-12)$$

$$M = (1-X)M_f + XM_g \quad (1-13)$$

donde M = Propiedad total de la mezcla: H , V , S , U , etc.

M_f = Propiedad del líquido saturado.

M_g = Propiedad del vapor saturado.

$$M_{fg} = M_g - M_f$$

En general, en un sistema se pueden presentar las siguientes condiciones:

$M > M_g$	Sobresaturación
$M = M_g$ o $M = M_f$	Saturación
$M < M_f$	Subenfriamiento
$M_f < M < M_g$	Mezcla de vapor y líquido saturados.

En el Apéndice 2 se presentan las tablas de saturación y sobrecalentamiento del agua, freon-12, amoníaco y nitrógeno. La tabla de saturación del vapor de agua tiene dos formas: una tabla de temperatura y una tabla de presión. El uso de dichas tablas y de los conceptos expuestos se muestra a continuación con estos ejemplos.

EJEMPLO 1.3.- Calcule el estado y la entalpía del H_2O en las siguientes condiciones: A.- Vapor seco a $78^\circ F$ y 0.4746 PSI. B.- $600^\circ F$ y 700 PSI. C.- 270 PSI, Calidad = 23%. D.- 260 PSI y $520^\circ F$. E.- $312^\circ F$ y $V = 9.32 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$.

A.- Cuando se va a la tabla 2.1 del Apéndice con $T = 78^\circ F$ se lee que su presión de saturación es 0.4746 PSI, - lo cual coincide con el valor dado, por tanto, considerando también que el vapor está seco, se concluye que el estado del sistema es de vapor saturado. Este estado es representado por el punto H de la figura 1.4. Para la entalpía, de la tabla 2.1 se lee, $h_g = 1095.6 \text{ BTU/lbm}$.

B.- Vamos a la tabla 2.1 con $T = 600^\circ F$ y leemos $P_{sat} = 1543.2 \text{ PSI}$. Puesto que $P = 700 \text{ PSI} < P_{sat}$, el

vapor está sobrecalentado. Con $P = 700$ PSI vamos a la tabla 2.3, y ubicando $T = 600^\circ\text{F}$, leemos $h = 1281.0$ BTU/lbm. El punto I' de la fig. 1.4 representa este estado.

El GRADO DE SOBRECALENTAMIENTO o DE RECALENTAMIENTO de un vapor es la diferencia entre la temperatura de este y su temperatura de saturación. Para este caso,

$$\begin{aligned}\text{Sobrecalentamiento} &= T - T_s = 600 - 503.08 \\ &= 96.92^\circ\text{F}\end{aligned}$$

Esa cantidad es reportada en la tabla 2.3 del Apéndice.

C.- Puesto que $X = 23\%$ se infiere que el sistema es una mezcla de líquido y vapor saturados. Con $P = 270$ PSI, de la tabla 2.2 se obtiene $h_f = 383.6$ y $h_{fg} = 818.3$; utilizando la ec.(1-12): $h = h_f + Xh_{fg}$

$$\begin{aligned}&= 383.6 + (0.23)(818.3) \\ &= 571.8 \text{ BTU/lbm.}\end{aligned}$$

El punto G de la fig. 1.4 representa este estado.

D.- Con $P = 260$ PSI o $T = 520^\circ\text{F}$ se va a las tablas de saturación y se encuentra que el vapor está sobrecalentado, puesto que $T > T_s$ y $P < P_{\text{sat}}$.

En la tabla 2.3, con $P = 260$ PSI se lee

$$T = 500^\circ\text{F} \longrightarrow h = 1262.4 \quad \text{y} \quad T = 550^\circ\text{F} \longrightarrow h = 1290.9$$

Interpolando: $(500 - 550) \frac{(1262.4 - 1290.9)}{(500 - 520) \frac{(1262.4 - h)}$

$$\longrightarrow 1262.4 - h = -11.4$$

$$\longrightarrow h = 1273.8 \text{ BTU/lbm.}$$

E.- Se va a la tabla 2.1 con $T = 312^\circ\text{F}$ y se observa que el vapor está sobrecalentado porque $v = 9.32$

$v_s = 5.4742$. Se lee $P_s = 79.953 = 80 \text{ PSI}$ en la misma ta
bla y con ese valor se va a la tabla 2.3 donde se busca -
la temperatura a la que $v = 9.32$. Esa temperatura es 800°F .
Por tanto, $h = 1430.5 \text{ BTU/lbm}$.

EJEMPLO 1.4.- Un recipiente contiene nitrógeno, en fase líquida y vapor, a 240°F . El volumen del mismo es 3 Pie^3 y la masa total de nitrógeno contenida en él es de 44.5 lbm . ¿Cuál es la masa y el volumen de cada fase presente en el recipiente?

fase?

A.- El volumen específico de la mezcla es



$$v = V^t/m = 3/44.5 = 0.0674 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

$$T = -240^\circ\text{F} = 219.6^\circ\text{R} = 220^\circ\text{R}$$

De la tabla 2.9 de nitrógeno saturado con $T = 220^\circ\text{R}$ se tie
ne

$$v_f = 0.03249 \quad v_{fg} = 0.0759 \quad v_g = 0.1075 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

De la ec. (1-12) $V = V_f + X V_{fg}$

$$0.0674 = 0.03249 + (X)(0.0750)$$

$$X = 46.55\%$$

La ec. (1-10) nos dice, $X = M_v/M_t \longrightarrow M_v = M_t X$

$$\longrightarrow M_v = 0.4655(44.5) = 20.71 \text{ lbm}$$

$$\text{y } M_L = (1-0.4655)(44.5) = 23.79 \text{ lbm}$$

Por definición,

$$V_f = V_L^t/M_L \longrightarrow V_L^t = M_L \cdot V_L = 0.03249 \times 23.79 = 0.773 \text{ Pie}^3$$

$$V_g = V_g^t/M_g \longrightarrow V_g^t = M_g \cdot V_g = 0.1075 \times 20.71 = 2.226 \text{ Pie}^3$$

EJEMPLO 1.5.- Por adición de calor, agua líquida a 256°F y 23.09 PSI es llevada a 550°F y 110 PSI. A.- ¿Cuál es la energía interna del agua en su estado inicial? --- B.- ¿Cuál es el incremento de entalpia y de energía interna de este proceso?

A.- De la tabla 2.1 del Apéndice con T = 256°F:

$$H_f = 224.69 \text{ BTU/lbm} \quad V_f = 0.017055 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

La ec. (1-8) nos dice $H = U + PV \longrightarrow U = h - PV$

$$U = 224.69 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}} - \frac{33.09 \text{ lbf} \times 0.017055 \text{ Pie}^3 \times 144 \text{ Pulg}^2 \times 1 \text{ BTU}}{\text{Pulg}^2 \text{ lbm Pie}^2 778.2 \text{ Pie-lbf}}$$

$$\longrightarrow U = 224.59 \text{ BTU/lbm.}$$

B.- De la Tabla 3.1 de vapor sobrecalentado, con $P=110$ PSI, $h = 1303.8$ BTU/lbm, $v = 1.7233$ Pie³/lbm

$$h = h_2 - h_1 = 1303.8 - 224.69 = 1079.11 \text{ BTU/lbm}$$

De la ec. (1-8), $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) =$

$$\begin{aligned} \longrightarrow \Delta U &= 1079.11 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}} - \frac{(110 \times 1.7233) - (33.09 \times 0.01755) \text{ lbf} \times \text{Pie}^3 \times 144 \text{ Pulg}^2 \times 1 \text{ BTU}}{\text{Pie}^2 \text{ lbm} \text{ Pie}^2 \text{ 778.2 Pie-lbf}} \\ \longrightarrow \Delta U &= 1044.14 \text{ BTU/lbm.} \end{aligned}$$

PROBLEMAS.

1.1.- Calcular los volúmenes específicos de las siguientes sustancias, a las condiciones dadas. A.- Amoníaco 75°F, Calidad 92%. B.- Freón-12, 43 PSI, calidad 21%. C.- Nitrógeno, 350 PSI, calidad 47%.

1.2.- Determinar la temperatura (si es sobrecalentado) o la calidad (si es saturado) de las siguientes sustancias en los estados dados. A.- Agua, 80 PSI, -- 7 Pie³/lbm. b.- Agua 170°F, 50 Pie³/lbm. C.- Freón-12, 4.44°C, 0.0375 m³/kgm. D.- Freón-12, 3.52 kgf/cm², 1.13 Pie³/lbm. E.- Nitrógeno, 7.03 kgf/cm², -

0.0562 m³/kgm. F.- Nitrógeno, 1 Atm, 0.187 m³/kgm.

G.- Amoníaco 100°F, V = 3.7 Pie³/lbm. H.- Amoníaco, 6.67 Atm, 1.5 Pie³/lbm.

1.3.- Un tanque de 10 Pie³ contiene 10 lbm de agua en fase líquida y vapor, en equilibrio, a una presión de 100 PSI. A.- Calcule el volumen y la masa del vapor y del líquido. B.- ¿Qué porcentaje del volumen total ocupa cada fase?

1.4.- El volumen específico del ácido acético líquido excede del correspondiente al sólido en el punto de fusión en 0.1595 cm³/g a 1 Atm de presión. Determine el trabajo de expansión en Kcal, BTU y Joule que acompaña a la fusión de 1 mol-lb de ácido acético.

1.5.- Un gas se comprime isotérmica y reversiblemente desde 10 litros hasta 1.5 litros a 25°C. El trabajo ejecutado por el recipiente es 2.250 cal. ¿Cuántos moles de gas se hayan presentes en el sistema?

1.6.- Un motor eléctrico necesita 1 Kw-hr para funcionar durante un período específico de tiempo. Durante ese tiempo produce 3200 kilojoules de trabajo mecánico. ¿Cuánta energía, en calorías, se disipó por fricción y embobinado del motor?

- 1.7.- Las turbinas de una planta hidroeléctrica se alimentan por una caída de agua que desciende 100 pie.- Suponiendo que se tiene una eficiencia de 95% para convertir energía potencial en energía eléctrica y una pérdida de 10% de la transmisión de la potencia resultante, ¿cuántas toneladas de agua por hora se necesitan para mantener encendida una lámpara de 100 Watts?
- 1.8.- Explique por qué es incorrecto decir que un cuerpo está "caliente".
- 1.9.- ¿Por qué se usan T y P para establecer los estados termodinámicos en las tablas de saturación y sobresaturación de una sustancia?
- 1.10.- Un sistema de refrigeración de 0.85 Pie^3 es evacuado y luego llenado con Freón-12 a 80°F . A.- Cuando la presión alcanza 35 PSI, ¿cuál es la masa de Freón que ha entrado? B.- Cuando el sistema se llena con vapor saturado, ¿cuál es la masa de Freón en el mismo? C.- ¿Qué fracción de Freón-12 existirá en forma líquida cuando se hayan colocado 3 lbm de Freón en el sistema?
- 1.11.- Un cilindro de acero herméticamente cerrado contiene agua como líquido saturado a 30 PSI. El líquido

se calienta hasta 300°F. Si durante ese proceso el volumen del recipiente solo aumenta 1%, ¿cuál es la presión final del tanque?

1.12.- Una lbm de agua en estado líquido y vapor se haya contenida en un recipiente a 100 PSI. ¿Cuál es el volumen específico de la mezcla, si el líquido - ocupa la mitad del volumen del tanque y el vapor la otra mitad?

1.13.- Vapor saturado a 20 PSI está contenido en un - tanque de 150 Pie³. Por el aislamiento del tanque, la temperatura se reduce a 80°F. Calcule la presión final del vapor, su temperatura inicial, la masa total de agua en el tanque, y el volumen y la masa de agua líquida formada.

CAPITULO II:
PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

CAPITULO II:

PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS

Aunque ya en el primer capítulo dimos una serie de detalles referentes a las propiedades de las sustancias puras, pretendemos en este capítulo, no talvés ampliar, sino mas bien ser específicos en el tratamiento de las fases estudiadas en el capítulo anterior. Pero anteponemos la aclaración de que este estudio será prácticamente exclusivo del Estado Gaseoso, aunque la última parte del capítulo la dedicamos - íntegramente al estudio de la fase líquida.

2.1 COMPORTAMIENTO DE GAS IDEAL.

Para cualquier gas cumplir con la condición de Gas Ideal debe caer dentro de las siguientes especificaciones:

- 1) Las moléculas deben estar ampliamente espaciadas y no interferirse unas con otras.
- 2) La energía interna debe ser independiente de la presión y volumen, y solo función exclusiva de la temperatura.

3) Debe cumplir con la ecuación de estado

$$Pv = RT \quad (2-1)$$

Puede apreciarse que el concepto de gas ideal no es más que una idealización, puesto que no existe gas que pueda satisfacer estrictamente las condiciones anteriormente expuestas. Sin embargo, este concepto es útil, ya que se utiliza como referencia para llegar a ecuaciones sencillas que permitan aproximar el estado de gas real.

2.2 ESCALA DE TEMPERATURA DE GAS IDEAL. ¹

Cuando $P \rightarrow 0$ el límite de Pv es independiente del gas para una temperatura constante específica, por lo que

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = (Pv)^* = a \quad (2-2)$$

En donde a es igual para todos los gases, entonces

$$(Pv)^* = a = f(T) \quad (2-3)$$

A partir de aquí solo se necesita establecer el tipo de relación funcional con la temperatura y asignar valores para las T de un número suficiente de estados reproducibles. Estos pasos son arbitrarios. Internacionalmente se ha adoptado: a) fijar la escala de temperatura absoluta de modo tal que $(Pv)^*$ sea directamente proporcional a T :

$$(Pv)^* = a = RT \quad (2-4)$$

T se da en °K y R es la constante de proporcionalidad; y
b) se asigna un valor de 273.16°K a la temperatura del pun
to triple del agua, de modo que,

$$(Pv)^*_t = 273.16(^{\circ}\text{K}) \times R$$

El subíndice t indica el valor del punto triple del agua.
Relacionando la ecuación (2-3) con la (2-4) obtenemos:

$$T(^{\circ}\text{K}) = 273.16 (Pv)^* / (Pv)^*_t \quad (2-5)$$

la escala de temperatura que expresa la ecuación (2-5) se
conoce como Escala de Temperatura de Gas Ideal. La constan
te de proporcionalidad de la ecuación (2-4) se llama Cons-
tante Universal de los Gases, y se expresa:

$$R = (Pv)^*_t / 273.16(^{\circ}\text{K}) \quad (2-6)$$

El valor de $(Pv)^*_t$ obtenido para el agua en el punto
triple es 224.14 cm³ Atm/gmol, por lo que el valor numéti-
co de R es:

$$R = \frac{22414 (\text{cm}^3 \cdot \text{Atm}) \text{gmol}}{273.16^{\circ}\text{K}} = 82.05 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{Atm}}{\text{gmol}^{\circ}\text{K}}$$

También puede expresarse en otras unidades aplicando factores
de conversión.

2.3 COEFICIENTE DE JOULE-THOMPSON.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2-7)$$

El coeficiente de Joule-Thompson expresa la variación de la temperatura producida por cambio en la presión a entalpia constante, tiene importancia en procesos de estrangulación a entalpia constante. Los valores experimentales - de μ pueden utilizarse para calcular capacidades caloríficas de gases.

El valor numérico de μ puede ser positivo, negativo, o igual a cero para un gas ideal, significando con ésto que el cambio que se produce en la temperatura es despreciable cuando a través de una válvula aislada fluye un gas ideal. A presiones y temperaturas moderadas μ es positivo para los gases reales, o sea, el gas se enfría cuando se expande a través de una válvula. Para algunos gases, por ejemplo el hidrógeno, el coeficiente de Joule-Thompson es negativo, o sea, el gas se calienta al expandirse en una válvula, y con ésto debe tenerse mucho cuidado, pues podría producirse una inflamación del gas.

2.4 COMPORTAMIENTO P-V-T DE GASES REALES.

Como ya vimos, ningún gas de modo exacto cumple las consideraciones hechas para el estado gaseoso ideal, ya que

es imposible que entre las moléculas no ocurran colisiones, y éstas ejercen influencia en el comportamiento que se observa en el gas. Por eso en cualquier gas las moléculas se atraen y se interfieren, lo cual da al traste con el comportamiento ideal, y a medida que las presiones son más elevadas se hace más evidente el comportamiento real.

Cuando las presiones son bajas el comportamiento real se aproxima bastante al de la condición ideal, y para la mayoría de los cálculos de ingeniería para presiones hasta de unas cuantas atmósferas es aplicable la ecuación de estado, $Pv = RT$.

Pero gran parte de los procesos industriales manejan los gases a altas presiones, y esto ha motivado el surgimiento de muchas ecuaciones que tratan de cuantificar la desviación de los gases reales de la condición ideal. La ecuación de estado para el gas real se expresa:

$$Pv = ZRT \quad (2-8)$$

En donde Z se conoce como factor de compresibilidad generalizado, el cual toma en cuenta las interacciones moleculares. La siguiente sección la dedicamos al estudio de las ecuaciones de estado más usadas, que persigue aproximarse al estado de gas real.

2.5 ECUACIONES DE ESTADO.

2.5.1 Ecuación de Van der Waals.

Esta ecuación es la más antigua y conocida de las ecuaciones generalizadas de estado, fue presentada en 1873. Se expresa de la manera siguiente:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-9)$$

El término a/V^2 corrige la fuerza de atracción entre las moléculas, y la constante b es la corrección que tiene en cuenta el volumen ocupado por las moléculas. Tanto a como b son constantes positivas y se evalúan a partir de las condiciones críticas. Para esta ecuación en particular:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (2-10)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C} \quad (2-11)$$

2.5.2 Ecuación de Redlich-Kwong.

Esta ecuación ha conseguido un amplio uso en los cálculos de ingeniería, por su facilidad para ser programada.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V+b)} \quad (2-12)$$

para esta ecuación:

$$a = \frac{0.4278 R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad (2-13)$$

$$b = \frac{0.0867 RT_c}{P_c} \quad (2-14)$$

También con frecuencia se expresa de la manera siguiente:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left[\frac{h}{1+h} \right] \quad (2-15)$$

La ecuación (2-15) presenta la ventaja de que permite resolverse por medio de iteraciones para valores de Z y h y por ello es preferible la ecuación (2-15) a la (2-14), aquí:

$$h = \frac{BP}{Z} \quad (2-16)$$

$$\frac{1}{B} = \frac{0.0867 Pr}{P_{Tr}} \quad (2-17)$$

$$A/B = \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \quad (2-18)$$

Cuando se conoce el volumen molar, es más conveniente usar:

$$h = \frac{0.0867 RT_c}{V P_c} \quad (2-19)$$

Tanto la Ecuación de Van der Waals como la de Redlich-Kwong son funciones cúbicas en el volumen, y por ende, - tres raíces reales satisfacen a cualesquiera de ellas para cada valor de la presión y la temperatura. La mayor de es tas raíces corresponde al volumen de vapor, la intermedia no tiene significado físico, mientras que la más pequeña - pertenece al volumen de líquido.

EJEMPLO 2.1.- Diez (10) lbm de CO_2 se almacenan en un recipiente rígido de 1 Pie³ de volumen. Si la temperatura es 240°F, determine la presión ejercida por el gas, - usando:

- a) La Ecuación de Estado para Gases Ideales;
- b) La Ecuación de Van der Waals, y
- c) La Ecuación de Redlich-Kwong.

Solución:

- a) Según la Ecuación de Estado para Gases Ideales,

$$p = \frac{RT}{v} \quad \begin{array}{l} T = 240^\circ\text{F} + 460 = 700^\circ\text{K} \\ R = 0.7302 \frac{\text{Pie}^3 \times \text{Atm}}{\text{lbmol } ^\circ\text{R}} \end{array}$$

$$v = \frac{1 \text{ Pie}^3}{10 \text{ lbm}} = 0.1 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

Para convertir a volumen molar se multiplica por el peso molecular,

$$v = 0.1 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbm}} \times \frac{28 \text{ lbm}}{1 \text{ lbmol}} = 2.8 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{(0.7302)(700)}{2.8} = 182.6 \text{ Atm}$$

- b) Del Apéndice (No.2), para el CO_2

$$T_c = 304.2^\circ\text{K} \times 1.8 = 547.56^\circ\text{R}$$

$$P_c = 72.8 \text{ Atm}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{27}{64} \frac{(0.7302)^2 (547.56)^2}{72.8}$$

$$a = 926.4 \frac{\text{Atm} \times \text{Pie}^6}{\text{lbmol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(0.7302)(547.56)}{8(72.8)} = 0.687 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

Sustituyendo ahora en la ecuación (2-9):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{v^2} = \frac{(0.7302)(700)}{2.8 - 0.687} - \frac{926.4}{(2.8)^2}$$

$$P = 123.7 \text{ Atm}$$

c) Como en este caso conocemos V , es prudente utilizar las ecuaciones (2-15), (2-18) y (2-19).

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{0.0867RT_c}{vP_c} = \frac{(0.0867)(0.7302)(547.56)}{(2.8)(72.8)} = 0.17$$

$$A/B = \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{700^\circ\text{R}}{547.56^\circ\text{R}} = 1.278$$

$$A/B = \frac{4.934}{1.278} = 3.86$$

$$Z = \frac{1}{1-0.17} - 3.86 \left(\frac{0.17}{1+0.17} \right) = 0.644$$

ahora,

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{(0.644)(0.7302)(700)}{2.8} = 117.6 \text{ Atm}$$

2.5.3 Ecuación Virial.

Esta ecuación expresa el comportamiento P_v para el Estado Gaseoso o de Vapor, mediante una serie de potencia de expansión en P :

$$P_v = a + bP + cP^2 + \dots \quad (2-20)$$

También:

$$P_v = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (2-21)$$

haciendo $b = aB'$, $c = aC'$, etc., donde a , B' , C' , etc., son constantes para una especie química en particular y una temperatura específica.

Aunque el segundo miembro de la ecuación es una serie infinita, generalmente se obtienen resultados satisfactorios utilizando un número finito de términos. A presiones bajas es suficiente con utilizar solamente dos términos. Se puede utilizar la ecuación truncada en dos términos con temperaturas subcríticas hasta una presión aproximadamente de 15 Atm. Cuando la presión alcanza las 50 Atm, la Ecuación Virial Truncada en tres términos suministra resultados excelentes. Para fines ingenieriles el uso práctico de la ecuación virial se limita a cuando la convergencia es rápida. Existen otras formas alternativas de la Ecuación Virial:

$$Z = \frac{P_v}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2-22)$$

Una expresión equivalente a la anterior es:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2-23)$$

Ambas ecuaciones se conocen como expansiones viriales y B , C , D , ... y B' , C' , D' , ... reciben el nombre de coeficientes viriales. B y B' se denominan segundos coeficientes viriales; C y C' se llaman terceros coeficientes viriales, y así sucesivamente.

La relación entre los coeficientes de las ecuaciones (2-22) y (2-23) son:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (2-24)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (2-25)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (2-26)$$

De todas las ecuaciones de estado que han sido propuestas para los gases, las únicas que poseen una sustentación teórica firme son las ecuaciones viriales. Los coeficientes viriales son funciones exclusivas de la temperatura y su cálculo se fundamenta en la mecánica estadística que a su vez le proporciona significado físico. El término B/V se genera debido a las colisiones entre pares de moléculas; el término C/V^2 es debido a las interacciones de tres --

cuerpos, etc. Las contribuciones que aportan los términos de orden continuamente superior descienden rápidamente, debido a que las colisiones bimoleculares son más frecuentes que las trimoleculares y éstas más que las de cuatro cuerpos, etc. Mientras más amplia sea la gama de presiones más términos se requieren, y de esta misma forma el cálculo se hace más complejo. En estos casos se prefiere otro tipo de ecuaciones, generalmente se usan, Van der Waals o Redlich-Kwong.

2.6 CORRELACIONES GENERALIZADAS.

Debido a la necesidad de predecir propiedades de materiales sobre los que se conocen muy pocos datos experimentales, han sido propuestas diversas correlaciones generalizadas. Estas correlaciones representan un gran adelanto sobre la Ley de Estado de Gas Ideal, y solo requieren como datos la presión y la temperatura críticas del material. Su fundamento se basa en el principio de los Estados correspondientes, que establece: Todos los gases, comparados a la misma temperatura y presión reducidas, tienen el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían en grado semejante del comportamiento de Gas Ideal. Pero se trata solamente de una aproximación, y de ahí que se han desarrollado correlaciones generalizadas que introducen un tercer elemento con el objetivo de contrarrestar las fallas del principio de los Estados correspondientes.

K. S. PITZER, ha sugerido un parámetro que ha tenido una aceptación general, y es el factor acéntrico W . Partiendo de la expresión que establece que el logaritmo de la presión de vapor de un material es aproximadamente lineal en la recíproca de la temperatura absoluta:

$$\log p_r^{\text{sat}} = a - \frac{b}{T_r} \quad (2-27)$$

En el punto crítico $a = b$, ya que $P_r = 1.0$, la expresión anterior se puede expresar:

$$\log p_r^{\text{sat}} = a(1 - 1/T_r) \quad (2-28)$$

y graficando entonces $\log p_r^{\text{sat}}$ Vs $1/T_r$. A partir de aquí Pitzer observó que los datos para el argón, el xenón y el kriptón se representaban en la misma curva de presión de vapor reducida y además dicha curva a una temperatura reducida $T_r = 0.7$ pasa por $\log p_r^{\text{sat}} = -1$. Si el principio de los estados correspondientes fuera exacto, todos los materiales caerían en esta misma curva, sin embargo sabemos que esto no es verdad y la ubicación de la curva de presión de vapor reducida para un material determinado se caracteriza por la diferencia entre el valor de $\log p_r^{\text{sat}}$ para el material y el valor del argón, el xenón y el kriptón, ambos a una $T_r = 0.7$. De ahí que Pitzer definió al factor acéntrico como esta diferencia:

$$W = -\log(p_r)_{T_r=0.7}^{\text{sat}} - 1.0 \quad (2-29)$$

NE

16 74-PEX/Explains

Esta definición hace a $W = 0$ para los tres gases mencionados en el párrafo anterior. En la tabla 2.12 del Apéndice (No.2) aparece tabulado W para diversas sustancias.

De las correlaciones propuestas por Pitzer la más simple es la de los segundos coeficientes viriales:

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B^\circ + W B') \quad (2-30)$$

Aquí B° y B' son funciones exclusivas de la temperatura reducida y se pueden computar perfectamente por las expresiones siguientes:

$$B^\circ = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (2-31)$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (2-32)$$

Esta correlación es muy exacta para gases no polares y es menos precisa para moléculas polares o de asociación. Se puede aplicar con toda seguridad para $V_r \geq 2$, cuando $T_r \geq 4$ no existe una restricción fija a la presión, pero V_r debe ser mayor o igual a 2. Se área de aplicación queda claramente especificada por la fig. 2.1 la cual establece que esta correlación debe usarse en toda el área por arriba de la curva de la figura. En esta figura la porción punteada de la línea representa la curva de saturación.

Los parámetros reducidos se calculan de la manera siguiente:

$$\text{Presión reducida } P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{\text{Presión del Sistema}}{\text{Presión Crítica}}$$

$$\text{Temperatura reducida } T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{\text{Temperatura del Sistema}}{\text{Temperatura Crítica}}$$

$$\text{Volumen reducido } V_r = \frac{V}{V_c} = \frac{\text{Volumen del Sistema}}{\text{Volumen Crítico}}$$

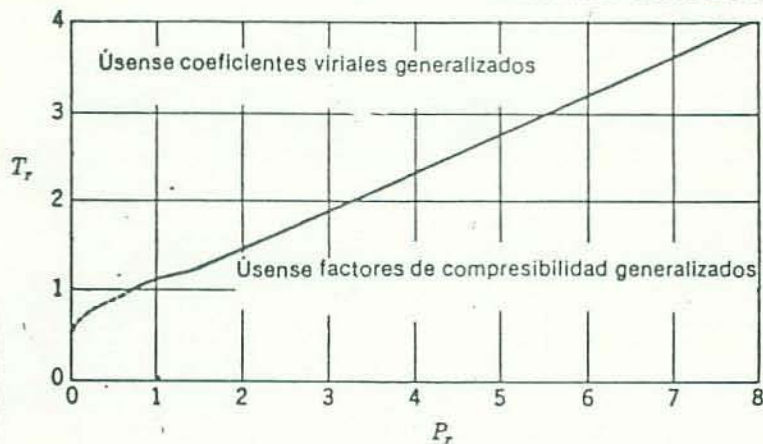


Fig. 2.1.- Línea que define la región que puede emplearse el segundo coeficiente virial generalizado. Encima de $T_r=1.2$, se conforma a $V_r = 2$.

2.7 ECUACION DE BEATTLE-BRIDGEMAN.

Esta ecuación de estado aporta gran exactitud y es ampliamente utilizada:

$$P = \frac{RT}{v^2} (1-E) (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad (2-33)$$

En donde,

$$A = A_0(1 - a/v)$$

$$B = B_0(1 - b/v)$$

$$E = c / vT^3$$

Cinco constantes (a , A_0 , b , B_0 y c) han sido determinadas experimentalmente. La tabla (2-11) del Apéndice - muestra los valores para varias sustancias.

La ecuación de estado de Beattie-Bridgeman predice - con una exactitud de un dos por ciento como margen de error, pero se limita solo a regiones donde la densidad es menor que el ochenta por ciento de la densidad crítica.

$$\rho = 0.8 \rho_c$$

2.8 ECUACION DE BENEDICT, WEEB Y RUBIN.

Esta ecuación de estado es más compleja, pero más apropiada para altas densidades (aproximadamente dos veces la densidad crítica), involucra ocho constantes determinadas experimentalmente.

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_0 - A_0 - c_0/T^2}{v^2} + \frac{RTb-a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{v^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) - \frac{\gamma}{v^2} \quad (2-34)$$

aquí A_0 , B_0 , c_0 , a , b , c , α y γ son constantes empíricas. La tabla (2-11) del apéndice muestra los valores de estas constantes para algunas sustancias.

EJEMPLO 2.2.- Haga una estimación de la presión del ejemplo 3.1 utilizando para ello la Ecuación de Estado de Beattie-Bridgeman.

Según la ecuación (2-33):

$$P = \frac{RT}{v^2} (1-E) (v + B) - \frac{A}{v^2}$$

de la tabla (2-11), para el CO_2

$$a = 1.143 \text{ Pie}^3/\text{lbmol} \quad A_0 = 1284.9 \frac{\text{Atm-Pie}^3}{\text{lbmol}^2}$$

$$b = 1.159 \text{ Pie}^3/\text{lbmol} \quad B_0 = 1.678 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbmol}}$$

$$c = 61.65 * 10^6 \frac{\text{Pie}^3 - ^\circ\text{R}^3}{\text{lbmol}}$$

$$A = A_0(1 - a/v) = (1284.9) \left(1 - \frac{1.143}{2.8}\right) = 760.4$$

$$B = B_0(1 - b/v) = (1.678) \left(1 - \frac{1.159}{2.8}\right) = 0.983$$

$$E = \frac{c}{vT^3} = \frac{61.65 * 10^6}{(2.8)(700)^3} = 0.064$$

por sustitución de valores:

$$P = \frac{(0.7302)(700)}{(2.8)^2} (1-0.064) (2.8+0.983) - \frac{760.4}{(2.8)^2}$$

$$P = 133.86 \text{ Atm}$$

2.9 OTRAS ECUACIONES DE ESTADO.

2.9.1 Ecuación de Berthelot.

Esta es similar a la de Van der Waals, excepto que incluye la temperatura en el denominador del segundo término. Para bajas presiones tiene una exactitud de alrededor de un uno por ciento, como margen de error.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (2-35)$$

para esta,

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{9}{28} \frac{RT_c}{P_c}$$

2.9.2 Ecuación de Dieterici.

Esta predice con gran exactitud en las proximidades del punto crítico, sin embargo puede producir grandes errores cuando se utiliza lejos de la región crítica. También guarda similitud con la Ecuación Virial.

$$P = \frac{RT}{v - b} \exp\left(\frac{a}{RTc}\right) \quad (2-36)$$

aquí:

$$a = \frac{4R^2 T_c^2}{P_c \cdot 2}$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c \cdot 2}$$

2.10 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.

Observando la sencillez de la ecuación de estado para gas ideal, es lógico pensar que se han hecho intentos de modificarla y adaptarla con el comportamiento no ideal. La

técnica usada consiste en definir un factor Z , llamado factor de compresibilidad, de la manera siguiente:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2-37)$$

Debe quedar claro que para los gases ideales $Z = 1.0$. Pitzer propuso una correlación para el factor de compresibilidad Z de la forma:

$$Z = Z^{\circ} + WZ' \quad (2-38)$$

Tanto Z° como Z' son funciones complejas de Tr y Pr , pero como $W = 0$ para el argón, el xenón y el kriptón, Z° se puede representar mediante la correlación de Z para estos gases como función de Tr y Pr , por lo que la relación generalizada $Z^{\circ} = f^{\circ}(Tr, Pr)$ se fundamenta en datos experimentales PVT correspondientes a los gases inertes antes mencionados. La relación $Z^{\circ} = f^{\circ}(Tr, Pr)$ aparece representada gráficamente en la fig. 2.2.

Cuando los datos experimentales de Z se representan de forma gráfica en función de W con Tr y Pr constantes - dan líneas rectas y las pendientes proporcionan valores de Z' en los cuales se puede basar la función generalizada - $Z' = f'(Tr, Pr)$. Los valores de esta función aparecen representados en la fig. 2.3. Debe tenerse presente que las correlaciones generalizadas no tienen por función sustituir

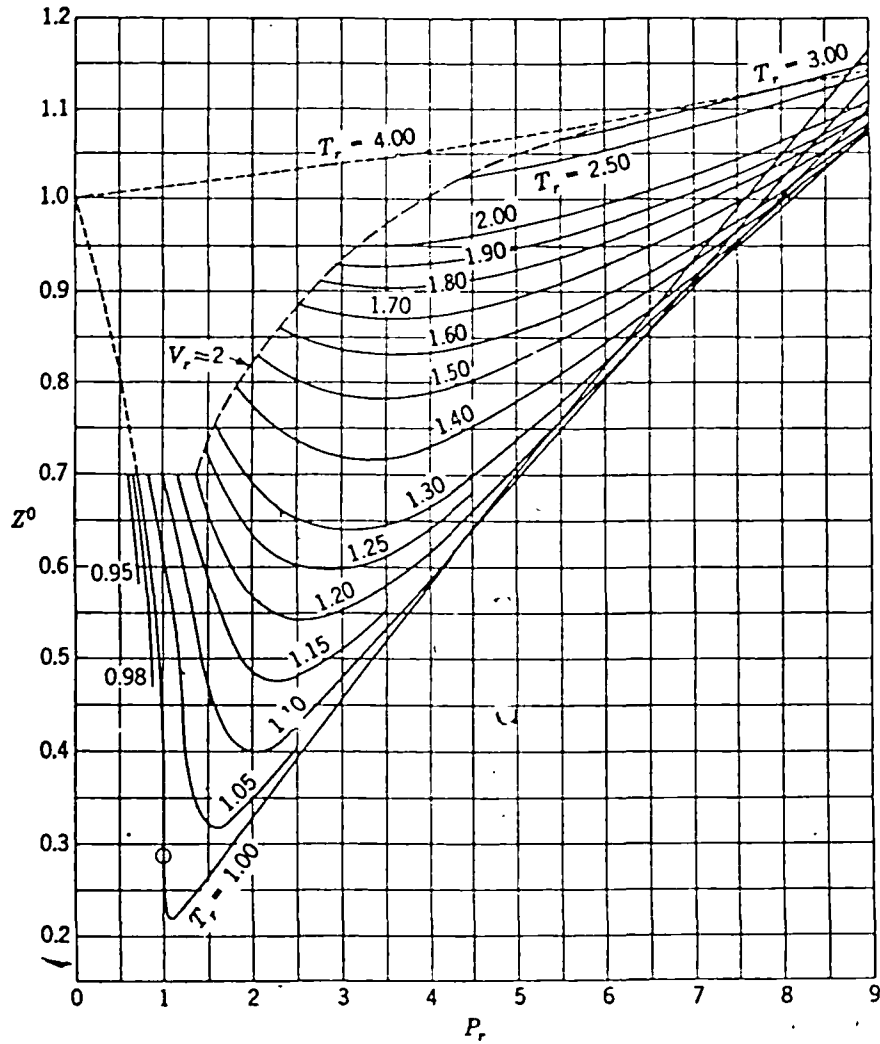


Fig.2.2.- Correlación generalizada para Z° . Basada en datos del argón, el kriptón y el xenón tomados de la correlación de Pitzer.
(1)

datos experimentales seguros, de PVT. Las correlaciones de Pitzer por ejemplo; suministran una exactitud del 3% para gases no polares o levemente polares. Si se aplica a -

gases polares se obtienen errores de 5 a 10%, y cuando se trata de gases que se asocian los errores pueden ser mayores. Las correlaciones generalizadas no son confiables para gases que reflejan efectos cuánticos, como el caso del helio y el hidrógeno.

A partir de la ecuación (3-14) truncada en dos términos, el factor de compresibilidad se puede determinar:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{Pr}{Tr} (B^0 + WB') \quad (2-39)$$

EJEMPLO 2.3.- Utilice una correlación generalizada para determinar la presión que alcanzan 950 gramos de isobutano gas a una temperatura de 137°C.

De la tabla de constantes críticas, para el isobutano:

$$\begin{aligned} T_c &= 408.1^\circ\text{R} & P_c &= 36 \text{ Atm} \\ V_c &= 263 \text{ cm}^3/\text{gmol} & W &= 0.176 \\ T &= 137^\circ\text{C} = 410^\circ\text{K} & Tr &= \frac{T}{T_c} = \frac{410}{408.1} = 1.0 \end{aligned}$$

$$V = \frac{21\text{t}}{950 \text{ g}} \times \frac{58\text{g}}{1 \text{ gmol}} = 0.122 \text{ lt/gmol}$$

Como en este caso no disponemos de P para calcular Pr, es imposible el uso de la Fig.2.1, por lo que se recurre a calcular a Vr.

$$V_r = \frac{V}{V_c} = \frac{0.122 \text{ lt/gmol}}{263 \text{ cm}^3/\text{gmol}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ lt}} = 0.46$$

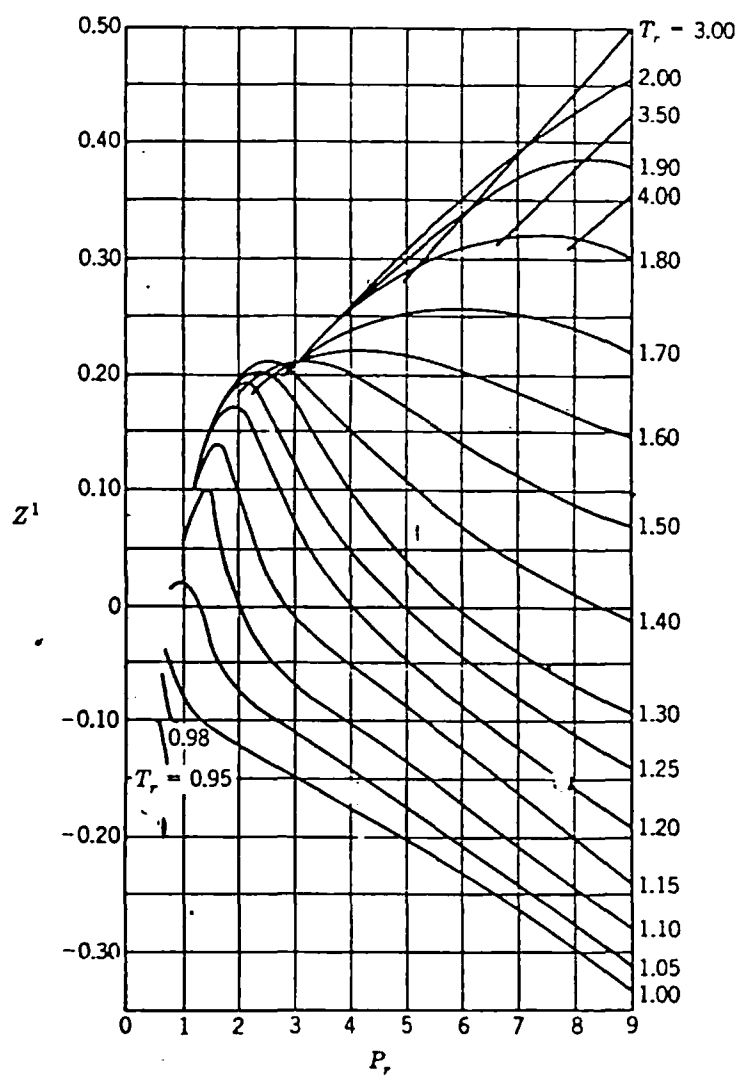


Fig.2.3.- Correlación generalizada para Z' con ba se en la correlación de Pitzer. (1).

Dado que $V_r < 2$ no es recomendable usar virial y por tanto la correlación de Z es más adecuada.

En ausencia de Pr se procede como sigue:

$$P = \frac{RT}{v} Z$$

pero como $P = P_c Pr$, la ecuación anterior nos queda:

$$Pr = \frac{RT}{v P_c} Z = \frac{(0.08205)(400)}{(0.122)(36)} = 7.47 Z$$

Ahora se procede a resolver por prueba y error, se adopta un valor inicial de Z con lo cual se calcula Pr , - esto nos permite evaluar Z por medio de la correlación de Pitzer, si este valor de Z resulta igual al valor adoptado, el cálculo es correcto, de lo contrario con el valor de Z calculado se sigue el procedimiento de la misma manera anterior, y así sucesivamente.

$$\text{Por ejemplo } Z = 0.5 \quad Pr = (7.47)(0.5) = 3.74$$

De las figuras 2.2 y 2.3, $Z^\circ = 0.55$ y $Z' = -0.17$

$$Z = Z^\circ + WZ' = 0.55 - (0.176)(-0.17) = 0.52$$

$$\text{para } Z = 0.52 \quad Pr = (7.47)(0.52) = 3.88$$

De las figuras 2.2 y 2.3: $Z^\circ = 0.57$ y $Z' = -0.175$

$$Z = 0.57 + (0.176)(-0.175) = 0.54$$

$$\text{con } Z = 0.54 \quad Pr = (7.47)(0.54) = 4.03$$

De nuevo: $Z^\circ = 0.575$ y $Z' = -0.18$

$$Z = 0.573 + (0.176)(-0.18) = 0.54$$

aquí $Z_{calculada} = Z_{adoptada}$ y entonces se puede completar el cálculo.

$$Pr = 4.03$$

$$P = PcPr = (36)(4.03) = 145.08 \text{ Atm}$$

EJEMPLO 2.4.- El volumen específico del vapor de agua a 1200 lb/pulg² absolutos y 600°F es de 0.4013 Pie³/lbm. - Calcule dicho volumen a las mismas condiciones, utilizando los siguientes métodos:

- La ley de los gases ideales,
- Por medio de una correlación generalizada y
- La ecuación de Van der Waals.

NOTA: Compare los resultados con el valor experimental.

Solución:

- Aplicando la Ley de Gas Ideal, obtenemos:

$$PV = RT$$

$$\text{como } 1 \text{ Atm} = 14.7 \text{ PSI}$$

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$P = \frac{1200}{14.7} = 81.63 \text{ Atm}$$

$$\text{y sabiendo que: } ^\circ R = ^\circ F + 459.6 = 600 + 459.6 =$$

$$= 1059.6^\circ R$$

$$R = 0.7302 \frac{\text{Atm} \cdot \text{Pie}^3}{\text{lbmol} \cdot ^\circ R}$$

$$V = \frac{0.7302 \frac{\text{Atm} \cdot \text{Pie}^3}{\text{lbmol} \cdot ^\circ R} \cdot 1059.6^\circ R}{81.63 \text{ Atm}} = 9.478 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

Para convertir el volumen molar a específico se divide por el peso molecular.

$$P_m = 18 \text{ lbm/lbmol}$$

$$V_{\text{esp.}} = \frac{9.478 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}}{18 \text{ lbm/lbmol}} = 0.5266 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

b) Por una Correlación,

$$T_c = 647.1^\circ\text{R} \quad ^\circ\text{R} = ^\circ\text{K} \times 1.8 = 647.1 \times 1.8 = 1164.78^\circ\text{R}$$

$$P_c = 217.6 \text{ Atm} \quad W = 0.348$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{1059.6^\circ\text{R}}{1164.78^\circ\text{R}} = 0.91$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{8.63 \text{ Atm}}{217.60 \text{ Atm}} = 0.04$$

ubicando este punto en la fig. 2.1 recomienda usar coeficientes viriales generalizados.

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{(0.91)^{1.6}} = 0.408$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{(0.91)^{4.2}} = 0.117$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B^0 + WB') = \frac{(0.7302)(1164.78)}{217.6} - 0.408 + (0.348)(-0.117) \\ = -1.754 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{(-1.754)(81.63)}{(0.7302)(1059.6)} = 0.815$$

$$PV = ZRT \quad V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.815 \times 0.7302 \times 1059.6}{81.63}$$

$$V = 7.724 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

$$v = \frac{7.724 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}}{18 \text{ lbm/lbmol}} = 0.4291 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

c) Por Van der Waals,

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{27(0.7302)^2(1164.78)^2}{64 * 217.6} = 1402.48 \frac{\text{Atm} * \text{Pie}^2}{\text{lbmol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(0.7302)(1164.78)}{8 * 217.6} = 0.489 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbmol}}$$

sustituyendo valores:

$$\left(81.63 + \frac{1402.48}{v^2}\right)(v - 0.489) = (0.7302)(1059.6)$$

$$\left(81.63 + \frac{1402.48}{v^2}\right)(v - 0.489) - 773.72 = 0$$

Resolver esta ecuación por métodos analíticos sería un tr
bajo muy arduo y complicado, es por eso que se prefiere re
solver por el método de prueba y error o aún mucho mejor -
por programación computacional. El resultado correcto ob
tenido es:

$$v = 7.925 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$$

$$v_{\text{esp}} = \frac{7.925 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}}{18 \text{ lbm/lbmol}} = 0.4403 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

Por la ley de los gases ideales el resultado se desvía un
23.8% por exceso, del valor experimental, mientras que por
la correlación generalizada y Van der Waals se devía 6.5%
y 8.9% respectivamente, también por exceso.

2.11 COMPORTAMIENTO DE LOS LIQUIDOS.

Expansibilidad Volumétrica y la Compresibilidad Isotérmica.-

La expansibilidad volumétrica β y la compresibilidad isotérmica K se definen como sigue:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2-40)$$

$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2-41)$$

β define la variación del volumen producido por un cambio de temperatura a presión constante.

K define la variación del volumen por un cambio de presión a temperatura constante.

Generalmente tanto β como K son números positivos, pero β puede alcanzar valores negativos, aunque estos son casos poco usuales como el caso del agua líquida entre 0 y 4°C. Debe tenerse presente que β y K son funciones de la temperatura. Aunque los efectos de la presión de ordinario son bastante pequeños, un aumento de la presión produce una disminución de K y casi siempre, aunque no todas las veces, produce también una disminución de β .

Sabiendo que:

$$V = f(T, P)$$

si diferenciamos esta ecuación obtenemos:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2-42)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2-40) y (2-41) en la ecuación (2-42) nos queda:

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - K dP \quad (2-43)$$

Cuando los cambios en T y P son relativamente pequeños, o cuando tanto β como K son funciones débiles de T y P, β y K pueden considerarse constantes y la ecuación (2-43) se puede integrar fácilmente.

$$\frac{dV}{V} = \beta \int_{T_1}^{T_2} dT - K \int_{P_1}^{P_2} dP \quad (2-44)$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - K (P_2 - P_1) \quad (2-45)$$

Cuando β y K no pueden ser consideradas constantes debe integrarse de una manera más general.

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} K dP \quad (2-46)$$

Como V es una función de estado, $\ln(V_2/V_1)$ es independiente de la trayectoria de integración entre los puntos 1 y 2.

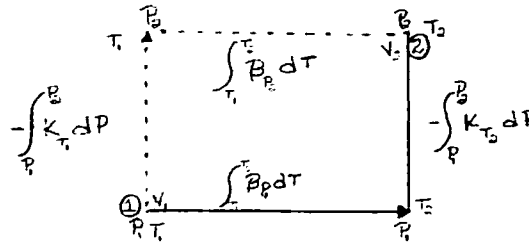


Fig. 2.4

Como se puede apreciar en la fig. 2.4 cada trayectoria consta de dos pasos, uno a T constante y otro a P constante, para ambos casos se requieren datos de β y K como funciones de T y P simultáneamente. Afortunadamente, nunca es necesario complicar el problema en esta forma, ya que la selección de la trayectoria va a depender de los datos disponibles.

Tanto β como K tienen importancia y aplicación en la mecánica de fluidos, en procesos donde se transporta líquidos.

EJEMPLO 2.5.- La compresibilidad isotérmica del agua líquida está dada por $K = \frac{c}{v(P+b)}$ donde c y b son funciones exclusivas de la temperatura. A 60°C , $b=2700\text{Atm}$ y $c=0.125 - \text{cm}^3/\text{g}$. Si a 60°C y $2.9\text{lb}/\text{pulg}^2$ el volumen es $1.016 \text{ cm}^3/\text{gm}$, ¿cuál será el volumen si se comprime isotérmicamente a 35 Atm? Compare resultados.

$$\text{A } 60^\circ\text{C y } 2.9 \text{ lbf/pulg}^2 \div 14.7 = 0.197 \text{ Atm}$$

$$K = \frac{0.125 \text{ cm}^3/\text{gm}}{1.016 \text{ cm}^3/\text{gm} (0.197 + 2700) \text{ Atm}} = 4.56 * 10^{-5} \text{ Atm}$$

Como la variación de presión no es cuantiosa puede considerarse a K independiente de P. Por lo que:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - K(P_2 - P_1) \quad T = \text{Constante},$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{V_2}{V_1} &= -K(P_2 - P_1) = (-4.56 * 10^{-5}) (35 - 0.197) \\ &= -1.587 * 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{Luego: } \frac{V_2}{V_1} = 0.998$$

$$V_2 = 0.998 V_1 = 0.998 * 1.016 = 1.014 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Solamente se produce una variación de un 0.2%, por lo que el fluido se comporta prácticamente incomprensible ante este cambio.

EJEMPLO 2.6.- ¿Cuál debe ser la presión a que debe comprimirse el agua a 25°C, para variar su densidad un 0.5%? Para el agua a 25°C, $K = 4.5 * 10^{-5} \text{ Atm}^{-1}$, suponga a K independiente de P.

De la expresión (2-45):

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - K(P_2 - P_1)$$

Si se expresa en función de la densidad:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_2} = \beta (T_2 - T_1) - K(P_2 - P_1)$$

$$\text{Como } T_1 = T_2 \quad \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} = -K(P_2 - P_1)$$

$$\text{De aquí:} \quad P_2 = P_1 - \frac{1}{K} \ln \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

$$\text{para un aumento de 0.5\%} \quad \rho_2 = \rho_1 + 0.005 \rho_1 = 1.005 \rho_1$$

$$P_1 = 1 \text{ Atm}$$

$$\text{Luego;} \quad P_2 = 1 - \frac{1}{4.5 \times 10^{-5}} \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} = 111.83 \text{ Atm}$$

La magnitud de este resultado demuestra la poca variabilidad de la densidad del agua con relación a la presión.

2.12 ECUACIONES Y CORRELACIONES PARA EL ESTADO LÍQUIDO.

Para hacer una descripción de las propiedades volumétricas de un fluido líquido, urge la necesidad de usar ecuaciones empíricas. Aunque la relativamente simple ecuación de Van de Waals da una imagen cualitativa del comportamiento PVT de la fase líquida así como también la ecuación de Estado de Redlich-Kwong, no son apropiadas para usarse en trabajos cuantitativos.

La correlación cuantitativa y la predicción de volúmenes líquidos requieren de métodos especiales y, generalmente para cálculos precisos se deben usar ecuaciones de estado deducidas especialmente para líquidos. Una de estas ecuaciones es la de TAIT para líquidos:

$$V = V_0 - D \ln \left(\frac{P + E}{P_0 + E} \right) \quad (2-47)$$

donde los parámetros D y E son únicamente funciones de la temperatura, V_0 y P_0 son el volumen y la presión del líquido en algún estado de referencia. Con frecuencia se toman por conveniencia como v^{sat} y p^{sat} a la temperatura de interés. Se escoge el estado de referencia para dar una completa descripción del comportamiento PVT de un líquido si se conocen D , E , v^{sat} y p^{sat} como funciones de T .

Para determinar volúmenes molares de líquidos saturados, una correlación bastante confiable es la de Rackett:

$$v^{\text{sat}} = v_c z_c^{(1-T_r)0.2857} \quad (3-48)$$

Con esta ecuación se consiguen exactitudes del 1 al 2%, y solamente se requieren como datos las constantes críticas.

De forma similar a como se aplica la correlación del factor de compresibilidad en el caso de los gases, se ha diseñado un método general para el estado líquido, su objetivo es el de hacer estimaciones de volúmenes líquidos, y se fundamenta en el principio de los estados correspondientes. Fue propuesta por Lyderson, Greenkorn y Hougen. Como en este caso se trata de líquidos la correlación más apropiada se obtiene al graficar la densidad reducida en función

de la presión y la temperatura reducidas. La definición de la densidad reducida es como sigue:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{v_c}{v} \quad (2-49)$$

donde ρ_c es la densidad crítica. En la fig. 2.5 aparece la correlación correspondiente a la ecuación (3-41). Otro procedimiento más provechoso es aquel cuando se conoce el volumen, pero bajo otras condiciones se aplica entonces la igualdad:

$$v_2 \rho_{r2} = v_1 \rho_{r1} \quad (2-50)$$

Este método presenta la facilidad de que requiere de muy pocos datos y suministra resultados satisfactorios, aunque debe tenerse presente que cercano al punto crítico, tanto la presión como la temperatura tienen mayor influencia en las densidades de los líquidos.

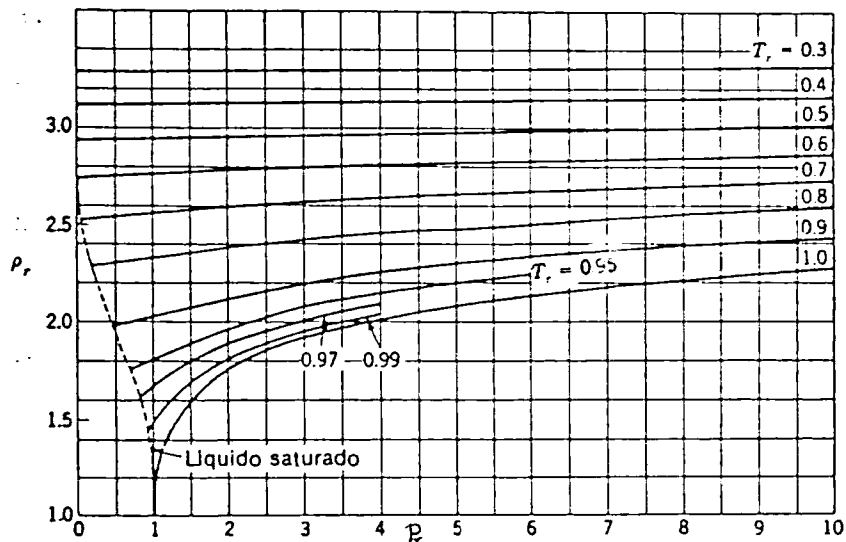


Fig. 2.5.- Correlación generalizada de densidad para líquidos.

EJEMPLO 2.7.- Calcule el volumen del Diclorodifluor metano (Freón-12), como líquido saturado a -30°F .

- a) Utilizando la Ecuación de Rackett.
- b) Por medio de una correlación.

a) Solución:

$$v^{\text{sat}} = v_c z_c^{(1-\text{Tr})^{0.2857}}$$

Del Apéndice: $v_c = 217 \text{ cm}^3/\text{gmol}$

$$z_c = 0.279$$

$$T_c = 385^{\circ}\text{K}$$

$$P_c = 40.7 \text{ Atm}$$

$$\text{Tr} = \frac{(-30+460)^{\circ}\text{R}}{385 \times 1.8^{\circ}\text{R}} = 0.62$$

$$\begin{aligned} v^{\text{sat}} &= 217 * (0.279)^{(1-0.62)^{0.2857}} \\ &= 82.41 \text{ cm}^3/\text{gmol} \end{aligned}$$

b) Solución:

$$p^{\text{sat}} = 12 \text{ lbf/pulg}^2$$

$$\text{Tr} = 0.62 \quad \text{Pr} = \frac{12}{(14.7)(40.7)} = 0.02$$

De la fig. 2.5 con Pr y Tr $R = 2.7$

$$v = \frac{v_c}{\text{Pr}} = \frac{217 \text{ cm}^3/\text{gmol}}{2.7} = 80.37 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

El valor experimental es de $80.6 \text{ cm}^3/\text{gmol}$

PROBLEMAS.

- 2.1.- Use la ecuación de estado de Van der Waals para calcular el volumen específico del dióxido de azufre como vapor saturado a 157°F. Use: $a = 1730 \frac{\text{Atm} \cdot \text{Pie}^6}{\text{lbmol}^2}$, $b = 0.909 \text{ Pie}^3/\text{lbmol}$. Para $T = 157^\circ\text{F}$

$$p^{\text{sat}} = 200 \text{ lb/plg}^2.$$

- 2.2.- Las constantes de Redlich-Kwong, a y b , para el cloro gas son $a = 134$ y $b = 0.039$, cuando P es medida en Atm, V en litros/mol y T en °K, ¿qué presión debe resistir un cilindro de cloro de 142 litros que ha de contener 45.4 moles de cloro a 22.2°C?

- 2.3.- Determinar el volumen molar del dióxido de azufre a 22 Atm y 157.5°C, a esta temperatura para el SO_2 los coeficientes viriales son:

$$B = -159 \text{ cm}^3/\text{gmol}, \quad C = 9000 \text{ cm}^6/\text{gmol}^2.$$

- 2.4.- Un envase con un volumen de 10 Pie^3 , contiene nitrógeno gas a 1600 lbf/plg^2 y 100°C .

- ¿Cuántos Kgm hay almacenados?
- ¿Qué presión se alcanza cuando se ha evacuado el 25% de la masa?

- 2.5.- Determine la densidad del gas bromo a 400°C y 2800 lb/plg^2 . Hágalo en lbm/Pie^3 y en Kg/lit .

- 2.6.- Con el objetivo de producir oxígeno líquido, se comprime el gas a una presión de 1470 lb/plg^2 y una temperatura de 370°R . Si se dispone de oxígeno gas a condiciones atmosféricas, ¿qué volumen de gas comprimido se obtiene a partir de 200 Pie^3 de gas atmosférico?
- 2.7.- Un tanque con un volumen de 0.0568 m^3 , contiene etileno a 70.5 Kg/cm^3 y 26.6°C . De este tanque se va a llevar a otro para ser envasado a 100 Kg/cm^2 de presión y a la misma temperatura, ¿cuál debe ser el volumen mínimo de este tanque?
- 2.8.- ¿Qué presión se genera si en un volumen de 15 Pie^3 son almacenadas 4 lbmol de propileno a 425°F ?
- 2.9.- Se desean almacenar 14 libras de propano en un tanque de capacidad 10 Pie^3 , la temperatura de almacenamiento es de 250°F . La presión de explosión de dicho tanque es de 400 lbf/plg^2 , las medidas de seguridad establecen no más de una presión equivalente al 60% de la explosión. ¿Se estarían violando las medidas de seguridad de almacenarse el propano?
- 2.10.- ¿Qué volumen debe tener un recipiente en el cual se va a almacenar 105 libras de cloro a 2500 lbf/plg^2 y 250°C ?

2.11.- A través de un gaseoducto se va a transportar - gas natural (el cual es esencialmente CH_4 puro), desde el yacimiento del gas hasta el mercado. El gas entra a la tubería a un flujo de 4000 libras/minuto y a una presión de 650 bf/plg² con 27°C de temperatura. El diámetro interno de la tubería es de 1 Pie.- Calcular la densidad y la velocidad a las condiciones de entrada:

- a) Suponiendo Gas Ideal, y
- b) Por medio de una correlación.

2.12.- Se ha sugerido el uso de metano en cilindros a presión, como combustible de emergencia para el sistema de calefacción de una planta. Se ha de mantener en reservas suficiente cantidad de cilindros como para suministrar 2.5×10^6 BTU/día. Si el metano produce 10935 BTU/lbm y se entrega en cilindros de 2 Pie³ a 204 Atm y 68°F, ¿cuántos cilindros deben mantenerse en reservas?

2.13.- En un quemador se queman 1600 Kg diarios, de carbón, el CO_2 producido se recupera de los gases de combustión por medio de un proceso de absorción. Determine el volumen de CO_2 que se absorbe en un día si los gases de combustión se encuentran a 535°C y 920 lbf/plg².

2.14.- Determine cuanta masa se puede almacenar en un tanque de 2 Pie^3 de volumen, el cual va a ser llenado con O_2 a 3000 lbf/plg^2 y 27°C .

2.15.- En una cámara de combustión se quema octano mediante la reacción:



Se suministra el oxígeno suficiente para completar la reacción. Si se consumen $2000 \text{ Pie}^3/\text{h}$ de aire normal, ¿qué volumen de octano a 15 Atm y 200°C es quemado?

2.16.- El volumen específico del amoníaco como líquido saturado a -2°F es de $0.02413 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbm}}$. Calcule este volumen utilizando una correlación para líquidos y compare con el valor experimental.

2.17.- Se pretende calcular el volumen específico del isobutano líquido a 37°C y 1300 lbf/plg^2 . Se sabe - que a 250°F y 750 lbf/plg^2 este tiene un volumen de $0.0387 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$. Resuelva esta situación.

2.18.- Agua líquida a 20°C y 1 Atm se comprimen a 1000 Atm y 30°C . Determine el porcentaje de cambio en el volumen.

PARA EL H_2O LIQUIDA SE CONOCE:

$T(^{\circ}C)$	$P (Atm)$	$(^{\circ}C)^{-1}$	$K (Atm)^{-1}$
20	1	$208 * 10^{-6}$	$46.4 * 10^{-6}$
20	1000	-	$35.3 * 10^{-6}$
30	1	$304 * 10^{-6}$	$45,2 * 10^{-6}$
30	1000		$34.3 * 10^{-6}$

2.19.- Determinar el valor promedio de α para el agua líquida a 1000 Atm entre 20 y 30°C.

CAPITULO III:

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

CAPITULO III:

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

3.1 ESTABLECIMIENTO.

Las bases para la deducción de la primera ley de la termodinámica las creó J.P.Joule, a mediados del siglo pasado, con sus experimentos sobre la conversión de trabajo en calor. Dichos experimentos consistieron en provocar un aumento de temperatura en un líquido contenido en un recipiente aislado, mediante la realización de un trabajo que era transferido al mismo por medio de un agitador mecánico, tal como se muestra en la figura 3.1.

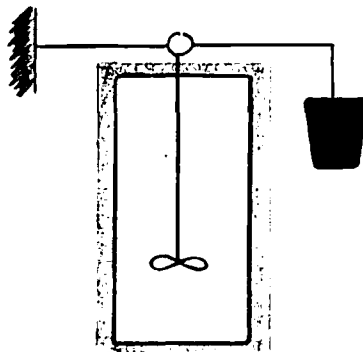


Fig. 3.1.- Experimento de Joule.

Joule relacionó el trabajo transferido (dado por la diferencia de energía potencial de la masa que cae) con el aumento de temperatura del líquido y concluyó que existía

una relación cuantitativa entre calor y trabajo. Más tarde, esto dió origen a la formulación de la primera ley de la termodinámica, cuyo enunciado dice que: "La cantidad de energía del universo es constante". En su forma más general la primera ley se escribe como

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{medio}} = 0 \quad (3-1)$$

3.2 APLICACION DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA A LOS SISTEMAS CERRADOS.

En los sistemas cerrados la masa total del sistema permanece constante; solo existe transferencia de energía con el medio en forma de calor y/o trabajo. Para los sistemas cerrados tal como el de la figura 3.2 la primera ley toma la forma

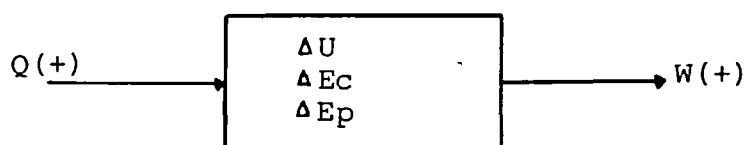


Fig. 3.2.- Sistema Cerrado.

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - W \quad (3-2)$$

En la mayoría de los problemas prácticos de ingeniería química los cambios de energía cinética y potencial son despreciables, por lo que la ecuación (3-2) se puede escribir como

$$\Delta U = Q - W \quad \text{o} \quad dU = \delta Q - \delta W \quad (3-3)$$

En los problemas referentes a la primera ley aparece mucho el concepto de CAPACIDAD CALORIFICA. Esta se define como la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de determinada masa de una sustancia en su grado. Si el calor es suministrado a volumen constante (proceso isométrico) la capacidad calorífica se escribe como:

$$C_v = \frac{\delta Q}{m dT} \rightarrow \delta Q = m C_v dT \rightarrow Q = \int m C_v dT \quad (3-4)$$

Si C_v es constante, se tiene $Q = m C_v \Delta T \quad (3-5)$

Para un proceso isométrico la primera ley se escribe así,

$$\Delta U = Q - W \rightarrow \Delta U = Q - P \Delta V \quad \Delta V = 0 \quad U = Q$$

sustituyendo la última ecuación en (3-4) se tiene,

$$\Delta U = \int m C_v dT \quad \text{o} \quad \Delta U = m C_v \Delta T \quad (3-6)$$

Si el proceso es a presión constante (isobárico), la capacidad calorífica se puede escribir como:

$$C_p = \frac{\delta Q}{m dT} \rightarrow \delta Q = m C_p dT \rightarrow Q = \int m C_p dT$$

Si C_p es constante se tiene, $Q = m C_p T \quad (3-7)$

La primera ley para este proceso se escribe en esta forma:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W \rightarrow \Delta U = Q - P \Delta V \rightarrow \Delta U = Q - \Delta(PV) \\ &\rightarrow Q = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta H \end{aligned}$$

Sustituyendo la última ecuación en (3-6) se tiene,

$$\Delta H = \int m C_p dT \quad \text{o} \quad \Delta H = m C_p \Delta T \quad (3-8)$$

En el Apéndice se presentan tablas de capacidades caloríficas. Generalmente para los sólidos y los líquidos $C_v = C_p$. Para los gases ideales se puede demostrar que $C_p = C_v + R$, donde R es la constante universal de los gases. $C_v = 7 \text{ BTU/mol-lb } ^\circ\text{R}$ para un gas ideal.

EJEMPLO 3.1.- Calcule ΔU , Q , W y ΔH para un proceso en el cual 29 libras de aire contenidas en un recipiente, son calentadas reversiblemente desde 30°C y 1 Atm hasta 85°C . Asuma comportamiento ideal.

$$\begin{aligned} \text{Datos: } P_1 &= 1 \text{ Atm} & P_2 &= ? \\ T_1 &= 30^\circ\text{C} = 545.7^\circ\text{R} & T_2 &= 85^\circ\text{C} = 644.7^\circ\text{R} \\ m &= 29 \text{ lb} = 1 \text{ mol-lb} \end{aligned}$$

Puesto que el comportamiento es ideal,

$$\begin{aligned} PV &= nRT \longrightarrow PV/T = nR \longrightarrow PV/T = K \longrightarrow \\ P_1 V_1 / T_1 &= P_2 V_2 / T_2 \longrightarrow P_2 = T_2 P_1 / T_1 \\ &= 644.7 \cdot 1 / 545.7 = 1.18 \text{ Atm} \end{aligned}$$

Para fines de cálculo es mucho más conveniente representar el proceso global en dos etapas, las cuales pueden ser de dos formas, que son:

1) .-

$$\begin{array}{lcl} T_1 = 30^\circ\text{C} & \xrightarrow[\text{isobárico}]{\text{calentamiento}} & T_1' = 85^\circ\text{C} \\ P_1 = 1\text{Atm} & & P_1' = 1\text{Atm} \end{array} \quad \xrightarrow[\text{isotérmica}]{\text{compresión}} \quad \begin{array}{l} T_2 = 85^\circ\text{C} \\ P_2 = 1.18\text{Atm} \end{array}$$

2) .-

$$\begin{array}{lcl} T_1 = 30^\circ\text{C} & \xrightarrow[\text{isotérmica}]{\text{compresión}} & T_1'' = 30^\circ\text{C} \\ P_1 = 1\text{Atm} & & P_1'' = 1.18\text{Atm} \end{array} \quad \xrightarrow[\text{isobárico}]{\text{calentamiento}} \quad \begin{array}{l} T_2 = 85^\circ\text{C} \\ P_2 = 1.18\text{Atm} \end{array}$$

PROCESO #1:

A) .- Calentamiento isobárico.-

Para un gas ideal, $C_p = C_v + R$

$$\rightarrow C_p = 5 + 1.98 \cong 7 \text{ BTU/lb-mol}^\circ\text{R}$$

De la ecuación (3-7), $Q = mC_p \Delta T$

$$\rightarrow Q = 1 \text{ mol-lb} * 7 \frac{\text{BTU}}{\text{mol-lb}^\circ\text{R}} * (644.7 - 545.7)^\circ\text{R}$$

$$\rightarrow Q = 693 \text{ BTU}$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \rightarrow V_1 = nRT_1/P_1 \rightarrow$$

$$V_1 = \frac{1 \text{ mol-lb} * 0.7302 \text{ Atm} * \text{Pie}^3 * 545.7^\circ\text{R}}{\text{lb-mol} * ^\circ\text{R} * 1 \text{ Atm}}$$

$$\rightarrow V_1 = 398.47 \text{ Pie}^3$$

$$\cancel{P_1} V_1 / T_1 = \cancel{P_1} V_1' / T_1' \rightarrow V_1' = T_1' V_1 / T_1$$

$$= 644.7 * 398.47 / 545.7 = 470.76 \text{ Pie}^3$$

Puesto que la presión es constante, de la ecuación (1-6) se tiene,

$$W = P \Delta V = P_1 (V_1' - V_1)$$

Gas Ideal, proceso isotérmico
 $\rightarrow dU = 0$
 $\rightarrow dH = \frac{13}{10} \frac{d(PV)}{P_0} = 0 \quad dH = 0$
 $\Delta \left(\frac{PV}{P_0} \right) = 12 \frac{d(PV)}{P_0}$

$$\longrightarrow W = \frac{1 \text{Atm} (470.76 - 398.47) \text{Pie}^3 * 2.72 \text{ BTU}}{\text{Atm} * \text{Pie}^3}$$

$$\longrightarrow W = 196.64 \text{ BTU}$$

La primera ley, $\Delta U = Q - W \longrightarrow$

$$\Delta U = 693 - 196.64 = 496.36 \text{ BTU}$$

B).- Compresión isotérmica.-

Debido a que en el proceso global el volumen permanece constante, $V_1 = V_2 = 398.47 \text{ Pie}^3$

Para un proceso isotérmico, con la ecuación (1-7), tenemos

$$W_2 = nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$W_2 = \frac{1 \text{mol-lb} * 1.98 \text{ BTU} * 644.7^\circ\text{R} \ln(398.47/470.76)}{\text{mol-lb}^\circ\text{R}}$$

$$W_2 = -212.81 \text{ BTU}$$

Tal como se demuestra en la Teoría Cinética de los gases, "LA ENERGIA INTERNA Y LA ENTALPIA DE UN GAS IDEAL NO VARIAN SI LA TEMPERATURA PERMANECE CONSTANTE"; por tanto,

$$\Delta U_2 = 0 \longrightarrow 0 = Q - W \longrightarrow W_2 = Q_2 = -212.81 \text{ BTU}$$

Para encontrar los incrementos y cantidades del proceso completo, se suman los valores de los procesos intermedios.

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 496.36 + 0 = 496.36 \text{ BTU}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 693 - 212.81 = 480.19 \text{ BTU}$$

$$W = W_1 + W_2 = 196.64 - 212.81 = -16.17 \text{ BTU}$$

Tomando el proceso total para comprobación,

$$\Delta U = Q - W = 480.19 + 16.17 = 496.36 \text{ BTU}$$

Por la ecuación (1-8),

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta (PV) \longrightarrow \Delta H = \Delta U + P_2 V_2 - P_1 V_1 \\ V_2 &= V_1 \longrightarrow \Delta H = \Delta U + V_1 (P_2 - P_1) \\ &= 496.36 + 398.47 (1.18 - 1) * 2.72 \\ &\longrightarrow \Delta H = 691.45 \text{ BTU}\end{aligned}$$

PROCESO #2

A).- Compresión isotérmica.-

$$\begin{aligned}W_1 &= nRT_1 \ln(P_1/P_1') = 1 * 1.98^1 * 545.7 \ln(1/1.8) \\ &= -178.84 \text{ BTU}\end{aligned}$$

$$\Delta U_1 = 0 \quad 0 = Q_1 - W_1 \quad W_1 = Q_1 = -178.84 \text{ BTU}$$

B).- Calentamiento isobárico.-

$$\begin{aligned}P_1 V_1 / T_1 &= P_1'' V_1'' / T_1'' \longrightarrow V_1'' = P_1 V_1 / P_1'' \\ &= 1 * 398.47 / 1.18 \\ &\longrightarrow V_1'' = 337.2 \text{ Pie}^3\end{aligned}$$

Por la ecuación (1-6),

$$\begin{aligned}W &= P \Delta V = P_2 (V_2 - V_1'') \\ &= 1.18 (398.47 - 337.2) * 2.72 \\ &= 196.65 \text{ BTU}\end{aligned}$$

Con la ecuación (3-7),

$$Q_2 = mC_p (T_2 - T_1'') = 1 * 7 (644.7 - 545.7) = 693 \text{ BTU}$$

Aplicando la primera ley,

$$\Delta U_2 = Q_2 - W_2 = 693 - 196.65$$

$$\rightarrow \Delta U_2 = 496.35 \text{ BTU}$$

Para el proceso global,

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 + 496.35 = 496.35 \\ Q &= Q_1 + Q_2 = -178.84 + 693 = 514.16 \\ W &= W_1 + W_2 = -178.84 + 196.65 = 17.81\end{aligned}$$

$$\text{comprobando, } \Delta U = Q - W = 514.16 - 17.81$$

$$U = 496.35 \text{ BTU}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V_1(P_2 - P_1) = 691.45 \text{ BTU}$$

Comparando los resultados de los dos procesos, tal como se esperaba, las propiedades de estado ΔU y ΔH tienen el mismo valor en ambos, mientras que, las propiedades de la trayectoria W y Q tienen valores diferentes. En la figura 3.3 se representan los dos procesos

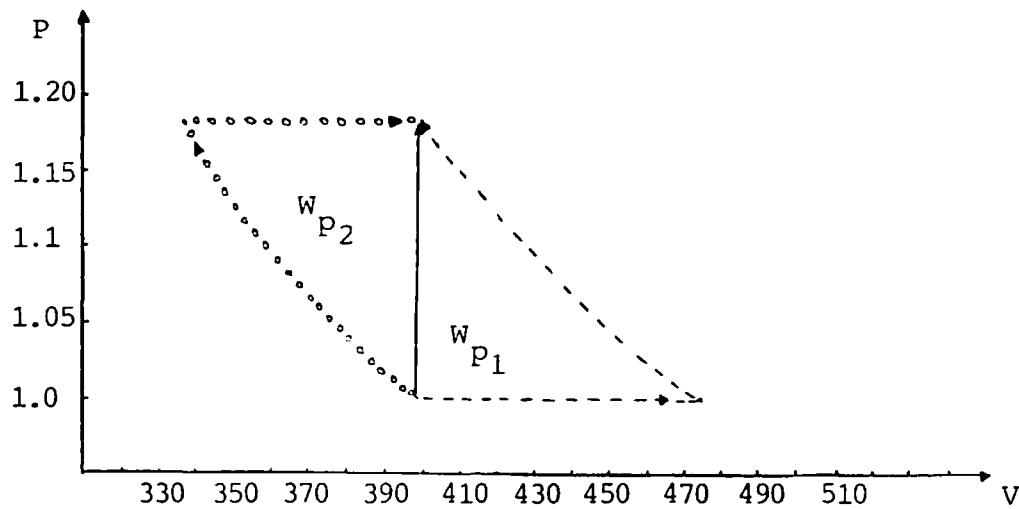


Fig. 3.3.- Procesos Reversibles.

3.2.1 Procesos Adiabáticos.

Un proceso adiabático es aquel en que no se efectúa ningún intercambio térmico entre el sistema y su medio. Para tales procesos, $Q = 0$ y la primera ley se escribe en la forma $-dU = \delta W$, por tanto, todo el trabajo que dicho sistema realiza proviene de una disminución en su energía interna y viceversa.

Para un gas ideal sometido a un proceso adiabático - se pueden demostrar fácilmente las siguientes ecuaciones, donde $\gamma = C_p/C_v$

$$(T_2/T_1) = (V_1/V_2)^{\gamma-1} \quad (3-9)$$

$$(T_2/T_1) = (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (3-10)$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = K \quad (3-11)$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (3-12)$$

3.2.2 Procesos Cíclicos.

Los procesos cíclicos son aquellos en los que el sistema vuelve a su condición original después de una etapa - completa. En todos los procesos cíclicos los incrementos totales de las propiedades de estado valen cero.

3.2.3 Procesos Politrópicos.

Los procesos politrópicos son aquellos en que la única condición impuesta es la reversibilidad. En consecuencia, puede variar la temperatura, la presión, el volumen, etc.

Todas las ecuaciones referentes a la primera ley presentadas hasta ahora solo pueden ser utilizadas en procesos reversibles o ideales. Los procesos reales son irreversibles. Para el cálculo de dichos procesos es utilizado el procedimiento siguiente: 1).- Se calculan las propiedades de estado y de la trayectoria de la misma forma que en los procesos reversibles. 2).- El trabajo reversible calculado en 1 se multiplica por una EFICIENCIA (relación entre el trabajo producido y energía recibida) si el sistema produce trabajo o se divide por esta, si el sistema consume trabajo. El calor se calcula aplicando la primera ley con la consideración de que las propiedades de estado van a ser las mismas que en los procesos reversibles.

EJEMPLO 3.2.- Un gas ideal en un estado inicial de 1 Atm y 100°F es sometido al siguiente proceso cíclico irreversible: A.- Compresión adiabática hasta 3.5Atm. B.- Calantamiento isobárico hasta el volumen inicial. C.- Descompresión isométrica hasta el estado inicial. Calcule ΔU , ΔH , Q , W para el proceso completo, asumiendo una eficiencia de 75%.

Datos: $T_1 = 100^\circ\text{F} = 559.7^\circ\text{R}$ $T_2 = ?$ $T_3 = ?$
 $P_1 = 1 \text{ Atm}$ $P_2 = 3.5 \text{ Atm}$ $P_3 = 3.5 \text{ Atm}$

El ciclo se representa en la figura 3.4.-

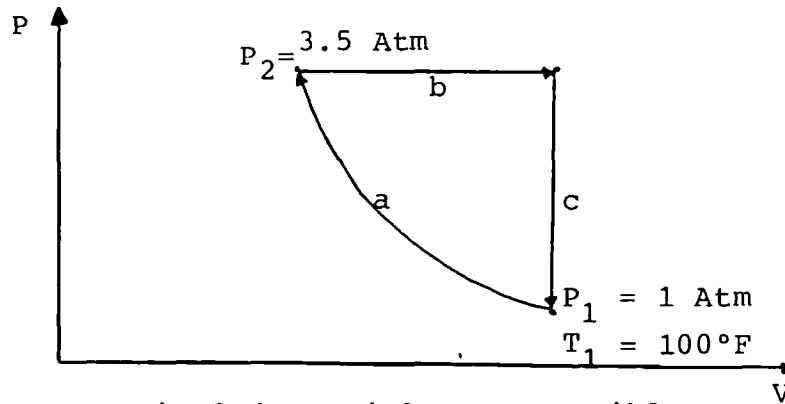


Fig.3.4.- Ciclo Irreversible.

1. CALCULO DE LOS PROCESOS REVERSIBLES:

Etapas a.-

Puesto que es un gas ideal $\gamma = C_p/C_v = 7/5 = 1.4$
 como esta etapa es adiabática, con la ecuación (3-10),

$$T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{(\gamma - 1)/\gamma} = 559.7 (3.5/1)^{(1.4-1)/1.4}$$

$$\rightarrow T_2 = 800.58$$

PARA TODOS LOS PROCESOS DE UN GAS IDEAL ΔU Y ΔH SE
 PUEDEN CALCULAR SIEMPRE POR LAS ECUACIONES (3-6) Y (3-8).

$$\rightarrow \Delta U/m = C_v \Delta T = 5 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}^\circ\text{R}} * (800.58 - 559.7)^\circ\text{R}$$

$$= 1204.4 \text{ BTU/lb-mol}$$

$$\rightarrow \Delta h/m = 7 * (800.58 - 559.7) = 1686.16 \text{ BTU/lb-mol}$$

Con la primera ley, $\Delta U = Q - W$ $Q = 0$

$$\longrightarrow W = -\Delta U = -1204.4 \text{ BTU/lb-mol}$$

Etapas b.-

$$P_1 \cancel{V_1}/T_1 = P_3 \cancel{V_3}/T_3 \longrightarrow T_3 = P_3 T_1 / P_1$$

$$\begin{aligned} T_3 &= 3.5 * 559.7 / 1 \\ &= 1958.95^\circ \text{R} \end{aligned}$$

$$P_2 V_2 = RT_2 \longrightarrow V_2 = RT_2 / P_2$$

$$V_2 = \frac{0.7302 \text{ Atm Pie}^3 * 800.58^\circ \text{R}}{\text{lb-mol}^\circ \text{R} * 3.5 \text{ Atm}}$$

$$V_2 = 167.02 \text{ Pie}^3/\text{lb-mol}$$

$$\cancel{P_2} V_2 / T_2 = \cancel{P_3} V_3 / T_3 \longrightarrow V_3 = T_3 V_2 / T_2$$

$$V_3 = 1958.95 * 167.02 / 800.58$$

$$V_3 = 408.68 \text{ Pie}^3/\text{lb-mol}$$

Con la ecuación (1-6),

$$W = P_2 (V_3 - V_2) = 3.5 (408.68 - 167.02) * 2.72 = 2300.60 \frac{\text{BTU}}{\text{lb-mol}}$$

$$\Delta U = C_v (T_3 - T_2) = 5 (1958.95 - 800.58) = 5791.85 \text{ BTU/lb-mol}$$

$$\Delta H = C_p (T_3 - T_2) = 7 (1958.95 - 800.58) = 8108.59 \text{ BTU/lb-mol}$$

Con la primera ley,

$$\Delta U = Q - W \longrightarrow Q = \Delta U + W$$

$$Q = 5791.85 + 2300.60$$

$$Q = 8092.45 \text{ BTU/lb-mol}$$

Etapas c.-

$$\Delta U = C_v(T_1 - T_3) = 5(559.7 - 1958.95) = -6996.25 \text{ BTU/lb-mol}$$

$$\Delta H = C_p(T_1 - T_3) = 7(559.7 - 1958.95) = -9794.75 \text{ BTU/lb-mol}$$

$$\Delta V = 0 \longrightarrow W = 0$$

Con la primera ley,

$$\Delta U = Q - W \longrightarrow Q = \Delta U = -6996.25 \text{ BTU/lb-mol}$$

2. CALCULO DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES:

Etapas a.-

Puesto que se consume trabajo, el trabajo irreversible será

$$W = -1204.4/0.75 = -1649.86 \text{ BTU/lb-mol}$$

Etapas b.-

Debido a que se produce trabajo, el trabajo irreversible es

$$W = 2300.6(0.75) = 1725.45 \text{ BTU/lb-mol}$$

Calculando el calor de nuevo, $\Delta U = Q - W$

$$Q = \Delta U + W$$

$$= 5791.85 + 1725.45 = 7517.3 \text{ BTU/lb-mol}$$

Etapas c.-

Puesto a que el trabajo es cero, esta etapa es igual que para el proceso reversible.

	PROCESO REVERSIBLE				PROCESO IRREVERSIBLE			
ETAPA	ΔU	ΔH	W	Q	ΔU	ΔH	W	Q
a	1204.4	1686.16	-1204.4	0	1204.4	1686.16	-1649.86	0
b	5791.85	8108.85	2300.6	8092.45	5791.85	8108.59	1725.45	7517.3
c	-6996.25	-9794.75	0	-6996.25	-6996.25	-9794.75	0	-6996.25
Total	0	0	1096.2	1096.2	0	0	75.59	521.05

En resumen:

Al analizar los resultados, se comprueba que los incrementos totales de las propiedades de estado valen cero, y que, debido a que el sistema produce trabajo, el trabajo irreversible es menor que el trabajo reversible.

3.3 APLICACION DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA A LOS SISTEMAS ABIERTOS.

3.3.1 Procesos de Flujo Estable-Estado Estable.

Para que un proceso se considere de FLUJO Y ESTADO ESTABLES básicamente deben cumplirse las siguientes condiciones:

- a) No existir acumulación de masa, ni de energía dentro de la frontera o volumen de control.
- b) La rapidez de intercambio de trabajo y calor con el medio debe permanecer constante.
- c) El volumen de control debe permanecer estático con respecto a determinados ejes coordenados.

En la figura 3.5 se representa un sistema abierto:

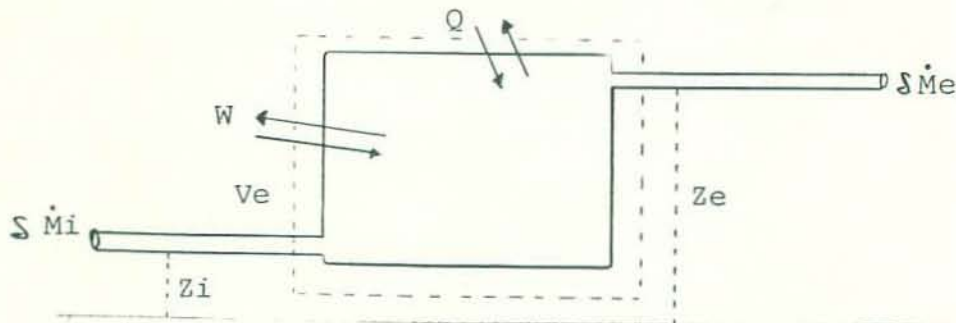


Fig.3.5.- Sistema Abierto.

Suponiendo que el sistema de la figura 3.5 opera en flujo estable-estado estable, podemos efectuar el siguiente balance de energía:

$$\text{Energía que entra} - \text{Energía que sale} = 0 \quad (3-13)$$

Del capítulo uno se recordará que:

$$\begin{aligned} \text{Energía Total} &= E. \text{ INTERNA} + E. \text{ EXTERNA} \\ &= U + V^2/2gc + gZ/gc \end{aligned}$$

Considerando el hecho de que pueden existir varios flujos de entrada y/o salida y suponiendo que existe intercambio de calor y trabajo con el medio se tiene:

$$\begin{aligned} \left[\sum \dot{M}_i (U_i + V_i^2/2gc + gZ_i/gc) \right]_e - \left[\sum \dot{M}_e (U_e + V_e^2/2gc + gZ_e/gc) \right]_s \\ + \sum \dot{Q} - \sum \dot{W}' = 0 \end{aligned} \quad (3-14)$$

\dot{W}' es el trabajo total intercambiado por el sistema. Este se expresa como

$$\dot{W}' = \dot{W} + (PV)_e - (PV)_s \quad (3-15)$$

donde los productos (PV) representan los trabajos asociados con la entrada y salida de masa del sistema; \dot{W} es todo tipo de trabajo realizado por el sistema, excluido el necesario para entrar o sacar masa del volumen de control.

Sustituyendo (3-15) en (3-14), considerando que $h=U+PV$, e integrando se tiene la expresión de la primera ley para un sistema de flujo estable-estado estable,

$$\dot{Q} + \epsilon \dot{M}_i (h_i + v_i^2/2gc + gZ_i/gc) = \dot{W} + \epsilon \dot{M}_e (h_e + v_e^2/2gc + gZ_e/gc) \quad (3-16)$$

Despreciando los términos de la energía potencial y considerando que sólo existe un flujo de entrada y uno de salida, de la última ecuación se tiene,

$$\dot{Q} + \dot{M}(h_i + v_i^2/2gc) = \dot{W} + \dot{M}(h_e + v_e^2/gc) \quad (3-17)$$

El balance de materia para un sistema de flujo estable-estado estable se expresa por la ecuación de continuidad, la cual es

$$\epsilon \dot{M}_i - \epsilon \dot{M}_e = 0 \quad (3-18)$$

Si sólo existe una entrada y una salida,

$$\dot{M}_i = \dot{M}_e = \dot{M} \quad (3-19)$$

Dividiendo (2-17) entre \dot{M} y considerando que $q = \dot{Q}/\dot{M}$ y $w = \dot{W}/\dot{M}$, se tiene otra expresión más simplificada de la primera ley:

$$q + h_i + v_i^2/2gc = w + h_e + v_e^2/2gc \quad (3-20)$$

TURBINAS: Las turbinas son aparatos utilizados con la finalidad de convertir la energía térmica de un vapor en energía mecánica.

En dispositivos de Extrapolación
 $V_i = V_e$ porque el diámetro
de la tubería es el mismo.

DISPOSITIVOS DE EXTRANGULACION.-

Los dispositivos de extrangulación son equipos destinados a reducir irreversiblemente la presión de un fluido en movimiento. Son muy utilizados en las plantas de refrigeración y licuefacción de gases y en los CALORIMETROS DE EXTRANGULACIÓN para determinar la calidad de un vapor que fluye por determinada tubería. En todos estos artefactos se cumple que:

$$\dot{Q} + \dot{M}(h_i + v_i^2/2gc) = \dot{W} + \dot{M}(h_e + v_e^2/2gc)$$

$$\longrightarrow h_i = h_e \quad \longrightarrow \quad h_{\text{entrada}} = h_{\text{salida}} \quad (3-21)$$

TOBERAS.-

Una tobera es un dispositivo utilizado con el fin de aumentar la energía cinética de un fluido a expensas de su presión y su temperatura. En la figura 3.6 se representan dos tipos de toberas.

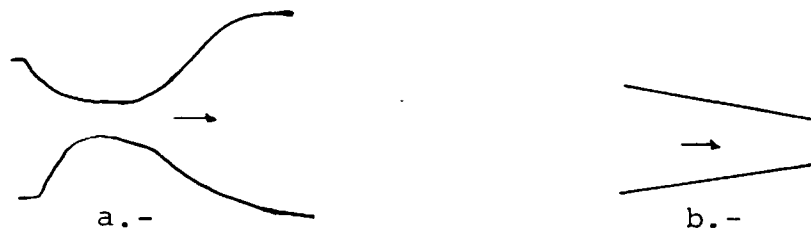
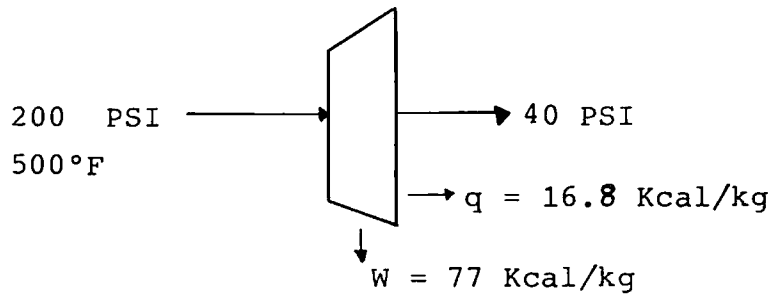


Fig.3.6.- a) Tobera Convergente-Divergente.
b) Tobera Convergente.

EJEMPLO 3.3.- Una turbina es alimentada con vapor de agua a 200 PSI y 500°F. La pérdida de calor es de 16.8 Kcal

por kilogramo de vapor alimentado y el trabajo es de 77 Kcal por kilogramo de vapor. Determinar la entalpia y la calidad del vapor de descarga si la presión a la salida es de 40 PSI.



De la ecuación (3-20),

$$q + h_i + \cancel{V_i^2/2gc} = W + h_e + \cancel{V_e^2/2gc} \rightarrow h_e = q + h_i - W$$

De la tabla 2.3 del Apéndice $h_i = 1269.0 \text{ BTU/lb}$

$$\rightarrow h_e = 1269.0 \text{ BTU/lb} + 16.8 \text{ Kcal/kg} \cdot 1.8 \frac{\text{BTU/lb}}{\text{kcal/kg}} - (77 \cdot 1.8)$$

$$\rightarrow h_e = 1160.64 \text{ BTU/lb}$$

De la tabla 2.2 : $h_f = 236.1$ y $h_{fg} = 933.6$

Con la ecuación (1-12) se tiene,

$$h = h_f + Xh_{fg} \rightarrow x = \frac{h - h_f}{h_{fg}}$$

$$\rightarrow x = \frac{1160.64 - 236.1}{933.6} = 0.99$$

EJEMPLO 3.4.- La turbina representada en la figura 3.6 produce trabajo expandiendo 1000 lb/hr de vapor de agua cuyas condiciones iniciales son 498 PSI y 700°F. De la turbina salen dos corrientes. La corriente 2 está a 2.0 PSI y 399°F y tiene un caudal igual a la tercera parte del flujo de entrada. La corriente 3 está a 100 PSI y se sabe que

es una mezcla de vapor y líquido saturados. Una pequeña fracción representativa de la corriente 3 pasa a través de una válvula de estrangulación y es expandida hasta 1Atm. Se encuentra que la temperatura después de la expansión es 250°F. Si la potencia que se obtiene de la turbina es de 55 C.V., estimar las pérdidas de calor de ésta.

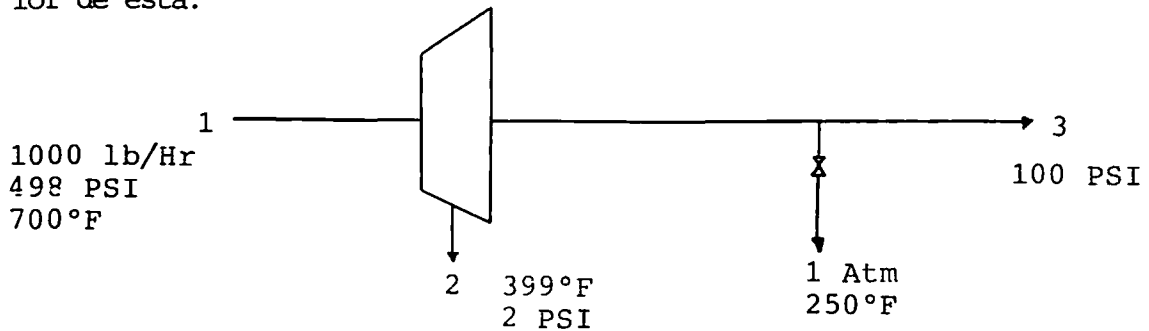


Fig.3.6.- Turbina.

Simplificando la ecuación (3-16),

$$\dot{Q} + \sum \dot{M}_i (h_i + v_i^2/2gc + gZ_i/gc) = \dot{W} + \sum \dot{M}_e (h_e + v_e^2/2gc + gZ_e/gc)$$

$$\rightarrow \dot{Q} + \dot{M}_1 h_1 = \dot{W} + \dot{M}_2 h_2 + \dot{M}_3 h_3$$

$$\rightarrow \dot{Q} = \dot{W} + \dot{M}_2 h_2 + \dot{M}_3 h_3 - \dot{M}_1 h_1$$

De los datos del problema: $\dot{M}_2 = 1/3 \dot{M}_1 = 1/3(1000) = 333.33 \text{ lb/Hr}$

De la ecuación (3-18): $\sum \dot{M}_i - \sum \dot{M}_e = 0$

$$\rightarrow \dot{M}_1 - \dot{M}_2 - \dot{M}_3 = 0 \rightarrow \dot{M}_3 = \dot{M}_1 - \dot{M}_2$$

$$\rightarrow \dot{M}_3 = 1000 - 333.33 = 666.67 \text{ lb/Hr}$$

De la tabla 2.3: $h_1 = 1357.7$ $h_2 = 1241.8$

$$h'_3 = 1169.2 \text{ (1 Atm, 250°F)}$$

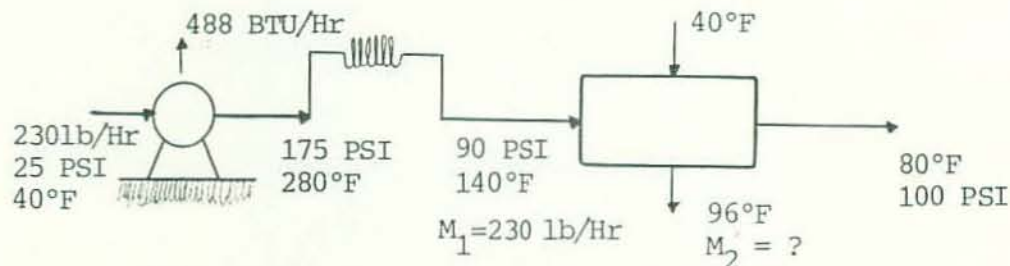
Por medio de la ecuación (3-21) se infiere que:

$$h_3 = h'_3 = 1169.2$$

$$\rightarrow Q = 55 \text{ CV} * 2506.3 \frac{\text{BTU/Hr}}{\text{CV}} + (333.33 * 1241.8) + (666.67 * 1169.2) - (1000 * 1357.7)$$

$$Q = -26,300 \text{ BTU/Hr} = -10.48 \text{ CV (Negativo porque se pierde calor).}$$

EJEMPLO 3.5.- En un sistema de refrigeración 230 lb/Hr de Freón-12 llegan a un compresor a 25 PSI y 40°F y salen a 175 PSI y 280°F. El compresor funciona con una pérdida de energía de 488 BTU/Hr. Luego de ser comprimido y de realizar otras funciones, el Freón llega a un condensador a 90 PSI y 140°F donde es condensado hasta 80°F y 100 PSI por agua líquida que entra a 40°F y sale a 96°F. Calcule: A) La potencia en Hp que se le debe suministrar al compresor. B) El flujo de agua de enfriamiento requerido en el condensador.



A) Simplificando la ecuación (3-7):

$$\dot{Q} + \dot{M}(h_i + v_i^2/2gc) = \dot{W} + M(h_e + v_e^2/2gc)$$

$$\rightarrow \dot{W} = \dot{Q} + \dot{M}(h_i - h_e)$$

Del Apéndice 2.6: $h_i = 83.012$ (25 PSI, 40°F)

$h_e = 117.717$ (175 PSI, 280°F)

$$\rightarrow \dot{W} = 488 \text{ BTU/Hr} + 230 \text{ lb/Hr} (83.01 - 117.717) \text{ BTU/Hr} * \frac{1 \text{ Hp}}{2545 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr}}}$$

$$\rightarrow W = -2.94 \text{ Hp} \quad \text{W es negativo porque se consume trabajo.}$$

B) Adaptando la ecuación (3-16),

$$\dot{Q} + \sum \dot{M}_i (h_i + v_i^2/2gc + gZ_i/2gc) = \dot{W} + \sum \dot{M}_e (h_e + v_e^2/2gc + gZ_e/gc)$$

$$\rightarrow \dot{M}_1 h_1 + \dot{M}_2 h_2 = \dot{M}'_1 h'_1 + \dot{M}'_2 h'_2$$

$$\text{puesto que: } \dot{M}'_1 = \dot{M}_1 \quad \text{y} \quad \dot{M}'_2 = \dot{M}_2$$

$$\dot{M}_2 = \dot{M}_1 \frac{(h_1 - h'_1)}{(h'_2 - h_2)}$$

Del Apéndice 2, Tabla 6: $h_1 = 95.879$ (90 PSI, 140°F)

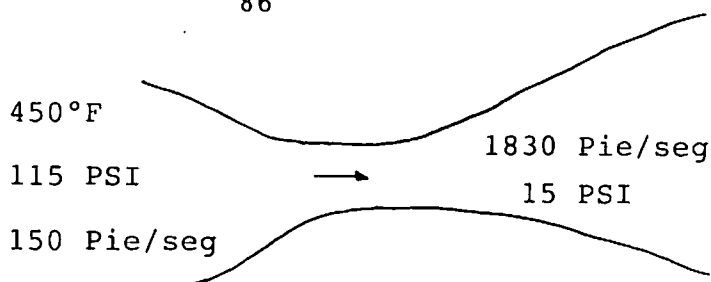
Tabla 5: $h'_1 = h_f = 26.365$ (80°F, 100PSI)

Tabla 1: $h_2 = 8.027$ (40°F)

$h'_2 = 64$ (96°F)

$$\dot{M}_2 = 230 \frac{(45.879 - 26.365)}{(64 - 8.027)} = 285.61 \text{ lb/Hr}$$

EJEMPLO 3.6.- A una tobera llega vapor a 450°F y 115 PSI con una velocidad de 150 Pie/seg y sale a 1830 Pie/seg a una presión de 15 PSI. Determine la calidad, si el vapor es saturado y la temperatura si es sobrecalentado, del vapor que abandona la tobera, suponiendo que ésta opera - adiabáticamente.



Adaptando la ecuación (3-20),

$$q + h_i + v_i^2/2gc = w + h_e + v_e^2/2gc$$

$$h_e = \frac{v_i^2 - v_e^2}{2gc} + h_i$$

Del apéndice 2.3: $h_i = 1251.8$

$$h_e = \frac{[(150)^2 - (1830)^2] \text{ Pie}^2/\text{seg}^2}{2 \cdot 32.17 \text{ lb} \cdot \text{Pie}/\text{lb} \cdot \text{seg}^2} \cdot \frac{1 \text{ BTU}}{778.2 \text{ lb} \cdot \text{Pie}} + 1251.8 = 1185.37 \text{ BTU/lb}$$

De la tabla 2.2: El vapor sale sobrecalentado

De la tabla 2.3: Interpolando,

$$(1168.7 - 1192.5) \text{ — } (250 - 300)$$

$$(1168.7 - 1185.37) \text{ — } (250 - T)$$

$$250 - T = \frac{(250 - 300)(1168.7 - 1185.37)}{(1168.7 - 1192.5)} = -35.0$$

$$T = 285^\circ\text{F}$$

3.3.2 Procesos de Flujo Uniforme-Estado Uniforme.

Un proceso es considerado de FLUJO Y ESTADO UNIFORME cuando ocurre con acumulación de energía y masa. El balance

de energía para un sistema que opera en esa forma, representado en la figura 3.7, conduce a

Energía que entra-Energía que sale = Energía que se acumula

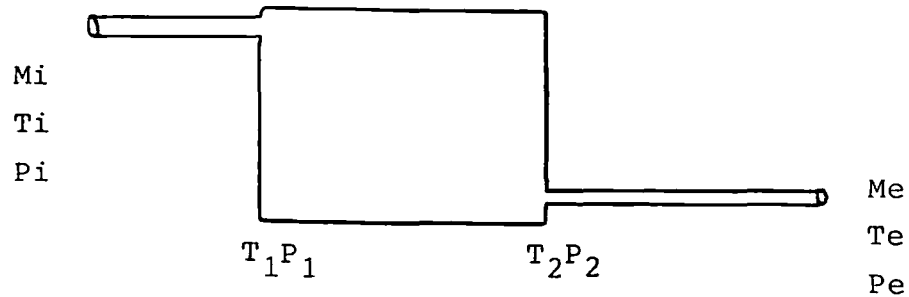


Fig.3.7.- Sistema con Flujo Uniforme-
Estado Uniforme.

Siguiendo el mismo procedimiento que en 3.3.1 se llega a la expresión de la primera ley para un sistema que opera en flujo uniforme-estado uniforme, la cual es,

$$\begin{aligned}
 Q + \epsilon M_i (h_i + V_i^2/2gc + gZ_i/gc) &= W + \epsilon M_e (h_e + V_e^2/2gc \\
 &+ gZ_e/gc) + M_2 (U_2 + V_2^2/2gc + gZ_2/gc) \\
 &- M_1 (U_1 + V_1^2/2gc + gZ_1/gc)
 \end{aligned} \quad (3-22)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los estados inicial y final del sistema. Despreciando términos cinéticos y potenciales se tiene

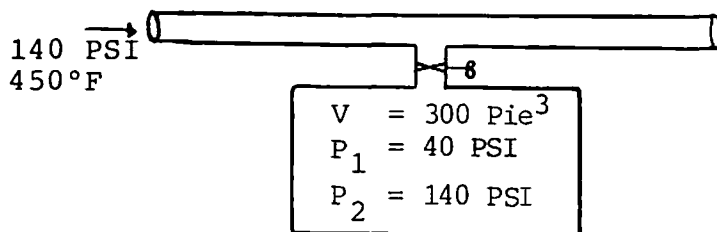
$$Q + \epsilon M_i h_i = W + \epsilon M_e h_e + M_2 U_2 - M_1 U_1 \quad (3-23)$$

La ecuación de continuidad para estos procesos toma la forma:

$$\epsilon M_i - \epsilon M_e = M_2 - M_1 \quad (3-24)$$

Si el proceso de flujo y estado uniforme es de llenado, el estado final se alcanza cuando se igualan la presión del sistema y la presión de entrada ($P_i = P_2$). Si el proceso es de vaciado el estado final se alcanza cuando la presión del sistema se iguala a la presión atmosférica ($P_2 = P_{atm}$).

EJEMPLO 3.7.- Un tanque aislado, conectado a una línea por la que fluye vapor a 140 PSI y 450°F, está lleno de vapor saturado a la presión de 40 PSI. Si se abre la válvula de conexión, ¿cuál es la masa de vapor que entra al tanque si el volumen del mismo es 300 Pie³?



Adaptando la ecuación (3-23):

$$Q + \epsilon M_i h_i = W + \epsilon M_e h_e + M_2 U_2 - M_1 U_1$$

$$M_i h_i = M_2 U_2 - M_1 U_1$$

De la ecuación (2-24): $M_i - M_e = M_2 - M_1$ $M_2 - M_1 = M_i$

$$(M_2 - M_1) h_i = M_2 U_2 - M_1 U_1 \quad M_2 = M_1 \frac{(h_i - U_1)}{(h_i - U_2)} \quad (a)$$

De la tabla 2.3: $h_i = 1248.7$ (140 PSI, 450°F)

De la tabla 2.2: $h_1 = 1169.8$ $v_1 = 10.4965$ Pie³/lb

Por la ecuación (1-8) : $h = U + PV$ $U_1 = h_1 - P_1 V_1$

$$\begin{aligned} U_1 &= [1169.8 - 40] \text{ lbf/pulg}^2 * 10.4965 \text{ Pie}^3/\text{lb} \\ &\quad * 144 \text{ pulg}^2/\text{Pie}^2 * 1 \text{ BTU}/778.2 \text{ Pie-lbf} \\ &= 1092.11 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

Por definición, $V_1 = V^t/M_1 \longrightarrow M_1 = V^t/V_1$

$$= 300/10.4961$$

$$\longrightarrow M_1 = 28.28 \text{ lb}$$

$$V^t = V_1 M_1 = V_2 M_2 \longrightarrow M_2 = M_1 V_1 / V_2 \quad V_2 = 300/M_2 \quad (b)$$

Para determinar M_2 hay que utilizar un procedimiento de ITERACION debido a que en las ecuaciones a y b M_2 dependen de otras variables y estas a su vez dependen de las condiciones finales del sistema, de las cuales sólo se conoce la presión. El procedimiento de Iteración consiste en: 1) Asumir un M_2 ; 2) Con la ecuación (b) calcular V_2 y, con ésta y P_2 , ir a las tablas de vapor y buscar a V_2 ; 3) Con la ecuación (a), calcular M_2 . Si M_2 asumido = M_2 calculado, se tiene el resultado, sino se continúa iterando hasta que se consiga dicha condición en términos aproximados.

PRIMERA ITERACION.

- 1).- $M_2 = 75 \text{ lb}$
- 2).- $V_2 = 300/75 = 4 \text{ Pie}^3/\text{lb}$
- 3).- Del Apéndice 2.3, interpolando

$$(3.9526 - 4.1844) \text{ ——— } (1275.3 - 1301.3)$$

$$(3.9526 - 4) \text{ ——— } (1275.3 - h_2)$$

$$\longrightarrow h_2 = 1280.62$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow U_2 &= h_2 - P_2 V_2 = 1280.62 - 140 * 4 * 144/778.2 \\ &= 1177.0 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

$$M_2 = M_1 \frac{(h_i - U_1)}{(h_i - U_2)} = 28.58 \frac{(1248.7 - 1092.11)}{(1248.7 - 1177.0)} = 62.42 \text{ lb}$$

$$\longrightarrow M_2 \text{ asumido} \neq M_2 \text{ calculado}$$

SEGUNDA ITERACION.

$$1) \text{.- } M_2 = 70 \text{ lb}$$

$$2) \text{.- } V_2 = 300/70 = 4.2857 \text{ Pie}^3/\text{lb}$$

3) \text{.- Del Apéndice 2.3, interpolando}

$$(4.1844 - 4.4139) \text{ ——— } (1301.3 - 1326.8)$$

$$(4.1844 - 4.2859) \text{ ——— } (1301.3 - h_2)$$

$$\longrightarrow h_2 = 1312.56 \text{ BTU/lb}$$

$$\longrightarrow U_2 = 1312.56 - 140 * 4 * 4.2857 * 144/778.2 = 1201.53$$

$$M_2 = 28.58 \frac{(1248.7 - 1092.11)}{(1248.7 - 1201.53)} = 94.88 \text{ lb}$$

TERCERA ITERACION.

$$1) \text{.- } M_2 = 73 \text{ lb}$$

$$2) \text{.- } V_2 = 300/73 = 4.1096$$

3).- Del apéndice 2.3,

$$(3.9526 - 4.1844) \text{ ——— } (1275.3 - 1301.3)$$

$$(3.9526 - 4.1096) \text{ ——— } (1275.3 - h_2)$$

$$\longrightarrow h_2 = 1292.91$$

$$U_2 = 1292.91 - 140 \cdot 4.1096 \cdot 144 / 778.2 = 1186.45$$

$$M_2 = 28.58 \frac{(1248.7 - 1092.11)}{(1248.7 - 1186.45)} = 71.89$$

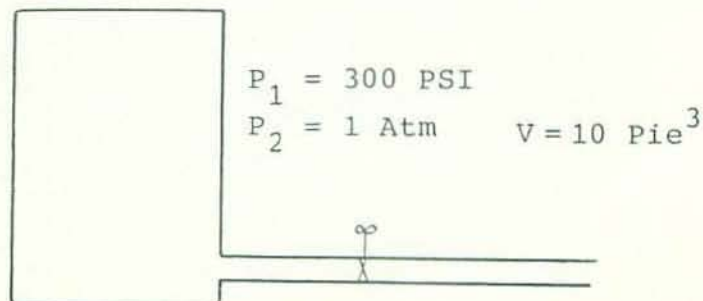
$$\longrightarrow M_2 \text{ asumido} = M_2 \text{ calculado}$$

$$M_2 = (71.89 + 73) / 2 = 72.45 \text{ lb}$$

$$M_i = M_2 - M_1 = 72.45 - 28.58 = 43.87 \text{ lb}$$

= Masa que entra al sistema.

EJEMPLO 3.8.- Un tanque que tiene un volumen interno de 10 Pie^3 contiene vapor saturado a 300 PSI. Una válvula de escape es abierta lentamente para permitir que el vapor escape a la atmósfera, hasta que la presión del tanque sea igual a la presión atmosférica. ¿Qué cantidad de calor es necesario añadir al tanque para mantenerlo, durante todo el tiempo de vaciado, en su temperatura inicial?



Adoptando la ecuación (3-23),

$$Q + M_i h_i = W + M_e h_e + M_2 U_2 - M_1 U_1$$

$$\longrightarrow Q = M_e h_e + M_2 U_2 - M_1 U_1$$

De la ecuación (2-24), $M_e = M_1 - M_2$

$$Q = (M_1 - M_2) h_e + M_2 U_2 - M_1 U_1$$

Del Apéndice 2.2, $h_1 = 1209.9$ $T_1 = T_2 = 417.35^\circ\text{F}$

$$V_1 = 1.5427 \text{ Pie}^3/\text{lb}$$

Del apéndice 2.3, (400-450) — (1238.9-1262.1)
(400-417.35) — (1238.9-he)

$$\longrightarrow h_e = 1246.95 \text{ BTU/lb}$$

$$(400-450) \text{ — } (34.65-36.75)$$

$$(400-417.35) \text{ — } (34.65-V_2)$$

$$V_2 = 35.37 \text{ Pie}^3/\text{lb}$$

Por definición, $V_1 = V_t/M_1 \longrightarrow M_1 = V_t/V_1 = 10/1.5427$

$$\longrightarrow M_1 = 6.48 \text{ lb}$$

$$\longrightarrow M_2 = V_t/V_2 = 10/35.37$$

$$M_2 = 0.28 \text{ lb}$$

De la ecuación (1-8),

$$\begin{aligned} U_1 &= h_1 - P_1 V_1 = 1209.9 - 300 * 1.5427 + 144/778.2 \\ &= 1124.26 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_2 &= h_2 - P_2 V_2 = 1246.95 - 1 * 35.37 * 2.72 \\ &= 1150.74 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

$$Q = (6.48 - 0.28)1246.95 + (0.28*1150.74) - (6.48*1124.26)$$

$$\longrightarrow Q = 768.09 \text{ BTU}$$

PROBLEMAS.

3.1.- Calcular ΔU , ΔH , Q y W para la expansión isotérmica de 20 moles de trióxido de azufre, desde 35 a 75 litros. La presión de oposición es de 1.5 Atm. Asuma comportamiento ideal.

3.2.- Un mol de helio, inicialmente a 28°C y 1 Atm, es comprimido reversible y adiabáticamente hasta 12 Atm. ¿Cuáles son las propiedades Q , W , ΔU y ΔH involucradas en este proceso? Asuma γ y C_V constantes e iguales a 1.67 y 3 BTU/lb-mol-°R respectivamente.

* 3.3.- Un gas ideal es sometido al siguiente ciclo irreversible: A).- Compresión isotérmica desde 1 Atm y 35°C hasta 8 Atm. B).- Enfriamiento isobárico hasta 3°C. C).- Expansión adiabática hasta el volumen inicial. D).- Compresión isométrica hasta el estado inicial. Calcule ΔU , ΔH , Q y W para el ciclo completo y para cada etapa y represente los resultados en un diagrama PV. Asuma una eficiencia de 65%.

3.4.- Calcule ΔU , ΔH , Q y W para cada etapa y para el ciclo completo de un gas ideal que es sometido a los siguientes procesos irreversibles. A).- Desde

un estado inicial de 14 PSI y 75°F se comprime adiabáticamente hasta 82 PSI. B).- A continuación se enfría a 75°F a una presión constante de 82 PSI, y - C).- El gas se expande isotérmicamente hasta retornar a su estado inicial. Asuma una eficiencia de 85% y represente los resultados en un diagrama P-V.

3.5.- Aire que inicialmente se encuentra a 240°F y 8 Atm es sometido a los siguientes cambios: Expansión reversible e isotérmica a una presión tal que cuando se enfría a volumen constante a 40°F, su presión final es 2 Atm. Suponiendo que el aire es un gas ideal, calcule la transferencia térmica, el trabajo y los cambios de entalpía y energía interna efectuados por el aire a lo largo de este proceso.

3.6.- Imagínese que se construye el mismo equipo que el representado en la figura (2.1). Se colocan 25 lb de agua a 77°F en el recipiente y una masa de 60 lb - desciende lentamente una distancia de 25 Pie. Calcule lo siguiente, asumiendo que todo el trabajo efectuado por el peso se transfiere al agua y que el recipiente está totalmente aislado: a).- El cambio de energía interna del agua en BTU. b).- La temperatura final del agua. c).- La cantidad de calor que debe

eliminársele al agua para hacer que retorne a su temperatura original.

3.7.- Hidrógeno puro a 200°C es utilizado para hidrogenar aceite de semilla de algodón a una presión absoluta de 10 PSI. Este se calienta desde 20°C a dicha temperatura al pasar por una espiral, en la cual, sufre una caída de presión de 30 PSI de presión absoluta. Calcular el valor del calor transferido por la pared de la espiral, por 100 libras de hidrógeno. Asuma comportamiento ideal.

3.8.- Calcule q , W y ΔU para la conversión de 1 mol de agua, a 100°C y 100 Atm, a vapor.

3.9.- En un proceso de flujo estable, CO_2 es comprimido en un compresor al que se le suministra 6240 BTU por mol-lb de CO_2 comprimido. El CO_2 fluye a una velocidad 13 Pie/seg a través de una tubería de 5 pulgadas de diámetro. A la entrada del compresor el CO_2 tiene una entalpia y un volumen específico de 307 BTU/lb y $9.25 \text{ Pie}^3/\text{lb}$ respectivamente, y a la salida dichos valores son de 330 BTU/lb y $0.28 \text{ Pie}^3/\text{lb}$. Calcule la pérdida de potencia o transferencia térmica del compresor en Hp.

3.10.- Un sistema de calentamiento tiene un depósito de vapor con un volumen de 50 litros, al cual, se le cierran todas las válvulas cuando se llena con vapor saturado a 70 PSI. ¿Cuánto calor pierde dicho depósito cuando su presión desciende hasta 30 PSI?

3.11.- Después de una práctica, la caldera del Laboratorio de Ingeniería Química queda con 110 Pie³ de agua en fase líquida y 30 Pie³ de agua en fase vapor. Dicha caldera tiene un volumen total de 140 Pie³ y está equipada con una válvula de seguridad que permite el escape del vapor cuando la presión llega a 950 PSI. Por un descuido, la caldera queda encendida y falla su sistema de apague. ¿Cuánto calor se transmite al agua y al vapor antes que abra la válvula de seguridad?

3.12.- Algunas veces es necesario producir vapor saturado de vapor sobrecalentado. Ese cambio puede ser llevado a cabo en un desobrecalentador, en el cual, cantidades adecuadas de agua líquida son rociadas en el vapor sobrecalentado para producir vapor saturado seco. Si vapor sobrecalentado a 460 PSI y 900°F entra a un desobrecalentador a una velocidad de 1000 lb/Hr, ¿a qué velocidad debe ser añadida agua líquida, a 400 PSI y 80°F, en el desobrecalentador, para producir vapor saturado a 350 PSI?

- 3.13.- En determinado proceso se requieren 75 Gal/min de agua caliente a 180°F. Para tales fines, se plnea mezclar vapor a 60 PSI y 450°F con agua fría a 30°C. Calcular: a).- Los flujos de vapor y de agua que deben alimentarse al mezclador. b).- El diáme- tro interno mínimo permisible en la tubería de ali- mentación de vapor, si la velocidad de éste no debe exceder 13 Pie/seg.
- 3.14.- Un tanque rígido, que tiene un volumen total de 350 Pie³, contiene 50 Pie³ de agua líquida saturada y 300 Pie³ de vapor de agua saturado a la presión de 1 Atm. ¿Cuánto calor debe añadirsele al agua para - vaporizarla totalmente y cuál es la presión final del tanque?
- 3.15.- En un recipiente se va a calentar agua desde su temperatura ambiente (30°C) hasta 77°C, por adición de vapor lo suficientemente lento para que todo el vapor condense. El recipiente inicialmente contiene - 600 libras de agua y el vapor es suplido a 40 PSI y 600°F. Si se desprecian las pérdidas de calor, ¿cuán- tas libras de vapor deben ser añadidas?
- 3.16.- Vapor de baja presión es frecuentemente obteni- do de vapor de alta presión por expansión de éste a

través de una válvula. En una operación particular, vapor a 150 PSI con un contenido de humedad de 5% es expandido hasta una presión de 10 PSI. Los efectos de velocidad son despreciables. ¿Cuál es la temperatura del vapor a la entrada y a la salida de la válvula?

3.17.- Vapor fluye a velocidad constante a través de una tubería vertical hasta una cima, la cual está a 213 pies de alto. La presión del vapor es la misma en ambos extremos de la tubería, 110 PSI. Las pérdidas de calor fueron evaluadas y consideradas como 18 BTU/lb de vapor que está fluyendo. Si el vapor en la parte más baja de la tubería está saturado, ¿cuál es el porcentaje de humedad en la parte más alta de ésta?

3.18.- Una esfera elástica contiene 17 kilogramos de vapor saturado a 268°F. El diámetro de la esfera es directamente proporcional a su presión. Se transmite calor al vapor hasta que su presión alcanza 90 PSI.- ¿Cuál es la temperatura final y el calor transferido?

3.19.- En el diseño de una planta, se planean comprimir 750 lb/Hr de vapor de agua desde un estado inicial de vapor saturado seco a 110°F hasta 15 PSI y 250°F. Se

estima que las pérdidas de energía del compresor serán de 1900 BTU/Hr. ¿Cuál es la potencia necesaria para mover el compresor?

3.20.- Una tobera recibe vapor a 950 PSI y 650°F, con una velocidad de 20 pie/seg. El vapor abandona la tobera a 1730 pie/seg a una presión de 190 PSI. Calcular la temperatura o la calidad del vapor que sale de la tobera y el área de salida, si el flujo de vapor es de 2420 lb/Hr.

3.21.- Una masa de 0.59g de aire se encuentra en el cilindro de un motor diesel de baja relación de compresión, a una presión de 1 bar y a una temperatura de 80°C. El volumen inicial es de 600 cm³, reduciéndose durante el proceso de compresión hasta la décima parte de su valor inicial. Suponiendo que el proceso es adiabático y sin fricción y que el aire se comporta idealmente con $\gamma = 1.3$, determine la presión que alcanza el aire y el trabajo requerido en la compresión.

3.22.- Se desean comprimir 0.85 kg/seg de aire en un compresor centrífugo, desde una presión absoluta de 1.1 bar y una temperatura de 25°C, hasta una presión de 3.3 bar. La densidad del aire en la succión del

compresor es de 0.935 kg/m^3 . Suponiendo que el aire se comporta idealmente y que el proceso es adiabático y sin fricción, ¿cuál es la potencia, en kilovatios, requerida para mover el compresor, si este trabaja con una eficiencia de 70%?

3.23.- Una turbina recibe 25,000 kg/Hr de vapor procedente de una caldera, a una presión de 13 bar y una temperatura de 210°C . El vapor se descarga saturado seco a un condensador a una presión de 0.05 bar. Calcule la potencia, en kilovatios, desarrollada por la turbina si esta opera sin pérdidas de calor.

3.24.- Una turbina toma 2700 lb/Hr de vapor a una presión de 650 PSI y una temperatura de 800°F . El vapor entra a la turbina con una velocidad de 50 m/seg y es descargado a 60 PSI y 350°F , con una velocidad de 180 m/seg, 4m por debajo de la entrada. Si la potencia desarrollada por la turbina es de 650 kilovatios, ¿cuál es su pérdida de energía, en kilovatios?

3.25.- Vapor es estrangulado adiabáticamente por una válvula, desde 550 PSI y 5% de humedad hasta 140 PSI, tal como se aprecia en la figura



Si el diámetro de la tubería que entra a la válvula es de 3 pulgadas, ¿cuál debe ser el diámetro de la tubería de salida, para que el vapor no experimente cambios en su velocidad?

3.26.- A determinada tubería llegan alimentaciones de dos calderas, una de 450 lb/Hr de vapor saturado seco a 140 PSI y otra de 3500 lb/Hr de vapor a 700°F.- Determine la temperatura y presión del vapor resultante, asumiendo una mezcla perfecta.

3.27.- Una turbina toma 16,000 lb/Hr de vapor de una caldera, a una presión de 560 PSI y a una temperatura de 750°F. De ese flujo de masa, se extraen 13,000 lb/Hr de vapor saturado seco a una presión de 20 PSI y el resto se descarga en un condensador a una presión de 5 PSI, con una humedad de 11%. Calcule la potencia desarrollada por la turbina, en Hp, si esta opera adiabáticamente.

3.28.- Vapor entra a una turbina a 500 PSI y 600°F y sale a 40 PSI. Una porción del vapor de salida es desviada hacia un calorímetro de estrangulación donde se expande hasta 15 PSI y 230°F. La turbina opera adiabáticamente. ¿Cuál es la calidad del vapor que abandona la turbina y qué trabajo, en kilocalorías

por kilogramo de vapor alimentado, desarrolla ésta?

3.29.- Un tanque bien aislado de 3 m^3 de capacidad contiene 1400 kg de agua líquida en equilibrio con su vapor, el cual llena el resto del tanque. La temperatura inicial es de 280°C . Hacia el inferior del tanque fluyen 900 kg de agua líquida a 70°C y nada se retira. ¿Cuánto calor debe añadirse durante el proceso, si no cambia la temperatura del tanque?

3.30.- Un tanque cerrado bien aislado tiene un volumen de 2500 pie^3 . Inicialmente contiene 50,000 libras - de agua distribuida entre las fases líquida y vapor a 80°F . Se suministra vapor de agua saturado a 160 PSI al tanque hasta que su presión aumenta hasta 100 PSI. ¿Cuántas libras de vapor de agua se añaden?

3.31.- Por una tubería fluye un gas con capacidad calorífica constante a una temperatura T_1 , con una velocidad V_1 . Se inserta un termómetro en la tubería y se mide la TEMPERATURA DE ESTANCAMIENTO, T_2 , de dicho gas. Demuestre que dicha temperatura está dada por la fórmula:

$$T_2 = T_1 + V_1^2 / 2gcC_p$$

3.32.- Una caldera de vapor de agua de 1000 pie^3 de capacidad contiene agua líquida saturada y vapor de agua saturado en equilibrio a 100 PSI. Inicialmente el líquido y el vapor ocupan volúmenes iguales. Durante determinado intervalo de tiempo se extrae vapor de agua de la caldera y simultáneamente se añaden 31 libras de agua líquida a 100°F . Durante el proceso la caldera se mantiene a la presión constante de 100 PSI mediante la adición de calor. Al final del proceso el líquido saturado que queda en la caldera ocupa una cuarta parte del volumen de la caldera y el resto es ocupado por vapor saturado. ¿Cuánto calor se suministró a la caldera durante el proceso?

3.33.- Un tanque vacío y aislado de 75 pie^3 de volumen se encuentra unido a una línea de vapor de 60 PSI y sobrecalentado 10°F . Mediante la apertura de una válvula se provoca que el vapor fluya espontáneamente hacia el tanque hasta que no fluya más vapor hacia él. Calcule la presión final en el tanque y la masa de vapor que entra a él.

3.34.- Vapor saturado a 180 PSI es introducido a un tanque que inicialmente contiene 60,000 lb. de agua en fase líquida y vapor a 90°F , hasta que la presión -

alcanza 110 PSI. Si el tanque se encuentra perfectamente aislado y su volumen es de 2500 pie³, ¿cuántas libras de vapor se le introducen?

3.35.- Un recipiente aislado, inicialmente vacío, con un volumen de 5 pie³, se conecta a una línea por la que fluye amoníaco a 90 PSI y 120°F hasta que la presión llega a 90 PSI. ¿Qué cantidad de amoníaco fluye dentro de él?

3.36.- Determinada masa de agua, con un 85% en fase líquida y el resto en fase vapor, se encuentra en un tanque de 130 pie³ a 480 PSI. Mediante una válvula colocada en el fondo, se extrae solo líquido saturado hasta que la masa total del tanque sea el 40% de la masa total inicial. ¿Qué cantidad de calor se requiere para mantener la temperatura constante durante dicho proceso?

CAPITULO IV
SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA
Y
CONCEPTOS AFINES

CAPITULO IV:
SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA
Y
CONCEPTOS AFINES

4.1 ENUNCIADO E IMPORTANCIA DE LA SEGUNDA LEY.

La Segunda Ley de la Termodinámica tiene su base en observaciones de fenómenos que ocurren en la naturaleza entre los cuales se citan: el calor, siempre fluye espontáneamente de zonas de elevada temperatura a zonas de baja temperatura; es posible convertir, con eficiencia de 100%, trabajo en calor, o en otra forma de trabajo, pero la conversión de calor en trabajo no es total.

Contrario a la primera ley de la termodinámica, la segunda ley tiene varios enunciados (todos equivalentes) entre los cuales se encuentra: 1).- "Es imposible transferir calor de una fuente de baja temperatura a otra de elevada temperatura sin que se tenga que suministrar trabajo". 2).- "No se puede convertir completamente calor en trabajo en un proceso cíclico".

La importancia de la segunda ley de la termodinámica radica en el hecho de que nos permite predecir la espontaneidad de los procesos y nos indica la máxima cantidad de trabajo, o la eficiencia, que podemos obtener de ellos.

4.2 CICLO DE CARNOT.

Dado el hecho de que en Ingeniería los problemas son de naturaleza macroscópica, es necesario asociar la segunda ley con fenómenos macroscópicos, tales como calor y trabajo, de modo que pueda ser usada en los procesos reales en los que intervienen dichos flujos. Para tales fines - nos basaremos en un ciclo ideal o reversible, ideado en 1824 por el ingeniero francés Sadi Carnot, llamado CICLO DE CARNOT. Este se representa en la figura 4.1.

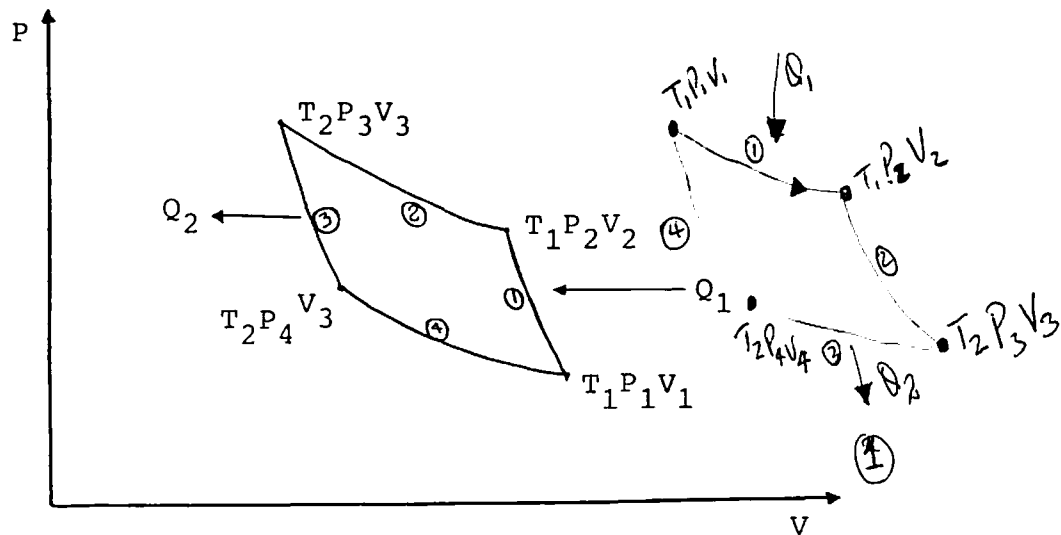


Fig. 4.1.- Ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot consta de cuatro etapas: 1) Expansión isotérmica. 2) Expansión adiabática. 3) Compresión isotérmica. 4) Compresión adiabática. Para el ciclo completo la primera ley prevee que,

$$U_c = Q_c - W_c$$

donde el subíndice c se refiere al ciclo completo.

Puesto que en cualquier ciclo, el incremento total de cualquier propiedad de estado vale cero,

$$U_c = 0 \longrightarrow Q_c = W_c = Q_1 - Q_2$$

Para este ciclo la eficiencia se define como:

$$\begin{aligned} E_{\text{térmica}} &= \frac{\text{Trabajo Producido}}{\text{Energía Recibida}} \\ &= \frac{W_c}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ &\longrightarrow E = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \end{aligned} \quad (4-1)$$

Una MAQUINA TERMICA es un dispositivo que produce trabajo a partir de calor. Supóngase una de dichas máquinas operando en el ciclo de Carnot con un mol de gas ideal como sustancia de trabajo, el trabajo del ciclo es:

$$W_c = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$\rightarrow W_c = RT_1 \ln(V_2/V_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_v dT + RT_2 \ln(V_4/V_3) - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

con las ecuaciones (3-9) y (3-11) se demuestra que $V_2/V_1 = V_3/V_4$

$$\rightarrow W_c = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$$

$$Y \quad E = \frac{W_c}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\rightarrow E = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4-2)$$

Las ecuaciones (4-1) y (4-2) aun cuando se derivaron para un ciclo de Carnot, pueden generalizarse para cualquier ciclo reversible. De dichas ecuaciones se infiere que: "Todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre los mismos niveles de temperatura tienen la misma eficiencia".

EJEMPLO 4.1.- Un CICLO DE POTENCIA tiene como objetivo convertir calor, suministrado por combustibles, en trabajo; el que después es convertido en energía eléctrica. - En la figura 4.2 se representa uno de estos ciclos, el cual consta de cuatro etapas: 1) Expansión isotérmica de líquido

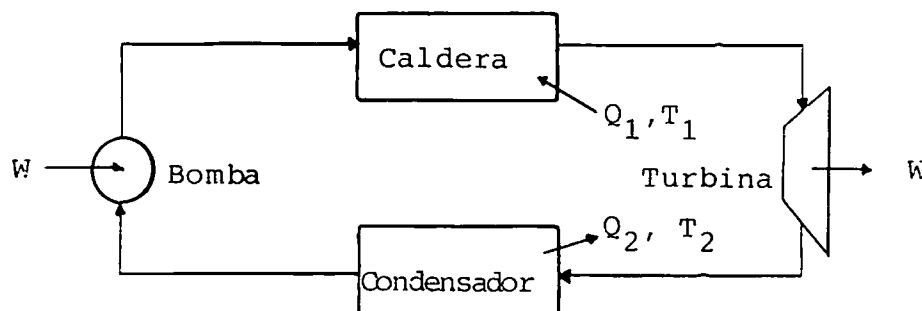


Fig.4.2.- Ciclo de Potencia.

hasta vapor saturado, en la caldera. 2) Expansión adiabática en la turbina. 3) Compresión isotérmica, en el condensador. 4) Compresión adiabática o bombeo. La planta ITABO I de la CDE opera básicamente con un ciclo como este. Suponiendo que en dicha planta la caldera trabaja a 535°C y el condensador a 107°C . a) ¿Cuál es la máxima eficiencia que puede lograrse? b) ¿Qué cantidad de calor, en millones de BTU por Hora, debe suministrársele a la caldera, para que la turbina produzca 125 megavatios (su capacidad nominal), si la planta trabaja a su máxima eficiencia?

a).- UNA MAQUINA QUE PRODUCE O CONSUME TRABAJO, LOGRA SU MAXIMA EFICIENCIA CUANDO OPERA REVERSIBLEMENTE.

Por tanto,

$$E = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{107 + 273}{535 + 273} = 0.53$$

b).- $E = \frac{W}{Q_1} \rightarrow Q_1 = \frac{W}{E} = \frac{125 * 10^3 \text{Kv}}{0.53} * \frac{3412 \text{ BTU/Hr}}{\text{Kv}}$

$$= 804.72 \frac{\text{Millones BTU}}{\text{Hr}}$$

EJEMPLO 4.2.- Un refrigerador es un aparato que lleva calor de una zona de baja temperatura a otra de elevada temperatura, consumiendo trabajo para ello. En la figura 4.3 se esquematiza el ciclo con que dicho equipo trabaja.

LA EFICIENCIA DE UN CICLO DE REFRIGERACION ES LA RAZON ENTRE EL CALOR SACADO DE LA FUENTE DE BAJA --

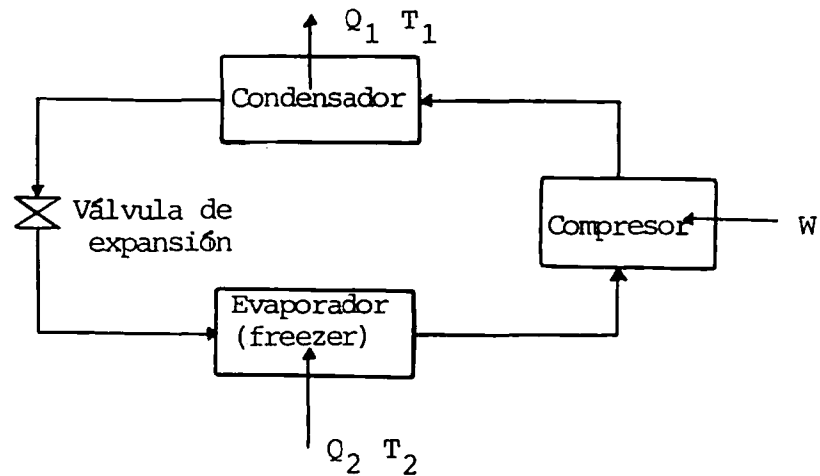


Fig.4.3.- Ciclo de Refrigeración.

TEMPERATURA Y EL TRABAJO NECESARIO PARA ELLO. Siempre es mayor que 1. ¿Cuál es la máxima eficiencia de un refrigerador que trabaja a temperatura ambiente (30°C) con el freezer a -5°C?

Aplicando la primera ley para el ciclo completo,

$$U_c = Q_c - W_c = 0 = -Q_1 + Q_2 - (-W)$$

$$\rightarrow W = Q_1 - Q_2$$

Por definición,
$$\beta = \frac{Q_2}{W} \quad (4-3)$$

$$\rightarrow \beta = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \rightarrow \beta = \frac{1}{(Q_1/Q_2) - 1}$$

Igualando las ecuaciones (4-1) y (4-2),

$$1 - T_2/T_1 = 1 - Q_2/Q_1 \rightarrow Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \quad (4-4)$$

$$\rightarrow \beta = \frac{1}{(T_1/T_2) - 1} \rightarrow \beta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (4-5)$$

$$T_1 = 30^\circ\text{C} = 303^\circ\text{K}$$

$$T_2 = -5^\circ\text{C} = 268^\circ\text{K}$$

$$\rightarrow \beta = \frac{268}{303 - 268} = 7.66$$

EJEMPLO 4.3.- Los refrigeradores domésticos comunes normalmente consumen 110 vatios de potencia. Si uno de ellos transfiere 40 BTU/min al ambiente a través de su serpentín de enfriamiento, o condensador, ¿cuál es la mínima temperatura que éste puede alcanzar?

Datos: $\dot{W} = 110 \text{ vatios} = 6.26 \text{ BTU/min}$

$$\dot{Q}_1 = 40 \text{ BTU/min}$$

$$T_1 = 30^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$$

$$T_2 = ?$$

Con la primera ley se tiene,

$$\dot{W} = \dot{Q}_1 - \dot{Q}_2 \rightarrow \dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 - \dot{W}$$

$$\dot{Q}_2 = 40 - 6.26 = 33.74 \text{ BTU/min}$$

La mínima temperatura se alcanza cuando el refrigerador trabaja reversiblemente, por tanto, con la ecuación (4-5),

$$\beta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{\dot{Q}_2}{\dot{W}}$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{T_1}{(W/Q_2) + 1} = \frac{298}{(6.26/33.74) + 1}$$

$$\rightarrow T_2 = 251.36 = -21.8^\circ\text{C}$$

4.3 ESCALA TERMODINAMICA DE TEMPERATURA.

Al demostrar la ecuación (4-2) se asumió que el calor era obtenido y cedido a las temperaturas T_1 y T_2 , ambas referidas a la escala de temperatura del gas ideal. Si se considera que ambas transferencias de calor son llevadas a cabo a las temperaturas θ_1 y θ_2 , no referidas estas a ninguna escala, la ecuación (4-4) toma la forma;

$$Q_1/Q_2 = \theta_1/\theta_2 \quad (4-6)$$

Esta última ecuación define la ESCALA TERMODINAMICA DE TEMPERATURA, pues si se pudiera construir una máquina térmica reversible y medir Q_1 y Q_2 , una de las dos temperaturas quedará definida, al asignarle un valor conocido a la otra. Como es imposible construir dicha máquina, θ_1 y θ_2 se asumen iguales a T_1 y T_2 .

4.4 CONCEPTO DE ENTROPIA.

De la ecuación (4-4) se tiene,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{(-Q_2)}{T_2} = 0 \longrightarrow \sum \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) = 0 \longrightarrow \oint \frac{Q_{rev}}{T} = 0 \quad (4-7)$$

El signo \oint se refiere a la integral para un ciclo completo y se llama integral cíclica. Puesto que dicha integral para cualquier propiedad de estado vale cero, la ecuación

(4-7) define una propiedad de estado y esta es llamada ENTROPIA, de modo que

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4-8)$$

$$\rightarrow \Delta S = \int dS = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4-9)$$

La entropía no es un concepto tan palpable como lo es la energía, el volumen, la temperatura u otra propiedad de estado. A nivel microscópico ésta se asocia con el nivel de desorden de un sistema. Para mejor comprensión de la entropía el lector sólo debe entender que existe una propiedad de estado cuyo cambio puede ser evaluado con la ecuación (4-9). Debe notarse que el calor de las ecuaciones - (4-8) y (4-9) es el calor transferido reversiblemente. El cambio de entropía de un proceso irreversible se evalúa ideando un proceso reversible que produzca el mismo cambio de estado.

La DESIGUALDAD DE CLAUSSIOUS especifica que,

$$\Delta S_{sist} + \Delta S_{medio} = \Delta S_{total} \geq 0 \quad (4-10)$$

para cualquier cambio de estado. Si el sistema está en equilibrio $\Delta S_t = 0$. Si se produce un cambio de estado reversible o irreversible $\Delta S_t \geq 0$. La entropía total de un proceso aumenta en la medida que éste es más irreversible. Como los procesos reales son todos irreversibles, la entropía del universo está en constante aumento.

4.5 ENTROPIA DE UNA SUSTANCIA PURA.

La entropía es una de las propiedades de estado más valiosas para el análisis termodinámico, debido a que es la propiedad que impone restricciones a las conversiones de energía y predice la viabilidad o espontaneidad de los procesos. Por tal razón, son muy usados los diagramas en los que interviene la entropía, principalmente los diagramas T-S y los diagramas H-S. Al diagrama H-S se le conoce con el nombre de DIAGRAMA DE MOLLIER. En las figuras (4.4) y (4.5) se presentan estos diagramas, simplificados, para el agua. Las características de éstos para otras sustancias son las mismas que para agua.

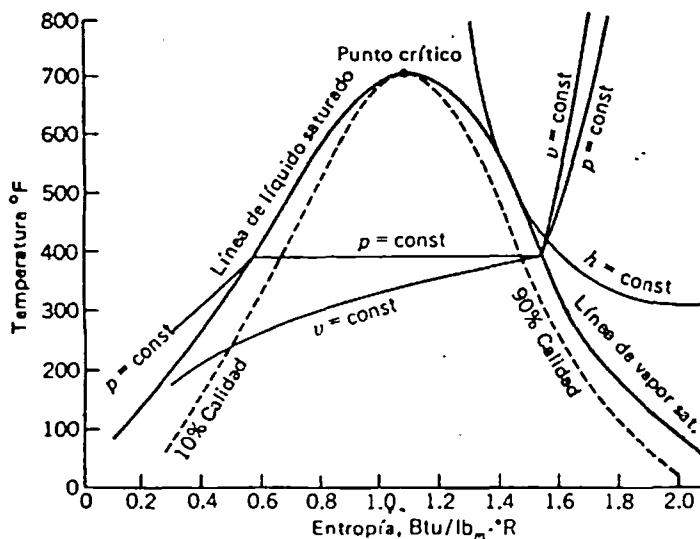


Fig.4.4.- Diagrama T-S para el agua.

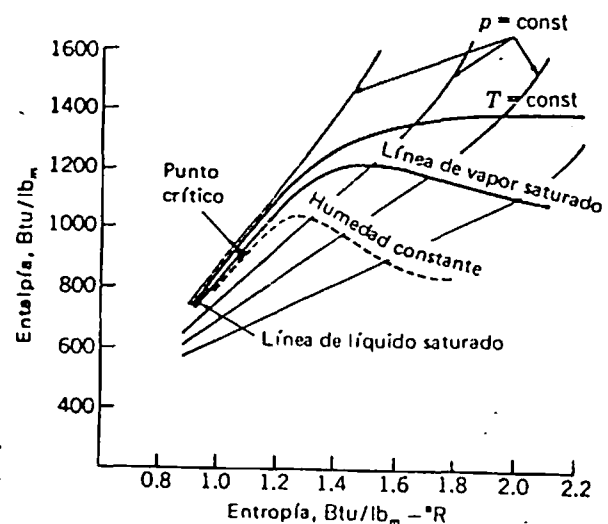


Fig.4.5.- Diagrama de Mollier para el agua.

4.6 APLICACION DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA A LOS SISTEMAS CERRADOS.

4.6.1 Procesos Isotérmicos.

Si el proceso es isotérmico, de la ecuación (4-8) se tiene

$$dS = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{rev}} \rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4-11)$$

Si ocurre un cambio de fase o de estado físico,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (4-12)$$

Para un gas ideal sometido a un proceso isotérmico la primera ley prevee que,

$$\begin{aligned} Q_R = W &\rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 P_1 dV \\ &\rightarrow \Delta S = R \ln(V_2/V_1) = R \ln(P_1/P_2) \end{aligned} \quad (4-13)$$

4.6.2 Procesos Isobáricos.

De la primera ley, $\delta Q_R = dH = C_p dT$, sustituyendo esta ecuación en (4-9) se tiene,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT \quad (4-14)$$

$$\text{Si } c_p \text{ es constante,} \quad \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) \quad (4-15)$$

4.6.3 Procesos Isométricos.

De la primera ley, $\oint Q_R = dU = C_v dT$, sustituyendo esta ecuación en (4-9) se tiene

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (4-16)$$

Si C_v es constante, $\Delta S = C_v \ln (T_2/T_1)$ (4-17)

4.6.4 Procesos Adiabáticos.

Si un proceso es adiabático y reversible, $\Delta S = 0$.
Si sólo es adiabático $\Delta S \neq 0$.

4.6.5 Procesos Politrópicos.

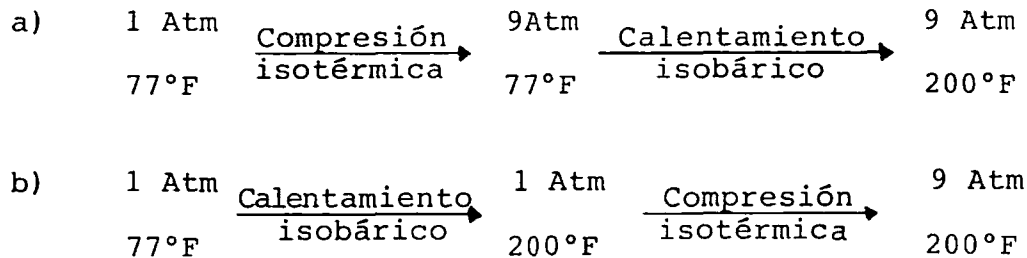
Puesto que en los procesos politrópicos no existen restricciones, se aplican todas las ecuaciones presentadas anteriormente.

EJEMPLO 4.4.- Calcule el cambio de entropía asociado a la compresión irreversible de 3 mol-lb de un gas ideal desde 1 Atm y 77°F hasta 9 Atm y 200°F.

Datos:	$T_1 = 77^\circ\text{F} = 536.7^\circ\text{R}$	$T_2 = 200^\circ\text{F} = 659.7^\circ\text{R}$
	$P_1 = 1 \text{ Atm}$	$P_2 = 9 \text{ Atm}$

Puesto que los cambios dados son irreversibles, se deben idear procesos reversibles que produzcan los mismos cambios

de estado y calcular el cambio de entropía con éstos. Los procesos reversibles pueden ser:



Proceso a.-

1) De la ecuación (4-13),

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= R \ln(P_1/P_2) \\ &= 3 \text{ mol-lb} * 1.98 \frac{\text{BTU}}{\text{mol-lb}^\circ\text{R}} * \ln(1/9) \\ \longrightarrow \Delta S_1 &= -13.05 \end{aligned}$$

2) De la ecuación (4-15),

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= C_p \ln(T_2/T_1) \\ &= 3 \text{ mol-lb} * \frac{7 \text{ BTU}}{\text{mol-lb}^\circ\text{R}} * \ln\left(\frac{659.7}{536.7}\right) \\ \longrightarrow \Delta S_2 &= 4.33 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Por tanto, } \Delta S_{\text{sist}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= -13.05 + 4.33 = -8.72 \text{ BTU}/^\circ\text{R} \end{aligned}$$

Se deja como ejercicio la comprobación de que por el proceso b, el cambio de entropía es el mismo que por el proceso a. No debe llevar a confusión, el hecho de que la entropía del sistema haya disminuido en este proceso irreversible. La desigualdad de Claussius lo que prevee es que

la entropía total (la del medio y la del sistema) debe aumentar en todos los procesos irreversibles. En este caso, debido a que la entropía del sistema disminuyó, seguro que la del medio aumentó en una cantidad mayor. Desde el punto de vista microscópico, puesto que la entropía se relaciona con el nivel de desorden de un sistema, es lógico que ésta disminuya en una compresión, debido a que el aumento de presión tiende a aumentar el orden de las moléculas.

EJEMPLO 4.5.- Se está diseñando una planta para producir margarina por hidrogenación de grasas insaturadas y se desea saber si es factible comprimir hidrógeno, adiabáticamente, desde un estado inicial de 1 Atm y 80°F, hasta un estado final de 200°F y 15 Atm. ¿Es posible dicho proceso? Si no es posible, ¿cuál es la mínima temperatura que puede lograrse? Asuma comportamiento ideal.

Datos: $P_1 = 1 \text{ Atm}$ $P_2 = 15 \text{ Atm}$
 $T_1 = 80^\circ\text{F} = 539.7^\circ\text{R}$ $T_2 = 200^\circ\text{F} = 659.7^\circ\text{R}$

Para los cálculos, se idean trayectorias reversibles que produzcan los mismos cambios de estado, tal como se representa en la figura (4.6)

Con las ecuaciones (4-15) y (4-13) se tiene,

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_p \ln(T_2/T_1) + R \ln(P_1/P_2) \\ &= 7 \ln(659.7/539.7) + 1.98 \ln(1/15) \\ \Delta S &= -3.96 \text{ BTU/mol-lb}^\circ\text{R}\end{aligned}$$

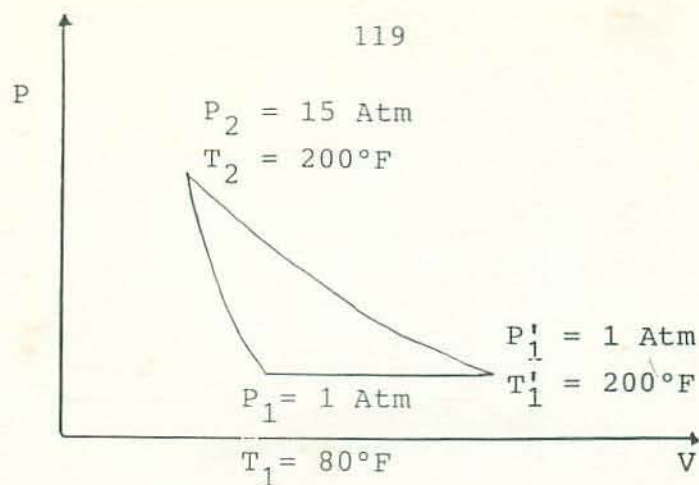


Fig. 4.6.- Proceso Adiabático.

Como el proceso propuesto es adiabático, no existe transferencia térmica con el medio, por tanto el cambio de energía de éste es cero.

$$\rightarrow \Delta S_t = \Delta S_m + \Delta S_s = 0 - 3.96 = -3.96 \text{ BTU/mol-lb}^\circ\text{R}$$

En vista de que $\Delta S_t < 0$, se infiere que dicho proceso es imposible, pues viola la segunda ley de la termodinámica; expresada, en este caso, por medio de la desigualdad de Claussius (ecuación 4-10). A lo sumo, el cambio de entropía total debe valer cero, si el proceso fuera adiabático y reversible. Por tanto, la temperatura mínima que puede alcanzarse es:

$$0 = 7 \ln(T_2/539.7) + 1.98 \ln(1/15) \rightarrow$$

$$\ln(T_2/539.7) = 0.766 \rightarrow T_2 = 1161^\circ\text{R} = 701.3^\circ\text{F}$$

El proceso podría ser llevado a cabo agregando un intercambiador de calor, el cual enfriaría el hidrógeno cuando salga del compresor a temperaturas superiores a 701.3°F.

EJEMPLO 4.6.- Un inventor diseña una máquina que supuestamente trabajará entre dos fuentes de temperatura, a 530 y 85°F y producirá 0.55 BTU de trabajo por BTU de calor extraído de la fuente caliente. ¿Es posible dicha máquina?

En la figura (4-7) se esquematiza la máquina térmica,

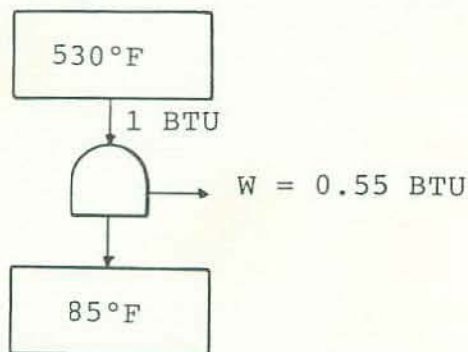


Fig. 4.7.- Diagrama del ejemplo 4.6.

Con la primera ley: $U_c = Q_c - W_c = 0 = \cancel{+Q_1} - Q_2 - \cancel{+W}$

$$Q_2 = Q_1 - W = 1 - 0.55 = 0.45 \text{ BTU}$$

Con la ecuación (4-10),

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \Delta S_S + \Delta S_m = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \\ &= \frac{-1}{(530 + 459.7)} + \frac{0.45}{(85 + 459.7)} \\ &= -1.84 \times 10^{-4} \text{ BTU/}^\circ\text{R} \end{aligned}$$

$$\text{Max } \epsilon = \frac{1 - (85 + 460)}{(530 + 460)} = 43\%$$

Por tanto, esta máquina no es posible porque viola la segunda ley, pues $\Delta S_T < 0$.

4.7 EFICIENCIA.

La eficiencia es una comparación entre el funcionamiento de un equipo o de un proceso en estado real (irreversible) y en estado ideal (reversible). De modo que,

PARA UNA TURBINA: $E = W_a/W_s$ (4-18)

W_a = trabajo real

W_s = trabajo ideal (reversible y adiabático = isoentrópico)

PARA UNA TOBERA:

$$E = \frac{v_a^2/2gc}{v_s^2/2gc} \quad (4-19)$$

$v_a^2/2gc$ = energía cinética real

$v_s^2/2gc$ = energía cinética isoentrópica

PARA UN COMPRESOR ADIABATICO:

$$E = W_s/W_a \quad (4-20)$$

W_a = trabajo real que consume el compresor

W_s = trabajo isoentrópico

PARA UN COMPRESOR ISOTERMICO:

$$E = W_t/W_a \quad (4-21)$$

W_a = trabajo real que consume el compresor

W_t = trabajo isotérmico reversible

En general, si se produce trabajo

$$E = W_{\text{irrev}} / W_{\text{rev}} \quad (4-22)$$

o, en función de una propiedad

$$E = \Delta M_{\text{irrev}} / \Delta M_{\text{rev}} \rightarrow \Delta M_{\text{irrev}} = \Delta M_{\text{rev}} * E \quad (4-23)$$

Si se consume trabajo,

$$E = W_{\text{rev}} / W_{\text{irrev}} \quad (4-24)$$

4.8 APLICACION DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA A LOS SISTEMAS ABIERTOS.

Para los sistemas de flujo estable-estado estable, - tal como el de la figura (4-8), el balance de entropía toma la forma



Fig.4.8.- Sistema de Flujo Estable-Estado Estable.

$$\sum \dot{M}_e S_e - \sum \dot{M}_i S_i \geq \int_A \left(\frac{\dot{Q}_{vc}/A}{T} \right) dA \quad (4-25)$$

Si sólo existe un flujo de entrada y uno de salida y si el proceso es adiabático y reversible, de la última ecuación se tiene

$$S_i = S_e \quad (4-26)$$

Para los procesos de flujo uniforme-estado uniforme la segunda ley se escribe así,

$$\left[M_2 S_2 - M_1 S_1 \right]_{Vc} + \sum M_e S_e - \sum M_i S_i \geq \int_0^t \left(\frac{Q_{vc}}{T} \right) dt \quad (4-27)$$

EJEMPLO 4.6.- Una turbina que opera en condiciones adiabáticas y reversibles, recibe 400 T/Hr de vapor a 700°F y 310 PSI. Calcule la potencia desarrollada por ésta, en kilovatios, y la presión o calidad del vapor que sale, si este abandona la turbina de 260°F.

Como el proceso es adiabático y reversible, la segunda ley prevee que $S_i = S_e$. Esto se representa en la figura (4-9).

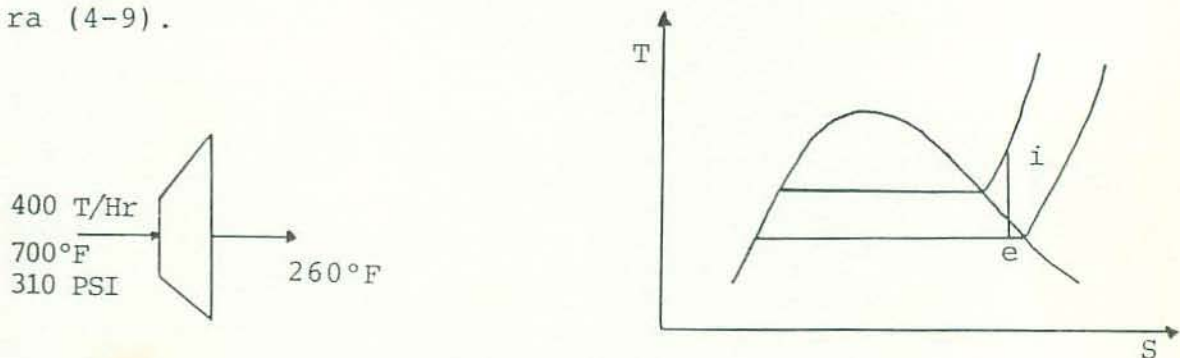


Fig. 4.9.- Diagrama del Ejemplo 4.6.

De la primera ley se tiene,

$$\dot{W} = \dot{M}(h_i - h_e)$$

De la tabla 2.3: $h_i = 1368.4$ $S_i = 1.6719$

De la tabla 2.2: $S_f = 0.3819$ $S_{fg} = 1.3043$
 $S_g = 1.6862$ $h_f = 228.76$
 $h_{fg} = 938.6$

Puesto que $S_e < S_g$, el vapor sale en mezcla. De la ecuación (1-12),

$$x = \frac{S - S_f}{S_{fg}} = \frac{1.6719 - 0.3819}{1.3043} = 0.989$$

$$\rightarrow h_e = h_f + x h_{fg} = 228.76 + (0.989)(938.6) = 1157.04 \text{ BTU/lb}$$

$$\rightarrow \dot{W} = 400 \frac{\text{T}}{\text{Hr}} * (1368.4 - 1157.04) \text{ BTU/lb} * 2000 \text{ lb/T} \\ * \frac{\text{Kw}}{3412 \text{ BTU/Hr}} = 49,556 \text{ Kw}$$

EJEMPLO 4.7.- Vapor a 520 PSI y 700°F entra a una válvula donde su presión es reducida hasta 200 PSI. ¿Cuál es la temperatura a la salida, si la válvula está perfectamente aislada y la expansión del vapor es reversible?

Como la válvula está perfectamente aislada $Q = 0$ y puesto que la expansión es reversible $S_i = S_e$. En la figura (4-10) se muestra el diagrama T-S

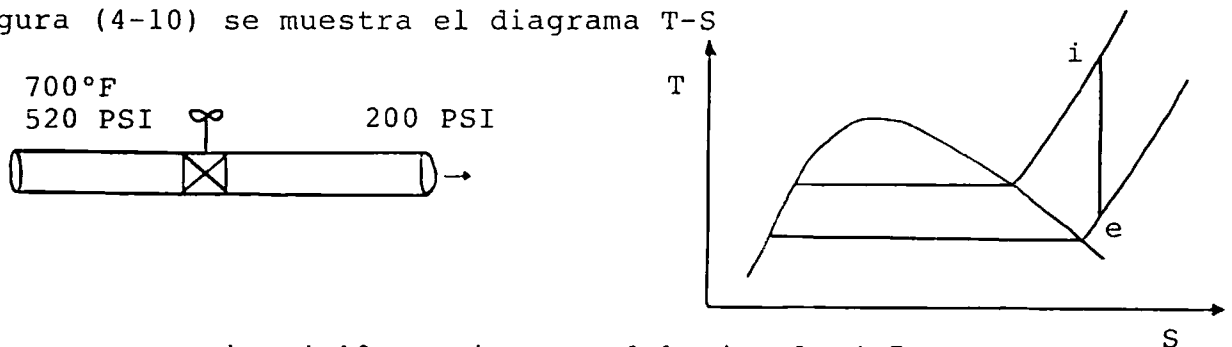


Fig. 4.10.- Diagrama del Ejemplo 4.7.

De la tabla 2.3: $S_i = S_e = 1.6072$

De la tabla 2.2: El vapor sale sobrecalentado

De la tabla 2.3: Interpolando,

$$(1.5938 - 1.6242) \text{ — (450 - 500)}$$

$$(1.5938 - 1.6072) \text{ — (450 - T)}$$

$$\rightarrow T_e = 472^\circ\text{F}$$

EJEMPLO 4.8.- A una tobera llega vapor a 750 PSI y 800°F con una velocidad de 65 pie/seg. Si el vapor sale a 350°F con una entalpia de 1210.8 BTU/lb y la tobera no transfiere calor al ambiente, ¿cuál es la eficiencia del equipo?

Adaptando la ecuación (2-17),

$$\dot{Q} + \dot{M}(h_i + v_i^2/2gc + gz_i) = \dot{W} + \dot{M}(h_e + v_e^2/2gc + gz_e/gc)$$

$$\rightarrow v_e^2/2gc = (h_i - h_e) + v_i^2/2gc$$

La energía cinética ideal o reversible de la tobera es aquella en que el proceso es adiabático y reversible; por tanto

De la tabla 2.3: $h_i = 1401.5$ $S_i = S_e = 1.6055$

De la tabla 2.1: El vapor sale sobrecalentado

De la tabla 2.2: $h_e = 1197.0$ (cuando los valores de una propiedad están tan cercanos como en este caso, se puede interpolar por apreciación).

$$\begin{aligned} \rightarrow v_e^2/2gc &= (1401.5 - 1197.0) 778.2 + (65)^2 / (2 \cdot 32.17) \\ &= 1.59 \cdot 10^5 \text{ Pie.lbf/lb} \end{aligned}$$

La energía cinética real o irreversible se calcula con la entalpía real de salida. Con $T = 350^\circ\text{F}$ y $h = 1210.8$ en la tabla 2.3 se encuentra que la entropía a la salida es $-1.7174 = S_e > S_i$. Nótese que aunque el proceso es adiabático, no es isoentrópico, debido a que no es reversible.

$$\begin{aligned} \rightarrow V_e^2/2gc &= (1401.5 - 1210.8)778.2 + (65)^2/(2 \cdot 32.17) \\ &= 1.48 \cdot 10^5 \text{ Pie.lbf/lb} \end{aligned}$$

Con la ecuación (4-19),

$$E = \frac{V_a^2/2gc}{V_s^2/2gc} = \frac{1.48 \cdot 10^5}{1.59 \cdot 10^5} = 0.93$$

EJEMPLO 4.9.- Para alimentar a una caldera que funciona a 450 PSI, se pretenden bombear 330 lb/min de agua, desde un estado inicial de 1 Atm y 30°C . En base al funcionamiento de bombas similares, se espera que la eficiencia isoentrópica de la bomba a utilizar sea de 0.7. ¿Qué potencia, en Hp, se le deberá suministrar a dicho equipo?

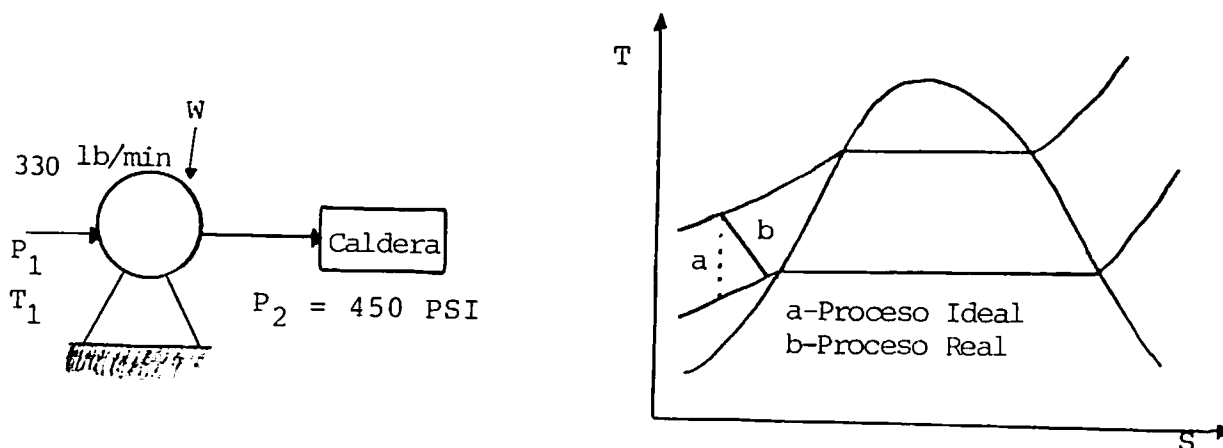


Fig. 4.11.- Diagrama del Ejemplo 4.9.

Al aplicar la primera ley para un proceso de flujo se tiene,

$$Q - W = \Delta H$$

Considerando que el volumen de los líquidos varía poco con el aumento de presión y que el bombeo ideal es isoentrópico, de esa ecuación se tiene,

$$T \Delta S - V \Delta P = \Delta H \longrightarrow -W = \Delta H = V \Delta P \quad (4-28)$$

Tomando los fluídos de entrada y de salida como líquidos saturados, de la tabla 2.2: $V_f = 0.016719$

$$\begin{aligned} \longrightarrow \dot{W}_s &= 0.016719 \frac{\text{pie}^3}{\text{lb}} (450 - 14.7) \frac{\text{lb}_f}{\text{pie}^2} * \frac{144 \text{pie}^2}{\text{pie}^2} * \frac{1 \text{ BTU}}{778.2 \text{ pie-lbf}} \\ &\quad * 330 \text{ lb/min} * 60 \text{ min/Hr} * \frac{1 \text{ Hp}}{2545 \text{ BTU/Hr}} = 10.48 \end{aligned}$$

$$\longrightarrow E = \dot{W}_s / \dot{W}_a \longrightarrow \dot{W}_a = \dot{W}_s / E = 10.48 / 0.7 = 15 \text{ Hp}$$

4.9 INTRODUCCION AL ANALISIS TERMODINAMICO DE PROCESOS.

Por la segunda ley de la termodinámica se sabe que no todo el calor que se transfiere en un proceso puede ser utilizado para producir trabajo. Además, parte del calor transferido aprovechable, se pierde debido a irreversibilidades como son: la fricción, diferencias finitas de temperatura, de presión, etc. Es tarea del ingeniero aprovechar al máximo la energía consumida. Esto se logra, principalmente, tratando de que los procesos reales sean reversibles.

No siempre un proceso reversible es el más adecuado. Por ejemplo, un intercambiador de calor reversible operaría

con diferencias muy pequeñas de temperatura, lo que aumentaría desproporcionadamente el tamaño del mismo, y por tanto, su costo. En los siguientes acápites se presentan conceptos muy valiosos para la tarea de optimizar un proceso.

4.9.1 Energía Disponible.

La ENERGIA DISPONIBLE es la fracción de calor transferido por un sistema que puede ser convertida en trabajo mediante el uso de máquinas térmicas reversibles. En ese mismo sentido, la ENERGIA NO DISPONIBLE es la que no puede ser aprovechada, ni siquiera mediante el uso de máquinas térmicas reversibles. Para el caso de una máquina térmica operando con el ciclo de Carnot: la energía disponible del calor suministrado (Q_1) sería igual al trabajo desarrollado por ésta y la energía no disponible, sería el calor disipado en la fuente de menor temperatura (Q_2).

Suponiendo una máquina de Carnot que extrae calor (Q) de una fuente de alta temperatura (T), realiza un trabajo (W) y cede calor (Q_o) a temperatura ambiente (T_o); de la ecuación (4-4) se tiene

$$\begin{aligned} \sum Q_o / \sum Q &= T_o / T \longrightarrow \sum Q_o = (T_o / T) \sum Q \longrightarrow \\ Q_o &= Q_{nd} = T_o \int \sum Q / T \end{aligned} \quad (4-29)$$

donde Q_{nd} es la energía no disponible.

Sustituyendo la ecuación (4-9) en (4-29),

$$Q_{nd} = T_o \Delta S \quad (4-30)$$

Llamando Q_d a la energía disponible,

$$Q_d = Q - Q_{nd} \quad (4-31)$$

De la ecuación (4-2), $\sum W / \sum Q = 1 - T_o / T \rightarrow$

$$\sum W = Q_d = (1 - T_o / T) \sum Q$$

$$\rightarrow Q_d = \int (1 - T_o / T) \sum Q$$

$$Q_d = \int (T - T_o) ds \quad (4-32)$$

Si representamos en un diagrama T-S, todas las variables envueltas, se tiene una figura como la (4.12)

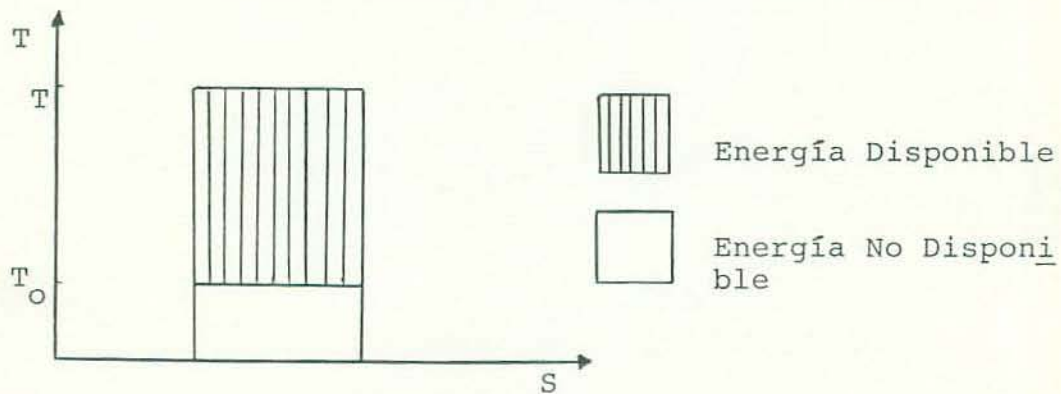


Fig. 4.12.- Diagrama T-S para un Ciclo de Carnot.

En dicha figura el área rayada representa la energía disponible y el área sin rayar la no disponible. En la optimización de un proceso se trata de aumentar al máximo la energía disponible. Esto puede lograrse de dos formas: - 1).- Disminuyendo la temperatura T_o lo cual, en la práctica, no es muy factible pues esa temperatura es comúnmente

la temperatura del aire de la atmósfera o del agua de ríos y mares, y los costos de disminuirle la temperatura a dichos fluídos se equiparan con el aumento de energía disponible. 2).- Aumentando la temperatura T , lo cual está limitado por la resistencia térmica de los materiales usados.

EJEMPLO 4.10.- En el dispositivo representado en la figura 2.1, referente a la demostración de la ley de Joule, se colocan 56 libras de nitrógeno a 30°C y 3 Atm y, mediante un agitador mecánico, se le transfiere trabajo hasta que su temperatura alcanza 70°C . Asumiendo comportamiento ideal, determine la cantidad máxima de energía invertida que puede recuperarse como trabajo, una vez terminada la agitación. Suponga que la temperatura ambiente es 30°C .

Datos: $T_1 = 30^{\circ}\text{C} = 545.7^{\circ}\text{R} = T_o$
 $T_2 = 70^{\circ}\text{C} = 617.7^{\circ}\text{R}$ $M = 56/28 = 2 \text{ mol-lb}$

Una vez se alcanza la temperatura de 70°C , el cambio de entropía durante el enfriamiento se obtiene con la ecuación (4-17),

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_v \ln(T_o/T_2) = 2 \cdot 5 \cdot \ln(545.7/617.7) \\ &= -1.24 \text{ BTU}/^{\circ}\text{R}\end{aligned}$$

Con la ecuación (4-30), $Q_{nd} = T_o \Delta S = 545.7 \cdot (-1.24) = -676.7 \text{ BTU}$. La energía transferida durante la agitación mecánica es igual al calor transferido durante el enfriamiento y éste es,

$$Q = mC_v(T_1 - T_2) = 2 \times 5 (545.7 - 617.7) = -720 \text{ BTU}$$

Por tanto, $Q_d = Q - Q_{nd} = -720 + 676.7 = -43.3 \text{ BTU}$

De los 720 BTU de trabajo que por agitación se transfieren al nitrógeno, sólo pueden ser convertidos nuevamente en trabajo, mediante máquinas térmicas reversibles, 43.3 BTU. Con estos resultados se aprecia la calidad de la energía. Por eso se dice que el trabajo es energía de alta calidad, mientras que el calor es de baja calidad.

EJEMPLO 4.11.- En un intercambiador de calor se calienta aire desde una temperatura ambiente de 25°C hasta 85°C, por medio de vapor saturado a 100°C. Calcule: A.- La energía disponible del vapor a 100°C. B.- La energía disponible del aire. C.- La pérdida de energía disponible durante el proceso. Asuma comportamiento ideal.

Datos: $T_1 = T_o = 25^\circ\text{C} = 536.7^\circ\text{R}$

$$T_2 = 85^\circ\text{C} = 644.7^\circ\text{R} \quad T_v = 100^\circ\text{C} = 671.7^\circ\text{R}$$

a) El balance de energía dice que:

$$\text{Calor cedido por el vapor} = \text{Calor ganado por el aire}$$

$$= C_p (T_2 - T_1)$$

$$\rightarrow q = 7 \times (644.7 - 536.7) = 756 \text{ BTU/lb-mol}$$

Si el calor transferido por el vapor hubiera sido cedido a una máquina de Carnot que operara entre 25 y 100°C, el calor no disponible se encuentra con la ecuación (4-4) y es

$$q_{nd} = q_o = q(T_2/T_1) = q(T_o/T_v) = 756(536.7/671.7) \\ = 604.1 \text{ BTU/lb-mol}$$

$$\text{y } q_d = q - q_{nd} = 756 - 604.1 = 151.9 \text{ BTU/mol-lb}$$

Esto significa que si el calor transferido por el vapor - (756 BTU/lb-mol) fuera cedido a una máquina de Carnot, só lo 151.94 BTU/mol-lb podrían ser convertidos en trabajo.

b) Con la ecuación (4-15),

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) \\ = 7 * \ln(644.7/536.7) \\ = 1.28 \text{ BTU/R*mol-lb}$$

$$\text{Por tanto, } q_{nd} = T_o \Delta S = 536.7 * 1.28 = 687 \text{ BTU/mol-lb}$$

$$\text{y } q_d = q - q_{nd} = 756 - 687 = 69 \text{ BTU/lb-mol}$$

c) La pérdida de energía disponible es $151.9 - 69 = 82.9$, o sea, se pierde el $(82.9/151.9) * 100 = 54.6\%$ de la energía disponible. La interpretación de ésto es que cuando más alta es la temperatura a la que se cede el calor, más alta es la calidad de este o su capacidad de realizar trabajo, y en este caso el calor o la energía pasa de una fuente de elevada temperatura a otra de baja temperatura, lo cual le resta energía disponible. Una representación del proceso anterior es presentada en la figura (4-13). En dicha figura los cuadros rectangular y trapecial representan las energías disponibles y no disponibles del vapor y el aire, respectivamente. En ellos se observa que la energía disponible del

vapor es más elevada que la del aire, algo lógico, pues el vapor se encuentra a temperaturas más altas que este últi-

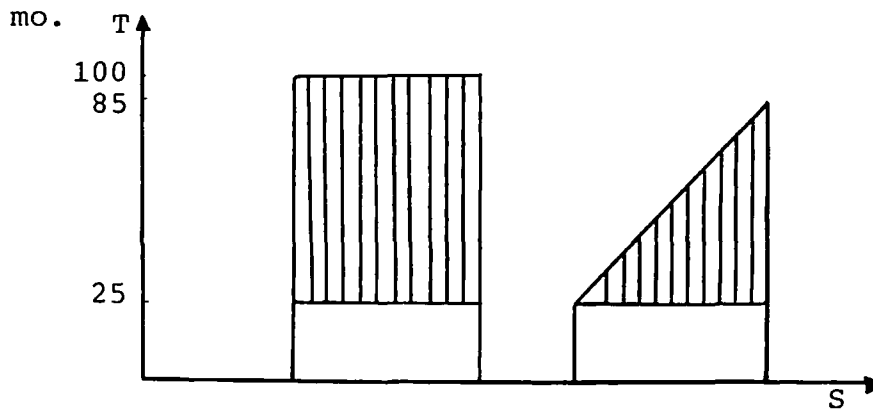


Fig. 4.13.- Proceso de Intercambio de Calor.

EJEMPLO 4.12.- En una caldera los gases de combustión reducen su temperatura de 950 á 204°C, al tiempo que evaporan agua de líquido saturado hasta vapor saturado, a una presión de 130 PSI. Asumiendo que los gases de combustión se comportan idealmente y que la temperatura ambiente es 30°C, calcule: a)- El cambio de entropía que sufren los gases por unidad de masa de agua evaporada. b)- El porcentaje máximo de trabajo que podría obtenerse a partir del calor cedido por los gases. c)- El incremento en energía no disponible durante el proceso.

Datos: $T_1 = 950^\circ\text{C} = 2201.7^\circ\text{R}$ $T_2 = 204^\circ\text{C} = 858^\circ\text{R}$
 $T_o = 30^\circ\text{C} = 545.7^\circ\text{R}$ $P = 130 \text{ PSI}$

c)- Las energías no disponibles del agua y de los gases son,

$$\begin{aligned} q_{nda} &= T_o \Delta S_a = T_o S_{fg} \\ &= 545.7 * 1.082 = 590.5 \text{ BTU/mol-lb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_{ndg} &= T_o \Delta S_g = 545.7 * (-0.61) \\ &= -332.9 \text{ BTU/mol-lb} \end{aligned}$$

$$q_{nd} = 590.5 - 332.9 = 257.6 \text{ BTU/mol-lb}$$

4.9.2 Disponibilidad.

Un sistema se considera en ESTADO MUERTO cuando se encuentra en equilibrio termodinámico con el medio que lo rodea. Se dice estado muerto porque de la combinación sistema-medio ya no puede obtenerse más trabajo. De esto se infiere: Cuando un sistema se encuentra en un estado termodinámico diferente al estado muerto, tiene capacidad para realizar trabajo y éste es máximo cuando el sistema llega a dicho estado a través de procesos reversibles. LA DISPONIBILIDAD es el máximo trabajo posible que la combinación sistema-atmósfera (o sistema-medio) puede realizar menos el trabajo hecho por el sistema para desplazar la atmósfera.- Para un sistema cerrado la disponibilidad se escribe como

$$\psi = (e + P_o V - T_o S) - (e_o + P_o V_o - T_o S_o) \quad (4-33)$$

donde e es la energía total por unidad de masa

$(U + v^2/2gc + gz/gc)$ y el subíndice o se refiere a las propiedades del sistema en estado muerto.

Cuando un sistema cambia su estado termodinámico el trabajo reversible o ideal asociado a dicho cambio (TRABAJO MAXIMO SI EL SISTEMA PRODUCE TRABAJO O MINIMO SI EL SISTEMA CONSUME TRABAJO) está dado por la diferencia de disponibilidad entre los dos estados, de modo que

$$\begin{aligned} w_{\text{ideal}} = w_r &= \psi_1 - \psi_2 = -\Delta\psi \\ &= (e_1 + P_o V_1 - T_o S_1) - (e_2 + P_o V_2 - T_o S_2) \end{aligned} \quad (4-34)$$

Para un sistema abierto la disponibilidad se escribe así,

$$\psi = (e + PV - T_o S) - (e_o + P_o V_o - T_o S_o) \quad (4-35)$$

LA EXERGIA es una propiedad de estado que matemáticamente se define como

$$b = h - T_o S + \sum X_i \mu_i \quad (4-36)$$

donde μ_i es el potencial químico.

Una forma más conveniente de escribir la última ecuación es:

$$b = (h - h_o) - T_o (S - S_o) + \sum X_i (\mu_i - \mu_o) \quad (4-37)$$

La exergía se interpreta como la parte útil o aprovechable de la energía total, o de otro modo, la capacidad real de producir trabajo que tiene una sustancia por el hecho de estar en desequilibrio térmico-mecánico $(h - h_o)$, $T_o (S - S_o)$ y químico $(X_i (\mu_i - \mu_o))$ con el ambiente.

Cuando se trata de sustancias puras la ecuación (4-36) toma la forma

$$b = h - T_O S \quad (4-38)$$

Sustituyendo (4-38) en la ecuación (4-35) y considerando - que V_O y Z_O son cero, para un sistema abierto se tiene

$$\Psi = b + V^2/2gc + gZ/gc - b_O \quad (4-39)$$

Para un sistema de flujo estable-estado estable con varias entradas y/o salidas el trabajo reversible es

$$W_r = \sum \dot{M}_i \Psi_i - \sum \dot{M}_e \Psi_e \quad (4-40)$$

EJEMPLO 4.13.- ¿Cuál es el máximo trabajo que puede obtenerse por el flujo de vapor a 230 PSI y 600°F, con velocidad de 375 Pie/seg, si la atmósfera se encuentra a 30°C y 1 Atm? Desprecie los cambios en energía potencial.

El trabajo máximo que el vapor puede desarrollar es la diferencia entre las disponibilidades del estado inicial (230 PSI y 600°F) y del estado final (30°C y 1 Atm). Por tanto, puesto que la ecuación (4-39) da precisamente esa diferencia,

$$\begin{aligned} W_r = W_{\text{máx}} &= \Psi = b + V^2/2gc + gZ/gc - b_O \\ &= b - b_O = h - T_O S - (h_O - T_O S) \\ \longrightarrow W_{\text{máx}} &= (h - h_O) - T_O (S - S_O) \end{aligned}$$

$$\text{De la tabla 2.3:} \quad h_1 = 1320.4 \quad S_1 = 1.6604$$

$$\text{De la tabla 2.3:} \quad h_O \cong h_f = 180.17 \quad S_O \cong S_f = 0.3121$$

$$W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = (1320.4 - 18.17) - 545.7(1.6604 - 0.3121) + \frac{(375)^2}{2 \cdot 32.17 \cdot 778.2} = 407.3 \text{ BTU/lb}$$

EJEMPLO 4.14.- La chimenea de una caldera tiene una altura de 90 pies y a través de ella se descargan 4500 lb/min de gases de combustión, a una temperatura de 375F y a una presión de 1 Atm, con una velocidad de 25 pie/seg. Si la capacidad calorífica de los gases es constante e igual a 1.1 BTU/lbR, cual es la potencia máxima, en kilovatios, que podría obtenerse de los gases de combustión? Considere la atmósfera a 28C y 1 Atm.

Cualquier dispositivo o aparato que se utilice para producir trabajo de los gases que están saliendo, sólo podrá obtener trabajo de estos, hasta que dichos gases lleguen a su estado muerto, el cual en este caso es 28C y 1 Atm.

$$\text{Datos: } T = 375^\circ\text{F} = 834.7^\circ\text{R} \quad T_0 = 28^\circ\text{C} = 542.1^\circ\text{R}$$

Como es un proceso de flujo, de la ecuación (4-39) se tiene

$$\begin{aligned} W_r = W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = \Psi &= h - T_0 S + v^2/2gc - h_0 + T_0 S \\ &= (h - h_0) - T_0 (S - S_0) + v^2/2gc + gZ/gc \end{aligned}$$

Sustituyendo las ecuaciones (3-8) y (4-15) en la última expresión,

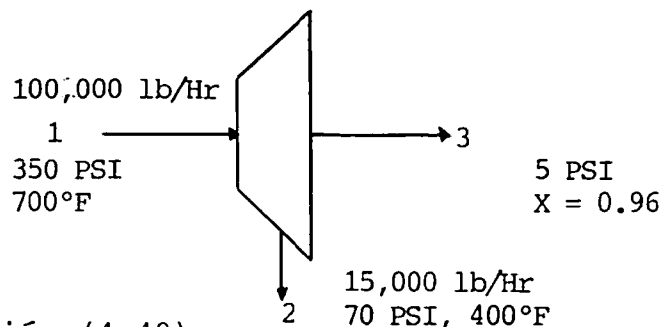
$$W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = C_p(T - T_0) - T_0 C_p \ln(T/T_0) + v^2/2gc + gZ/gc$$

$$\rightarrow W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = 1.1(834.7 - 542.1) - 542.1 \cdot 1.1 \cdot \ln(834/542.1) \\ + \frac{(25)^2}{2 \cdot 32.17 \cdot 778.2} + \frac{1 \cdot 90}{778.2}$$

$$W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = 64.61 \text{ BTU/lb}$$

$$\rightarrow \dot{W}_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = \dot{M} W_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = 64.61 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \cdot 4500 \frac{\text{lb}}{\text{min}} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{Hr}} \cdot \frac{1 \text{ Kw}}{3412 \text{ BTU/Hr}} \\ = 5,112.7 \text{ Kw}$$

EJEMPLO 4.15.- A una turbina llegan 100,000 libras por hora de vapor a 350 PSI y 700°F. En un punto de la turbina donde la presión es 70 PSI, se extraen 15,000 lb/Hr de vapor, a 400°F, para usarlo en la planta. Si el vapor abandona la turbina a 5 PSI con una calidad de 0.96, ¿cuál es la máxima potencia que ésta puede desarrollar, en Hp?



De la ecuación (4-40)

$$\dot{W}_r = \dot{W}_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}} = \sum \dot{M}_i \psi_i - \sum \dot{M}_e \psi_e = \dot{M}_1 \psi_1 - \dot{M}_2 \psi_2 - \dot{M}_3 \psi_3$$

Con la ecuación de continuidad,

$$\dot{M}_1 = \dot{M}_2 + \dot{M}_3 \quad \longrightarrow \quad \dot{M}_3 = \dot{M}_1 - \dot{M}_2$$

$$\longrightarrow \dot{M}_3 = 100,000 - 15,000 = 85,000 \text{ lb/hr}$$

En general, para cada flujo, de la ecuación (4-39) se tiene,

$$\psi = b - b_o = h - T_o S - h_o + T_o S_o = (h - h_o) - T_o (S - S_o)$$

De la tabla 2.1: $h_o \approx h_f = 54.026$ $S_o \approx S_f = 0.1043$
 $h_1 = 1366.2$ $S_1 = 1.6571$
 $h_2 = 1206.0$ $S_2 = 1.664$

De la tabla 2.2: $h_f = 130.2$ $S_f = 0.2349$
 $h_{fg} = 1000.9$ $S_{fg} = 1.6094$

De la ecuación (1-12),

$$h_3 = h_f + Xh_{fg} = 130.2 + 0.96(1000.9) = 1091.1$$

$$S_3 = S_f + XS_{fg} = 0.2349 + 0.96(1.6094) = 1.78$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \psi_1 &= (1366.2 - 54.026) - 545.7(1.6571 - 0.1043) \\ &= 464.8 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \psi_2 &= (1206.0 - 54.026) - 545.7(1.664 - 0.1043) \\ &= 300.8 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \psi_3 &= (1091.1 - 54.026) - 545.7(1.78 - 0.1043) \\ &= 122.6 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{máx}} &= \left[10^5 (464.8) - 15,000 (300.8) - 85,000 (122.6) \right] \\ &\quad * (1/2545) = 12,395.7 \text{ Hp} \end{aligned}$$

4.10 TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

La tercera ley de la termodinámica no tiene tantas aplicaciones e importancia como la primera y la segunda. Su enunciado es: "La entropía de una sustancia perfectamente cristalina es cero a la temperatura absoluta de 0°K".

PROBLEMAS

- 4.1.- Cierta máquina térmica que opera con el ciclo de Carnot toma 700 BTU de una fuente a 900°F , realiza un trabajo y cede parte del calor tomado a 60°F . a)- Calcule el rendimiento y el trabajo máximo que produce - el ciclo. b)- Dibuje el ciclo en un diagrama T-S. c)- Calcule el cambio de entropía de la fuente de alta y de baja temperatura y del ciclo completo.
- 4.2.- En cierta habitación existe un refrigerador y un
! aire acondicionado. Explique el funcionamiento de los dos equipos y el hecho de que el refrigerador calienta la habitación, mientras que el aire acondicionado la enfría, teniendo los dos equipos funcionamientos - similares.
- 4.3.- Un dispositivo que opera con el ciclo de Carnot y que usa agua como sustancia de trabajo, recibe calor a 280°F , pasando el agua de líquido saturado a vapor saturado en la etapa de recibimiento de calor. - Considerando una eficiencia de 30%, a)- Grafique el ciclo completo en un diagrama T-S y muestre las lí-neas de líquido saturado y vapor saturado. b)- Calcule el calor cedido por el ciclo y el trabajo desa-rrollado.

4.4.- Los ríos próximos a plantas de generación de electricidad generalmente presentan el problema ecológico de las elevadas temperaturas de sus aguas, lo cual destruye la fauna y la flora del lugar. Esto se debe a que las termoeléctricas vierten en dichos lugares - sus aguas de enfriamiento. Considere una planta que produce 500 megavatios de potencia, con su caldera funcionando a 620°C , y que toma agua del río a 30°C . - ¿Cuánto calor se descarga al río, si la planta opera con un 75% de su eficiencia máxima? ¿Cuál es la temperatura final del río, si éste tiene un caudal de - $30,000 \text{ Pie}^3/\text{min}$?

4.5.- Un empresario planea construir una planta que produzca 5,000 kg de hielo por hora. La industria enfriará agua destilada desde su temperatura ambiente - (28°C) hasta su punto de congelación normal. El refrigerador planeado transferirá calor al aire a temperatura ambiente. ¿Cuál es la potencia mínima, en kilovatios, requerida para el proceso? El calor latente normal de fusión del hielo es 143.3 BTU/mol-lb .

4.6.- Mediante perforaciones subterráneas se descubrió una fuente de agua caliente a 90°C . Se piensa diseñar una máquina térmica que produzca trabajo a partir

del agua caliente. Como fuente de enfriamiento se utilizará agua de un río cercano, la cual está a una temperatura promedio de 30°C . ¿Qué cantidad mínima de agua se requerirá para producir 1 kcal de trabajo?

- 4.7.- Cierta dispositivo cede calor a 200°C , utilizando vapor saturado a 120°C como fuente única de energía. El agua de enfriamiento se encuentra en cantidades inagotables a una temperatura de 26°C . ¿Cuál es máxima cantidad de calor que puede ceder dicho aparato a 200°C , por BTU de calor transferido por el vapor a 120°C ?

- 4.8.- Se van a enfriar $850 \text{ Pie}^3/\text{Hr}$ de una solución de salmuera de densidad y capacidad caloríficas constantes e iguales a $71.8 \text{ lb}/\text{Pie}^3$ y $0.83 \text{ BTU}/\text{lb}^{\circ}\text{R}$; desde 28°C hasta -10°C . El calor extraído de la salmuera se transferirá a la atmósfera a 32°C . ¿Cuál es la potencia mínima, en Hp, que se deberá suministrar al refrigerador?

- 4.9.- Un tanque perfectamente aislado está lleno de vapor a 120 PSI y 500°F . Mediante una válvula situada en la parte superior se le extrae vapor, reversiblemente, hasta que la masa que permanece en el recipiente llegue a su estado de vapor saturado seco. -

a)- ¿Cuál es la presión y la temperatura final del tanque. b)- ¿Cuál es la masa de vapor que escapa por - masa de vapor inicial?

4.10.- Vapor a 220 PSI y 700°F es confinado en un cilindro con su embolo. Luego se permite que se expanda, - adiabática y reversiblemente, hasta que su temperatura sea de 190°F. ¿Cuál es el trabajo desarrollado?

4.11.- Se planea que el compresor de un sistema de refrigeración comprima Freón-12 desde 15 PSI y 40°F hasta 90 PSI. ¿Cuánto trabajo consumirá dicho equipo por kilogramo de freón comprimido, si trabajará adiabática y reversiblemente?

4.12.- Una libra de agua es calentada, a la presión constante de 1 Atm, desde 30°C hasta su punto de ebullición. Asumiendo que la atmósfera está a 30°C, calcule: a)- El porcentaje máximo del calor suministrado al agua que puede convertirse en trabajo. b)- Los cambios de entropía del agua y de la atmósfera. c)- El cambio de entropía del universo.

4.13.- ¿Qué potencia, en kilovatios, se necesitará para comprimir adiabática y reversiblemente 175 lb/min de vapor de agua saturado a 80°F, hasta 15 PSI?

4.14.- Vapor a 950 PSI y 750°F llega a una turbina donde se expande, adiabática y reversiblemente, hasta 110 PSI. Si la potencia desarrollada por la turbina es de 75 megavatios, ¿cuál es el flujo másico de vapor?

4.15.- Una turbina perfectamente aislada recibe 700 lb/min de vapor a 650 PSI y 900°F y lo expande hasta que la temperatura del vapor a la salida sea de 170°F. Durante la expansión, debido a irreversibilidades como la fricción, remolinos en el flujo de vapor, etc., la entropía aumenta en 0.15 BTU/lb °R. ¿Cuál es la potencia, en Hp, desarrollada por la turbina?

4.16.- Un flujo de nitrógeno de 25 lb/min a 100 PSI y 40°F llega a una válvula parcialmente abierta y aislada, donde sufre una expansión hasta que su presión se hace igual a la presión atmosférica. Calcule: a) La temperatura a la salida. b) La velocidad de generación de entropía. c) El cambio de entropía del ambiente.

4.17.- En un proceso adiabático-reversible, el pistón de un motor Diesel comprime aire desde 1 Atm y 50°C hasta que el volumen inicial disminuye 15 veces su valor original. Si el aire se comporta idealmente, ¿cuál es la temperatura y la presión final de éste?

4.18.- A una tobera llegan 360 lb/min de vapor a baja velocidad a 650°F y 440 PSI. Mediante un flujo isentrópico, el vapor aumenta considerablemente su velocidad y disminuye su presión hasta 140 PSI. Calcule la velocidad con que el vapor abandona la tobera y el área de salida de ésta.

4.19.- Determine la potencia, en Hp, que debe suministrársele a un compresor para que lleve 0.11 lb/seg - de nitrógeno desde un estado inicial de 1 Atm y 25°C hasta 50 PSI, si la eficiencia adiabática que se espera de éste es de 0.65.

4.20.- Los difusores son dispositivos que realizan la función inversa de una tobera, es decir, aumentan la presión de un fluido a costa de una disminución en su velocidad. A un difusor llega vapor a 400°F y 35 PSI con una velocidad de 30 Pie/min y lo abandona a 3 Pie/min. Asumiendo que el difusor está perfectamente aislado y que el flujo de vapor es reversible, ¿Cuál es la temperatura y la presión del vapor a la salida? (Es recomendable resolver este problema con la ayuda del diagrama de Mollier).

4.21.- ¿Cuál es la velocidad de generación de entropía que resulta de mezclar adiabáticamente 7 kg/Hr de ácido oleico líquido a 88°C , con 10 kg/Hr de ácido oleico líquido a 28°C ? Considere las capacidades caloríficas constantes e iguales a $0.65 \text{ BTU/lb.}^{\circ}\text{R}$.

4.22.- Después de un proceso de fundido y vaciado, se desea enfriar, desde 530°C , una pieza de hierro de 25 libras, con 260 libras de agua, inicialmente a 30°C . Asumiendo que los calores específicos del hierro y del agua son constantes e iguales a 0.15 y 1.0 BTU/lb $^{\circ}\text{F}$, respectivamente. ¿Cuál es el cambio de entropía del agua, del hierro y el total? ¿Qué podría hacerse para que el cambio de entropía total fuera menor?

4.23.- A un precalentador llegan 23,000 lb/Hr de vapor a 30 PSI con calidad de 0.95, y 17,000 lb/Hr de agua a temperatura ambiente (30°C). Estos dos flujos son mezclados directamente en un proceso adiabático.- Si la temperatura del agua a la salida es de 70°C , -- ¿cuál es el incremento de entropía por minuto?

4.24.- En una planta de generación de electricidad se usará una bomba para alimentar una caldera con 300 lb/min de agua. Si el agua se llevará desde 50 PSI

y 100°F hasta 1800 PSI, ¿Qué potencia, en Hp, debe su ministrársele a la bomba, si es de esperar que ésta - trabaje adiabáticamente con una eficiencia de 0.73?

4.25.- 130 kg/min de vapor a 520 PSI y 700°F llegan a una turbina que funciona con una eficiencia de 67%.- El vapor sale a 0.35 kgf/cm^2 . Calcule la velocidad de incremento de entropía y la potencia que desarrolle la turbina.

4.26.- En una industria productora de nitrógeno se comprimen $500,000 \text{ Pie}^3/\text{Hr}$ (medidos a 1 Atm y 30°C) de dicho gas, desde 20 PSI y 40°F hasta 200 PSI. Para tales fines, se planea utilizar un compresor adiabático, el cual, según el fabricante, funciona con una eficiencia de 85%. Cuando salga del compresor, el nitrógeno se enfriará isobáricamente desde su temperatura y presión de salida hasta 30°C ; utilizando un intercambiador de calor que usará agua a 20°C como fuente de enfriamiento. Calcule: a)- La potencia, en kilovatios, que consumirá el compresor. b)- El flujo de agua de enfriamiento necesario en el intercambiador, si el agua aumenta su temperatura en 40°C .

4.27.- Amoníaco líquido a 95°F y 230 PSI llega a la válvula de expansión de un sistema de refrigeración,

y sufre una expansión de Joule-Thompson, sin cambios en su energía cinética. ¿Cuál es el cambio de entropía por libra de amoníaco que llega a la válvula?

4.28.- A una turbina llegan 25 kg/min de vapor a 700°F y 170 PSI y salen a 350°F y 5 PSI. La potencia desarrollada por la turbina es de 87 Kw. Asumiendo - que cualquier transmisión de calor se lleva a cabo a 30°C, calcule: a)- El cambio de entropía que sufre el vapor. b)- El cambio de entropía que sufre el ambiente. c)- ¿Es posible este proceso?

4.29.- En un reactor químico de funcionamiento continuo se producen difenilo, trifenilo e hidrógeno, por deshidrogenación pirolítica de Benceno. Puesto que la reacción no es completa, la corriente de productos está compuesta (en fracción molar) de: Benceno (0.58), difenilo (0.17), trifenilo (0.03) e hidrógeno (0.22). Tal como se muestra en la figura 4.14, los gases al salir del reactor, a 1275°F, se hacen pasar por un intercambiador de calor, donde calientan el benceno hasta 1190°F, la temperatura de reacción. Para un flujo de alimentación y de productos de 70 kg/min, a)- ¿Cuál es el cambio de entropía de los productos? b)- ¿Cuál es el cambio de entropía

de la alimentación? c)- ¿Cuál es el cambio de entropía resultante del proceso?

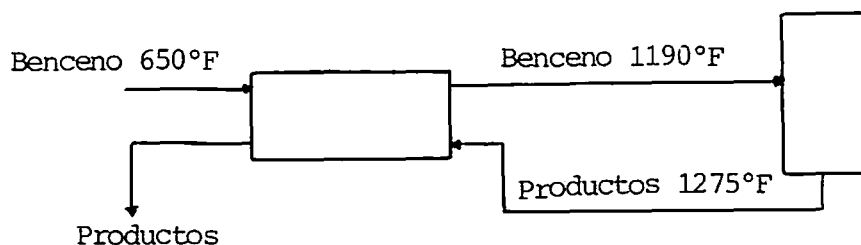


Fig. 4.14.- Diagrama del Problema 4.29.-

Las capacidades caloríficas (en BTU/mol-lb°R) son (T está en °K):

$$\text{Benceno} : C_p = 0.23 + 77.8 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Trifenilo:} C_p = 1.74 + 214 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Difenilo} : C_p = -0.20 + 149 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Hidrógeno:} C_p = 6.88 + 0.066 \cdot 10^{-3} T$$

- 4.30.- 10 mol-lb de aire son comprimidos adiabática e irreversiblemente desde 1 atm y 25°C hasta 7 atm, - por un sistema pistón cilindro. El sistema consume 18% más trabajo que el necesario para la compresión adiabática y reversible. Asumiendo comportamiento ideal, a)- ¿Cuál es el cambio de entropía del aire? b)- ¿Cuál es el cambio de entropía del universo? c)- ¿Cuánto trabajo se necesita?

- 4.31.- Un flujo de CO_2 de 15 kg/min es enfriado en un intercambiador de calor desde 170°C hasta 95°C , a una presión constante de 1 Atm. ¿Cuál es el cambio de entropía por unidad de masa que éste experimenta?
- 4.32.- En el diseño de un conjunto de evaporadores se planea comprimir vapor de agua desde 1 Atm y 300°F hasta 5 Atm y 500°F . ¿Es posible dicho proceso?
- 4.33.- Calcule la potencia máxima, en Hp, que puede desarrollar una turbina a la que le llegan 40,000 - kg/Hr de vapor a 580 PSI y 800°F . De esa cantidad vapor se extraen 22,000 kg/Hr de vapor saturado seco a una presión de 20 PSI. El resto del vapor se descarga a un condensador que funciona a una presión absoluta de 60 mmHg, con una calidad de 0.97.
- 4.34.- ¿Cuál es la potencia desarrollada por una turbina que opera con eficiencia de 85% y recibe 25,000 kg/Hr de vapor a 500 PSI y 700°F y lo descarga en un condensador a una presión de 5 PSI?
- 4.35.- Una libra de agua es calentada a la presión - constante de 1 Atm, desde 30°C hasta su punto de ebullición. Asumiendo que la atmósfera está a 30°C ,

calcule: a)- El porcentaje máximo del calor suministrado por el agua que puede convertirse en trabajo. b)- Los cambios de entropía del agua y de la atmósfera. c)- El cambio de entropía del universo.

4.36.- Los gases de combustión de una caldera son utilizados para precalentar el aire que se alimenta a ésta. El flujo de los gases es de 300 lb/min y es tos se enfrían desde 295°C hasta 150°C. Su capacidad calorífica es constante e igual a 0.26 kcal/kg *°K. El aire se alimenta con un flujo de 260 lb/min y su capacidad calorífica y su temperatura inicial es de 0.24 kcal/kg*°K y 35°C, respectivamente. Determine: a)- La disponibilidad inicial y final de los gases de combustión. b)- La potencia que podría obtenerse, en Hp, del calor cedido por los gases de combustión. c)- Los incrementos en energía no disponible del aire y de los gases.

4.37.- Freón-12 a 130°F es evaporado por un flujo de aire que disminuye su temperatura desde 200 has ta 140°F. Asumiendo la atmósfera a 28°C, a)- ¿Cuál es la energía disponible del calor suministrado - por el aire? b)- ¿Qué fracción del calor tomado

por el freón podría convertirse en trabajo si fuera absorbido por una máquina térmica?

4.38.- Los gases de combustión de un motor alcanzan - la temperatura y la presión de 310°C y 3 Atm. ¿Cuál es el trabajo máximo que puede obtenerse de ellos si su capacidad calorífica es constante e igual a $1.2 \text{ Joule/g}^{\circ}\text{R}$? Considere el ambiente a 30°C y 1 Atm.

4.39.- 200,000 lb/Hr de vapor a 480 PSI y 1000°F llegan a una turbina. Para precalentar el agua de alimentación a la caldera y para otros fines, se extraen 35,000 lb/Hr de vapor saturado seco, en un punto donde la presión de la turbina es 40 PSI. El resto del vapor abandona la turbina con una humedad de 2% y es recibido en un condensador que funciona a 18 - pulgadas de agua de vacío. Considerando la temperatura ambiente como 30°C , calcule: a)- El trabajo - real que desarrolla la turbina. b)- El máximo trabajo que la turbina puede desarrollar.

4.40.- ¿Qué cantidad de trabajo se pierde por el flujo de vapor a través de una válvula completamente - aislada, cambiando su estado desde 450°F y 130 PSI, hasta 1 Atm y 210°F ? Asuma la atmósfera a 1 Atm y 30°C .

- 4.41.- Se planea construir un colector de energía solar sobre el que incidirán aproximadamente 1200 Watt /m² de energía solar. Se determinó que la temperatura de equilibrio del colector es 60°C cuando la temperatura ambiente es de 28°C. Al colector se le piensa adaptar una máquina térmica para que reciba el calor absorbido por ésta. ¿Cuál es el área mínima que debe tener el colector para que de la máquina térmica se obtenga una potencia de un Kilovatio?
- 4.42.- Por una tubería fluyen 150 lb/seg de vapor de agua a 310 PSI y 1200°F. Para utilizarlo en la ampliación de una industria, se debe cambiar su estado hasta 80 PSI y 400°F. Un obrero propone obtener el vapor en las condiciones desadas colocando una válvula que reduzca la presión del vapor y luego un intercambiador de calor para que reduzca su temperatura. En cambio, un ingeniero propone generar potencia, que podría ser convertida en electricidad, y así lograr algún beneficio del cambio de estado.
- a)- Considerando la atmósfera a 30°C, ¿cuál es la potencia máxima que podría obtenerse? b)- Si el costo de la energía eléctrica es de 15¢ el kilovatio-hora, ¿cuál sería el ahorro anual de la empresa, si aceptara las recomendaciones del ingeniero?

CAPITULO V

CICLOS DE POTENCIA Y REFRIGERACION

CAPITULO V:
CICLOS DE POTENCIA Y REFRIGERACION

5.1 CICLOS DE VAPOR DE AGUA

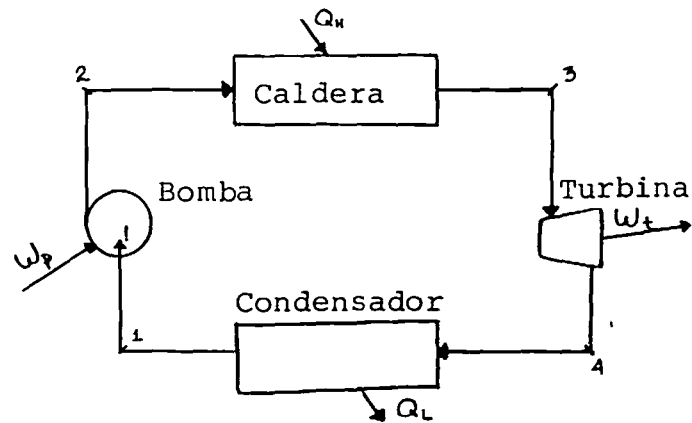


Fig. 5.1.- Ciclo Rankine de Vapor de agua.

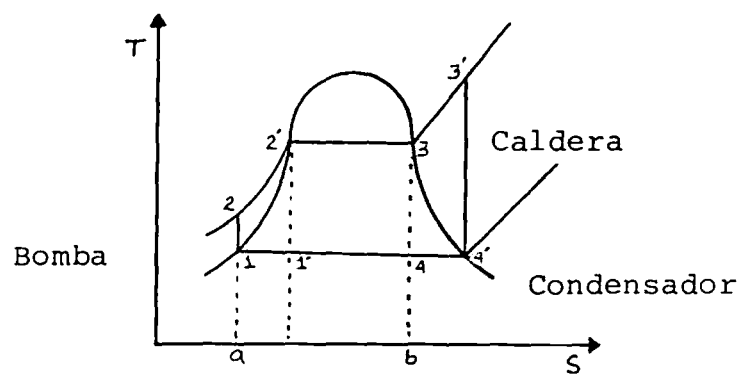


Fig. 5.2.- Diagrama T-S del Ciclo Rankine.

El ciclo Rankine mostrado por la fig.5.1, es el ciclo ideal para una planta de fuerza de vapor. Comprende los siguientes procesos:

- 1-2: Bombeo adiabático y reversible
- 2-3: Calentamiento a presión constante
- 3-4: Expansión adiabática y reversible
- 4-1: Enfriamiento a presión constante

Despreciando los cambios de energía cinética y potencial, la transmisión de calor y el trabajo pueden representarse en un diagrama T-S como el de la figura 5.2 por medio de áreas. El calor transmitido por la caldera está representado por el área a-2-2'-3-b-a y el calor transmitido en el condensador, por el área a-1-4-b-a. El trabajo es la diferencia entre estas dos áreas, y es el área 1-2-2'-3-4-1. El rendimiento térmico queda definido por la relación,

$$E_{\text{term}} = \frac{W_{\text{neto}}}{q_H} = \frac{\text{área } 1-2-2'-3-4-1}{\text{área } a-2-2'-3-b-a}$$

El rendimiento del ciclo de Rankine es dependiente de la temperatura promedio a la cual ocurre el calentamiento, y la temperatura promedio a la cual ocurre el enfriamiento. Cualquier cambio que logre aumentar la primera o que disminuya la segunda, incrementará el rendimiento del ciclo. Por su parte el ciclo de Carnot opera en la región de dos fases y consigue un trabajo equivalente al área 1'-2'-3-4-1', -

En el ciclo Ruido el viaje
Se sube sobre la presión constante
Y en el ciclo Constant el viaje
Se sube sobre la temperatura
constante.

es más eficiente que el ciclo de Rankine, para las mismas temperaturas máxima y mínima, debido a que la temperatura promedio entre $2-2'$ es menor que la temperatura a la que ocurre la evaporación. Cabe aquí la interrogante ¿por qué seleccionar como ideal el ciclo Rankine y no el ciclo Carnot? Existen varias razones. La primera ocurre en el proceso de bombeo: En el estado 1° ocurre una mezcla de líquido y vapor y se han presentado grandes dificultades para construir una bomba que maneje la mezcla del punto 1° y la entregue en el punto 2° como líquido saturado. La segunda razón ocurre al sobrecalentar el vapor. En el ciclo de Rankine el vapor se sobrecalienta a presión constante y en el ciclo de Carnot el vapor se sobrecalienta a temperatura constante, permitiendo que la presión descienda, esto provoca que haya que transmitirle calor al vapor durante el proceso de expansión, lo cual es muy difícil de lograr en la práctica. Otra razón podría ser, que la descarga de la turbina del ciclo de Carnot ocurre en la región de dos fases y las gotitas de líquido causan serios problemas de erosión y vibración en las partes de alta velocidad de la turbina. De manera que el ciclo Rankine es el ciclo ideal al que podemos aproximarnos en la práctica.

EJEMPLO 5.1.- Un ciclo Rankine que usa vapor como sustancia de trabajo tiene una presión en el condensador

de 1 lbf/plg². La presión de salida de la caldera es de 300 lbf/plg² y la temperatura de 450°F. Determine el rendimiento térmico de este ciclo.

Por una superficie de control alrededor de la bomba.

$$\text{1ra. ley: } W_p = h_2 - h_1$$

$$\text{2da. ley: } S_1 = S_2$$

Suponiendo que el fluido es incompresible,

$$h_2 - h_1 = W_p = V_1 (P_2 - P_1)$$

$$V_1 = V_{fa} \quad 1 \text{ PSIA} = 0.016136 \text{ Pie}^3/\text{lbm}$$

$$\begin{aligned} h_2 - h_1 &= 0.016136 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbm}} (300 - 1) \frac{\text{lbf}}{\text{plg}^2} * \frac{144 \text{plg}^2}{1 \text{ Pie}^2} * \frac{1 \text{ BTU}}{778 \text{lbf-pie}} \\ &= 0.893 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}} \end{aligned}$$

$$h_1 = h_{fa} \quad 1 \text{ PSIA} = 69.73 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_2 = h_1 + W_p = 69.73 + 0.893 = 70.62 \text{ BTU/lbm}$$

h_3 se consigue con P_3 y T_3 , de la tabla de vapor re calentado para este caso.

$$h_3 = 1225.7 \text{ BTU/lbm}$$

$$S_3 = 1.5361 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{P}$$

por una superficie de control alrededor de la caldera.

$$q_H = h_3 - h_2 = 1225.7 - 70.62 = 1155.08 \text{ BTU/lbm}$$

En la turbina:

$$\text{1ra. ley: } W_t = h_3 - h_4$$

$$\text{2da. ley: } S_3 = S_4$$

Con $P_4 = 1$ PSia conseguimos

$$S_f = 0.1326 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}^\circ\text{R}}$$

$$S_g = 1.9781$$

Comparando S_4 con S_f y S_g podemos apreciar que en 4 tenemos una mezcla. Se procede entonces a determinar la calidad.

$$S_3 = S_f + X S_{fg}$$

$$X = \frac{S_3 - S_f}{S_{fg}} = \frac{S_3 - S_f}{S_g - S_f} = \frac{1.5361 - 0.1326}{1.9781 - 0.1326} = 0.76$$

$$\begin{aligned} \text{Ahora } h_4 &= h_f + X h_{fg} = 69.73 + (0.76)(1036.1) \\ &= 857.17 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$W_t = h_3 - h_4 = 1225.7 - 857.17 = 368.53 \text{ BTU/lbm}$$

$$E_{\text{term}} = \frac{W_t - W_p}{q_H} = \frac{368.53 - 0.893}{1155.08} = 0.318$$

5.2 EFECTOS DE LA PRESION Y LA TEMPERATURA EN EL CICLO RANKINE.

Se puede aumentar la eficiencia del ciclo disminuyendo la presión de salida de la turbina, pero esta situación causa serios problemas por la condensación de vapor que destruye los álabes de la turbina. Este hecho se ilustra en el diagrama T-S de la figura 5.3.

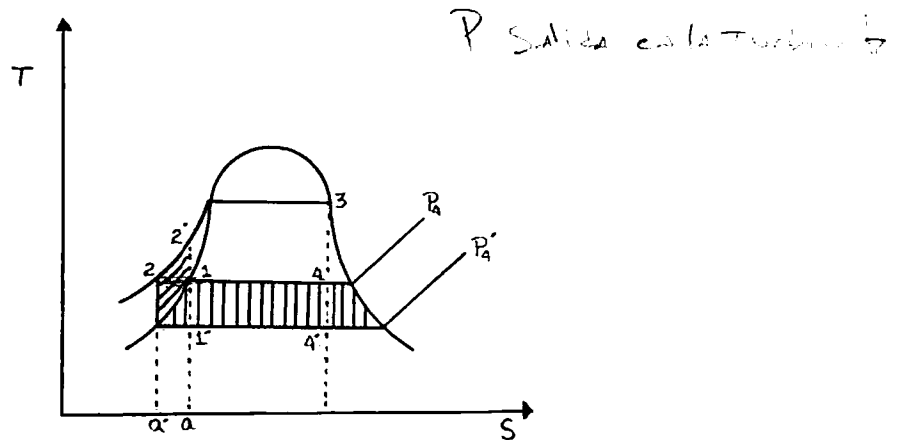


Fig.5.3.- Efectos de la Presión en el rendimiento del ciclo Rankine.

Cuando la presión desciende de P_4 a P_4' , con la correspondiente disminución de la temperatura a la cual se cede el calor, el trabajo neto se incrementa en el área 1-4-4'-1'-2'-2-1 y el calor suministrado se incrementa por el área a'-2'-2-a-a'. El resultado neto es el incremento en el rendimiento del ciclo.

Otra forma de aumentar la eficiencia del ciclo se consigue aumentando la presión a la que se añade el calor en la caldera, este hecho se esquematiza en el diagrama T-S de la figura 5.4.

El trabajo neto se incrementa por el área sombreada verticalmente y disminuye por el área sombreada en el extremo derecho, el calor cedido en el condensador decrece por el área b'-4'-4-b-b'. Se puede apreciar que aunque

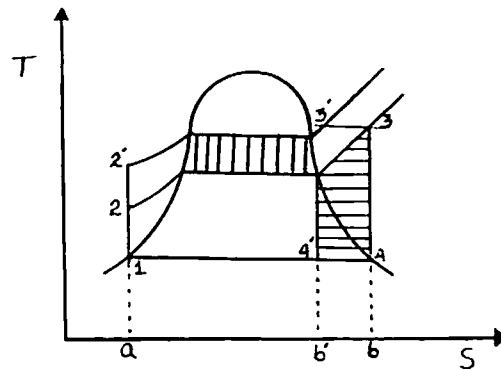


Fig. 5.4.- Efectos de la presión en el rendimiento del ciclo Rankine.

el trabajo neto tienda a permanecer constante, por su parte el calor cedido disminuye y esto produce un aumento en el rendimiento del ciclo. Sin embargo se puede observar como este efecto produce un aumento en la humedad del vapor que descarga la turbina, y este efecto no es deseable.

Un tercer suceso que provoca un aumento en la eficiencia del ciclo es el sobrecalentamiento del vapor, como puede verse en la figura 5.5.

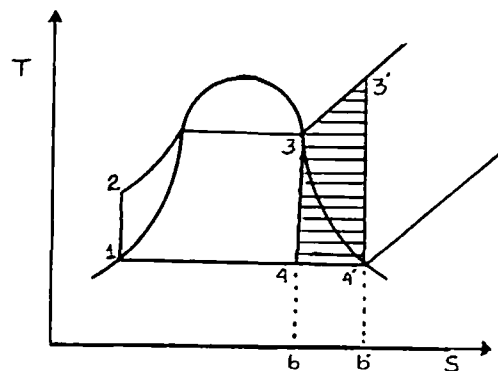


Fig. 5.5.- Efectos del sobrecalentamiento en el ciclo Rankine.

El trabajo se incrementa por el área $3-3'-4'-4-3$ y el calor aportado por la caldera aumenta en el área $3-3'-b'-b-3$. Es evidente que para unas presiones dadas, el sobrecalentamiento incrementa el rendimiento del ciclo, ya que la relación de las dos áreas antes mencionadas es mayor que la del trabajo neto al calor para el resto del ciclo.

5.3 CICLO DE RECALENTAMIENTO Y CICLO REGENERATIVO.

5.3.1 Ciclo de Recalentamiento.

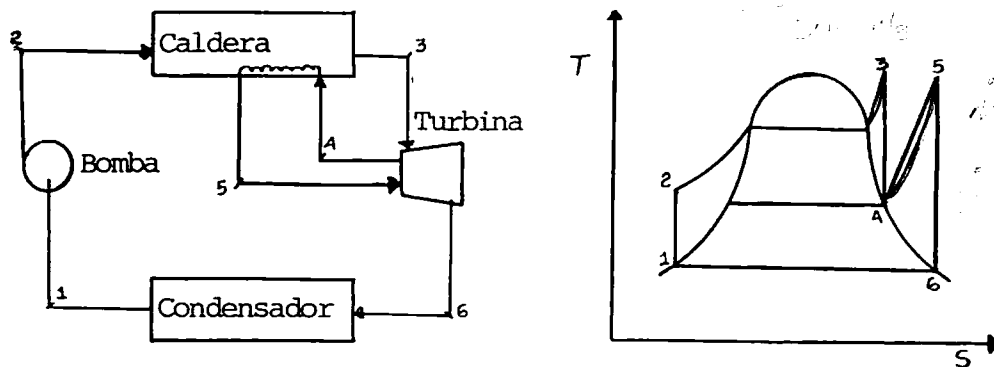


Fig. 5.6.- Ciclo de recalentamiento ideal.

Es un ciclo ideal, que tiene por objetivos, aumentar el rendimiento utilizando altas presiones y mejorar la calidad del vapor que sale de la turbina. En realidad es muy poca la ganancia que se obtiene por el recalentamiento del vapor, ya que el promedio de temperatura a la cual se da el calentamiento cambia muy poco; sin embargo se obtiene una gran ventaja al disminuir la humedad en los pasos

de baja presión de la turbina hasta valores confiables.

EJEMPLO 5.2.- Una central térmica a vapor de agua opera según un ciclo de Rankine con recalentamiento. La caldera opera a 200 psia y el vapor se recibe en la turbina a 371°C. Cuando el vapor se ha expandido hasta 25psia es recalentado a 371°C, mientras que el líquido condensado se descarga a 66°C. Determine el rendimiento de este ciclo y compárelo con el de un ciclo de Carnot que opera en los mismos niveles de temperatura.

Designando los estados de acuerdo a la figura 5.6 y procediendo como sigue:

$$T_L = 66^\circ\text{C} + 273 = 339\text{K} = 151^\circ\text{F}$$

$$T_H = 371^\circ\text{C} + 273 = 644^\circ\text{K} = 700^\circ\text{F}$$

Una superficie de control alrededor de la bomba;

$$\text{1ra. ley: } W_p = h_2 - h_1 \quad P_2 = P_3 = 200 \text{ psia}$$

$$\text{2da. ley: } S_1 = S_2$$

$$h_1 = h_f \text{ a } 151^\circ\text{F} = 118.95 \text{ BTU/lbm}$$

$$P_1 = P^{\text{sat.}} \text{ a } 151^\circ\text{F} = 3.81 \text{ lbf/plg}^2$$

$$\begin{aligned} W_p &= V_1 (P_2 - P_1) = 0.01635 \text{ pie}^3/\text{lbm} (200 - 3.81) \text{ lbf/plg}^2 \\ &\quad * \frac{144 \text{ plg}^2/\text{pie}^2}{778 \text{ lbf-pie/BTU}} = 0.594 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$h_2 = h_1 + w_p = 118.95 + 0.594 = 119.54 \text{ BTU/lbm}$$

Por una superficie de control alrededor de la caldera,

$$q_H = (h_3 - h_2) + (h_5 - h_4)$$

$$h_3 \text{ se consigue con } \begin{array}{l} \nearrow P_3 = 200 \text{ psia} \\ \searrow T_3 = 700^\circ\text{F} \end{array}$$

$$h_3 = 1374.3 \text{ BTU/lbm} \quad S_3 = 1.7239 \text{ BTU/lbm } ^\circ\text{R}$$

Como la turbina opera adiabática y reversiblemente

$$S_4 = S_3 \quad \text{y} \quad S_6 = S_5'$$

Con $P_4 = 25 \text{ psia} \longrightarrow S_g = 1.7161 \text{ BTU/lbm } ^\circ\text{R}$ y como $S_4 > S_g$ el vapor está sobrecalentado, entonces:

$$h_4 \text{ se consigue con } \begin{array}{l} \nearrow P_4 = 25 \text{ psia} \\ \searrow S_4 = 1.7239 \text{ BTU/lbm } ^\circ\text{R} \end{array}$$

$$h_4 = 1167.6 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_5 \text{ se consigue con } \begin{array}{l} \nearrow P_5 = P_4 = 25 \text{ psia} \\ \searrow T_5 = 700^\circ\text{F} \end{array}$$

$$h_5 = 1383.3 \text{ BTU/lbm}$$

Con $P_6 = P_1 = 3.81 \text{ psia}$ y $S_6 = 1.9588 \text{ BTU/lbm } ^\circ\text{R}$ de la tabla de vapor recalentado:

$$h_6 = 1206.8 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{aligned} q_H &= (1374.3 - 119.54) + (1383.3 - 1167.6) \\ &= 1470.46 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Por medio de un balance en la turbina,

$$\begin{aligned} W_t &= (h_3 - h_4) + (h_5 - h_6) \\ &= (1374.3 - 1167.6) + (1383.3 - 1206.8) \\ &= 383.2 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$E_t = \frac{W_t - W_P}{q_H} = \frac{383.2 - 0.954}{1470.46} = 0.26$$

Para un ciclo de Carnot,

$$E = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{339^\circ\text{K}}{644^\circ\text{K}} = 0.474$$

5.3.2 Ciclo Regenerativo.

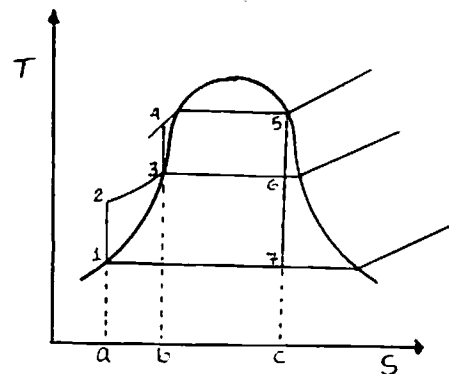
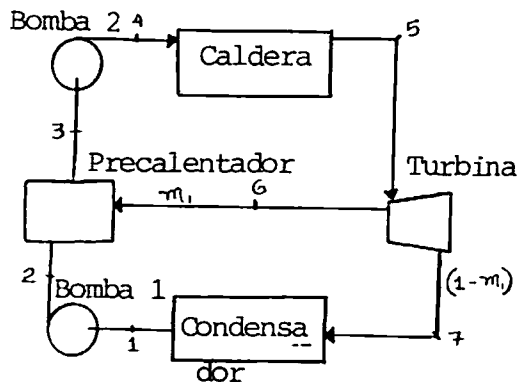


Fig. 5.7.- Ciclo regenerativo ideal.

En este ciclo, parte del vapor de agua que se ha expandido en forma parcial se extrae para precalentar el líquido condensado antes de ser devuelto a la caldera. Puede extraerse de la tubería que conecta las turbinas de alta y baja presión o de alguna toma intermedia si es que se usa una turbina simple. Con este arreglo se persigue aumentar la temperatura media a la cual se entrega el calor, y por consiguiente el rendimiento térmico. Teórica-mente se puede usar cualquier número de precalentadores, -pero en la práctica es sumamente raro encontrar más de cinco, siendo tres un valor típico.

Se usan dos tipos de precalentamientos: el abierto o de contacto directo y el cerrado o de superficie. - Cuando se usan precalentadores abiertos, el vapor y el agua de alimentación se mezclan, el vapor se condensa y calienta el agua, la mezcla entonces es bombeada a la siguiente etapa. Esta situación es la que se presenta en la figura 5.7. A su vez la figura 5.8 representa el caso en el que se usan precalentadores cerrados donde el vapor se condensa en tubos que pasan a través del precalentador y el condensado se elimina por medio de trampas y se inyecta a la corriente de alimentación a una presión más baja, en donde no es necesario el uso de bombas adicionales.

Los precalentadores abiertos ofrecen la ventaja de ser más económicos, más eficientes en la transmisión del calor, y más sencillos de operar y diseñar. Sin embargo,

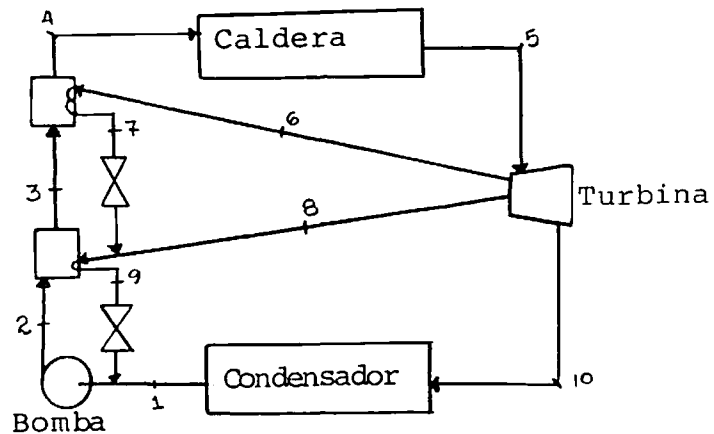


Fig. 5.8.- Ciclo regenerativo con calentadores de superficie.

se requieren de una bomba de alimentación extra para cada etapa de precalentamiento.

EJEMPLO 5.3.- En un ciclo regenerativo que utiliza vapor de agua, el vapor sale de la caldera a 600 psia y -800°F ; después que el vapor se ha expandido en la turbina hasta 700 psia, algo de éste se extrae y se envía a un calentador abierto, mientras que el resto del vapor se expande a 0.5 psia. Tanto la turbina como la bomba de alta presión operan con un 85% de eficiencia. Calcule el rendimiento del ciclo.

Para este sistema;

$$P_2 = P_6 = P_3 = 70 \text{ psia}$$

$$P_1 = P_7 = 0.5 \text{ psia}$$

$$P_4 = P_5 = 600 \text{ psia}$$

En la bomba de baja presión:

$$\text{1ra. ley: } W_p = h_2 - h_1$$

$$\text{2da. ley: } S_2 = S_1$$

$$\begin{aligned} W_{p1} &= V_1 (P_2 - P_1) = 0.016071 * (70 - 0.5) * \frac{144}{778} \\ &= 0.207 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$h_1 = h_f \text{ a } 0.5 \text{ psia} = 47.623 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_2 = h_1 + W_{p1} = 47.83 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_3 = h_{faP_3} = 272.7 \text{ BTU/lbm}$$

En la bomba de alta presión:

$$\text{1ra. ley: } W_{p2} = h_{4\text{real}} - h_3$$

$$\text{2da. ley: } S_4 \neq S_3$$

$$E_p = W_{p\text{ideal}}/W_{p\text{real}} = (h_{4I} - h_3)/(h_{4R} - h_3)$$

$$h_{4R} = h_3 + \frac{h_{4I} - h_3}{N}$$

$$\begin{aligned} h_{4I} &= h_3 + V_3 (P_4 - P_3) = h_3 + W_{p2} \\ &= 272.7 + (0.017482) (600 - 70) * \frac{144}{778} \\ &= 272.7 + 1.715 = 274.42 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$h_{4R} = 272.7 + \frac{272.42 - 272.7}{0.85} = 272.72 \text{ BTU/lbm}$$

$$W_{p \text{ real}} = h_{4R} - h_3 = 2.02 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_5 \text{ la encontramos con } \begin{matrix} \nearrow P_5 = 600 \text{ psia} \\ \searrow T_5 = 800^\circ\text{F} \end{matrix}$$

$$h_5 = 1408.3 \text{ BTU/lbm} \quad S_5 = 1.6351 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{F}$$

En la caldera:

$$\begin{aligned} q_H &= h_5 - h_{4R} = 1408.3 - 274.72 \\ &= 1133.58 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Haciendo balances en la turbina:

$$W_t = h_5 - M_1 h_6 - (1 - M_1) h_7 = (h_5 - h_7) + M_1 (h_7 - h_6)$$

Para evaluar a h_6 :

$$E_t = \frac{W_{\text{real}}}{W_{\text{ideal}}} = \frac{h_5 - h_6}{h_5 - h_{6I}} \longrightarrow h_6 = h_5 - E_t (h_5 - h_{6I})$$

$$h_{6I} \text{ se consigue con } \begin{matrix} \nearrow P_6 = 70 \text{ psia} \\ \searrow S_6 = S_5 = 1.6351 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{F} \end{matrix}$$

$$h_{6I} = 1183.3 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_6 = 1408.3 - 0.85(1408.3 - 1183.3) = 1217.05 \text{ BTU/lbm}$$

Para evaluar a h_7 :

$$E_t = \frac{h_5 - h_7}{h_5 - h_{7I}} \longrightarrow h_7 = h_5 - E_t (h_5 - h_{7I})$$

$$h_{7I} \text{ se consigue con } \begin{matrix} \nearrow P_7 = 0.5 \text{ psia} \\ \searrow S_7 = S_5 = 1.6351 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{F} \end{matrix}$$

$$\text{Como } S_f < S_7 < S_g \longrightarrow h_{7I} = h_{\text{mezcla}} = h_f + Xh_{fg}$$

Procedemos entonces a evaluar la calidad;

$$S_7 = S_f + XS_{fg} \quad X = \frac{S_7 - S_f}{S_g - S_f} = \frac{1.6351 - 0.0925}{2.0370 - 0.0925}$$

$$X = 0.793$$

$$h_{7I} = 47.623 + 0.793(1048.6) = 879.16 \text{ BTU/lbm}$$

$$\text{Ahora } h_7 = 1408.3 - 0.85(1408.3 - 879.16) = 958.53 \text{ BTU/lbm}$$

M_1 se determina por medio de un balance en el precalentador:

$$h_3 = M_1 h_6 + (1 - M_1) h_2 \longrightarrow M_1 = \frac{h_3 - h_2}{h_6 - h_2}$$

$$M_1 = \frac{272.7 - 47.83}{1217.0 - 47.83} = 0.192$$

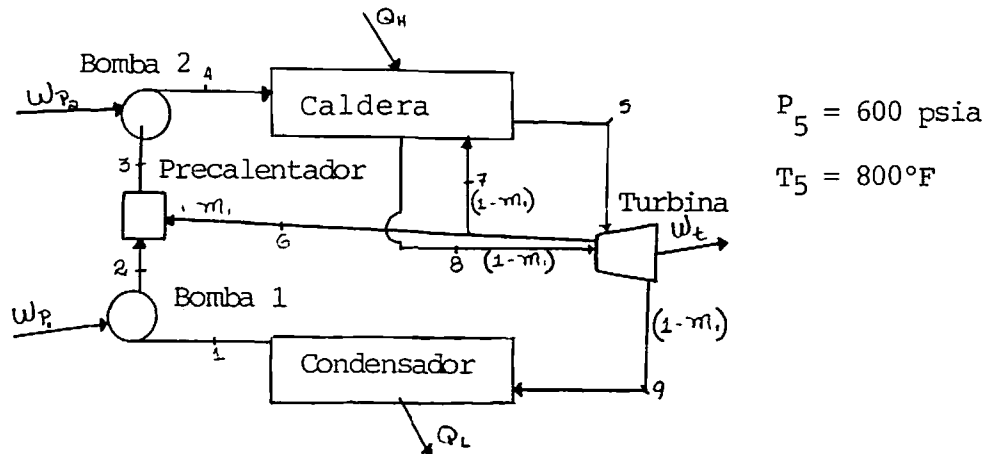
Sustituyendo en la expresión para W_t :

$$\begin{aligned} W_t &= (1408.3 - 958.53) + (0.192)(958.53 - 1217.05) \\ &= 400.13 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{term}} &= \frac{W_t - W_{p1} - W_{p2}}{q_H} = \frac{400.13 - 0.207 - 2.02}{1133.58} \\ &= 0.351 \end{aligned}$$

Con frecuencia al ciclo de recalentamiento se le incorpora el ciclo regenerativo, tratando con esto de hacerlo más eficiente. Veamos este caso en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 5.4.- Un ciclo ideal combina el ciclo de re calentamiento con el regenerativo de la manera siguiente: El vapor sale de la caldera a 600 psia y 800°F, después de haberse expandido en la turbina hasta 70 psia parte del va por se extrae para precalentar el agua de alimentación. En un calentador abierto. El resto del vapor se recalienta a 800°F y luego se expande hasta 0.5 psia. Determine el ren dimiento de este ciclo si la turbina y la bomba de alta pre sión operan a la misma eficiencia del ejemplo 5.3.



Para este sistema $P_1 = P_9 = 0.5 \text{ psia}$

$$P_8 = P_2 = P_3 = P_6 = P_7 = 70 \text{ psia}$$

$$P_4 = P_5 = 600 \text{ psia}$$

Del ejemplo 5.3:

$$h_1 = 47.623 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_2 = 47.83 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_3 = 272.7 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_4 = 272.7 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_5 = 1408.3 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_6 = h_7 = 1217.05 \text{ BTU/lbm}$$

h_8 la conseguimos con $\begin{cases} P_8 = 70 \text{ psia} \\ T_8 = 800^\circ\text{F} \end{cases}$

$$h_8 = 1430.9 \text{ BTU/lbm}$$

$$S_8 = 1.8852 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{F}$$

Para evaluar a h_9 :

$$E_t = \frac{h_5 - h_9}{h_5 - h_{9I}} \longrightarrow h_9 = h_5 - E_t (h_5 - h_{9I})$$

$$P_9 = 0.5 \text{ psia}$$

h_{9I} se evalúa con

$$S_9 = S_8 = 1.8852 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{F}$$

$$\text{Como } S_f < S_9 < S_g \longrightarrow h_9 = h_{\text{mezcla}} = h_f + Xh_{fg}$$

$$X = \frac{S_9 - S_f}{S_g - S_f} = \frac{1.8852 - 0.0925}{2.0370 - 0.0925} = 0.922$$

$$\begin{aligned} h_{9I} &= h_f + Xh_{fg} = 47.623 + (0.922)(1048.6) \\ &= 1014.43 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$h_9 = 1408.3 - (0.85)(1408.3 - 1014.43) = 1073.5 \text{ BTU/lbm}$$

Haciendo un balance en la turbina:

$$W_t = h_5 + (1 - M_1)h_8 - M_1h_6 - (1 - M_1)(h_7 + h_9)$$

$$M_1 = 0.192 \text{ del ejemplo 5.3}$$

$$\begin{aligned} W_t &= 1408.3 + (1 - 0.192)(1430.9) - (0.192)(1217.05) \\ &\quad - (1 - 0.192)(1217.05 + 1073.5) = 480.03 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$E_{\text{term}} = \frac{W_t - W_{p1} - W_{p2}}{q_H}$$

Por un balance en la caldera:

$$\begin{aligned} q_H &= (h_5 - h_4) + (1 - M_1)(h_8 - h_7) \\ &= (1408.3 - 272.72) + (1 - 0.192)(1430.9 - 1217.05) \\ &= 1306.37 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Ahora,

$$E_{\text{term}} = \frac{480.03 - 0.207 - 2.02}{1306.37} = 0.366$$

COMENTARIO: Debe observarse el aumento del rendimiento con relación al ejemplo 5.3, aunque aparente pequeño, debe tenerse presente que para centrales térmicas grandes que producen cientos o miles de megavatios, un aumento de 1% representa un ahorro anual en combustible de cientos de miles, o aún millones de dólares, o su equivalente. Además el aumento en la calidad del vapor es significativo, lo cual es muy deseable. Como el trabajo de turbina es mucho mayor que el trabajo de bombeo, la eficiencia se puede definir:

$$E_t = \frac{W_{t(\text{turbina})}}{q_H}$$

5.4 DIVERGENCIAS ENTRE CICLOS REALES E IDEALES.

Las más importantes de estas divergencias podrían ser las siguientes:

1) Pérdidas asociadas con el proceso de combustión, como son: Combustión incompleta, y las pérdidas de calor en el quemador.

2) Pérdidas en las tuberías: La pérdida de energía mecánica debido a la fricción y la transmisión de calor hacia el medio ambiente, son los principales factores de pérdidas en las tuberías. Debido al descenso de la presión, el agua que se bombea a la caldera requiere una presión más alta que la del vapor de salida, y esto requiere mayor trabajo de bombeo.

3) Pérdidas en la turbina: Las principales pérdidas son las que tienen que ver con el flujo de la sustancia de trabajo a través de la turbina, otra pérdida, aunque con un efecto secundario es la transmisión del calor al medio externo.

4) Pérdidas en la bomba: Son similares a las de la turbina y su principal causa son las irreversibilidades relacionadas al flujo del fluido.

5) Pérdidas en el condensado: En éste las pérdidas son relativamente pequeñas, y la principal se debe al calor sensible que el condensado pierde.

5.5 CICLOS DE FUERZA DE AIRE NORMAL.

5.5.1 Máquinas de Combustión Interna.

Todo lo discutido hasta ahora se ha restringido a las plantas de fuerza de vapor, las cuales pueden ser consideradas como máquinas de combustión externa, ya que, en ellas el combustible es quemado externamente y el calor transferido al fluído de trabajo (interno y separado).

La presente sección se dedica al estudio de las máquinas de combustión interna. En éstas el combustible es quemado internamente y los productos de la combustión son usados como fluído de trabajo. Estos motores no han encontrado mucha aplicación en la generación de energía eléctrica a gran escala, dado que los productos de la combustión se expulsan a temperaturas moderadamente altas (de unos 150 á 200°C) y por consiguiente su rendimiento térmico es francamente bajo. Su aplicación es prácticamente exclusiva para el uso en aviones y automóviles.

En las máquinas de combustión interna la sustancia de trabajo no completa un ciclo termodinámico, y éstas operan en el llamado ciclo abierto, sin embargo pueden idearse ciclos cerados que abarquen en forma aproximada los ciclos abiertos. El ciclo de aire normal es una de esas aproximaciones. Este comprende las suposiciones siguientes:

- a) La sustancia de trabajo es una masa fija de aire a lo largo de todo ciclo, comportándose éste siempre como un gas ideal.
- b) Se reemplaza el proceso de combustión por una fuente externa de transmisión de calor.
- c) El ciclo se completa con la transmisión de calor al medio ambiente.
- d) El aire mantiene un calor específico constante.
- e) Todos los procesos son reversibles internamente.

Debido a que este campo no es competencia directa del ingeniero químico y difícilmente se enfrenta a problemas - complejos en esta área, sólo vamos a presentar un análisis sencillo de las partes y procesos esenciales que acompañan a cada uno de los ciclos que presentaremos a continuación.

5.5.2 Ciclo de Carnot de Aire Normal.

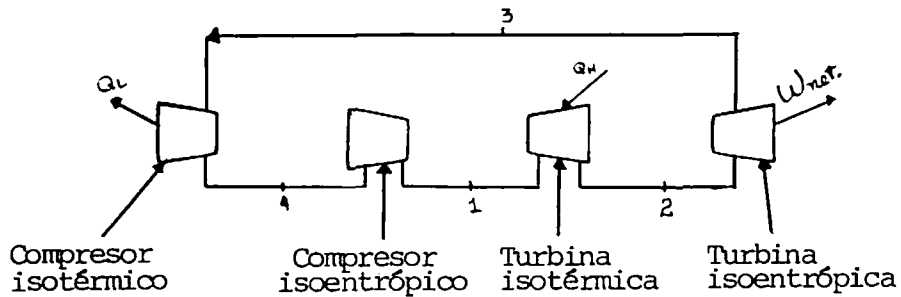


Fig. 5.9.- Ciclo de Carnot de Aire Normal.

La figura 5.9 describe las etapas y los procesos que se verifican en este ciclo. Es prácticamente imposible llevar esta máquina a la realidad, por las siguientes razones: Por la dificultad práctica de transmitir el calor durante la expansión isotérmica y durante el proceso de compresión isotérmico, entre otras. Sin embargo éste sirve de comparación con otros ciclos.

Ya se definió con anterioridad que el rendimiento - del ciclo de Carnot es función exclusiva de la temperatura a la que se suministra el calor y la temperatura a la que se cede el calor.

$$\begin{aligned} E_{\text{term}} &= (1 - T_L/T_H) = (1 - T_4/T_1) \\ &= (1 - T_3/T_2) \end{aligned}$$

También se puede expresar en función de la relación de presión isoentrópica y la relación de compresión isoentrópica.

$$E_{\text{term}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_4} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$= 1 - \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{1-\gamma} = 1 - \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{1-\gamma}$$

donde $\gamma = C_p/C_v$ y se toma como 1.40 para el aire.

5.5.3 Ciclo de Otto de Aire Normal.

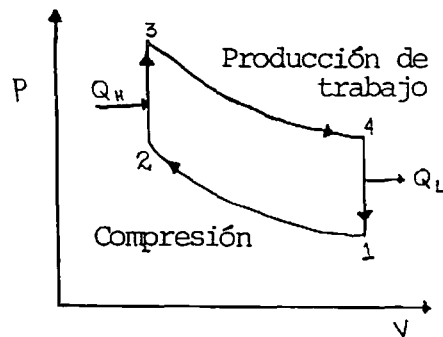


Fig. 5.10.- Ciclo de Otto de Aire Normal.

El ciclo Otto de Aire Normal comprende las cuatro etapas representadas en el diagrama P-V de la fig. 5.10. En el proceso 1-2 el aire se somete a una etapa de compresión isoentrópica, después en el proceso 2-3 se suministra el calor al aire a volumen constante. El proceso 3-4 es una expansión isoentrópica, mientras que en el proceso 4-1 el aire cede calor a volumen constante.

El rendimiento térmico de este ciclo se expresa como sigue:

$$E_{\text{term}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H}$$

$$Q_H = MCv(T_3 - T_2) \quad \text{y} \quad Q_L = MCv(T_4 - T_1)$$

$$E_t = 1 - Q_L/Q_H = 1 - \frac{MCv(T_4 - T_1)}{MCv(T_3 - T_2)}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{(T_4/T_1 - 1)}{(T_3/T_2 - 1)}$$

Se puede observar que:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_3}{T_4}$$

luego $T_4/T_1 = T_3/T_2$, y sustituyendo en la expresión de N

$$E_t = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{1-\gamma}$$

Como se puede apreciar, el rendimiento de este ciclo depende de la relación de compresión y aumenta con ésta.

EJEMPLO 5.5.- En un ciclo de Otto estándar de aire normal tiene una relación de compresión de 6. Las condiciones del aire al inicio del proceso de compresión son

de 14.7 y 16°C. La temperatura máxima del ciclo es de 3,300°K. Calcule: a) El rendimiento térmico del ciclo. b) La presión y temperatura al final de cada proceso. c) El calor suministrado al aire.

a)- Tomando como referencia los estados de la figura 5.10; la relación de compresión:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} = 6$$

$$\begin{aligned} E_{\text{term}} &= 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - (6)^{1-1.4} \\ &= 1 - (6)^{-0.4} = 0.512 \end{aligned}$$

b)- Tenemos como datos;

$$P_1 = 14.7 \text{ psia}$$

$$T_1 = 16^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad T_3 = 3,300^\circ\text{K}$$

para calcular T_2 :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = (289^\circ\text{K}) (6)^{1.4-1} = 591.8^\circ\text{K}$$

Sabemos que:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = (14.7) (6)^{1.4} = 180.6 \text{ psia}$$

También sabemos:

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_4 = \frac{T_3}{(V_4/V_3)^{\gamma-1}} = \frac{300}{(6)^{1.4-1}} = 1611.6^\circ\text{K}$$

Para calcular la presión máxima (P_3):

$$\begin{aligned} \frac{P_3}{P_2} &= \frac{T_3}{T_2} & P_3 &= P_2 (T_3/T_2) \\ & & &= 180.6 (3300/591.8) \\ & & P_3 &= 1007.06 \text{ psia} \end{aligned}$$

Para calcular P_4 :

$$\begin{aligned} \frac{P_3}{P_4} &= \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma} & P_4 &= \frac{P_3}{(V_4/V_3)^{\gamma}} \\ P_4 &= \frac{1007.06}{(6)^{1.4}} = 81.97 \text{ psia} \end{aligned}$$

c)- El calor suministrado $q_H = {}_2q_3 = C_v(T_3 - T_2)$

Para el aire $C_v = 0.171 \text{ Kcal/kgm } ^\circ\text{K}$

$$\begin{aligned} q_H &= 0.171 (3300 - 591.80) \\ &= 463.1 \text{ Kcal/kgm} \end{aligned}$$

5.5.4 Ciclo de Diesel de Aire Normal.

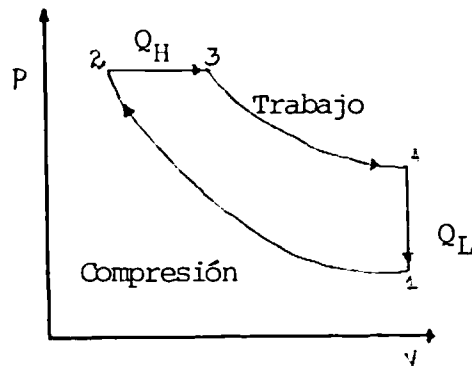


Fig.5.11.- Ciclo de Diesel de Aire Normal.

Este ciclo se diferencia del ciclo de Otto en que aprovecha las altas temperaturas que se pueden obtener en el proceso de compresión, para evitar la bujía de encendido que utiliza la máquina de Otto. Los procesos que se suceden en este ciclo se ilustran en la fig. 5.11. El combustible se mezcla con el aire al final de la etapa de compresión, se agrega lentamente, de modo que la combustión se realice idealmente, a presión constante. Para una misma relación de compresión el rendimiento térmico del ciclo Diesel es levemente inferior que el de un ciclo Otto, pero los problemas de la preignición en el ciclo Otto limitan la relación de compresión y es por lo que los motores Diesel operan normalmente a mayores relaciones de compresión, y por ende, se obtienen mayores rendimientos térmicos.

$$E_{\text{term}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

$$Q_L = C_v(T_4 - T_1) \quad \text{y} \quad Q_H = C_p(T_3 - T_2)$$

EJEMPLO 5.6.- Utilice los datos del ejemplo 5.5 y determine el rendimiento térmico para un ciclo Diesel de aire normal.

Se conoce $P_1 = 14.7 \text{ psia}$

$$T_1 = 16^\circ\text{C} \quad T_3 = 3300^\circ\text{K}$$

Utilizando la fig. 5.11:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$T_2 = (289^\circ\text{K}) (6)^{1.4-1} = 591.8^\circ\text{K}$$

$$q_H = C_p(T_3 - T_2)$$

para el aire $C_p = 0.25 \text{ Kcal/kgm}^\circ\text{K}$

$$q_H = 0.25(3300 - 591.8)$$

$$q_H = 649.97 \text{ Kcal/kgm}$$

Sabiendo que:

$$\frac{V_1}{V_2} = 6 \quad V_2 = \frac{V_1}{6}$$

$$V_1 \text{ se calcula considerando g.I.} \quad V_1 = \frac{RT_1}{P_1 M_{\text{aire}}}$$

$$V_1 = \frac{(82.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{Atm/gmol}^\circ\text{K}) (289^\circ\text{K})}{(1 \text{ Atm}) (29 \text{ gm/gmol})}$$

$$V_1 = 817.67 \text{ cm}^3/\text{gm}$$

$$\text{Luego } V_2 = 817.67/6 = 136.28 \text{ cm}^3/\text{gm}$$

$$\text{tambi3n} \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_3}{T_2} \quad V_3 = V_2 (T_3/T_2)$$

$$\begin{aligned} V_3 &= (136.28) (3300/591.8) \\ &= 759.95 \text{ cm}^3/\text{gm} \end{aligned}$$

De la figura 5.14 se puede ver que:

$$V_4 = V_1 = 817.67 \text{ cm}^3/\text{gm}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma - 1} \quad T_4 = \frac{T_3}{(V_4/V_3)^{\gamma - 1}}$$

$$T_4 = \frac{3300}{(817.67/759.93)^{1.4-1}}$$

$$T_4 = 3204.7^\circ\text{K}$$

$$q_L = C_v(T_4 - T_1) = 0.171 (3204.7 - 289)$$

$$q_L = 498.59 \text{ Kcal/kgm}$$

$$E_{\text{term}} = 1 - \frac{498.59}{649.97}$$

$$E_{\text{term}} = 0.233$$

Es notable que para esta relación de compresión, el ciclo Otto es mucho más eficiente que el ciclo Diesel.

5.5.6 Ciclo de una Turbina de Gas.

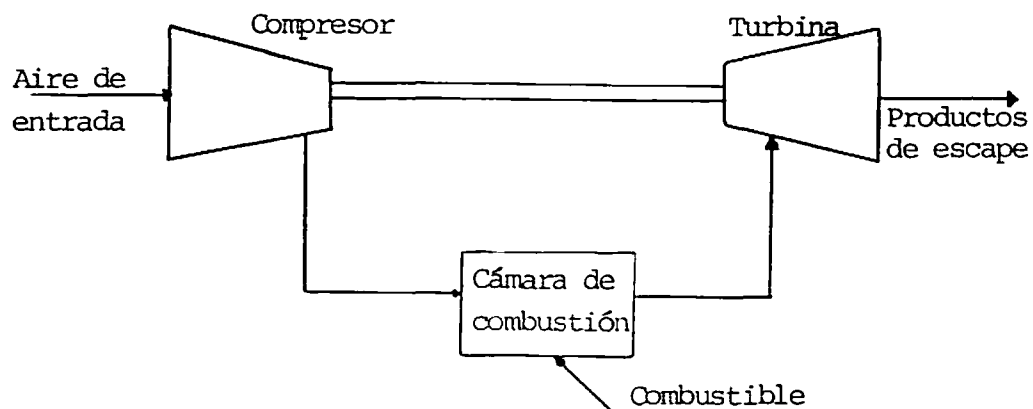


Fig. 5.12.- Ciclo abierto.

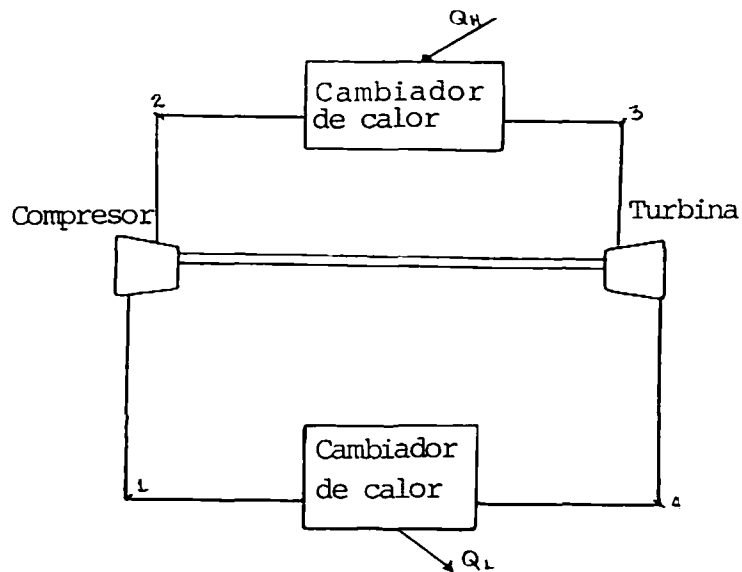


Fig. 5.13.- Ciclo cerrado.

El ciclo ideal de una turbina de gas simple es conocido como ciclo Brayton de Aire Normal. La fig. 5.12 muestra la operación a ciclo abierto de una turbina de gas simple y la fig. 5.13 representa la operación a ciclo cerrado. Aquí se pretende aprovechar en una sola unidad las ventajas que ofrece la combustión interna con las de la turbina. El ciclo ideal se puede representar en diagrama P-V como el de la fig. 5.14.

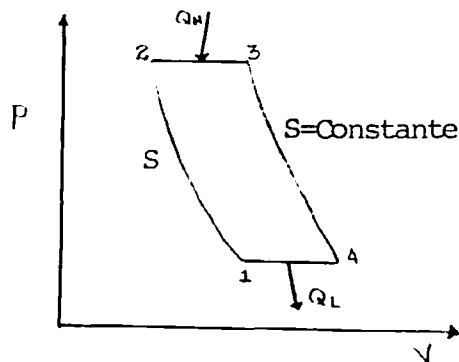


Fig. 5.14.-

Mientras más alta sea la temperatura de los gases de combustión que llegan a la turbina, mayor será el rendimiento térmico de la unidad, pero debe tenerse en cuenta la limitante de la resistencia térmica de los álabes metálicos de la turbina. El sistema comprende, una compresión y una expansión isoentrópicas (procesos 1-2 y 3-4), también comprende un calentamiento y un enfriamiento isobáricos (procesos 2-3 y 4-1 respectivamente).

El ciclo real difiere del ideal principalmente por las irreversibilidades en la turbina, en el compresor y por la pérdida de presión en los pasos de flujo.

Se pueden hacer diferentes arreglos a este ciclo - para aumentarle la eficiencia. Por ejemplo:

1) Colocando un intercambiador de calor entre la corriente del gas de combustión expulsado de la turbina y el flujo de aire que sale del compresor. Con esto se augmenta la temperatura del aire que llega a la cámara de combustión, lo cual reduce el consumo de combustible.

2) Dividiendo el proceso de compresión en varias etapas, con interenfriamiento entre etapas, tratando con ello de aproximarse a la operación isotérmica para la - cual el requerimiento de trabajo es mínimo.

3) Realizando la expansión en la turbina en múltiples etapas con recalentamiento entre etapas para aumentar el trabajo producido.

5.5.7 Ciclo de Stirling y Ciclo de Ericsson.

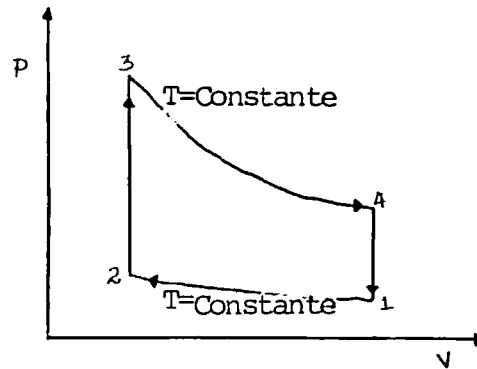


Fig. 5.15.- Ciclo Stirling de Aire Normal.

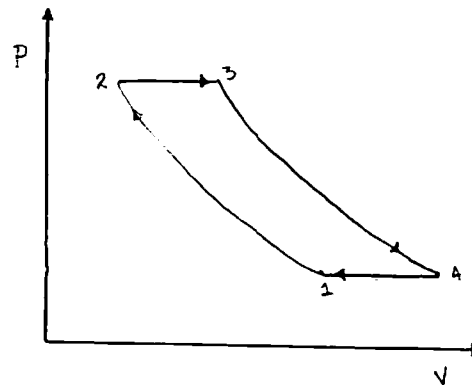


Fig. 5.16.- Ciclo de Ericsson de Aire Normal.

El ciclo Stirling se ve en el diagrama P-V de la figura 5.15, mientras que en la figura 5.16 se puede apreciar el Ciclo Ericsson. En el ciclo Stirling el calor se --

suministra durante el proceso 2-3 a volumen constante, - mientras que se cede calor durante el proceso isométrico 4-1. La expansión isotérmica se presenta en la etapa 3-4, y la compresión isotérmica ocurre en el proceso 1-2.

El ciclo de Ericsson difiere con el de Stirling, en que reemplaza los procesos a volumen constante por procesos a presión constante. La importancia de estos dos ciclos radica en que presentan la opción de incluir un regenerador y esto permite alcanzar un rendimiento igual al del ciclo de Carnot operando en los mismos niveles de temperatura. Ambos ciclos presentan la dificultad, de que es muy difícil en la práctica conseguir una compresión o una expansión isotérmica en una máquina que opera a una velocidad razonable.

EJEMPLO 5.7.- Obtenga una expansión para la eficiencia del ciclo Brayton: a) En función de temperaturas. - b) En función de presiones.

El rendimiento del ciclo Brayton se expresa como sigue:

$$E_{\text{term}} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad \text{y} \quad \begin{aligned} Q_L &= C_p(T_4 - T_1) \\ Q_H &= C_p(T_3 - T_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{term}} &= 1 - \frac{C_p(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} \\
 &= 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{T_2(T_3/T_2 - 1)}
 \end{aligned}$$

Se puede notar que:

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$$

por lo tanto $\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right) = \left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)$

Si sustituimos en la expresión de N , nos queda;

$$E_{\text{term}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

Para los procesos isoentrópicos:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma/\gamma)}$$

y $\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{P_4}{P_3}\right)^{(1-\gamma/\gamma)}$

Sustituyendo ahora,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{term}} &= 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1 - \gamma / \gamma)} \\
 &= 1 - \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{(1 - \gamma / \gamma)}
 \end{aligned}$$

5.6 CICLOS DE REFRIGERACION.

El término refrigeración implica mantener una temperatura inferior a la de los alrededores. La refrigeración es uno de los métodos más usados en la industria alimenticia para la conservación de alimentos y bebidas, también se usa ampliamente en muchas industrias químicas. Por ejemplo, en la manufactura de hielo, en la deshidratación de gases. En la industria petrolera se usa en separación de hidrocarburos volátiles, reacciones a baja temperatura y en la purificación de aceites lubricantes.

Cada día se hace más intensivo el uso de la refrigeración, tanto a nivel industrial como en su uso doméstico. Debido a su importancia lo que resta del capítulo lo dedicaremos a un análisis termodinámico de los procesos de refrigeración.

Básicamente un ciclo de refrigeración no es más que el inverso de un ciclo de una máquina térmica. Se transfiere calor de un nivel bajo de temperatura a uno más al to, y según la segunda ley, ésto no es posible sin el uso de energía externa. Como en el ciclo de las máquinas de potencia el ciclo de Carnot es el más eficiente.

5.6.1 Ciclo de Carnot de Refrigeración.

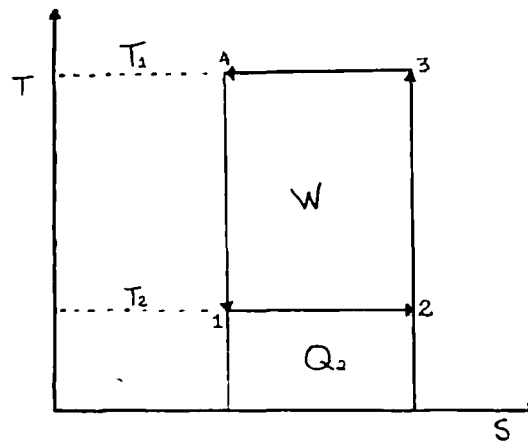


Fig. 5.17.- Ciclo de Carnot de Refrigeración.

El ciclo de Carnot de refrigeración se representa en la figura 5.17. Consiste en dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos, y como este ciclo es reversible, las etapas adiabáticas son isoentrópicas. El calor Q_2 se absorbe a la temperatura más baja T_2 y la cesión de calor sucede a la

temperatura más alta T_1 . La expresión para la eficiencia determinada para la máquina térmica de Carnot, también es aplicable para el ciclo de refrigeración, aquí este término no se conoce como coeficiente de realización. Aunque este ciclo no es práctico en la realidad, se usa como forma de comparación.

5.6.2 Ciclo de Refrigeración por Compresión de Vapor.

El ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor se representa en la figura 5.18 y es notable la similitud entre este ciclo y el ciclo Rankine, ya que es prácticamente el mismo ciclo, pero en sentido inverso, con la excepción de que la bomba se sustituye por una válvula de expansión. En el ciclo 1-2-3-4-1 entra vapor saturado de baja presión al compresor y se comprime a entropía constante, 1-2. Se cede calor en el condensador isobáricamente, proceso 2-3 y el líquido saturado que resulta sufre un estrangulamiento adiabático en 3-4. Finalmente la sustancia de trabajo se evapora isobáricamente de 4 a 1, con lo que se completa el ciclo.

En el mismo diagrama T-S de la figura 5.18 se presenta el ciclo de Carnot 1'-2'-3-4'-1', se puede apreciar el por qué este ciclo no es práctico, ya que en 1' presenta una mezcla líquido-vapor y es prácticamente imposible comprimir tal mezcla, hasta las condiciones deseadas. ~~También~~

es mucho más sencillo expandir irreversiblemente en una válvula, que hacerlo en un dispositivo de expansión que reciba líquido saturado y descargue una mezcla líquido y

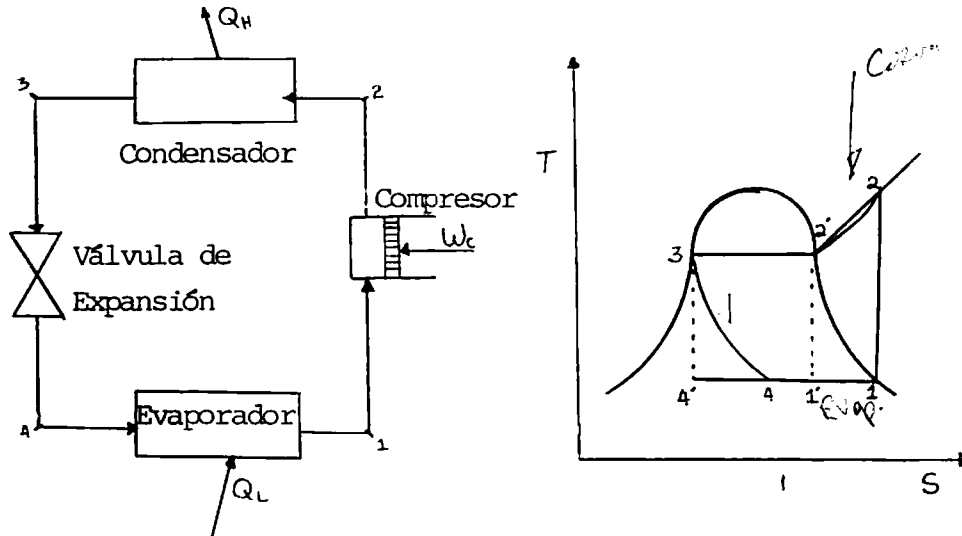


Fig. 5.18.- Ciclo de Refrigeración por compresión de vapor.

vapor como se propone en 3-4'. Por estas razones el ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor es el representado en la figura 5.18.

La realización de un ciclo de refrigeración, está dada en función del coeficiente de realización .

$$\beta = \frac{q_L}{W_C}$$

La capacidad del equipo de refrigeración se especifica en toneladas de refrigeración.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ ton. de refrigeración} &= 12,000 \text{ BTU de refrigeración/hora} \\
 &= 288,000 \text{ BTU de refrigeración/día} \\
 &= 3,024 \text{ Kcal de refrigeración/hora} \\
 &= 72,576 \text{ Kcal de refrigeración/día}
 \end{aligned}$$

Este valor es aproximadamente igual a la cantidad de calor que debe eliminarse para congelar una tonelada de agua inicialmente a 32°F por día.

EJEMPLO 5.8.- Una unidad de refrigeración para la congelación rápida de aves de corral, requiere un evaporador con capacidad para absorber 20,000 BTU/h a una temperatura de -30°F. El calor se va a ceder a 60°F, y se usará Freón-12 como sustancia de trabajo. Calcule: a) El coeficiente de realización del ciclo; b) El flujo de Freón-12, y c) La potencia consumida por el compresor. 4) Capacidad de la planta en toneladas de refrigeración.

De las tablas termodinámicas para el Freón-12:

$$h_1 = h(\text{vapor saturado a } -30^\circ\text{F}) = 74.02 \text{ BTU/lbm}$$

$$s_1 = 0.1723 \text{ BTU/lbm } ^\circ\text{K}$$

a 60°F la presión en el condensador es

$$P_2 = P_3 = 72.4 \text{ lbf/plg}^2$$

Como el compresor es isoentrópico $s_2 = s_1$

h_2 se consigue con $\nearrow P_2$
 $\searrow s_2$

$$h_2 = 87.5 \text{ BTU/lbm}$$

Del diagrama P-H para
el Freón-12. Apéndice
No.2.-

$$h_3 \text{ (líquido saturado a } 60^\circ\text{F)} = 21.77 \text{ BTU/lbm}$$

Como la válvula es isoentálpica,

$$h_3 = h_4 = 21.77 \text{ BTU/lbm}$$

Ahora:

$$q_L = h_1 - h_4 = 74.02 - 21.77 = 52.25 \text{ BTU/lbm}$$

$$w_c = h_2 - h_1 = 87.5 - 74.02 = 13.48 \text{ BTU/lbm}$$

Parte (a):

$$\beta = \frac{q_L}{w_c} = \frac{52.25}{13.48} = 3.9$$

Parte (b):

$$q_L * \dot{M} = \dot{Q} \text{ (calor que se absorbe)}$$

$$\begin{aligned}\dot{M} &= \frac{\dot{Q}}{q_L} = \frac{20,000 \text{ BTU/h}}{52.25 \text{ BTU/lbm}} \\ &= 382.78 \text{ lbm/h}\end{aligned}$$

Parte (c):

$$\begin{aligned}W_c &= W_c * \dot{M} = 13.48 \text{ BTU/lb} * 382.78 \text{ lbm/h} \\ &= 5159.8 \text{ BTU/h}\end{aligned}$$

Parte (d):

$$\begin{aligned}\text{Capacidad} &= \frac{q_L * \dot{M}}{\text{capacidad de en friamiento}} \\ \text{Capacidad} &= \frac{52.25 \text{ BTU/lbm} * 382.78 \text{ lbm/h}}{12,000 \frac{\text{BTU/h}}{\text{ton}}} \\ &= 1.67 \text{ ton. de refrigeración}\end{aligned}$$

5.7 ELECCION DEL REFRIGERANTE PARA SISTEMAS DE REFRIGERACION POR COMPRESION DE VAPOR.

No es prudente elegir un refrigerante, sin antes tomar en cuenta ciertas características que éste debe cumplir, por ejemplo: bajo costo, no ser tóxico, no ser corrosivo, - ni explosivo, no debe poseer miscibilidad con el aceite del compresor, debe de evaporar a una presión baja. Se sabe

que hasta cierto punto, la eficiencia de las plantas reales de refrigeración depende del refrigerante usado, conviene entonces usar el refrigerante que permita el mayor coeficiente de realización, siempre y cuando cumpla con las características ya mencionadas.

Realmente es difícil conseguir una sustancia que cumpla con todos los requisitos que hemos presentado, sin embargo, hay disponibles más sustancias de trabajo en los sistemas de refrigeración por compresión de vapor que en los ciclos de fuerza de vapor. El anhídrido sulfuroso y el amoníaco fueron de amplio uso en épocas pasadas, pero actualmente los refrigerantes más usados son hidrocarburos halogenados. Por ejemplo, el diclorodifluormetano - (CCl_2F_2), que se conoce como Freón-12, también se conoce el Freón-22 y el Freón-503, entre otros.

5.8 CICLO DE REFRIGERACION DE AIRE NORMAL.

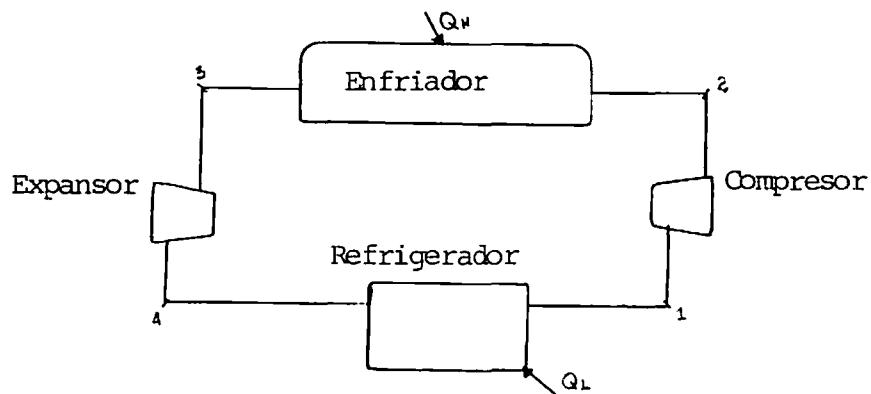


Fig. 5.19.- Ciclo de Refrigeración de Aire Normal.

El ciclo de refrigeración de aire que se representa en la figura 5.19, es simplemente el ciclo de Brayton en sentido inverso. No es tan eficaz como el ciclo de Carnot, pero si se emplea en refrigeración. El aire absorbe calor a presión constante en el refrigerador y lo cede a los alrededores en el enfriador también a presión constante, pero mayor que la presión del refrigerador. El ciclo se completa con la compresión y expansión isoentrópicas.

Este fue uno de los primeros sistemas que se utilizaron en la refrigeración comercial, pero presenta algunas desventajas que han sido motivo para reemplazarlo por otros sistemas. Por ejemplo, en el refrigerador se realiza la transferencia de calor a través de una película de gas y como sabemos el aire tiene coeficiente de transferencia de calor bajo (malo para transferir calor) y, por ende, es apreciable la diferencia de temperatura entre el aire y el refrigerador. Un hecho similar ocurre en el enfriador. Esto produce una disminución de la eficiencia, para un determinado requerimiento de refrigeración, además este ciclo tiene una eficiencia baja, aún bajo las condiciones de reversibilidad. En la práctica el ciclo de aire se usa para el enfriamiento de aviones. El coeficiente de realización se define,

$$\beta = \frac{q_L}{q_L - q_H}$$

Considerando el calor específico constante,

$$q_L = C_p(T_1 - T_4) \quad \text{y} \quad q_H = C_p(T_2 - T_3)$$

Para los procesos isoentrópicos las relaciones presión-temperatura son:

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

De los ciclos de refrigeración hasta ahora discutidos, la relación entre sus coeficientes de realización es la siguiente:

$$\beta_{\text{carnot}} > \beta_{\text{compresión de vapor}} > \beta_{\text{ciclo de aire}}$$

EJEMPLO 5.9.- En un ciclo de refrigeración de aire, las condiciones de entrada son 12 psia y -30°F , la presión de salida del compresor es de 74 psia, mientras que la temperatura de entrada al expansor es de 17°C . Calcule el coeficiente de realización.

$$\begin{aligned} \text{Datos disponibles:} \quad P_1 &= P_4 = 12 \text{ psia} \\ P_2 &= P_3 = 74 \text{ psia} \end{aligned}$$

$$T_1 = -30^\circ\text{F} = 238.6^\circ\text{K}$$

$$T_3 = 17^\circ\text{C} = 290^\circ\text{K}$$

Para computar a T_2 y T_4 :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma - 1)/\gamma} = (238.6^\circ\text{K}) (74/12)^{0.2857}$$

$$= 401.2^\circ\text{K}$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_3}{P_4} \right)^{(\gamma - 1)/\gamma} \quad T_4 = \frac{T_3}{(P_3/P_4)^{(\gamma - 1)/\gamma}}$$

$$T_4 = \frac{290^\circ\text{K}}{(74/12)^{0.2857}} = 172.5^\circ\text{K}$$

Ahora,

$$q_L = 0.24 \text{Kcal/kgm}^\circ\text{K} (238.6 - 172.5)^\circ\text{K}$$

$$= 15.86 \text{ Kcal/kgm}$$

$$q_H = 0.24 \text{Kcal/kgm}^\circ\text{K} (401.2 - 290)^\circ\text{K}$$

$$= 26.69 \text{ Kcal/kgm}$$

$$\beta = \frac{q_L}{q_L - q_H} = \frac{15.86}{15.86 - 26.69} = 1.46$$

Para un ciclo de Carnot que opere entre los mismos niveles de temperatura:

$$\beta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{401.2}{238.6 - 401.2} = 2.47$$

Puede apreciarse como $\beta_{\text{ciclo de carnot}} > \beta$ para el ciclo de refrigeración de aire, para las mismas condiciones de operación.

5.9 CICLOS DE REFRIGERACION POR ABSORCION.

Estos ciclos son una modificación del ciclo de refrigeración por compresión de vapor. Surge de la idea de usar directamente todo el calor necesario, como fuente de energía para transferir el calor de la temperatura baja a la más alta. En muchas plantas y edificaciones el calor se obtiene del suministro de vapor o humos calientes, que sean sub-productos de algún proceso, aprovechando así, esos calores residuales. El NH_3 es el refrigerante más usado en estos tipos de ciclos. A continuación procedemos a describir el sistema de refrigeración por absorción de amoníaco.

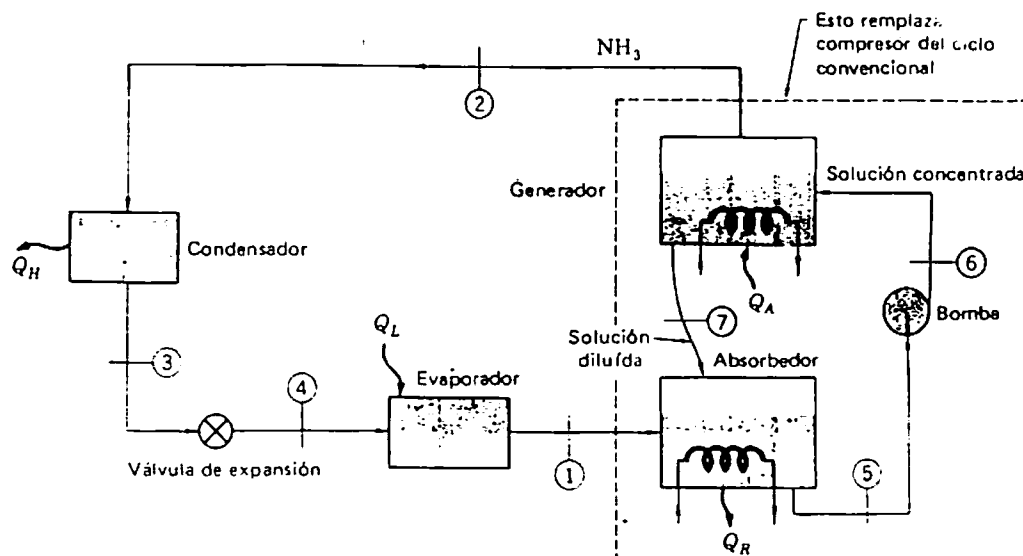


Fig.5.20.- Esquema del Sistema de Refrigeración de Absorción.

Básicamente lo que ocurre, es que el agua absorbe NH_3 en el absorbedor, liberándose calor durante el proceso. Por

su parte en el regenerador cuando se agrega calor a la solución concentrada de NH_4OH , éste se descompone en vapores de NH_3 y en H_2O . En el absorbedor, se burbujan los vapores de NH_3 a través de H_2O y se retira el calor Q_R para mantener la temperatura constante. La solución líquida concentrada se bombea desde 5 á 6, o sea, hasta el punto de presión más elevada. Al cederle el Q_H a la solución concentrada se produce la evaporación del NH_3 a la presión elevada, la solución líquida diluída remanente se devuelve al absorbedor para ser concentrada nuevamente.

El consumo de trabajo en la bomba es muy pequeño y el mayor gasto de energía es el calor consumido en el regenerador (Q_A), y es por eso que este ciclo se justifica donde hay disponible calor de alta temperatura como desecho. Las demás etapas del ciclo son idénticas a la del ciclo por compresión de vapor.

PROBLEMAS.

- 5.1.- Una planta termoeléctrica produce vapor a 900°F y se expande en una turbina sin condensación hasta - $30 \text{ lb/plg}^2 \text{ abs.}$ El condensado se bombea a la caldera a su presión de operación que es de $500 \text{ lbf/plg}^2 \text{ abs.}$ Considerando que la turbina realiza una operación adiabática y reversible y despreciando todas las caídas

de presión, excepto la de la turbina y la bomba, determine la eficiencia de la planta.

5.2.- En un ciclo Rankine entra vapor a la turbina a 1000 lbf/plg^2 y 800°F . El calor se cede en el condensador a 80°F . Calcúlese la eficiencia térmica del ciclo.

5.3.- Una pequeña turbina se diseña para funcionar con vapor de agua a 190 lbf/plg^2 . Esta turbina ha de usarse en un ciclo Rankine en el que se cede calor a 92°F . ¿A qué temperatura debe calentarse el vapor vivo si el contenido de humedad a la descarga de la turbina no debe exceder el cinco por ciento?

5.4.- En un ciclo Rankine de vapor el condensado se bombea desde $5 \text{ lbf/plg}^2 \text{ abs.}$ hasta $175 \text{ lbf/plg}^2 \text{ abs.}$ El vapor sale de la caldera con 150°F de sobrecalentamiento. a) Determine la temperatura de salida de la caldera. b) Determine la eficiencia del ciclo si la turbina opera adiabática y reversiblemente. - c) Calcúlese la eficiencia del ciclo si la turbina opera a un 90% de eficiencia.

5.5.- En un ciclo Rankine el vapor llega a la turbina a $500 \text{ lbf/plg}^2 \text{ abs.}$ y se descarga a $2 \text{ lbf/plg}^2 \text{ abs.}$

Se desea conocer el efecto que produce la temperatura de entrada en la eficiencia y la humedad de descarga. Realice los cálculos para las temperaturas de 500°F, 800°F y 1100°F. Muestre los resultados - de forma gráfica.

5.6.- Se pretende averiguar el efecto que produce la presión de entrada a la turbina en un ciclo Rankine de vapor. El vapor entra a la turbina a 800°F y sale a 1 lbf/plg² abs. Determine la eficiencia y el contenido de humedad del vapor de descarga para las presiones de entrada de 400, 600, 800, 1000 lbf/plg² abs.

5.7.- Determine el rendimiento térmico y la humedad contenida a la salida de la turbina de baja presión para un ciclo de recalentamiento que cumple con las siguientes especificaciones: El vapor entra a la turbina a 400 lbf/plg² y 600°F y se expande hasta 60 lbf/plg², luego se recaliente a 600°F, después se lleva a la turbina de baja presión donde se expande hasta 1 lbf/plg².

5.8.- El vapor de agua entra a la turbina de cierto ciclo Rankine que funciona con dos etapas de recalentamiento a 1500 lbf/plg² y 1200°F, los ----

recalentamientos hasta 1200°F se realizan a 300 y a 110 lbf/plg^2 . ~~Cálculase~~ la eficiencia térmica - del ciclo, si la presión mínima de éste es 2 lbf/plg^2 y cada una de las etapas de la turbina opera con 90% de rendimiento.

5.9.- Un ciclo Rankine regenerativo emplea un calentador de contacto directo para precalentar el agua de alimentación que trabaja 40.5 lbf/plg^2 abs. El vapor llega a la turbina a 460 lbf/plg^2 y 800°F y es descargado a 5 lbf/plg^2 . a) Determine que fracción de vapor se extrae de la turbina para alimentar el calentador. b) Calcule la eficiencia de este ciclo.

5.10.- Repita el problema anterior en su segunda parte eliminando el calentador de regeneración. Compare la eficiencia de ambos ciclos.

5.11.- Para un ciclo regenerativo se desea investigar que efecto produce el número de calentadores en el rendimiento térmico. El vapor se recibe en la turbina de 1600 lbf/plg^2 y 1250°F , la presión en el condensador es de 4 lbf/plg^2 . Determine el rendimiento para cada uno de los siguientes casos: a) Utilizando dos calentadores, uno de alta presión -

que trabaja a 450 lbf/plg^2 y otro de baja presión a 40 lbf/plg^2 . b) Un calentador que opera a 220 lbf/plg^2 . c) Sin calentador de agua de alimentación. NOTA: Considere los calentadores de contacto directo.

- 5.12.- Un ciclo regenerativo de vapor de agua funciona con vapor de agua, según las siguientes condiciones: Vapor a la entrada de la turbina: 1000 psia , 1000°F ; presión del condensador: 2 psia .

Se usan dos calentadores de superficie y para alimentar estos calentadores se extrae vapor a 200 psia y a 100 psia . A través de una trampa el condensado se retorna al pozo de condensación del condensador. Calcúlese la eficiencia térmica del ciclo, suponiendo (a) expansión isoentrópica en la turbina y (b) un rendimiento de 85% para la turbina.

- 5.13.- Un ciclo ideal combina el ciclo regenerativo y el de recalentamiento. La caldera descarga el vapor a 1100 lbf/plg^2 y 900°F y se recibe en la turbina de alta presión en donde después de expandirse hasta 140 lbf/plg^2 parte del vapor se extrae para alimentar un calentador de contacto directo y el resto se recalienta a 900°F . El vapor recalentado

se inyecta a una turbina de baja presión en donde luego de expandirse a 35 lbf/plg^2 parte de él se extrae para precalentar el agua de alimentación y el resto es condensado a 0.5 lbf/plg^2 . a) Determine el trabajo neto específico para este ciclo. b) Calcule el rendimiento térmico si las bombas y las turbinas operan con 80% de eficiencia.

5.14.- Un ciclo combinado de recalentamiento y regeneración funciona con vapor a 1500 psia y 1200°F , la presión en el condensador es de 2 psia . Después de que una parte de vapor ha sido extraído a 100 psia para usarse en un calentador de contacto directo, el resto se recalienta a 1200°F y se expande luego en la segunda etapa de la turbina. La eficiencia de la turbina es del 85% y la de la bomba de alta presión es del 60%. Determine la eficiencia térmica del ciclo.

5.15.- La caldera de una planta de fuerza de vapor recibe agua como líquido saturado a 450 lbf/plg^2 y descarga vapor a 400 lbf/plg^2 y 700°F , la turbina recibe el vapor a 380 lbf/plg^2 y 650°F . La presión en el condensador es de 2 lbf/plg^2 . La presión a la salida de la bomba es de 500 lbf/plg^2 y ésta tiene una eficiencia de 75%, mientras que la turbina opera

con 85% de rendimiento. a) Calcule el rendimiento térmico de la planta. b) Determine que tan irreversible es el proceso entre la caldera y la turbina.

5.16.- Un ciclo de Otto estándar de aire tiene una relación de compresión de 9. Al iniciarse la carrera de compresión, las condiciones son 14.0 psia y 90°F. La presión máxima del ciclo es de 540psia. Determine la temperatura máxima del ciclo y su rendimiento térmico, suponiendo (a) calores específicos constantes y (b) calores específicos variables.

5.17.- Considere un ciclo Otto estándar de aire con una relación de compresión de 6. La temperatura máxima se limita a 2000°K, y las condiciones del aire al inicio del proceso de compresión son de 1 atmósfera y 36°C. a) Calcule el calor suministrado. b) Determine la presión máxima de operación. c) Calcule el trabajo desarrollado por el ciclo. d) Determine la eficiencia térmica del ciclo.

5.18.- Responda todas las preguntas del problema anterior para un ciclo Diesel estándar de aire, con una relación de compresión de 15. Las condiciones de entrada del aire y la temperatura máxima permanecen iguales a las del problema anterior.

- 5.19.- Un ciclo Diesel estándar de aire tiene una relación de compresión de 12 con 14.0 psia y 77°F como condiciones en la iniciación de la carrera de compresión. La temperatura máxima del ciclo es de 3500°R. Calcúlense la temperatura y la presión en cada una de las etapas del ciclo, y la eficiencia térmica.
- 5.20.- El aire suministrado al compresor de un ciclo Brayton ideal se encuentra a 1 atmósfera de presión y a una temperatura de 40°C. La relación de las presiones es de 5, y el aire entra a la turbina a 1000°K; a) ¿Qué trabajo requiere el compresor? b) ¿Qué trabajo desarrolla la turbina? c) Calcule la eficiencia térmica de la unidad.
- 5.21.- En el compresor de un ciclo de Brayton de aire normal la relación de presión es de 4 a 1. La presión del aire que entra al compresor es de 1 atmósfera y la temperatura 30°C. La temperatura máxima en el ciclo es de 827°C. Si el calor específico permanece constante calcule lo siguiente: a) El trabajo del compresor, el de la turbina y el rendimiento térmico del ciclo. b) Determine la eficiencia térmica si se incorpora un regenerador -- ideal. c) Responda las preguntas anteriores para calor específico variables.

- 5.22.- En ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor la temperatura en el condensador es de 120°F y en el evaporador es de 30°F . Calcule el coeficiente de realización y el consumo de potencia necesario para producir un efecto de 5 toneladas de enfriamiento, a) Si se usa amoníaco como sustancia de trabajo y b) Usando Freón-12 en lugar de amoníaco.
- 5.23.- Un sistema de refrigeración de baja temperatura utiliza amoníaco como fluido de trabajo. La temperatura del evaporador es de -35°F y el límite superior de presión es de 180.6 psia. La eficiencia del compresor es de 83%. Calcúlese el coeficiente de realización y la potencia necesaria, en Hp, por tonelada de refrigeración.
- 5.24.- Si se supone que hay disponible agua enfriada para el enfriamiento del condensador del ciclo del problema anterior, de manera que el límite superior de presión del ciclo se reduce a 80 psia. ¿Cuál es el coeficiente de funcionamiento y la potencia, bajo estas nuevas condiciones?
- 5.25.- Un ciclo ideal de refrigeración por vapor utiliza Freón-12 como fluido de trabajo. El sistema se emplea para un acondicionador de aire, de manera que

la temperatura del evaporador es de 45°F y la temperatura de saturación en el condensador es 90°F . - Calcule el coeficiente de funcionamiento y la potencia necesaria en Hp por cada tonelada de refrigeración.

5.26.- Un ciclo real de refrigeración usa Freón-12 - como sustancia de trabajo, la relación de flujo es de 5 lbf/min. El refrigerante entra al compresor a 30 psia y 20°F , mientras que a la salida las condiciones son 170 psia y 180°F . La potencia de entrada al compresor es 1.86 Kw. El refrigerante entra a la válvula de expansión a 160 psia y 100°F , - éste sale del evaporador a 35 psia y 10°F . Calcule: a) La capacidad de refrigeración en toneladas. b) La irreversibilidad durante el proceso de compresión. c) El coeficiente de realización del ciclo.

5.27.- En cierto sistema de refrigeración, con aplicaciones a temperaturas muy bajas, es adecuado el uso de una operación en dos etapas, en donde se emplea un sistema de Freón-12 con uno de amoníaco. - El NH_3 opera entre el límite inferior de temperatura, -40°F y una temperatura más elevada, 30°F . El condensador para el ciclo amoníaco (a 30°F) es, a la vez, el evaporador del ciclo de Freón-12 en el

cual se cede el calor a 100°F , en su propio condensador. El condensador-evaporador combinado de amoníaco y Freón-12 está aislado térmicamente, en tal forma que no se recibe allí el calor de los alrededores. El sistema global debe producir un efecto de 5 toneladas de refrigeración a -40°F . Determine el flujo másico necesario de cada uno de los fluidos, el consumo de potencia en cada compresor y el coeficiente de realización para el sistema global.

- 5.28.- Un acondicionador de aire para automóviles, emplea un sistema de refrigeración de Freón-12. La temperatura del evaporador en condiciones de manejo de alta velocidad puede bajar hasta 20°F en tanto que la temperatura de saturación en el condensador puede elevarse hasta 140°F . Calcule la potencia consumida para suministrar 3 toneladas de refrigeración, con una eficiencia del compresor de 80 por ciento. ¿Cuál es el coeficiente de realización?

CAPITULO VI
TEMAS ESPECIALES

CAPITULO VI:

TEMAS ESPECIALES

En este capítulo se presenta una serie de varios temas con sentido de especialidad, y a pesar de que cualesquiera de ellos puede guardar relación con algunos de los temas ya tratados, hemos preferido darles un tratamiento individual a cada uno para hacerlos así más amplios y provechosos. Todo el capítulo comprende los siguientes temas:

- 1) Termodinámica del Flujo Compresible,
- 2) La Energía Solar y sus usos, y
- 3) Una Introducción a la Energía Nuclear.

6.1 TERMODINAMICA DEL FLUJO COMPRESIBLE.

En los capítulos anteriores ya hemos visto la aplicación de los principios termodinámicos a un gran número de procesos de flujo, y haciendo uso del concepto de volumen de control y los balances apropiados de masa y energía hemos analizado el comportamiento de ciertos sistemas abiertos. Al tratar este tema pretendemos ampliar el análisis a

situaciones en las cuales se presenta el flujo de un fluido compresible a altas velocidades, además describiremos algunas de las relaciones más importantes entre los principios termodinámicos y los del flujo de fluidos compresibles. Estas relaciones son sumamente importantes en el estudio de toberas, difusores, compresores, turbinas, etc.

6.2 VELOCIDAD DEL SONIDO Y NUMERO DE MACH.

La velocidad a la cual se propaga una pequeña perturbación de presión en un fluido se conoce como velocidad del sonido. Procedemos ahora a derivar una expresión para el cálculo de dicha velocidad en un gas ideal en función del estado termodinámico del gas. Para ésto considere un tubo como el que aparece en la figura 6.1. En (a) se ve el frente de onda como lo apreciaría un observador estacionario, viendo pasar la onda a una velocidad c . A ambos lados del frente de onda hay cambios en las propiedades termodinámicas, como se ilustra en la figura. En (b) se representa el punto de vista del observador que se mueve con el frente de

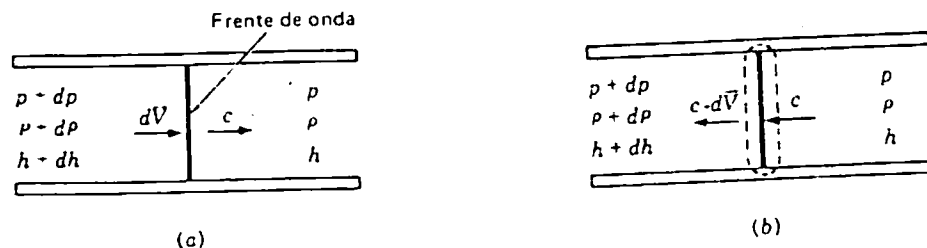


Fig.6.1.- Diagrama ilustrativo de la velocidad sónica. a) Observador fijo. b) Observador que viaja con la onda.

onda. Se supone flujo adiabático, de modo que un pequeño cam
bio dh de la entalpia origina un cambio dV de la velocidad,
 como resultado de la conservación de la energía. Ahora pro
cedemos a efectuar balances de masa y energía sobre el vo-
 lumen de control que rodea el frente de onda en la figura
 6.1. De la relación de continuidad de masa se tiene,

$$\rho_{AC} = (\rho + d\rho)(c - dV)A$$

$$0 \quad c d\rho - \rho dV = 0 \quad (6-1)$$

donde A es el área de sección transversal de flujo. Se sa
be que:

$$TdS = dh - VdP = dH - dP/\rho \quad (6-2)$$

Si el proceso es isoentrópico, la ecuación (6-2) se convier
te en:

$$0 = dh - dP/\rho \quad (6-3)$$

El balance de energía sobre el frente de onda es:

$$h + C^2/2gc = (h + dh) + (C - dV)^2/2gc \quad (6-4)$$

reduciendo términos,

$$dh - CdV/gc = 0 \quad (6-5)$$

combinando (6-3) y (6-5), se obtiene:

$$dP/\rho - CdV/gc = 0 \quad (6-6)$$

combinando ahora (6-1) y (6-6), resulta:

$$C^2/gc = dP/\rho \quad (6-7)$$

Se ha demostrado que el proceso isoentrópico de un gas ideal puede representarse por

$$PV^{\gamma} = \text{const.} \quad \text{o} \quad P(1/\rho)^{\gamma} = \text{Const.}$$

diferenciando esta expresión, resulta en

$$dP/d\rho = \gamma P/\rho \quad (6-8)$$

por combinación de (6-7) y (6-8), se logra

$$c^2 = \gamma Pgc/\rho \quad (6-9)$$

siendo c la velocidad del sonido en el gas.

Pero $P/\rho = RT$ para un gas ideal, de modo que

$$c^2 = \gamma gCRT \longrightarrow c = (\gamma gCRT)^{1/2} \quad (6-10)$$

De donde se desprende que la velocidad del sonido en un gas ideal es función sólo de la temperatura. A temperatura ambiente, la velocidad del sonido en el aire es del orden de 340 m/seg. En el caso de un fluido incompresible, la velocidad del sonido es infinita, al no experimentarse cambios en la densidad. Aún cuando ningún fluido es completamente incompresible, la velocidad del sonido en un líquido, por ejemplo, es enorme si se compara con la de un gas.

Un concepto muy importante dentro de este tema es el número de Mach, el cual se define como el cociente de la velocidad de un fluido u objeto a la velocidad local del sonido:

$$M = V/C$$

El número de Mach permite establecer diferentes regímenes de flujo:

Flujo subsónico	$M < 1$
Flujo sónico	$M = 1$
Flujo supersónico	$M > 1$
Flujo hipersónico	$M \gg 1$

EJEMPLO 6.1.- ¿Qué temperatura y presión alcanza el aire llevado isoentrópicamente al reposo desde $M = 4$, $T = 400^\circ\text{R}$ y $P = 0.1 \text{ Atm}$?

Para calcular la velocidad del sonido se utiliza (6-10)

$$\begin{aligned}
 C &= (\gamma g_c R T)^{\frac{1}{2}} \\
 &= [(1.4) (32.2 \text{ lbm-pie/lbf-seg}^2) (1545 \text{ lbf-pie/lbmol}^\circ\text{R}) \\
 &\quad * (400^\circ\text{R}) (1 \text{ lbmol}/29 \text{ lbm})]^{\frac{1}{2}} \\
 &= 980.14 \text{ pies/seg}
 \end{aligned}$$

Para $M = 4$, la velocidad de flujo es

$$V = CM = 4 * (980.14) = 3920.6 \text{ pies/seg}$$

haciendo un balance de energía para el proceso,

$$h + v^2/2g_c = h_o \quad h_o - h = v^2/2g_c$$

$$C_p(T_o - T) = v^2/2g_c$$

$$T_o = T + v^2/2g_c C_p$$

$$T_O = 400^\circ\text{R} + \frac{(3920.6 \text{ pie/seg})^2}{2(0.24 \frac{\text{BTU}}{\text{lbm}^\circ\text{R}})(778 \frac{\text{lbft-pie}}{\text{BTU}})(32.2 \frac{\text{lbm-pie}}{\text{lbft-sec}^2})}$$

$$T_O = 1678.3^\circ\text{R} = 659.4^\circ\text{C}$$

La presión final se obtiene de la relación isoentrópica:

$$P_O/P = (T_O/T)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

$$\begin{aligned} P_O &= (0.1)(1678.3/400)^{3.5} = 15.13 \text{ Atm} \\ &= 222.4 \text{ psia} \end{aligned}$$

6.3 FLUJO ISOENTROPICO UNIDIMENSIONAL.

El flujo en toberas y difusores es, en general, adiabático, y este puede considerarse isoentrópico como primera aproximación o como estandar, para propósitos de diseño y comparación. En muchos casos prácticos se logra buena aproximación a dicho sistema de flujo; la mayoría de ellos ocurren cuando un gas ideal fluye por un conducto, tobera o difusor lisos. A altas velocidades, el número de Mach y la velocidad del sonido se tornan parámetros importantes que determinan cómo reacciona el flujo a los cambios de presión, sección transversal de flujo, etc. Para el análisis del problema se dispone de cuatro nociones generales: la ecuación de energía para el flujo, la ecuación de continuidad de masa, una ecuación termodinámica representativa, y finalmente, una representación del proceso. La primera ley termodinámica establece para este sistema que,

$$h + v^2/2gc = \text{Const.} \quad (6-11)$$

En forma diferencial,

$$dh + vdv/gc = 0 \quad (6-12)$$

la relación de continuidad de masa es

$$\rho AV = \dot{M} = \text{Const.}$$

En forma diferencial,

$$d\rho/\rho + dv/v + dA/A = 0 \quad (6-13)$$

para flujo isoentrópico, tenemos

$$TdS = dh - vdp = dh - dP/\rho = 0 \quad (6-14)$$

De la ecuación para la velocidad del sonido, obtenemos

$$dP = c^2/gcd\rho \quad (6-15)$$

combinando las ecuaciones (6-13), (6-14) y (6-15), resulta

$$\begin{aligned} dA/A &= \frac{dP}{\rho v^2/gc} (1 - v^2/c^2) \\ &= \frac{dP}{\rho v^2/gc} (1 - M^2) \end{aligned} \quad (6-16)$$

La ecuación (6-16) suministra la información básica para determinar la forma que debe darse a un conducto para lograr en él flujo isoentrópico subsónico o supersónico. - Tales formas se ilustran en la figura 6.2. Así, un fluido en régimen subsónico se acelera en una tobera convergente, disminuyendo por ende su presión. De otra forma, si el

fluído tiene una velocidad supersónica, éste se acelerará aún más en una tobera divergente, disminuyendo su presión. De manera análoga, un fluído en regimen subsónico se desacelera en un difusor divergente, aumentando consecuentemente su presión. Por otra parte, un fluído en regimen subsónico se desacelera en un difusor convergente.

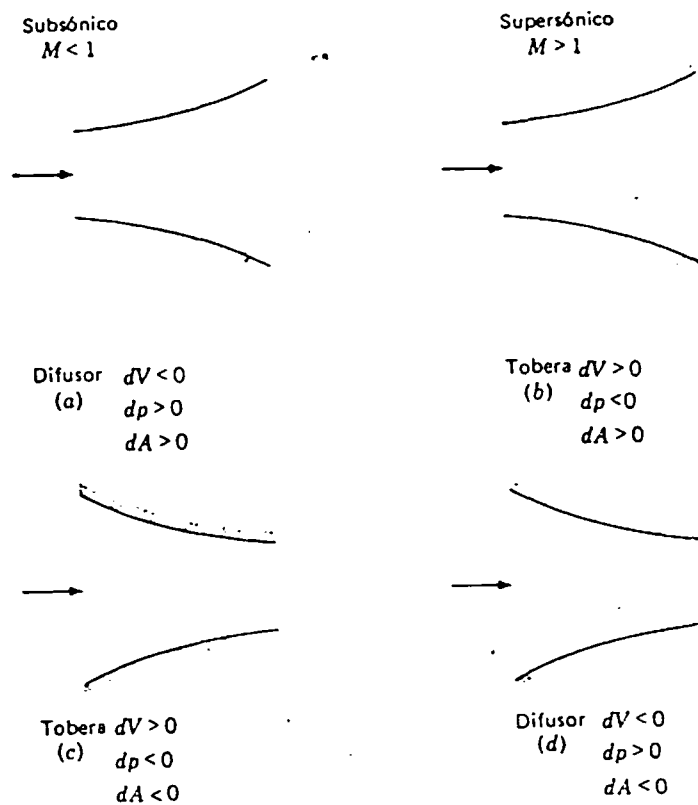


Fig.6.2.- Toberas y difusores subsónicos y supersónicos.

Cuando $M = 1$, el área de flujo alcanza su valor mínimo y se dice que se ha logrado una condición de garganta. Por tanto, una tobera que permita acelerar un fluído desde

condiciones subsónicas hasta supersónicas debe tener inicialmente una sección convergente y luego una sección divergente. Un conducto de flujo como éste se denomina tobera convergente-divergente, como se ilustra en la figura 6.3.

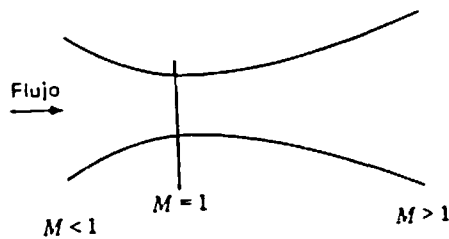


Fig.6.3.- Tobera convergente-divergente.

Otras relaciones importantes se presentan entre las propiedades de estancamiento y el número de Mach. Partiendo de la relación entre la entalpía, la energía cinética y la entalpía de estancamiento:

$$h + v^2/2gc = h_o \longrightarrow v^2 = 2gc(T_o - T)$$

y puesto que:

$$c^2 = \gamma gcRT \quad \text{y} \quad C_p = \gamma R/(\gamma - 1)$$

$$\frac{v^2}{c^2} = M^2 = \frac{2}{\gamma - 1} (T_o/T_1 - 1) \quad (6-17)$$

$$T_o/T_1 = 1 + (\gamma - 1)/2 M^2 \quad (6-18)$$

Para un proceso isoentrópico,

$$(T_o/T)^{\gamma/(\gamma - 1)} = P_o/P \quad \text{y} \quad \rho/\rho_o = (T_o/T)^{1/(\gamma - 1)}$$

por consiguiente,

$$P_o/P = \left[1 + (\gamma - 1)/2 M^2 \right]^{\gamma/(\gamma - 1)} \quad (6-19)$$

$$\rho_o/\rho = \left[1 + (\gamma - 1)/2 M^2 \right]^{1/(\gamma - 1)} \quad (6-20)$$

Las propiedades del flujo en la garganta se denotan con un asterisco y corresponden a $M = 1$. Por tanto

$$T^*/T_o = 2/(\gamma + 1) \quad (6-21)$$

$$P^*/P_o = \left[2/(\gamma + 1) \right]^{\gamma/(\gamma - 1)} \quad (6-22)$$

$$\rho^*/\rho_o = \left[2/(\gamma + 1) \right]^{1/(\gamma - 1)} \quad (6-23)$$

Es práctica común referirse a las propiedades de la garganta como propiedades críticas (aunque no deben confundirse con las propiedades críticas del gas), y a las relaciones anteriores como relaciones críticas. Para flujo estacionario, la velocidad másica de flujo es constante y puede calcularse por,

$$\dot{M} = \rho VA = \rho M \sqrt{g_c RT} A$$

Reemplazando $\rho = P/RT$ y luego combinando con (6-12) y (6-13), se obtiene:

$$\frac{\dot{M}}{A} = \frac{PM}{\sqrt{T_o}} \sqrt{\frac{\gamma g_c}{R}} \frac{1}{\left[1 + (\gamma - 1)/2 M^2 \right]^{(\gamma + 1)/2(\gamma - 1)}} \quad (6-24)$$

En la garganta $M = 1$ y $A = A^*$, de modo que

$$\frac{\dot{M}}{A^*} = P_o \sqrt{\frac{gc}{RT_o}} \left[\frac{2}{(\gamma + 1)} \right]^{(\gamma + 1)/2(\gamma - 1)} \quad (6-25)$$

La relación global del área a lo largo de la tobera puede determinarse combinando (6-24) y (6-25), lo cual da

$$A/A^* = \frac{1}{M} \left[\left(\frac{2}{\gamma + 1} \right) \left(1 + \frac{(\gamma - 1)}{2} M^2 \right) \right]^{(\gamma + 1)/2(\gamma - 1)} \quad (6-26)$$

EJEMPLO 6.2.- Debe diseñarse una pequeña tobera con vergente-divergente con un área de salida de 4.0 cm^2 para suministrar a la salida un flujo de aire a presión atmosférica y $M = 2.5$. Aguas arriba la temperatura de estancamiento es 125°C . Calcúlense a) el área de garganta, b) la velocidad másica de flujo, c) la presión de estancamiento y d) la temperatura de salida.

Para determinar el área de garganta sustituímos en (6-26), lo que resulta en

$$\begin{aligned} \frac{A}{A^*} &= \frac{1}{2.5} \left[\left(\frac{2}{1.4+1} \right) \left(1 + \frac{1.4-1}{2} (2.5)^2 \right) \right]^{(1.4+1)/2(1.4-1)} \\ &= 2.637 \end{aligned}$$

El área de garganta es $A^* = 4.0/2.637 = 1.517 \text{ cm}^2$

Para la presión de estancamiento

$$\begin{aligned}
 P_O/P &= \left[1 + (\gamma - 1)/2 M^2 \right]^{\gamma/(\gamma - 1)} \\
 &= \left[1 + (1.4 - 1)/2 * (2.5)^2 \right]^{1.4/1.4 - 1} \\
 &= 17.09
 \end{aligned}$$

de donde $P_O = 17.09 (1) = 17.09 \text{ Atm} = 251.2 \text{ psia}$

Ahora para la T de saldia con (6-12), tenemos

$$T_O/T = 1 + (1.4 - 1)/2 * (2.5)^2 = 2.25$$

$$T = \frac{(125 + 272)}{2} = 176.9^\circ\text{K}$$

Para la velocidad másica de flujo podemos hacerlo -
por (6-25)

$$\begin{aligned}
 M &= P_O A^* \sqrt{\frac{\gamma g_c}{RT_O}} \left[\frac{2}{\gamma + 1} \right]^{(\gamma + 1)/2(\gamma - 1)} \\
 M &= (251.2 \frac{\text{lbf}}{\text{plg}^2}) (0.235 \text{ plg}^2) \sqrt{\frac{(1.4) (32.2 \frac{\text{lbm-pie}}{\text{lbf-seg}^2})}{(1545 \frac{\text{lbf-pie}}{\text{lbmol}^\circ\text{R}}) (716.4^\circ\text{R})}} * 29 \frac{\text{lbm}}{\text{lbmol}}} \\
 &\quad * \left[\frac{2}{1.4 + 1} \right]^{(1.4 + 1)/2(1.4 - 1)} \\
 M &= 1.174 \text{ lbm/seg}
 \end{aligned}$$

6.4 LINEA RAYLEIGH.

Muchos procesos se caracterizan porque el área de flujo permanece constante. Un sistema como éste, se muestra - en la figura 6.4, en el cual el flujo es estable, hay ---

transferencia de calor de, o hacia el fluído, la fricción es insignificante, y el trabajo es igual a cero. Un balance de cantidad de movimiento del sistema resulta en,

$$P_1 A - P_2 A + \dot{M}(V_1 - V_2) = 0 \quad V = \dot{M}\bar{V}/A$$

$$P_1 - P_2 = (\dot{M}/A)^2 (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) = 0$$

o

$$P + (\dot{M}/A)^2 \bar{V} = 0$$

la notación V_1 y V_2 se utiliza para las velocidades y \bar{V}_2 y \bar{V}_1 para los volúmenes específicos.

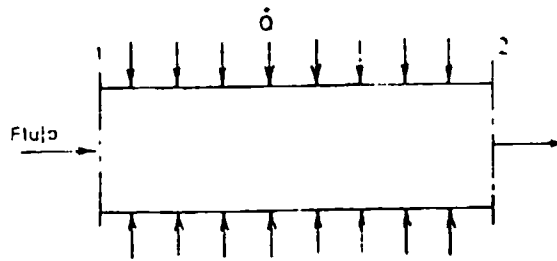


Fig.6.4.- Ducto de Sección Transversal Constante con transferencia de calor.

Como la presión y el volumen específico determinan perfectamente el estado termodinámico de una sustancia pura, la ecuación anterior puede graficarse convenientemente; y la curva resultante se denomina Línea Rayleigh. En la figura 6.5 se observan las condiciones de la línea Rayleigh según coordenadas temperatura-entropía para un gas ideal, y con un valor dado de (\dot{M}/A) .

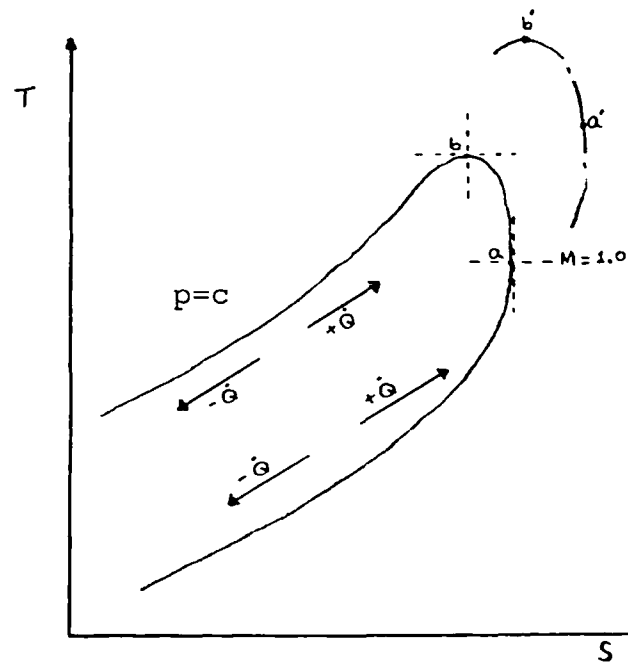


Fig. 6.5.- Línea Rayleigh.

En la figura 6.5 se observa que la entropía adquiere un valor máximo en el punto a donde $M=1$, y la temperatura, en el punto b donde $M=1/\sqrt{5}$. La parte superior de la curva corresponde a un régimen subsónico, mientras la parte inferior corresponde a uno supersónico. Puede apreciarse que al calentar un flujo supersónico el número de Mach disminuye hasta un valor límite de 1.0, mientras que, al enfriarse, el número de Mach aumenta. Por su parte, al calentar un flujo subsónico aumenta el número de Mach hasta un valor límite de 1.0, mientras que el número de Mach disminuye, cuando se enfría.

Cabe agregar que un flujo subsónico no puede pasar a supersónico mediante simple calentamiento. Sin embargo, - cabe preguntar ¿qué sucede en el flujo subsónico cuando al canza el punto a? Pues bien, cuando el fluído pasa del es tado b al a, la temperatura total sigue aumentando hasta - alcanzar su valor máximo en a, pero la temperatura estática disminuye, y en estas condiciones se dice que el flujo es tá estrangulado. Bajo las condiciones de estrangulamiento si se adiciona calor al sistema, altera sus condiciones a la entrada al ducto, de tal manera que se reduce el flujo de masa estableciéndose una nueva línea Rayleigh de operación como se indica en la figura 6.5. En la tabla 6-1 se dan diferentes condiciones de operación de la línea Rayleigh - para un gas ideal con $\gamma = 1.4$.

6.5 LINEA FANNO.

Consideremos ahora un ducto adiabático de sección trans versal constante similar al de la figura 6.4, con flujo es table, pero considerando ahora que, existe fricción entre el fluído y la pared del ducto. En la figura 6.6 se ilus tra en un diagrama T-S el comportamiento de este flujo; la curva resultante se denomina Línea Fanno. En ella se ob serva que la porción de la curva que está por encima del punto c corresponde a un regimen subsónico, mientras que la porción por debajo de c corresponde a un regimen supersónico.

Significando ésto que el número de Mach es igual a 1 en el punto c. La fricción en el regimen subsónico acelera el fluido hasta un valor límite máximo de 1.0. En forma similar la fricción desacelera el fluido que se encuentra en régimen supersónico.

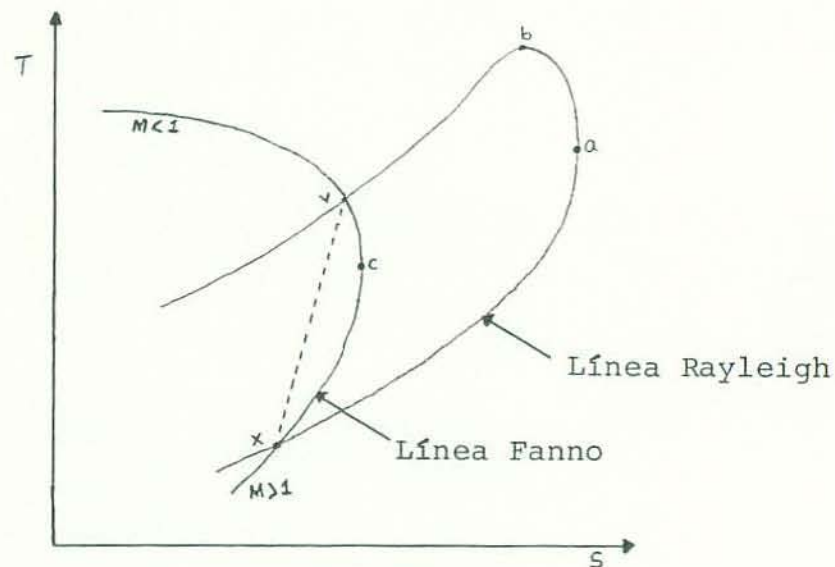


Fig.6.6.6.- Línea Fanno.

Cabe señalar que un fluído subsónico nunca pasa a ser supersónico en el ducto, pues violaría la segunda ley de la termodinámica por el principio de incremento de entropía. - Este fenómeno impone una restricción a la longitud máxima que puede tener un ducto; en el diseño de gaseoductos, debe tenerse en cuenta el límite de la distancia entre estaciones de bombeo. La longitud máxima puede correlacionarse a través del factor de fricción f definido como sigue:

TABLA 6.1.- Condiciones de la línea Rayleigh ($\gamma = 1.4$)

M	T_t/T_t^*	T/T^*	p/p^*	p_t/p_t^*	\bar{V}/\bar{V}^*
0	0	0	2,4000	1,2679	0
0,10	0,04678	0,05602	2,3669	1,2591	0,02367
0,20	0,17355	0,20661	2,2727	1,2346	0,09091
0,30	0,34686	0,40887	2,1314	1,1985	0,19183
0,40	0,52903	0,61515	1,9608	1,1566	0,31372
0,50	0,69136	0,79012	1,7778	1,1140	0,44445
0,60	0,81892	0,91670	1,5957	1,07525	0,57447
0,70	0,90850	0,99289	1,4235	1,04310	0,69751
0,80	0,96394	1,02548	1,2658	1,01934	0,81012
0,90	0,99207	1,02451	1,1246	1,04485	0,91097
1,00	1,00000	1,00000	1,0000	1,00000	1,00000
1,10	0,99392	0,96031	0,89086	1,00486	1,07795
1,20	0,97872	0,91185	0,79576	1,01941	1,1459
1,30	0,95798	0,85917	0,71301	1,04365	1,2050
1,40	0,93425	0,80540	0,64102	1,07765	1,2564
1,50	0,90928	0,75250	0,57831	1,1215	1,3012
1,60	0,88419	0,70173	0,52356	1,1756	1,3403
1,70	0,85970	0,65377	0,47563	1,2402	1,3745
1,80	0,83628	0,60894	0,43353	1,3159	1,4046
1,90	0,81414	0,56734	0,39643	1,4033	1,4311
2,00	0,79339	0,52893	0,36364	1,5031	1,4545
3,00	0,65398	0,28028	0,17647	3,4244	1,5882
4,00	0,58909	0,15831	0,10256	8,2268	1,6410
5,00	0,55555	0,11111	0,06667	18,634	1,6667
10,00	0,50702	0,02897	0,01702	381,62	1,7021
∞	0,48980	0	0	∞	1,7143

FUENTE: José A. Manrique, Rafael S. Cardenas. Termo-
dinámica.

$$F = \frac{T_{\text{pared}}}{\rho v^2/2}$$

Donde T representa el esfuerzo de corte. La tabla 6.2
presenta un resumen de varios parámetros de la línea
Fanno para un gas ideal con $\gamma = 1.4$.

TABLA 6.2.- Condiciones de la Línea Fanno ($\gamma = 1.4$)

M	T/T^*	p/p^*	p_t/p_t^*	\bar{V}/\bar{V}^*	$\frac{4fL_{max}}{D}$
0	1,2000	∞	∞	0	∞
0,10	1,1976	10,9435	5,8218	0,10943	66,922
0,20	1,1905	5,4555	2,9635	0,21822	14,533
0,30	1,1788	3,6190	2,0351	0,32572	5,2992
0,40	1,1628	2,6958	1,5901	0,43133	2,3085
0,50	1,1429	2,1381	1,3399	0,53453	1,06908
0,60	1,1194	1,7634	1,1882	0,63481	0,49081
0,70	1,09290	1,4934	1,09436	0,73179	0,20814
0,80	1,06383	1,2892	1,03823	0,82514	0,07229
0,90	1,03270	1,12913	1,00887	0,91459	0,014513
1,00	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	0
1,10	0,96618	0,89359	1,00793	1,08124	0,009933
1,20	0,93168	0,80436	1,03044	1,1583	0,03364
1,30	0,89686	0,72848	1,06630	1,2311	0,06483
1,40	0,86207	0,66320	1,1149	1,2999	0,09974
1,50	0,82759	0,60648	1,1762	1,3646	0,13605
1,60	0,79365	0,55679	1,2502	1,4254	0,17236
1,70	0,76046	0,51297	1,3376	1,4825	0,20780
1,80	0,72816	0,47407	1,4390	1,5360	0,24189
1,90	0,69680	0,43936	1,5552	1,5861	0,27433
2,00	0,66667	0,40825	1,6875	1,6330	0,30499
3,00	0,42857	0,21822	4,2346	1,9640	0,52216
4,00	0,28571	0,13363	10,719	2,1381	0,63306
5,00	0,20000	0,08944	25,000	2,2361	0,69281
10,00	0,05714	0,02390	535,94	2,3905	0,78683
∞	0	0	∞	2,4495	0,82153

FUENTE: José A. Manrique, Rafael S. Cardenas.
Termodinámica.-

EJEMPLO 6.3.- Un compresor descarga aire en un ducto de 4 plg de diámetro a una presión de 3.5 Atm y una temperatura de 227°C. El número de Mach a la entrada del ducto es igual a 0.3. Si el factor de fricción promedio es 0.003, calcule la longitud máxima del tubo, la presión y la temperatura del aire en la descarga.

Según la tabla 6.2 , para un valor de $M = 0.3$;

$$\frac{4f L_{\text{máx}}}{D} = 5.2992$$

$$P/P^+ = 3.6190$$

$$T/T^+ = 1.1788$$

por consiguiente:

$$\begin{aligned} L_{\text{máx}} &= \frac{5.2992 D}{4f} = \frac{(5.2992) (4\text{plg}) (1\text{pie}/12\text{pulg})}{(4) (0.003)} \\ &= 147.2 \text{ pies} \end{aligned}$$

$$P^+ = \frac{3.5}{3.6190} = 0.967 \text{ Atm}$$

$$T^+ = \frac{(227 + 273)}{1.1788} = 424.16^\circ\text{K}$$

6.6 ENERGIA SOLAR Y SUS POSIBLES USOS.

Desde el punto de vista energético podemos definir - el sol como un gigantesco reactor termonuclear, que opera bajo el principio de fusión de núcleos, proceso que el hombre actualmente trata de imitar. El sol es una fuente de energía inmensamente abundante, segura, no contaminante, y más aún, gratuita. Diariamente recibimos 10^4 veces más - energía proveniente del sol que la generada por el hombre por medio de los diferentes tipos de combustibles. Es tan importante la energía solar, que de no ser por el sol, en invierno las viviendas podrían alcanzar los 240°C bajo cero. Aproximadamente un 35% de la energía solar rebota al espacio, un 18% es absorbida por la atmósfera, y un 47%

llega a la superficie de la Tierra. La energía consumida por cualquier país, no llega a ser igual a la luz solar - que cae sobre sus edificios. Cerca de 1.5 cuatrillones de megavatios-hora llegan a la atmósfera cada año provenientes del sol. Esta cifra representa 28,000 veces más que toda la energía comercial que hasta ahora consume la humanidad.

A pesar de tantas ventajas la energía solar no ha sido explotada en la magnitud que debía hacerse, esto así - por el uso intensivo que todavía se le dá al carbón, al petróleo, el gas natural, y en menor escala a la energía nuclear. Pero si recordamos que los combustibles fósiles - son recursos no renovables, cabe esperar entonces que en un futuro no muy lejano el sol llegue a ser realmente una importante fuente de energía.

6.6.1 Métodos de Conversión de la Energía Solar.

En la actualidad la conversión de energía solar a - energía útil se concentra en los siguientes campos:

- 1) Conversión de energía solar a energía eléctrica.
- 2) Conversión de energía solar a energía calorífica.
- 3) Conversión de energía solar a energía química.

CONVERSION DE ENERGIA SOLAR A ENERGIA ELECTRICA:

Existen dos formas posibles de llevar a cabo esta posibilidad: a) La forma directa, y b) La forma indirecta.

a) FORMA DIRECTA: En este método la radiación solar incidente es convertida directamente en energía eléctrica; ya sea por medio de celdas fotovoltaicas o por generadores termoeléctricos.

Conversión fotovoltaica: Aquí se genera electricidad a partir de la energía solar en forma de luz. Las células fotovoltaicas o células de capa barrera, están compuestas de una unión P-N en un semiconductor. En una capa positiva (P) que contiene cargas móviles positivas y una carga negativa (N) que contiene electrones móviles. Cuando el cristal recibe luz de suficiente energía, los electrones se liberan y fluyen hacia un electrodo, y a través de un conductor a otro electrodo en donde se combinan con las cargas positivas. La capa barrera en la unión P-N impide que los electrones y las cargas positivas se combinen de forma instantánea y obliga a los electrones a recorrer el conductor, produciendo así energía eléctrica utilizable.

Conversión termoeléctrica: Se lleva a cabo por medio de pares termoeléctricos, sin maquinaria y sin partes móviles. Los pares termoeléctricos se construyen yuxtaponiendo

trozos de conductores o semiconductores de distintos tipos, y calentando una unión y enfriando la otra. Esto provoca una diferencia de potencial y se puede extraer corriente eléctrica para hacer funcionar un motor o instrumento eléctrico.

b) FORMA INDIRECTA: La forma indirecta de convertir la energía solar a energía eléctrica consiste en concentrar la energía solar para producir vapor e impulsar un turbogenerador. Uno de los sistemas más prometedores lo es el sistema solar térmico con centrales receptoras y heliostatos (torre solar), este sistema consiste en un grupo de espejos planos dirigibles (heliostatos) que concentran la radiación solar en la punta de una torre, en la que se coloca un dispositivo de absorción. Cada heliostato emitirá reflejos directamente dentro de la abertura del receptor.- Los heliostatos son de vidrio, capas de aluminio, o capas plásticas montadas sobre un cuerpo de suficiente resistencia para mantener un buen desempeño óptico en los cambios de orientación requeridas por el seguidor solar.

CONVERSION DE ENERGIA SOLAR A ENERGIA CALORIFICA:

Por este método la energía solar es concentrada para calentar fluidos y materiales con fines diversos; entre ellos tenemos:

trozos de conductores o semiconductores de distintos tipos, y calentando una unión y enfriando la otra. Esto provoca una diferencia de potencial y se puede extraer corriente eléctrica para hacer funcionar un motor o instrumento eléctrico.

b) FORMA INDIRECTA: La forma indirecta de convertir la energía solar a energía eléctrica consiste en concentrar la energía solar para producir vapor e impulsar un turbogenerador. Uno de los sistemas más prometedores lo es el sistema solar térmico con centrales receptoras y heliostatos (torre solar), este sistema consiste en un grupo de espejos planos dirigibles (heliostatos) que concentran la radiación solar en la punta de una torre, en la que se coloca un dispositivo de absorción. Cada heliostato emitirá reflejos directamente dentro de la abertura del receptor.- Los heliostatos son de vidrio, capas de aluminio, o capas plásticas montadas sobre un cuerpo de suficiente resistencia para mantener un buen desempeño óptico en los cambios de orientación requeridas por el seguidor solar.

CONVERSION DE ENERGIA SOLAR A ENERGIA CALORIFICA:

Por este método la energía solar es concentrada para calentar fluidos y materiales con fines diversos; entre ellos tenemos:

- Calentamiento de agua,
- Calefacción con energía solar,
- Enfriamiento con energía solar,
- Secado con energía solar,
- Desalinización de agua de mar y salobre, y
- Destilación con energía solar.

CONVERSION DE ENERGIA SOLAR A ENERGIA QUIMICA:

Una de las nuevas maneras que los científicos solares investigan de utilización de la energía solar es la fotoquímica. La mayor parte de las reacciones fotoquímicas únicamente responden a la luz ultravioleta y a la visible, ya que la luz de longitud de onda mayor no tiene la suficiente intensidad para producir actividad química. Este sistema tiene la gran ventaja de que los productos fotoquímicos pueden almacenarse para ser utilizables más tarde. Sin embargo, es muy difícil encontrar una reacción fotoquímica conveniente. Actualmente no existen reacciones de laboratorio prometedoras para almacenar y utilizar la energía solar. El proceso de fotosíntesis representa un desafío para la ciencia, que intenta encontrar métodos para utilizar la energía solar fotoquímicamente en reacciones directas sin plantas y sin las limitaciones de la agricultura y sin necesidad de buenos terrenos y buen clima.

6.7 COLECTORES SOLARES.

Los colectores solares son equipos que permiten transformar la energía radiante en otra forma de energía. A diferencia de los intercambiadores de calor convencionales, - que se caracterizan por intercambio entre fluídos, en los colectores solares la transferencia de energía se realiza desde una fuente distante de radiación de energía a través de regiones y a través del vacío. Los tipos de colectores que tenemos son: a) Colectores planos y b) Colectores concentradores.

a) COLECTORES PLANOS: Son aquellos que absorben - la energía irradiada por el sol que incide en sus caras planas. Sus partes más importantes son:

1) Cubierta transparente a la radiación solar en la superficie de absorción, que evita las pérdidas por radiación al medio ambiente.

2) Superficie negra absorbadora de energía solar, la cual luego transfiere a fluído.

b) COLECTORES CONCENTRADORES: Estos se utilizan - cuando se requieren temperaturas más altas que las que alcanzan los colectores planos, la cual no es mayor de 160°F,

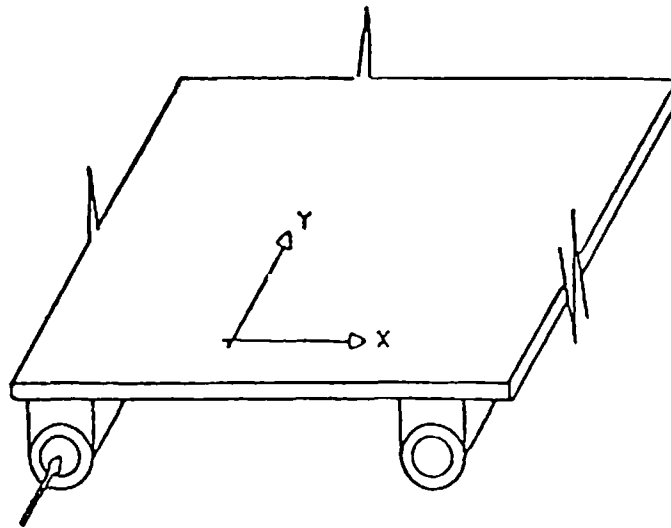


Fig.6.7.- Representación de un Colector Solar Plano.

por encima de la temperatura ambiente. La concentración de energía se logra mediante el uso de espejos que captan la energía solar y la transfieren a una área menor.

Una de las aplicaciones más importantes de los colectores solares es su uso en la producción de energía eléctrica, en donde los colectores se pueden utilizar en una planta térmica, por ejemplo, en la producción de vapor, sustituyendo así el uso de petróleo como combustible. En un ciclo termodinámico esto puede representarse como aparece en la figura 6.8.

EJEMPLO 6.4.- Una planta térmica opera según el ciclo representado por la figura (6.8). Las condiciones de operación son las siguientes:

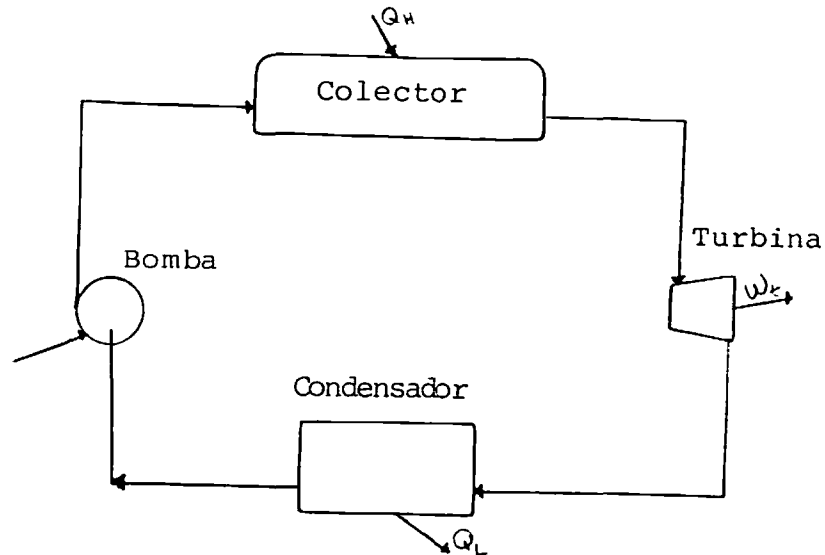


Fig.6.8.- Ilustración de una Planta Térmica operando con Colectores Solares.

$$P_3 = 200 \text{ psia} \quad T_3 = 400^\circ\text{F} \quad \text{y} \quad P_4 = 1 \text{ psia}$$

Calcule los gastos de energía y de energía producida.

Solución:

$$h_1 = h_f \text{ a } 1 \text{ psia} = 69.73 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{aligned} h_2 &= h_1 + V_1(P_2 - P_1) \\ &= 69.73 + 0.16136(200 - 1) * \frac{144}{778} \\ &= 70.32 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l} h_3 \begin{cases} \nearrow P_3 = 200 \text{ psia} \\ \searrow T_3 = 400^\circ\text{F} \end{cases} \quad h_3 = 1210.1 \text{ BTU/lbm} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{Ahora, } q_{\text{colector}} &= h_3 - h_2 = 1210.1 - 70.32 \\ &= 1139.78 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

A la salida de la turbina con $P_4 = 1$ psia y $S_4 = S_3 = 1.5593$ BTU/lbm°F, se consigue h_4 .

$$h_4 = h_{\text{mezcla}} = h_f + Xh_{fg}$$

$$X = \frac{S_4 - S_f}{S_{fg}} = \frac{1.5593 - 0.1326}{1.8455} = 0.773$$

$$h_4 = 69.73 + 0.77(1036.1) = 867.53 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{aligned} W_t &= h_3 - h_4 = 1210.1 - 867.53 \\ &= 342.57 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Suponiendo una eficiencia de turbina de 85%, resulta:

$$W_{t \text{ real}} = 0.85(342.57) = 291.18 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{aligned} \text{Ahora, } h_{4 \text{ real}} &= h_3 - W_{t \text{ real}} \\ &= 1210.1 - 291.8 \\ &= 918.92 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

El calor cedido en el condensador es:

$$\begin{aligned} q_{\text{cond.}} &= h_1 - h_{4 \text{ real}} = 69.73 - 918.91 \\ &= -849.19 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

6.8 LA ENERGIA NUCLEAR. GENERALIDADES.

Antes de entrar en cualquier detalle acerca del tema, se presentan algunas de las características más importantes de los átomos. Un átomo es algo sumamente pequeño comparado con cualquier cosa que podamos imaginar. Sus componentes, como ha de esperarse, son muchísimo más pequeños todavía. Quienes bautizaron a esta unidad con el nombre de átomo (palabra que en griego significa "in-divisible") fueron, Demócrito de Abdera y Leucipo de Mileto, dos grandes pensadores griegos, hace más de 2,500 años. Se necesitaron alrededor de 2,500,000 átomos para alcanzar el tamaño de la cabeza de un alfiler. Por su parte el peso del átomo es también menos que cualquier cosa que nuestra mente pueda concebir. Para obtener el peso de un gramo se requieren doscientos mil billones de átomos de uranio. El átomo, a pesar de ser tan pequeño, es enorme, comparándolo con el tamaño de su núcleo.

Los átomos se diferencian unos de otros por el número de electrones, protones y neutrones que contienen. Los átomos de un mismo elemento presentan la misma cantidad de protones y electrones, pero no necesariamente el mismo número de neutrones. Los isótopos son, precisamente, átomos de un mismo elemento que se diferencian por el número de sus neutrones y por sus masas atómicas.

6.9 RADIOACTIVIDAD ATOMICA.

Algunos elementos se caracterizan por tener átomos bastantes inestables y cuyos núcleos se dividen o desintegran con suma facilidad, emitiendo durante el proceso partículas u ondas electromagnéticas de alta energía. Esa energía es lo que se conoce como radiación. Algunos elementos encontrados en la naturaleza son radiactivos, como el radio, el uranio y el torio. Los núcleos de los átomos que forman estos elementos se dividen y liberan energía en forma natural, hasta que se transforman en otros átomos más estables.

Existen varios tipos de radiación: Alfa, beta y gamma. La partícula alfa se genera cuando un núcleo expulsa a un grupo de dos protones y dos electrones. La partícula beta se produce cuando un núcleo inestable y muy pesado no puede contener muchos neutrones. Como consecuencia uno de los neutrones puede combinarse con un electrón, y formar así la partícula beta. El tercer tipo de radiación la presentan los rayos gamma, en la cual la división del núcleo no genera partículas, sino cuantos lumínicos electromagnéticos carentes de masa, pero cargados de energía.

6.10 REACCION EN CADENA.

Cuando un átomo se divide, liberando de este modo neutrones que, a su vez, hagan que otros átomos se dividan y así sucesivamente, se produce lo que se conoce como reacción en cadena. Este proceso produce una enorme cantidad de energía. De acuerdo a Einstein, en su teoría de la relatividad, la equivalencia entre masa y energía se expresa por la ecuación $E = MC^2$, esto implica que con una pequeña cantidad de masa puede transformarse en una poderosa fuerza energética.

I

6.11 REACTORES NUCLEARES.

Después de las explosiones devastadoras de las bombas atómicas dejadas caer sobre Japón en 1945, el hombre ha sacado mucho provecho de la energía atómica. Así, se han concentrado grandes esfuerzos en el diseño y construcción de reactores nucleares para la producción a gran escala de energía eléctrica. En 1957, los Estados Unidos puso en servicio su primera planta nuclear para la producción de energía eléctrica, la cual con una carga inicial de 75 kg de uranio mantuvo el reactor en operación por más de dos años, con una capacidad de 60,000 kilovatios. El éxito de ésta y otras plantas, así como también los esfuerzos de los países industrializados por disminuir su dependencia de los países exportadores de petróleo

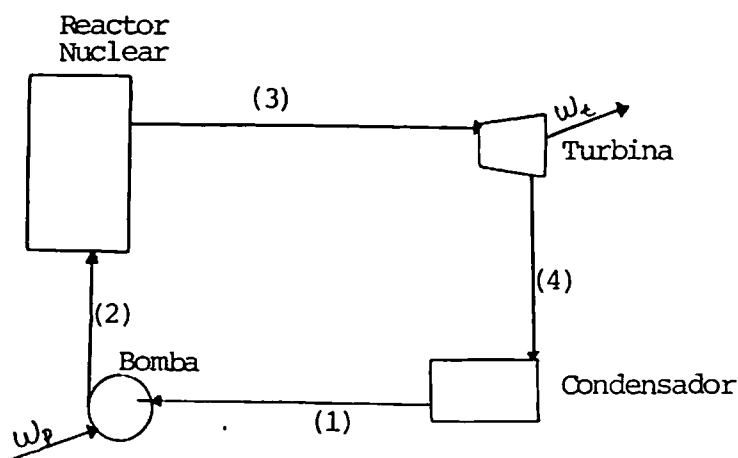
han provocado un uso intensivo de reactores nucleares, a tal modo que, hoy día Francia produce cerca de un 70% de su energía eléctrica con reactores nucleares. Una de las desventajas de los reactores y otras instalaciones nucleares es que producen y contienen enormes cantidades de material radiativo, sumamente peligrosos para los seres vivos.

Los reactores nucleares usados actualmente operan bajo el principio de fisión nuclear. El proceso genera grandes cantidades de energía, en forma de calor, cuando los átomos de uranio 235, bombardeados por partículas atómicas, absorben un neutrón y se dividen, la división libera otros neutrones que repiten el proceso, produciéndose una reacción en cadena. Por este método con apenas una onza de uranio 235 se puede producir tanta energía como 100 toneladas de carbón

Otro principio bajo estudio es el de la fusión nuclear. El cual consiste en la formación de un núcleo atómico mediante la unión de otros dos núcleos con masas livianas. El proceso genera cantidades gigantescas de energía. La fusión nuclear genera muy poca contaminación y no produce desechos radiactivos, un inconveniente no superado por los reactores que operan bajo fisión nuclear.

La energía nuclear, a pesar de sus desventajas, son muchos los beneficios que puede y podría brindarnos, y su uso pacífico puede llevar a la humanidad a resolver muchos de sus graves problemas.

EJEMPLO 6.5.- Un reactor nuclear para producir potencia, está calculado para una temperatura máxima del ciclo de vapor de 1000°F y una presión máxima de 800 psia.- La turbina descarga vapor saturado a 100°F y la eficiencia de la bomba es de 75%. Calcule el trabajo por libra-masa de vapor y el calor cedido en el reactor, también por libra de vapor.



Siguiendo las dos etapas designadas por la figura - anterior

$$h_1 = h_f \text{ a } 100^\circ\text{F} = 68.0 \text{ BTU/lbm}$$

$$P_1 = P_4 = 0.94 \text{ psia}$$

El trabajo de bombeo isoentrópico es,

$$\begin{aligned} W_B &= V_1 (P_2 - P_1) \\ &= 0.01613 (100 - 0.94) \frac{144}{778} \\ &= 0.296 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Ahora el trabajo real de bombeo es,

$$\begin{aligned} W_{B \text{ real}} &= W_{B \text{ ideal}} / \eta_B = \frac{0.296}{0.75} \\ &= 0.395 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

Entonces,

$$h_2 = 68.0 + 0.395 = 68.395 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{array}{l} \nearrow P_3 = 800 \text{ psia} \\ h_3 \searrow T_3 = 1000^\circ\text{F} \end{array} \quad h_3 = 1511.4 \text{ BTU/lbm}$$

$$h_4 = h_g \text{ a } 100^\circ\text{F} = 1105.1 \text{ BTU/lbm}$$

El calor cedido en el reactor, nos da

$$\begin{aligned} Q_{\text{reactor}} &= h_3 - h_2 = 1511.4 - 68.395 \\ &= 1443.0 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

El trabajo de turbina, resulta en

$$\begin{aligned} W_t &= h_3 - h_4 = 1511.4 - 1105.1 \\ W_t &= 406.3 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

PROBLEMAS:

- 6.1.- Una pequeña tobera de flujo sónico mide el flujo de nitrógeno a 5 Atm y 50°C. ¿Qué velocidad de flujo sónico mide la tobera si el área de salida es 4.0 mm² y la descarga ocurre a presión atmosférica?
- 6.2.- Se diseña una tobera convergente-divergente para producir un flujo de aire a la salida con $M = 4.0$ y 0.1 Atm. La temperatura aguas arriba es 120°F. - Calcúlese el área de la gargata y el flujo másico para un área de salida de 6 cm².
- 6.3.- Una corriente de helio gaseoso a alta temperatura debe acelerarse en una tobera convergente $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 3$ Atm y $V = 100$ m/seg hasta $M = 0.9$. Calcúlese la relación de área de salida al área de entrada y las temperatura y presión de salida.
- 6.4.- A una tobera convergente entra aire a 200 pies/seg, 50 psia y 70°C. Las áreas de salida y entrada son 4 y 6 plg², respectivamente. Para flujo isentrópico, calcule la velocidad, la temperatura y presión de salida.
- 6.5.- Se expande N₂ isoentrópicamente desde 10 Atm y 300°F hasta presión atmosférica. ¿Qué áreas de -

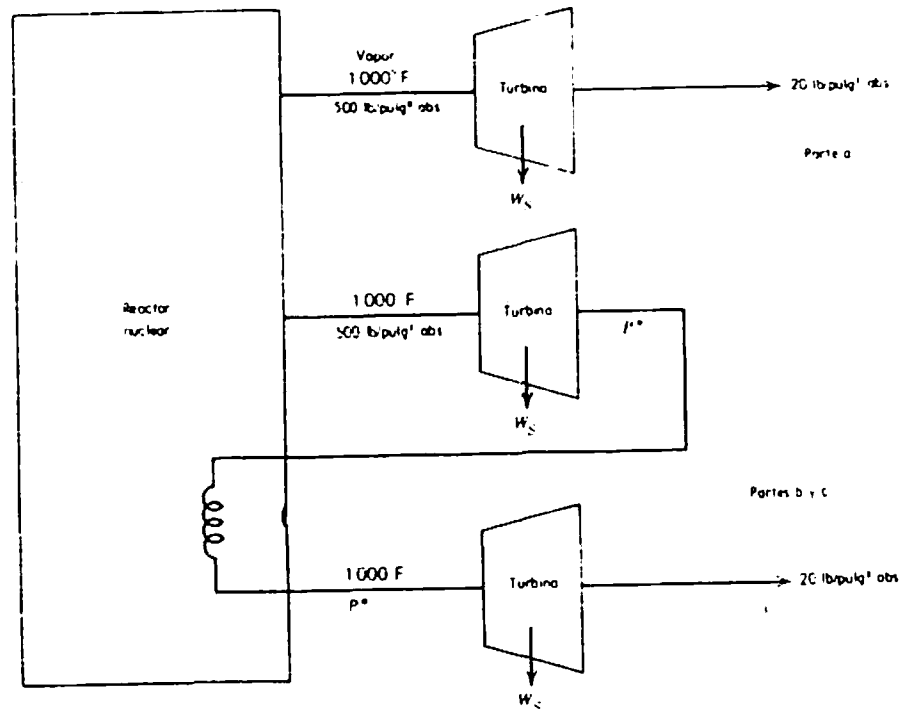
garganta y de salida se requieren para un flujo -
másico de 0.1 lbm/seg?

6.6.- Una planta de potencia de vapor utiliza colectores solares como medio de producción de vapor. La turbina recibe vapor a 200 psia y 400°F, cuando el vapor se ha expandido hasta 40 psia, se extrae una línea para alimentar un precalentador de contacto directo. La presión en el condensador es de 1 psia. - Si se requieren 70,000 BTU/h, calcule el agua de enfriamiento en el condensador.

6.7.- Se debe producir energía eléctrica con una turbina conectada a un reactor nuclear. Se obtiene vapor en el reactor a 500 psia y 1000°F, la salida de la turbina ocurre a 20 psia. a) Calcule el trabajo por libra masa de vapor que se obtiene en la turbina.

6.8.- Un ingeniero químico ha sugerido que se reemplace la turbina simple, por una de dos etapas y que el vapor que sale de la primera etapa regrese al reactor y se recaliente a 1000°F. b) ¿Qué trabajo se obtiene en la turbina, si la presión de escape de la primera etapa es $P^* = 1/2(500 + 20) = 260$ psia?, ¿Qué opina usted de este cambio? c) Calcule el trabajo

de la parte b), pero con una presión de escape de la primera etapa es de $P^* = (20 \times 500)^{1/2} = 100$ psia.



- 6.9.- En una planta de energía nuclear, se transmite calor a sodio líquido en el reactor, el sodio líquido se bombea a un cambiador de calor donde se transmite calor y se produce vapor: de este cambiador el vapor sale saturado a 800 psia y luego se recalienta hasta 1,100°F. La turbina tiene una extracción a 60 psia hacia un calentador de contacto directo, - el rendimiento de la turbina es de 70% y la presión en el condensador es de 1 psia. ¿Cuántos grados se sobrecalienta el vapor? ¿Cuánto trabajo produce la turbina?

I

CAPITULO VII

RELACIONES MATEMATICAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS

CAPITULO VII:

RELACIONES MATEMATICAS DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Como se sabe, una de las aplicaciones de la termodinámica a la ingeniería química es la determinación de los requisitos de calor y trabajo para los procesos. Esas funciones (calor y trabajo) se evalúan a partir de cambios en las propiedades termodinámicas, producto de un cambio de estado. Por esto es esencial la disponibilidad de valores numéricos de las propiedades de estado, para el cálculo de las propiedades de la trayectoria.

Hasta esta parte se conocen muchas propiedades termodinámicas, como la presión, volumen, densidad, temperatura, entalpia, masa, energía interna, calores específicos, coeficiente de Joule-Thompson, etc. Ahora bien, ¿pueden ser medidas experimentalmente todas estas propiedades? La respuesta es no, pues haciendo un análisis de todas ellas se puede apreciar que sólo cuatro son medibles directamente:

Masa, volumen, temperatura y la presión. Otras propiedades, como la entropía y la energía interna se pueden medir de datos experimentales.

Por todo lo anteriormente dicho el objetivo básico - de este capítulo es derivar ecuaciones que relacionen las propiedades no medibles con las que son posibles medir.

7.1 RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

La primera relación de importancia considerable que se pretende derivar en esta sección, es la llamada relación fundamental de las propiedades termodinámicas, que representa la tercera de las tres ecuaciones básicas de la termodinámica (las otras dos son los balances de energía y entropía).

La derivación de esta relación comienza con la forma diferencial de la primera ley para procesos cerrados.

$$\ddagger \quad dU^t = dQ - dW$$

para el caso de un proceso reversible

‡ El subíndice t indica el valor total de la variable para toda la masa del sistema.

$$dU^t = dQ_{\text{rev}} - dW_{\text{rev}}$$

Entonces para el calor y el trabajo reversible se puede escribir:

$$dQ_{\text{rev}} = TdS^t$$

$$dw_{\text{rev}} = PdV^t$$

Ahora por sustitución se obtiene:

$$dU^t = TdS^t - PdV^t \quad (7-1)$$

La ecuación (7-1) sólo contiene propiedades de estado y por lo tanto se aplica a cualquier proceso en un sistema de masa constante cuando se produce un cambio diferencial entre estados de equilibrio, sin importar que el sistema contenga una o varias fases, o que exista o no reacción química.

Según la ecuación (7-1) la energía interna total es función de la entropía total y el volumen total. Y esta relación se escribe:

$$U^t = f(S^t, V^t)$$

La diferencial total de U^t es entonces:

$$dU^t = \left[\frac{\partial U^t}{\partial S^t} \right]_{V^t, n} dS^t + \left[\frac{\partial U^t}{\partial V^t} \right]_{S^t, n} dV^t \quad (7-2)$$

Aquí el subíndice n significa que el número de moles permanece constante para todas las especies químicas. Comparando la ecuación (7-2) con la (7-1) se infiere que:

$$T = \left[\frac{\partial U^t}{\partial S^t} \right]_{V^t, n} \quad (7-3)$$

$$-P = \left[\frac{\partial U^t}{\partial V^t} \right]_{S^t, n} \quad (7-4)$$

La ecuación (7-2) puede ser modificada para el caso de un sistema con flujo, en donde puede entrar o salir masa del sistema. En este caso U^t se hace función también - del número de moles de las especies químicas presentes. Bajo estas circunstancias la diferencial total es:

$$dU^t = \left[\frac{\partial U^t}{\partial S^t} \right]_{V^t, n} dS^t + \left[\frac{\partial U^t}{\partial V^t} \right]_{S^t, n} dV^t + \sum_i \left[\frac{\partial U^t}{\partial n_i} \right]_{S^t, V^t, n_j} dn_i \quad (7-5)$$

donde n_i representa el número de moles de las especies químicas. La parte entre corchetes del tercer término de la ecuación (7-5) se define como el potencial químico del componente i , o sea,

$$\mathcal{M}_i = \left[\frac{\partial U^t}{\partial n_i} \right]_{S^t, V^t, n_j} \quad (7-6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7-3), (7-4) y (7-6) en la ecuación (7-5), obtenemos:

$$dU^t = T dS^t - P dV^t + \sum_i (\mathcal{M}_i dn_i) \quad (7-7)$$

La ecuación (7-7) es la relación fundamental de las propiedades termodinámicas. Esta ecuación es válida para

sistemas cerrados, abiertos y de composición fija o variable.

Otras ecuaciones similares a la ecuación (7-7) pueden derivarse. Ellas son: La entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs, que se definen - respectivamente como sigue:

$$H^t = U^t + PV^t \qquad A^t = U^t - TS^t$$

$$G^t = H^t - TS^t$$

Diferenciando estas tres ecuaciones obtenemos:

$$dH^t = dU^t + d(PV^t) = dU^t + PdV^t + V^tdP \quad (7-8)$$

$$dA^t = dU^t - d(TS^t) = dU^t - TdS^t - S^tdT \quad (7-9)$$

$$dG^t = dH^t - d(TS^t) = dH^t - TdS^t - S^tdT \quad (7-10)$$

Relacionando las ecuaciones de (7-8) a (7-10) con la ecuación (7-7), y efectuando las sustituciones de lugar, da como resultado:

$$dH^t = TdS^t + V^tdP \quad (7-11)$$

$$dA^t = -S^tdT - PdV^t \quad (7-12)$$

$$dG^t = -S^tdT + V^tdP \quad (7-13)$$

También estas tres ecuaciones al igual que la ecuación (7-7) se aplican a la masa total de cualquier sistema cerrado de composición fija.

7.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE UN SISTEMA MONOFASICO.

Cuando la ecuación (7-7) se aplica al caso especial de un sistema monofásico de composición constante, y para un mol de sustancia ($n = 1$, $dn_i = 0$), entonces tenemos que la ecuación (7-7) se convierte en:

$$dU = TdS - PdV \quad (7-14)$$

La ecuación (7-14) se aplica tanto a sistemas abiertos como cerrados, y aunque se parece bastante a la ecuación (7-1) ambas tienen rangos de aplicación diferentes, ya que la última se aplica a cualquier proceso que relacione estados de equilibrio en un sistema cerrado, homogéneo o no, con o sin reacción química.

Por otra parte, si las ecuaciones (7-11), (7-12) y (7-13) se aplican a un mol de sustancia se transforman en:

$$dH = TdS + VdP \quad (7-15)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (7-16)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (7-17)$$

Las diferenciales totales de estas tres ecuaciones, - así como de la ecuación (6-14) produce:

$$dH = \left(\partial H / \partial S \right)_P dS + \left(\partial H / \partial P \right)_S dP \quad (7-18)$$

$$dA = \left(\partial A / \partial V \right)_T dV + \left(\partial A / \partial T \right)_V dT \quad (7-19)$$

$$dG = \left(\partial G / \partial P \right)_T dP + \left(\partial G / \partial T \right)_P dT \quad (7-20)$$

$$dU = \left(\partial U / \partial S \right)_V dS + \left(\partial U / \partial V \right)_S dV \quad (7-21)$$

Si comparamos los pares de ecuaciones de dH , dA , dG y dU se obtienen cuatro importantes relaciones:

$$T = \left(\partial U / \partial S \right)_V = \left(\partial H / \partial S \right)_P \quad (7-22)$$

$$-P = \left(\partial U / \partial V \right)_S = \left(\partial A / \partial V \right)_T \quad (7-23)$$

$$-S = \left(\partial A / \partial T \right)_V = \left(\partial G / \partial T \right)_P \quad (7-24)$$

$$V = \left(\partial H / \partial P \right)_S = \left(\partial G / \partial P \right)_T \quad (7-25)$$

7.3 RELACIONES DE MAXWELL.

Para la discusión y deducción de las relaciones de Maxwell es prudente primero discutir algunas propiedades - matemáticas que nos serán útil. Si definimos a Z como una función continua de A y B , tenemos:

$$Z = f(A, B) \quad (7-26)$$

la diferencial total de esta expresión es:

$$dZ = \left(\partial Z / \partial A \right)_B dA + \left(\partial Z / \partial B \right)_A dB \quad (7-27)$$

Si hacemos $M = \left(\partial Z / \partial A \right)_B$ y $N = \left(\partial Z / \partial B \right)_A$, tenemos que la ecuación (7-27) se puede expresar así:

$$dZ = M dA + N dB \quad (7-28)$$

Al derivar de nuevo la expresión diferencial obtenemos:

$$\left(\partial M / \partial B \right)_A = \partial^2 Z / \partial B \partial A$$

y

$$\left(\partial N / \partial A \right)_B = \partial^2 Z / \partial A \partial B$$

Si al comparar estas dos expresiones resulta que:

$$\left(\partial M / \partial B \right)_A = \left(\partial N / \partial A \right)_B$$

Entonces puede concluirse que la ecuación es exacta y Z puede expresarse como función de A y B . Se ha comprobado experimentalmente que las ecuaciones de (7-14) hasta (7-17) son expresiones diferenciales exactas y por eso cumplen las relaciones recíprocas entre las variables de estas ecuaciones:

$$\left(\partial T / \partial V \right)_S = - \left(\partial P / \partial S \right)_V \quad (7-29)$$

$$\left(\partial T / \partial P \right)_S = \left(\partial V / \partial S \right)_P \quad (7-30)$$

$$\left(\partial V / \partial T \right)_P = - \left(\partial S / \partial P \right)_T \quad (7-31)$$

$$\left(\partial P / \partial T \right)_V = \left(\partial S / \partial V \right)_T \quad (7-32)$$

Este cuarteto de expresiones se conocen como ecuaciones de Maxwell. Estas expresiones son sumamente importantes,

puesto que relacionan propiedades muy difíciles de medir, como la entropía, con otras fácilmente medibles como la presión, la temperatura, etc.

Como se habrá podido ver cualesquiera de las variables de estado puede ser expresada en función de otras dos variables de estado. El par que a menudo se escoge es P y T porque son variables que se cuantifican fácilmente. - Cuando funciones como H y S se expresan como dependientes de T y P , lo que se pretende averiguar es como varían con la temperatura a presión constante y viceversa.

Si analizamos primero la variación respecto de la temperatura, tendríamos para la entalpía la expresión $dH = C_p dT$ la cual para procesos a presión constante se expresa:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (7-33)$$

Dividiendo la expresión (7-15) por dT , también para P constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

Comparando con la ecuación (7-33) nos queda:

$$c_p/T = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (7-34)$$

La evaluación del cambio con respecto a la presión a T constante, se encuentra dividiendo la expresión (7-15) - por dP para T constante:

$$(\partial H / \partial P)_P = T(\partial S / \partial P)_T + V \quad (7-35)$$

Sustituyendo (7-31) en (7-35) resulta:

$$(\partial H / \partial P)_T = -T(\partial V / \partial T)_P + V \quad (7-36)$$

Otras expresiones adicionales que se aplican frecuentemente a líquidos, resultan al sustituir la compresibilidad isotérmica y la expansibilidad volumétrica (K y β) en algunas de las expresiones que se acaban de discutir. Por ejemplo, sustituyendo la ecuación (2-40) en (7-36) obtenemos:

$$(\partial H / \partial P)_T = (1 - \beta T)V \quad (7-37)$$

Para señalar como afecta la presión a la energía interna, podemos partir de la expresión $U = H - PV$ y diferenciándola:

$$(\partial U / \partial P)_T = (\partial H / \partial P)_T - P(\partial V / \partial P)_T - V \quad (7-38)$$

Sustituyendo ahora las ecuaciones (7-37) y (2-41), resulta:

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial P)_T &= (1 - \beta T)V + KPV - V \\ &= (KP - \beta T)V \end{aligned} \quad (7-39)$$

De la ecuación (7-31) para la entropía tenemos:

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$$

Combinándola con la ecuación (2-40) nos da:

$$(\partial S / \partial P)_T = -\beta V \quad (7-40)$$

Para cualquier fluido incompresible, es notable que la energía interna, así como también la entropía son independientes de la presión, ya que β y K son iguales a cero.

7.4 PROPIEDADES PARA SISTEMAS BIFASICOS.

Para cualquier sustancia pura, un sistema de dos fases se presenta cuando coexisten bajo equilibrio dos estados cualesquiera de los tres que presenta la materia. Estos sistemas generalmente se presentan producto de un cambio de fase. En consecuencia, las propiedades termodinámicas extensivas cambian radicalmente, como es el caso del volumen, la entalpía, la energía interna y la entropía. Sin embargo, la energía libre de Gibbs no cambia durante un cambio de fase. Si consideramos el caso de un líquido en equilibrio con su vapor a una temperatura T y la correspondiente presión de vapor, al vaporizar una cantidad diferencial de líquido a presión y temperatura constantes, tenemos que $dG^t = 0$ para el proceso. Llamando α y β a las dos fases de la sustancia pura, podría decirse entonces que $G^\alpha = G^\beta$, donde estas son las energías molares (o específicas) para ambas fases. Para el cambio,

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

Según la ecuación (7-13)

$$dG^\alpha = V^\alpha dP^{\text{sat}} - S^\alpha dT \quad \text{y} \quad dG^\beta = V^\beta dP^{\text{sat}} - S^\beta dT$$

Igualando ambas expresiones y luego ordenando términos:

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\alpha} - V^{\beta}} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}} \quad (7-42)$$

como el cambio es a presión constante $\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}$ o $\Delta S^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta} / T$. Sustituyendo ΔS en la expresión (7-42) se obtiene:

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \quad (7-43)$$

Esta expresión corresponde a la conocida ecuación de Clapeyron. Para el caso de la vaporización de un líquido:

$$\Delta H^{\text{vap}} = \Delta V^{\text{vap}} T \frac{dp^{\text{sat}}}{dT} \quad (7-44)$$

La expresión anterior es de suma importancia para el cálculo de calores de vaporización. Para su uso se requiere conocer la relación de la presión de vapor con la temperatura. Se han propuesto varias relaciones empíricas sobre esta relación. Entre ellas se tienen:

$$\ln p^{\text{sat}} = A - B/T \quad (7-45)$$

donde A y B son constantes. Una ecuación más ampliamente usada es la propuesta por Antoine:

$$\ln p^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (7-46)$$

Para datos de mucha precisión la relación aludida puede representarse de la forma siguiente:

$$\ln p^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} + Dt + E \ln T \quad (7-47)$$

donde A, B, C, D y E son constantes.

EJEMPLO 7.1.- Demuestre que $\Delta S^{\text{vap}} = \Delta V^{\text{vap}} (BP^{\text{sat}}/T^2)$ para un líquido cuya presión de vapor se representa de la forma $\ln p^{\text{sat}} = A - B/T$.

Diferenciando esta expresión:

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{p^{\text{sat}}} = 0 - (-B/T^2) dT$$

ordenando términos

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{BP^{\text{sat}}}{T^2}$$

Sustituyendo en (7-44):

$$\Delta H^{\text{vap}} = \Delta V^{\text{vap}} T (BP^{\text{sat}}/T^2)$$

$$\text{Como } \Delta S^{\text{vap}} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T} = \frac{\Delta V^{\text{vap}}}{T} T (BP^{\text{sat}}/T^2)$$

de aquí

$$\Delta S^{\text{vap}} = \Delta V^{\text{vap}} (BP^{\text{sat}}/T^2)$$

EJEMPLO 7.2.- Para el benceno, haga una estimación de las constantes A y B que puedan satisfacer la ecuación (7-45). Utilice los datos de la tabla siguiente:

$T^{\circ}\text{K}$	494.1	499.8	505.2	570.8	516.4
p^{sat} (psia)	286.3	310.5	336.7	364.2	393.4
v^{vap}	0.2844	0.2556	0.2297	0.2055	0.1833

Tomando dos puntos cualesquiera de la tabla:

$$p_1^{\text{sat}} = 286.3 \text{ psia} \quad T_1 = 494.1^{\circ}\text{K}$$

y

$$p_2^{\text{sat}} = 336.7 \text{ psia} \quad T_2 = 505.2^{\circ}\text{K}$$

sustituyendo estos puntos en (7-45) se tiene:

$$1) \quad \ln 286.3 = A - B/494.1$$

$$2) \quad \ln 336.7 = A - B/505.2$$

de aquí,

$$1) \quad 2795.14 = 494.1A - B \quad \text{y} \quad 2) \quad 2939.86 = 505.2A - B$$

Resolviendo para A y B obtenemos:

$$A = 13.04 \quad \text{y} \quad B = 3647.92$$

Ahora,

$$\ln p^{\text{sat}} = 13.04 - \frac{3647.92}{T}$$

p^{sat} en psia,

T en $^{\circ}\text{K}$

7.5 PROPIEDADES RESIDUALES.

Un procedimiento muy útil para evaluar propiedades termodinámicas de gases reales, es mediante el uso de las PROPIEDADES RESIDUALES. Estas propiedades son la diferencia entre el valor de la propiedad en su estado de gas ideal y su valor en el estado gaseoso real, para las mismas condiciones de presión y temperatura. La propiedad residual se define:

$$\Delta M' = M' - M \quad (7-48)$$

donde M' es el valor de la propiedad en el estado ideal, y se evalúa por las ecuaciones sencillas que ya conocemos. Por su parte $\Delta M'$ es la corrección que se hace al estado gaseoso ideal y requiere de datos PVT para su evaluación. A fin de obtener expresiones para la entalpia y la entropía por medio de este procedimiento, comenzaremos diferenciando la ecuación (7-48) a T constante, con respecto a P :

$$(\partial \Delta M' / \partial P)_T = (\partial M' / \partial P)_T - (\partial M / \partial P)_T \quad (7-49)$$

Para un cambio de esta a T constante, nos queda,

$$d(\Delta M') = \left[(\partial M' / \partial P)_T - (\partial M / \partial P)_T \right] dP \quad (7-50)$$

Si se integra desde $P^* \rightarrow 0$ hasta P , tenemos:

$$\Delta M' = (\Delta M')_0^* + \int_0^P \left[(\partial M' / \partial P)_T - (\partial M / \partial P)_T \right] dP \quad (7-51)$$

Para ciertas propiedades termodinámicas, el valor real de la propiedad se aproxima bastante al valor ideal cuando la presión tiende a cero. En este caso,

$$(\Delta M')_0^* = 0$$

Ahora:

$$(\Delta M') = \int_0^P \left[\left(\partial M' / \partial P \right)_T - \left(\partial M / \partial P \right)_T \right] dP \quad (7-52)$$

En la práctica esto se cumple para $\Delta M' = \Delta H'$ y para $\Delta M' = \Delta S'$; sin embargo no es válido para $\Delta M' = \Delta V'$. Cuando $\Delta M' \equiv \Delta H'$, obtenemos:

$$\Delta H' = \int_0^P \left[\left(\partial H' / \partial P \right)_T - \left(\partial H / \partial P \right)_T \right] dP \quad (7-53)$$

Como para un gas ideal la entalpia no depende de la presión $(\partial H' / \partial P)_T = 0$ y $(\partial H / \partial P)_T$ viene dada por la ecuación (7-36), por sustitución:

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T \left(\partial V / \partial T \right)_P - V \right] dP \quad (7-54)$$

(T constante)

Cuando $\Delta M' = \Delta S'$ la ecuación (7-52) se transforma en:

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\partial S' / \partial P \right)_T - \left(\partial S / \partial P \right)_T \right] dP \quad (7-55)$$

para un gas ideal:

$$PV' = RT \longrightarrow \left(\partial V' / \partial T \right) = R/P \quad (7-56)$$

Sustituyendo (7-56) en (7-31) resulta:

$$\left(\partial S' / \partial P \right)_T = -R/P$$

a su vez $(\partial S / \partial P)_T$ viene dada por la ecuación (7-31), luego por sustitución en (7-55):

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\partial V / \partial T \right)_P - R/P \right] dP \quad (7-57)$$

Como forma de facilitar los cálculos numéricos se puede reemplazar V por el volumen residual, $\Delta V'$.

$$\Delta V' = V' - V = \frac{RT}{P} - V \longrightarrow V = \frac{RT}{P} - \Delta V'$$

Diferenciando ahora a P constante:

$$\left(\partial V / \partial T \right)_P = R/P - \left(\partial \Delta V' / \partial T \right)_P \quad (7-58)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (7-54) y (7-57) se obtiene:

$$\Delta H' = \int_0^P \Delta V' dP - T \int_0^P \left(\partial \Delta V' / \partial T \right)_P dP \quad (T \text{ constante}) \quad (7-59)$$

$$y \quad \Delta S' = - \int_0^P \left(\partial \Delta V' / \partial T \right)_P dP \quad (T \text{ constante}) \quad (7-60)$$

Se conoce que para una fase homogénea de composición constante H y S son funciones de T y P . Por tanto, sus diferenciales totales para el estado gaseoso ideal vienen dadas por:

$$dH' = \left(\partial H' / \partial T \right)_P dT + \left(\partial H' / \partial P \right)_T dP \quad (7-61)$$

$$dS' = \left(\partial S' / \partial T \right)_P dT + \left(\partial S' / \partial P \right)_T dP \quad (7-62)$$

$(\partial H'/\partial T)_P$ viene dada por (7-33), $(\partial H'/\partial P)_T = 0$ (para cualquier gas ideal), $(\partial S'/\partial T)_P$ y $(\partial S'/\partial P)_T$ están dadas por (7-34) y (7-31), respectivamente. Sustituyendo ahora tenemos:

$$dH' = C_p' dT \quad y \quad dS' = \frac{C_p'}{T} dT - R/P dP$$

Integrando estas ecuaciones desde un estado T_O y P_O hasta un estado T y P , ambas a condición ideal, resulta:

$$H' = H'_O + \int_{T_O}^T C_p' dT \quad (7-63)$$

$$S' = S'_O + \int_{T_O}^T C_p'/T dT - R \ln P/P_O \quad (7-64)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (7-48):

$$H = H' - \Delta H' = H'_O + \int_{T_O}^T C_p' dT - \Delta H' \quad (7-65)$$

$$S = S' - \Delta S' = S'_O + \int_{T_O}^T C_p'/T dT - R \ln P/P_O - \Delta S' \quad (7-66)$$

T_O , P_O , H'_O y S'_O son valores para un estado de referencia. Las condiciones de este estado de referencia pueden seleccionarse a conveniencia y de forma arbitraria. Sólo son estrictamente necesarios los datos PVT y las capacidades caloríficas del estado gaseoso ideal. Conociendo a H y S podemos calcular: $U = H - PV$, $A = U - TS$ y $G = H - TS$.

EJEMPLO 7.3.- Determine h y S para el etano a 100 psia y 60°F. Tome como estado de referencia $h'_O = 400$ BTU/lbm y $S'_O = 1.704$ BTU/lbm°R en estado gaseoso, a 20 psia y

-70°F. Los datos PVT aparecen en la tabla siguiente:

P(psia)	v(Pie ³ /lbm)					
	0°F	20°F	40°F	60°F	80°F	100°F
10	16.26	16.98	17.71	18.43	19.16	19.89
20	8.054	8.425	8.795	9.163	9.529	9.894
30	5.320	5.572	5.822	6.070	6.319	6.565
40	3.952	4.145	4.336	4.525	4.713	4.900
60	2.583	2.717	2.849	2.979	3.108	3.236
80	1.897	2.002	2.105	2.206	2.305	2.402
100	1.484	1.573	1.658	1.741	1.823	1.902

De la tabla 2.14 del apéndice, C'_p para el etano es:

$$C'_p = 2.247 + 38.201 \cdot 10^{-3} T - 11.049 \cdot 10^{-6} T^2$$

A partir de las ecuaciones (7-65) y (7-66):

$$H = H' - \Delta H' = H'_O + \int_{T_O}^T C'_p dT - \Delta H'$$

$$S = S' - \Delta S' = S'_O + \int_{T_O}^T C'_p/T dT - R \ln P/P_O - \Delta S'$$

Comenzaremos evaluando primero los valores ideales H' y S' .

$$T_O = -70^\circ\text{F} = 216.4^\circ\text{K}$$

$$T = 60^\circ\text{F} = 288.7^\circ\text{K}$$

$$P_O = 20 \text{ psia}$$

$$P = 100 \text{ psia}$$

$$H' = H'_O + 1.8 \int_{T_O}^T C'_p/M dT$$

$$M_{C_2H_6} = 30$$

Se multiplica la integral por 1.8 para transformar las unidades de Cal/gmol a BTU/lbmol y también se divide el valor por el peso molecular (M) para llevar de unidades molares a específicas.

$$H' = H'_O + \frac{1.8}{M} \int_{T_O}^T (2.247 + 38.201 \cdot 10^{-3} T - 11.049 \cdot 10^{-6} T^2) dT$$

$$H' = H'_O + (1.8)/M \left[2.47 (T - T_O) + 38.201 \cdot 10^{-3} (T^2 - T_O^2)/2 - 11.049 \cdot 10^{-6} (T^3 - T_O^3)/3 \right]$$

Sustituyendo ahora H'_O , M, T y T_O obtenemos:

$$H' = 400 + 48.535 = 448.535 \text{ BTU/lbm.}$$

$$S' = S'_O + (1.8)/M \int_{T_O}^T \frac{C'_P}{T} dT - R/M \ln P/P_O ;$$

$$R = 1.986 \text{ BTU/lbmol } ^\circ R$$

Integrando:

$$S' = S'_O + (1.8)/M \left[2.247 \ln T/T_O + 38.201 \cdot 10^{-3} (T - T_O) - 11.049 \cdot 10^{-6} (T^2 - T_O^2)/2 - R/M \ln P/P_O \right]$$

Sustituyendo los valores correspondientes:

$$S' = 1.704 + 0.192 - 0.107 = 1.789 \text{ BTU/lbm } ^\circ R$$

Ahora se procede a evaluar los valores residuales $\Delta H'$ y $\Delta S'$. Partiendo de las expresiones (7-59) y (7-60);

$$\Delta S' = - \int_0^1 \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P dP \quad (T \text{ constante})$$

$$\Delta H' = \int_0^1 \Delta V' dP - T \int_0^1 \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P dP \quad (T \text{ constante})$$

Para evaluar estas integrales, es necesario calcular los volúmenes residuales:

$$\Delta V' = V' - V = RT/Mp - V$$

Los calculos de $\Delta V'$ para cada punto (T, P) aparecen tabulados a continuación:

$\Delta V' (\text{Pie}^3/\text{lbm})$						
P (psia)	0°F	20°F	40°F	60°F	80°F	100°F
10	0.194	0.188	0.173	0.193	0.154	0.139
20	0.173	0.159	0.147	0.137	0.128	0.121
30	0.164	0.151	0.139	0.130	0.119	0.111
40	0.161	0.147	0.135	0.125	0.116	0.107
60	0.159	0.144	0.132	0.121	0.111	0.102
80	0.160	0.144	0.130	0.119	0.109	0.102
100	0.161	0.144	0.132	0.119	0.108	0.101

La evaluación de la integral $\int_0^P \Delta V' dP$ se obtiene como el área bajo la curva de la gráfica $\Delta V'$ Vs P, desde P=0 hasta P=100 psia y a la temperatura de interés (60°F). Aquí sólo presentaremos los resultados de las integraciones gráficas, puesto que sus correspondientes figuras se dejan como práctica para ser realizadas por los estudiantes.



Graficando $\Delta V'$ Vs P a 60°F y evaluando el área bajo la curva:

$$\int_0^P \Delta V' dP = 12.8 \text{ (lbf/plg}^2\text{)} (\text{Pie}^2/\text{lbm})$$

para evaluar $\int_0^P (\partial \Delta V' / \partial T)_P dP$ se procede como sigue:

Primero se grafica $\Delta V'$ Vs T a cada una de las presiones que aparecen en la tabla. Luego se determinan las pendientes de estas curvas a la temperatura de 60°F y estos valores representan la derivada parcial $(\partial \Delta V' / \partial T)_P$. Los valores obtenidos son:

P (psia)	$(\partial V' / \partial T)_P$ (Pie ³ /lbm °R)
10	-0.0006
20	-0.00048
30	-0.00048
40	-0.00045
60	-0.00048
80	-0.00043
100	-0.00045

Ahora graficando $(\partial \Delta V' / \partial T)_P$ Vs P , y evaluando el área bajo la curva desde $P=0$ hasta P , se obtiene:

$$\int_0^P (\partial \Delta V' / \partial T)_P dP = -0.048 \text{ (lbf/plg}^2\text{)} (\text{Pie}^3/\text{lbm}^\circ\text{R})$$

así
$$\Delta S' = -.048 \text{ (lbf/plg}^2\text{)} (\text{Pie}^3/\text{lbm}^\circ\text{R}) * 144 \text{ plg}^2/\text{Pie}^2$$

$$* 1 \text{ BTU}/778 \text{ lbf-Pie} = -.00089 \text{ BTU}/\text{lbm}^\circ\text{R}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H' &= -12.8 - 520*(-0.089) \quad (144/778) \\
 &= 6.197 \text{ BTU/lbm}
 \end{aligned}$$

Ahora,

$$H = H' - \Delta H' = 448.535 - 6.197 = 442.34 \text{ BTU/lbm}$$

$$S = S' - \Delta S' = 1.789 - 0.0089 = 1.7801 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}$$

7.6 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE GASES.

En las secciones anteriores hemos visto como aprovechar datos experimentales para calcular propiedades termodinámicas requeridas en un momento dado. Pero frecuentemente no se cuenta con las tablas o diagramas para poder llevar a cabo la operación. Para estas situaciones se han desarrollado métodos de aproximación, que consisten en correlaciones basadas en los métodos generalizados estudiados en el capítulo dos. La técnica usada consiste en integrar las expresiones (7-59) y (7-60), sustituyendo en ellas los métodos generalizados y obteniendo así valores de $\Delta H'$ y $\Delta S'$, permitiéndose con ello calcular valores de H y S a cualquier presión y temperatura.

De la expresión $V = ZRT/P$ por diferenciación a presión constante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R/P \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] \quad (7-67)$$

Reemplazando estas expresiones en (7-59) y (7-60) resulta:

$$\Delta H' = RT^2 \int_n^p \left(\partial Z / \partial T \right)_P \frac{dP}{P} \quad (7-68)$$

$$\Delta S' = R \int_n^p \left[(Z-1) + T \left(\partial Z / \partial T \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad (7-69)$$

Ahora la expresión (7-67) puede integrarse para cualesquiera de los métodos generalizados aplicados al factor Z. Para la expresión de virial del factor Z truncada en dos términos:

$$Z = 1 + BP/RT$$

De aquí $\left(\partial Z / \partial T \right)_P = \frac{R}{P} (1/T \, dB/dT - B/T^2)$

Sustituyendo estas dos expresiones en (7-68) y (7-69) queda:

$$\Delta H'/RT = P/R (dB/dT - B/T) \quad (7-70)$$

$$\Delta S'/R = P/R \, dB/dT \quad (7-71)$$

Como ya sabemos $B = RT_C/P_C (B^\circ + WB')$

Diferenciando $dB/dT = RT_C/P_C (dB^\circ/dT + WdB'/dT)$

El sustituir a B y dB/dT en las ecuaciones (7-70) y (7-71) conduce a:

$$\Delta H'/RT = PT_C/P_C (dB^\circ/dT - B^\circ/T + WdB^\circ/dT - WB'/T) \quad (7-72)$$

$$\Delta S'/R = PT_C/P_C (dB^\circ/dT + WdB'/dT) \quad (7-73)$$

Sabiendo que $P = P_C P_r$, $T = T_C T_r$ y $dT = T_C dT_r$ y sustituyendo estas expresiones, las ecuaciones (7-72) y (7-73) ---

pueden escribirse en forma reducida como sigue:

$$\Delta H'/RT = P_r \left[(dB^\circ/dT_r - B^\circ/T_r) + W(dB'/dT_r - B'/T_r) \right] \quad (7-74)$$

$$\Delta S'/R = P_r (dB^\circ/dT_r + W dB'/dT_r) \quad (7-75)$$

Las expresiones para los segundos coeficientes viriales la tomamos de las correlaciones hechas por Pitzer y - que fueron ya explicadas en el capítulo dos. Así que:

$$B^\circ = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad y$$

$$B' = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2}$$

$$dB^\circ/dT_r = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad y \quad dB'/dT_r = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

De esta manera completamos las cuatro expresiones necesarias para aplicar las ecuaciones (7-74) y (7-75). su rango de aplicación queda limitado también por el área indicada por la figura 2.1.

Para la correlación de Pitzer del factor Z:

$$Z = Z^\circ + WZ'$$

por diferenciación

$$(\partial Z'/\partial T)_P = (\partial Z^\circ/\partial T)_P + W(\partial Z'/\partial T)_P$$

Sustituyendo ambas expresiones en (7-68) y (7-69), tenemos:

$$\Delta H' = RT^2 \left[\left(\partial Z^\circ/\partial T \right)_P + W \left(\partial Z'/\partial T \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad (7-76)$$

$$\Delta S' = R \int_0^P \left[(Z - 1) + T \left(\partial Z / \partial T \right) \right] \frac{dP}{P} \quad (7-77)$$

Como $P = P_C P_R \longrightarrow dP = P_C dP_R$

y $T = T_C T_R \longrightarrow dT = T_C dT_R$

Sustituyendo ahora en (7-76) y (7-77) y ordenando luego:

$$\Delta H' / RT_C = T_R^2 \int_0^P \left(\partial Z^0 / \partial T_R \right) P_R dP_R / P_R + \\ W T_R^2 \int_0^P \left(\partial Z' / \partial T_R \right) P_R dP_R / P_R \quad (7-78)$$

$$\Delta S' / R = \int_0^P \left[(Z^0 - 1) + T_R \left(\partial Z^0 / \partial T_R \right) P_R \right] dP_R / P_R + \\ W \int_0^P \left[Z' + T_R \left(\partial Z' / \partial T_R \right) P_R \right] dP_R / P_R \quad (7-79)$$

Debido a lo extensa y compleja de las dos expresiones anteriores, vamos a proceder a representarlas simbólicamente - de la manera siguiente:

$$\Delta H' / RT_C = (\Delta H')^0 / RT_C + W (\Delta H')^1 / RT_C \quad (7-80)$$

$$\Delta S' / R = (\Delta S')^0 / R + W (\Delta S') / R \quad (7-81)$$

Se han hecho evaluaciones de estas cantidades para diferentes valores de presión y temperatura reducidas a partir de datos suministrados por las figuras (2-2) y (2-3).- Los valores de estas cantidades aparecen representados en las figuras (7-1) a (7-4) y su rango de aplicación queda -

determinado por la región consignada por la figura 2-1 para los factores de compresibilidad generalizada. Este procedimiento es aplicable a moléculas no polares y no asociadas.

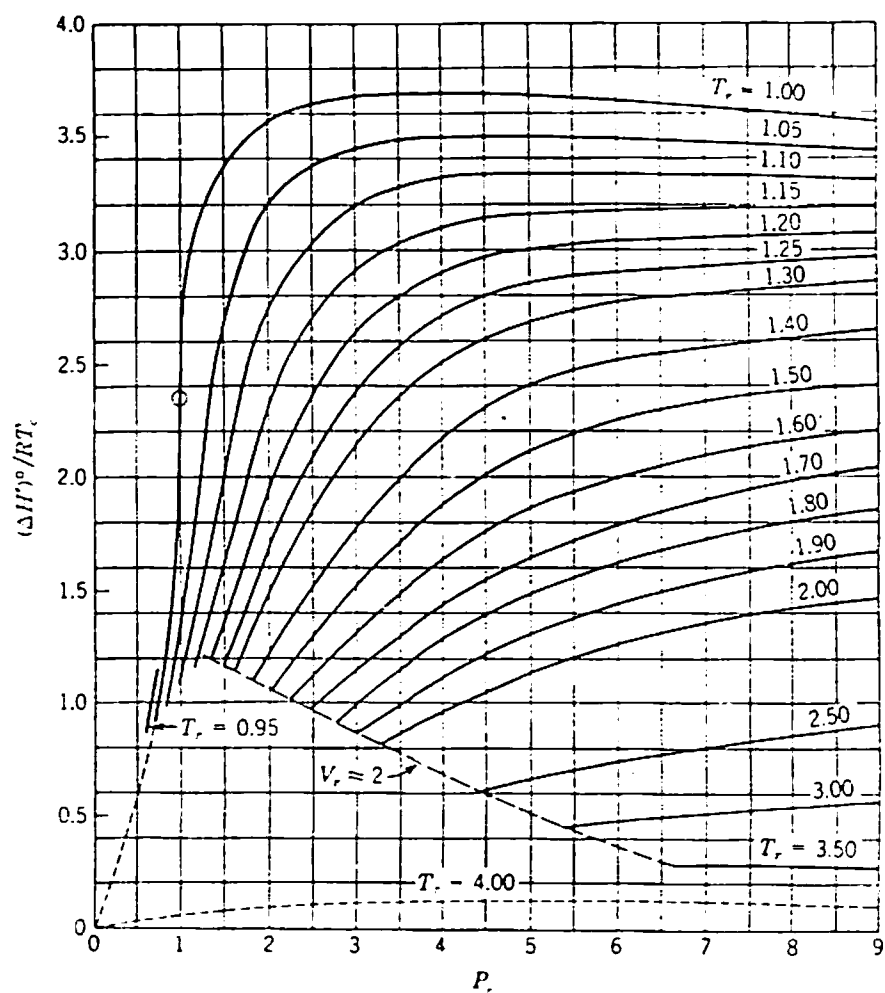


Fig. 1.1.- Correlación Generalizada para $(\Delta H_v)^0 / RT_c$. (1)

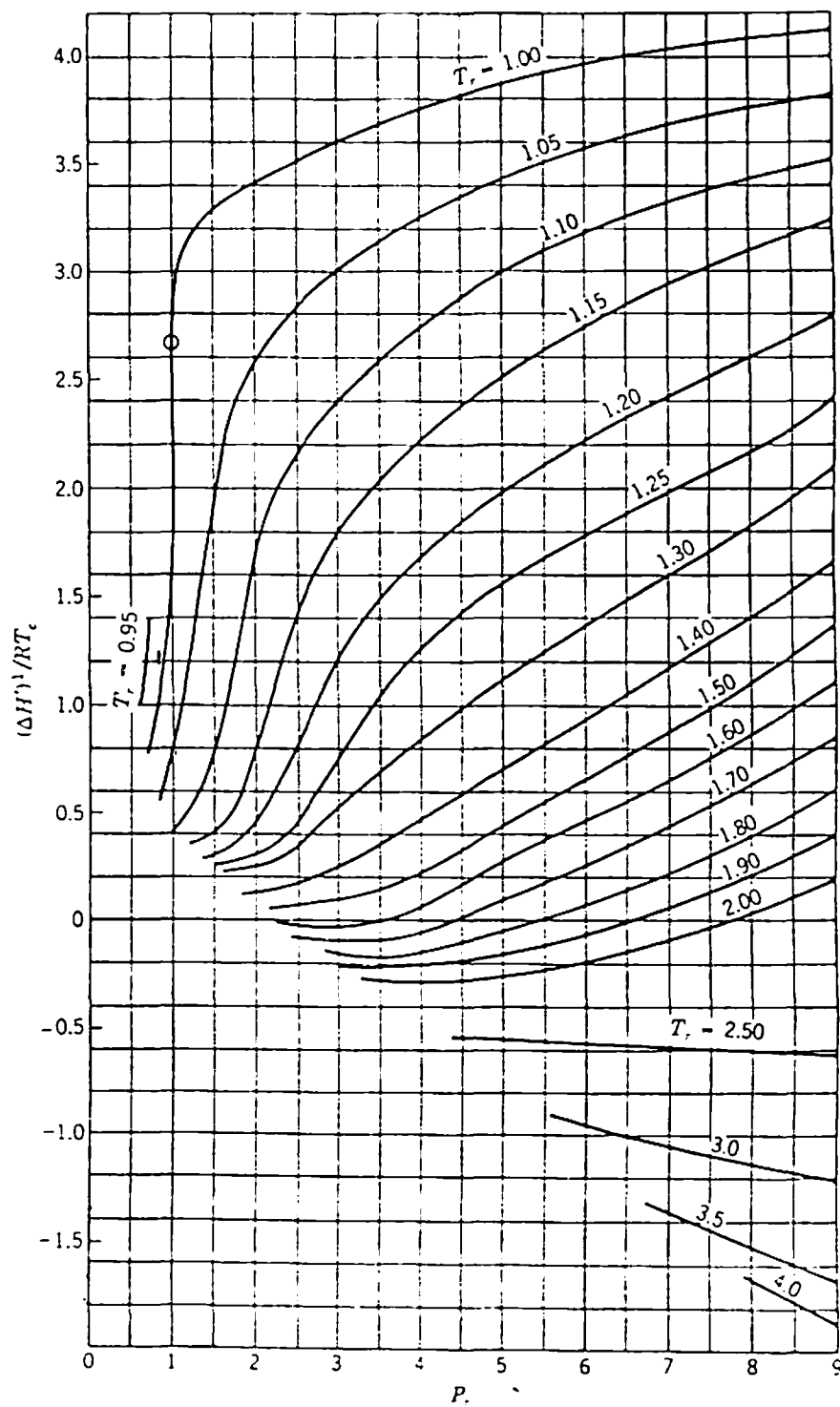


Fig. 7.2.- Correlación Generalizada para $(\Delta H^0)^{1/RT_c}$ (1)

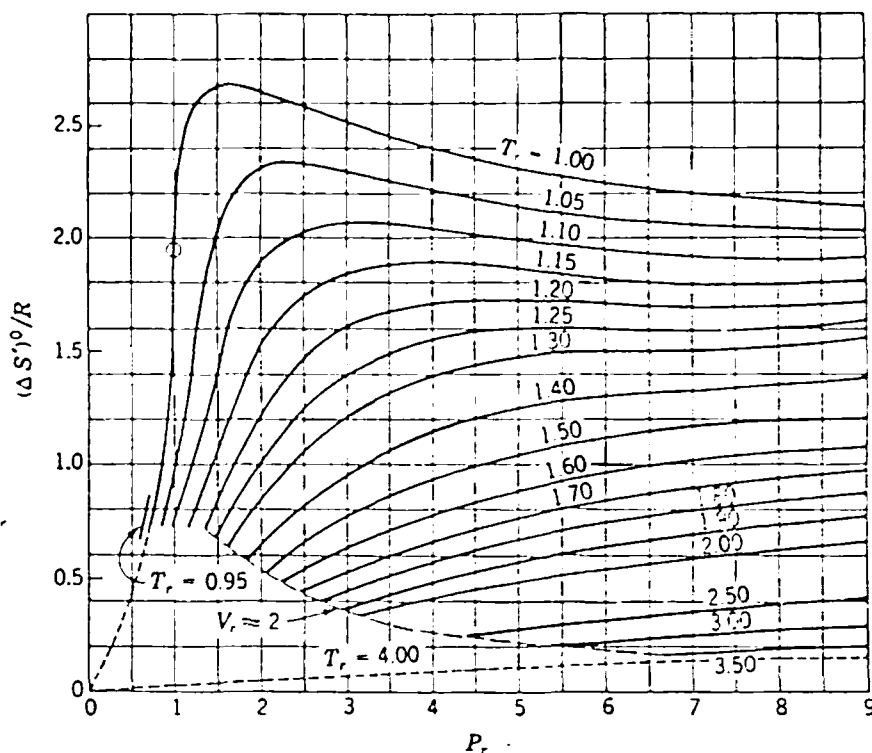


Fig. 7.3.- Correlación Generalizada para $(\Delta S')^\circ/R$. (1)

Con frecuencia, al momento de resolver un problema determinado, se hace necesario conocer los calores latentes de cualquier sustancia. Hoy día se dispone de listas extensas con esta información, para diferentes sustancias y temperaturas. Sin embargo, es frecuente no disponer de estos datos a una temperatura deseada. Para este tipo de situaciones se han propuesto correlaciones que permiten evaluar calores latentes. Pero, desde el punto de vista práctico los calores de vaporización son los que más interesan y por ello aquí nos limitaremos a las correlaciones disponibles para su evaluación.

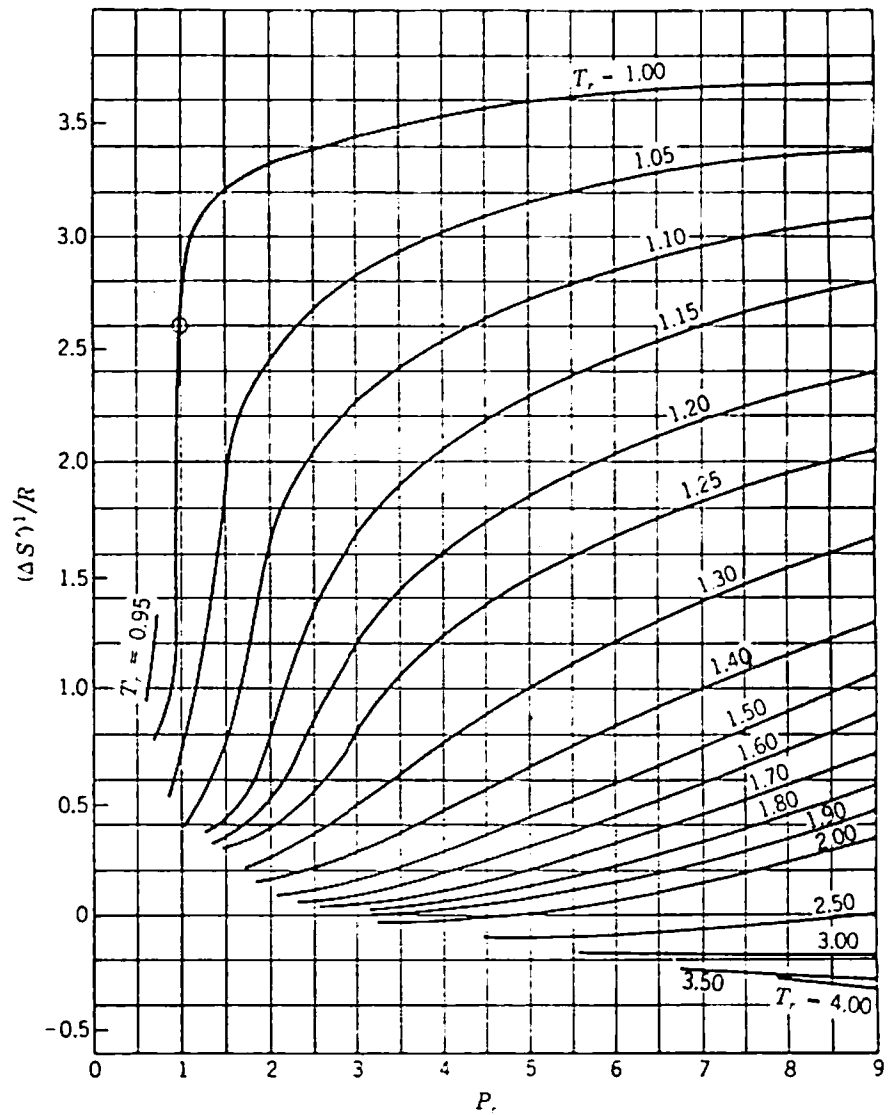


Fig. 7.4.- Correlación Generalizada para $(\Delta S')^2/R$ (1)

Para determinar el calor de vaporización en el punto normal de ebullición, un método útil es la ecuación propuesta por Riedel:

$$\frac{\Delta H_n^{\text{vap}}}{T_n} = \frac{2.17(\ln P_{cr} - 1.0)}{0.930 - T_{rr}} \quad (7-82)$$

Aquí:

T_n = punto de ebullición normal, °K;

P_c = presión crítica, Atm;

T_{rn} = temperatura reducida en el punto de ebullición normal, y

ΔH_n^{vap} = calor latente molar de vaporización en el punto de ebullición normal, cal/gmol.

Cuando se requiere conocer el calor latente de vaporización de cualquier líquido puro a cualquier temperatura y partiendo de un valor conocido a otra temperatura, la correlación más apropiada es la propuesta por Watson:

$$\Delta H_2 / \Delta H_1 = \left[\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right]^{0.38} \quad (7-83)$$

Esta ecuación, a pesar de que es muy sencilla, es muy segura para hacer evaluaciones.

EJEMPLO 7.4.- Use la ecuación (7-82) para calcular el calor latente de vaporización del amoníaco en su punto de ebullición normal (-28°F).

$$T_n = -28^\circ\text{F} = 239.67^\circ\text{K}$$

$$P_c = 111.3 \text{ Atm}$$

El punto crítico del NH_3 es

$$T_c = 405.6^\circ\text{K}$$

$$T_{rn} = \frac{T_n}{T_c} = \frac{239.67^\circ\text{K}}{405.6^\circ\text{K}} = 0.59$$

Sustituyendo en (7-82):

$$\frac{\Delta H_n^{\text{vap}}}{T_n} = \frac{2.7(\ln P_c - 1.0)}{0.93 - 0.59} = 23.69$$

$$\Delta H_n^{\text{vap}} = 23.69(239.67) = 5677.8 \text{ cal/gmol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_n^{\text{vap}} &= (5677.8 \text{ cal/gmol} \cdot 1.8) \text{ BTU/lbmol} \\ &\quad \cdot 1 \text{ lbmol}/18 \text{ lbm} \\ &= 601.2 \text{ BTU/lbm} \end{aligned}$$

El valor experimental es $\Delta H_n^{\text{vap}} = 589.3 \text{ BTU/lbm}$. El cálculo se desvía 1.99% del valor experimental.

EJEMPLO 7.5.- Con el resultado del ejemplo anterior, calcule el calor de vaporización del NH_3 a 68°F .

$$\begin{aligned} T_1 &= 028^\circ\text{F} = 239.67^\circ\text{K} & T_{r1} &= \frac{T_1}{T_c} = \frac{239.67}{405.6} \\ & & &= 0.59 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= 68^\circ\text{F} = 293^\circ\text{K} & T_{r2} &= \frac{293}{405.6} = 0.722 \end{aligned}$$

Sustituyendo en (7-82):

$$\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{\Delta H_n^{\text{vap}}} = \frac{1 - 0.722}{1 - 0.59}^{0.38} = 0.863$$

$$\Delta H^{\text{vap}} = (601.2)(0.863) = 518.7 \text{ BTU/lbm}$$

El valor experimental es de 477.8 BTU/lbm .

EJEMPLO 7.6.- Determine H , S , V y U para el vapor de agua a 280 Atm y 820°F. Se toman H y S igual a cero para el agua líquida a 32°F y 0.09 psia. El calor latente de vaporización del agua (ΔH^{vap}) es 1075.1 BTU/lbm y $\Delta S^{\text{vap}} = 2.19$ BTU/lbm°R.

Solución: Este problema abarca cinco etapas. La primera contempla la vaporización del agua, ya que el estado de referencia se da como líquido. La segunda etapa lleva el vapor saturado al estado gaseoso ideal. Por su parte las etapas 3 y 4 ofrecen una compresión isotérmica y un calentamiento isobárico. Por último la parte 5 produce el cambio de gas ideal a vapor a 285.7 Atm y 800°F. El esquema de estos cambios se representa en la figura 7-5.

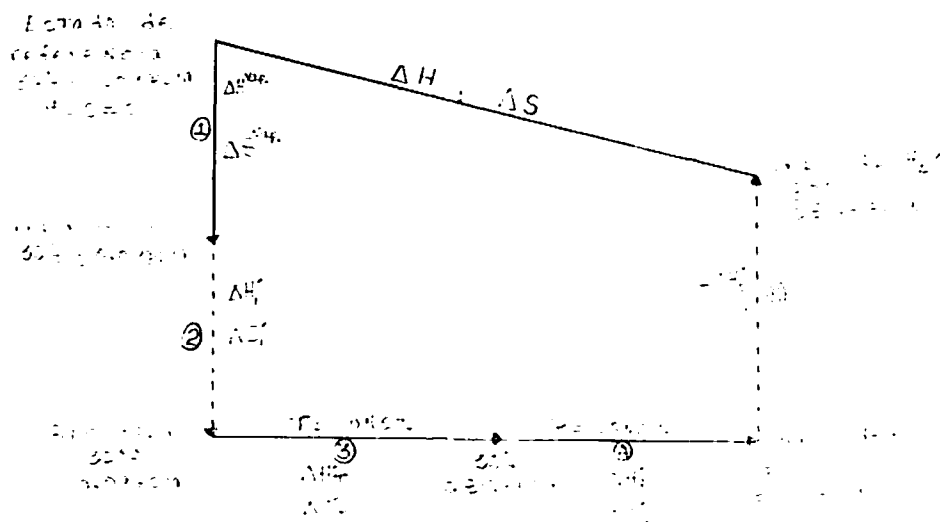


Fig. 7.5.- Esquema del Ejemplo 7.6.-

PARTE (1).- En este caso conocemos a H^{vap} y S^{vap} , pero en cuyo caso no fueran conocidas se pueden utilizar las ecuaciones (7-80) y (7-81) para calcular ΔH^{vap} y luego $\Delta S^{\text{vap}} = \Delta H^{\text{vap}}/T$.

PARTE (2).- Para evaluar a $\Delta H'_1$ y $\Delta S'_1$ primero se calculan las condiciones reducidas.

$$\begin{aligned}\text{Para el agua } P_C &= 217.6 \text{ Atm} & T_C &= 647.1^\circ\text{K} \\ W &= 0.348\end{aligned}$$

$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_C} = \frac{273^\circ\text{K}}{647.1^\circ\text{K}} = 0.422$$

$$P_{r1} = \frac{P}{P_C} = \frac{0.09}{(14.7)(217.6)} = 2.8 \times 10^{-5}$$

A estas P_r y T_r la figura 2.1 permite usar los coeficientes viriales.

$$B^\circ = 0.083 - \frac{0.422}{(0.422)^{1.6}} = -1.595$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{(0.422)^{4.2}} = -6.306$$

$$\frac{dB^\circ}{dT_r} = \frac{0.676}{(0.422)^{2.6}} = 6.361$$

$$\frac{dB'}{dT_r} = \frac{0.722}{(0.422)^{5.2}} = 64.108$$

Sustituyendo estos valores en (7-74) y (7-75) arrojan:

$$\Delta H_1'/RT = \left[6.361 - (-1.595/0.422) + 0.348(64.108 - (-6.306/0.422)) \right] \\ * 2.8 * 10^{-5} = 1.054 * 10^{-3}$$

$$\Delta H_1' = (1.054 * 10^{-3}) (1.987 \text{ BTU/lbmol}) (492^\circ\text{R}) \\ = 1.03 \text{ BTU/lbmol} \div 18 = 0.06 \text{ BTU/lbm}$$

$$\Delta S_1'/R = \left[6.361 + 0.348(64.108) \right] * 2.8 * 10^{-5} = 0.0008$$

$$\Delta S_1' = (0.0008) (1.987 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R}) \\ = 0.0016 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R} \div 18 = 8.9 * 10^{-5} \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}$$

!

PARTE (3).-

$$\Delta H_T' = 0 \quad \Delta S_T' = -R \ln P_3/P_2 \\ = -1.987 \ln(4200/0.09) \\ = -21.36 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R} \\ = -1.19 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}$$

PARTE (4).- De la tabla (2-15) del Apéndice se consigue

para el agua, $C_p' = 7.30 + 2.46 * 10^{-3} T$.

$$H_p' = \int_{T_1}^{T_2} C_p' dT = \frac{(1.8)}{18} \int_{T_1}^{T_2} (7.30 + 2.46 * 10^{-3} T) dT \\ = \frac{1.8}{18} \left[7.30(699.7 - 273) + \frac{2.46 * 10^{-3}}{2} (699.7^2 - 273^2) \right] \\ = 362.54 \text{ BTU/lbm}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S'_p &= \int_{T_o}^T C'_p/T \, dT = \frac{(1.8)}{18} \int_{T_o}^T (T.30/T + 2.46 \cdot 10^{-3}) dT \\
 &= \frac{1.8}{18} \left[7.30 \ln(699.7/273) + \left(\frac{2.46 \cdot 10^{-3}}{2} \right) (699.7 - 273) \right] \\
 &= 0.79 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}
 \end{aligned}$$

Se multiplica por 1.8 para llevar de cal/gmol a BTU/lbmol y de cal/gmol $^\circ$ K a BTU/lbmol $^\circ$ R y se divide el peso molecular (18) para convertir a lbm.

PARTE (5).- De nuevo hay que calcular a P_r y T_r para evaluar a $\Delta H'_2$ y $\Delta S'_2$

$$P_{r2} = \frac{285.7}{217.6} = 1.31 \qquad T_{r2} = \frac{699.7}{647.1} = 1.08$$

La figura 2-1 recomienda usar a Z generalizada y por ende las ecuaciones (7-80) y (7-81).

De las figuras (7-1) hasta (7-4).

$$\frac{(\Delta H')^\circ}{RT_C} = 1.82 \qquad \frac{(\Delta H')^1}{RT_C} = 0.70$$

$$\frac{(\Delta S')^\circ}{R} = 1.30 \qquad \frac{(\Delta S')^1}{R} = 0.70$$

$$\frac{\Delta H'}{RT_C} = 1.80 + 0.348(0.70) = 2.04$$

$$\frac{\Delta S'}{R} = 1.30 + 0.348(0.70) = 1.54$$

Así:

$$\begin{aligned}\Delta H'_2 &= (2.04) (1.987 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R}) (1260^\circ\text{R}) \\ &= 5107.4 \text{ BTU/lbmol} \quad 18 = 283.7 \text{ BTU/lbm} \\ \Delta S'_2 &= (1.54) (1.987) = 3.06 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R} \quad 18 \\ &= 0.17 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}\end{aligned}$$

Ahora:

$$\begin{aligned}H &= \Delta H = \Delta H^{\text{vap}} + \Delta H'_1 + \Delta H'_T + \Delta H'_P - \Delta H'_2 \\ H &= 1075.1 + 0.06 + 0 + 362.54 - 283.7 \\ &= 1154 \text{ BTU/lbm} \\ S &= \Delta S = \Delta S^{\text{vap}} + \Delta S'_1 + \Delta S'_T + \Delta S'_P - \Delta S'_2 \\ S &= (2.19) + (8.9 \times 10^{-5}) - 1.19 + 0.79 - 0.17 \\ &= 1.62 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}\end{aligned}$$

Para calcular V se usan P_r y T_r calculados en la parte (5),

Con P_r y T_r de las figs. (2-2) y (2-3) conseguimos

$$Z^\circ = 0.55 \quad \text{y} \quad Z' = 0.07$$

$$Z = Z^\circ + WZ' = 0.55 + 0.348(0.07) = 0.57$$

$$V = \frac{ZRT}{MR} = \frac{90.57 (0.73) (1260)}{(18) (285.7)} = 0.102 \text{ Pie}^3/\text{lmb}$$

$$U = H - PV$$

$$= 1154 \text{ BTU/lbm} - (4200 \text{ lbf/plg}^2) (0.102 \text{ Pie}^3/\text{lmb})$$

$$\begin{aligned}& * \frac{144 \text{ plg}^2 / 1 \text{ Pie}^2}{778 \text{ lbf-Pie/l BTU}} = 1074.7 \text{ BTU/lbm}\end{aligned}$$

COMPARACION DE RESULTADOS

	VALOR EXPERIMENTAL	VALOR CALCULADO
H	1151.6	1154
S	1.2544	1.62
V	0.0945	0.102
U	1078.14	1074.7

PROBLEMAS:

7.1.- Sobre 1 Pie³ de agua líquida 68°F se incrementa la presión en forma isotérmica desde 14.7 a 2500 psia. Calcule: a) El cambio de entropía; b) El cambio de entalpia; c) El cambio de energía interna.

$$\begin{aligned}\text{Datos:} \quad & = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{R}^{-1} \\ K & = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Atm}^{-1}\end{aligned}$$

7.2.- Con los datos del ejemplo (7-1) determine: a) dp^{sat}/dT a 505°K, graficando p^{sat} Vs T. b) H^{vap} y S^{vap} a 505°R y compare con los valores experimentales $\Delta H^{\text{vap}} = 103.1 \text{ BTU/lbm}$ y $\Delta S^{\text{vap}} = 0.113 \text{ BTU/lbm}^\circ\text{R}$.

7.3.- Se suministraron 150,000 BTU de calor a 13.8 lb mol de SO₂, que están originalmente a 77°F, mientras

la presión permanece constante, ¿cuál será la T final?

- 7.4.- Se quiere calentar gas SO_2 más o menos a presión atmosférica de 400 a 1600°C en un proceso de flujo. Si la velocidad de flujo es 200 kg/min. ¿Qué velocidad de transferencia térmica en BTU/min se requiere.
- 7.5.- a) Determine el calor latente de vaporización del n-butano en su punto de ebullición normal de 31.1°F. b) A partir del resultado en a), calcule el calor latente de vaporización del n-butano a 280°F. c) Calcule el calor latente de vaporización del n-butano a 280°F basándose en los datos experimentales que se dan a continuación:

T (°F)	P (Atm)	ΔV^{vap} (Pie ³ /lbm)
260	24.662	0.1827
270	27.134	0.1512
280	29.785	0.1221
290	32.624	0.0922

- 7.6.- Utilizando las tablas de vapor, estímense los valores de las propiedades residuales: V' , H' y S' del vapor de agua a 400°F y 200 psia.

- 7.7.- Tomando $H = 0$ y $S=0$ para el agua como líquido saturado a 32°F . Determine H , S y U a 400°F y 100 psia, utilizando los siguientes datos PVT.

P (psia)	V en Pie^3/lbm				
	300°F	350°F	400°F	450°F	500°F
1	452.30	482.10	511.90	541.70	571.50
10	44.98	48.02	51.03	54.04	57.04
25	17.829	19.076	20.307	21.527	22.74
40	11.036	11.838	12.624	13.398	14.165
70	-	6.664	7.133	7.590	8.039
100	-	4.590	4.935	5.266	5.588

- 7.8.- Si para el nitrógeno H y S se toman como cero a 1 Atm y 0°C , calcule a partir de una correlación apropiada H , S , V y U , a 50°C y 100 Atm.

- 7.9.- Vapor de agua pasa de 800°F y 400 psia a un estado final de 350°F y 50 psia. Calcule H y S por medio de: a) Las tablas de vapor. b) Correlaciones.

La capacidad calorífica molar del vapor en su estado de gas ideal viene dada por la expresión:

$$C'_p = 7.105 + 1.467 \cdot 10^{-3} T$$

T en $^{\circ}\text{K}$ y C'_p en $\text{BTU} \cdot \text{lbmol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{R}$.

- 7.10.- Determine H' y S' para el furano en estado vapor a 1 Atm y 80°C . Se dispone de la siguiente información:

$$T_C = 487^{\circ}\text{R} \quad , \quad P_C = 52.5 \text{ Atm}$$

$$\text{y} \quad W = 0.200$$

- 7.11.- Haga una estimación de V , H , S , U , A y G para el propano a 100°C y 20 Atm. Tome H y S iguales a cero para 1 Atm y -16.7°C .

- 7.12.- Partiendo de que H y S son cero a 1 Atm y -16.7°C , determine V , H , S y U a 150°F y 50 Atm para el propileno.

- 7.13.- Evalúe H y S para el cloro a 1500 psia y 600°F . Haga H y S iguales a cero para 1 Atm y 27°C .

- 7.14.- En un recipiente se almacena gas metano a 200 - psia y 70°F y se desea conocer H y S a estas condiciones. Determínelas tomando H y S como cero para 1 Atm y 0°F .

- 7.15.- Un tanque de 40 Pie^3 de volumen almacena n-octano a 300°C y 10 Atm. Se suministra calor al n-octano hasta que la presión alcanza las 1.5 Atm. ¿Cuánto calor debe transferirse durante el proceso?

- 7.16.- Se comprime etileno de 1 Atm y 77°F a 75 Atm y 156°F. Calcule V , S , U y H .
- 7.17.- Una libra masa de vapor a 20 psia y 300°F se comprime adiabática y reversiblemente hasta 76 Atm. Determine: a) La temperatura final y b) El trabajo de compresión.
- 7.18.- Estime la potencia necesaria para comprimir 67.5 lb/h de CO_2 de 25°C y 1 Atm hasta 50 Atm. Considere el proceso adiabático y reversible.

CAPITULO VIII

TERMODINAMICA DE MEZCLAS HOMOGENEAS

CAPITULO VIII:

TERMODINAMICA DE MEZCLAS HOMOGENEAS

En ingeniería química se presentan un gran número de operaciones que involucran mezclas de varios componentes (gaseosas o líquidos), y la termodinámica debe presentar aportes sustanciales en la solución de este tipo de situaciones, ya que muchas de sus aplicaciones se encuentran en procesos de esta naturaleza. La termodinámica aplicada a mezclas o soluciones homogéneas se torna compleja, y se hace más compleja aún cuando se trata de soluciones electrolíticas, por lo que esta parte, la excluimos de este trabajo, puesto que sale fuera de los objetivos.

En este capítulo se presenta un análisis general de la termodinámica de soluciones, pero haciendo hincapié en las simplificaciones resultantes de la aplicación del concepto de solución ideal. Aunque aclaramos que la solución ideal, solo tiene validez como solución aproximada para ciertos sistemas y como referencia para comparación de las soluciones reales.

8.1 PROPIEDADES MOLARES PARCIALES.

Como en los sistemas multicomponentes, con frecuencia varía la composición como resultado de la transferencia de masa o reacciones químicas, la descripción termodinámica del sistema debe tomar en cuenta la influencia de la composición en las propiedades de la mezcla.

Las propiedades que presentan individualmente cada componente de una mezcla o solución, son de vital importancia en la termodinámica de soluciones. Estas propiedades representan valores molares de cantidades extensivas como la entalpía, la entropía, etc., y se denominan propiedades molares parciales. Estas propiedades para un componente i en solución se representa por el símbolo \bar{M}_i , y se define como sigue:

$$\bar{M}_i = \left[\partial(nM) / \partial n_i \right]_{T,P,n_j} \quad (8-1)$$

Aquí M representa cualquier propiedad termodinámica molar de una solución de la cual i es un componente. Mientras tanto la barra denota que se trata de una propiedad molar parcial. Se sabe por experiencia que las propiedades nM son funciones homogéneas de primer grado del número de moles de los componentes, y el teorema de Euler proporciona la relación:

$$nM = \sum (n_i \bar{M}_i) \quad (8-2)$$

dividiendo por n ,

$$M = \sum (X_i \bar{M}_i) \quad (8-3)$$

donde X_i es la fracción molar del componente i en la solución.

8.2 SOLUCIONES IDEALES.

Ya se ha dicho en la sección anterior que el concepto de solución ideal carece de interés práctico para el ingeniero químico, para muchas mezclas multicomponentes. Sin embargo, para ciertos sistemas, el volumen molar parcial de los componentes de la mezcla se aproxima bastante al volumen molar del componente puro. Por ejemplo, la mezcla benceno-tolueno a temperaturas y presiones bajas satisface el comportamiento ideal. Cuando esto se cumple:

$$\bar{M}_i = (\partial (nM) / \partial n_i)_{T,P,n_j} = M_i \quad (8-4)$$

y

$$nM = \sum (n_i M_i) \longrightarrow M = \sum (X_i M_i) \quad (8-5)$$

donde M_i representa la propiedad de componente puro. Esta simplificación es muy importante para problemas de equilibrio de fases y reacciones químicas, esto así porque no precisa de datos referentes a la mezcla. El concepto se cumple no sólo para el volumen, sino también para otras propiedades termodinámicas extensivas.

EJEMPLO 8.1.- Dos (2) litros de una solución líquida contiene 30% mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de líquidos puros hubo de mezclar a 25% para obtener los dos litros, también a 25°C?

Los volúmenes molares parciales y de componentes puros son:

$$\text{Metanol (1): } \bar{V}_1 = 38.6 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_1 = 40.78 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$\text{Agua (2) : } \bar{V}_2 = 17.8 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_2 = 18.07 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Para el volumen de una solución binaria:

$$\begin{aligned} V &= X_1 \bar{V}_1 + X_2 \bar{V}_2 = 0.3(38.6) + 0.7(17.8) \\ &= 24.04 \text{ cm}^3/\text{gmol} \end{aligned}$$

El número total de moles en la solución es:

$$\begin{aligned} N &= \frac{V^t}{V} = \frac{2 \text{ lit}}{24.04 \text{ cm}^3/\text{gmol}} * \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ lit}} \\ &= 83.19 \text{ gmol} \end{aligned}$$

De estos, el 30% es metanol y el 70% es agua.

$$N_1 = 0.3(83.19) = 24.96 \text{ gmol}$$

$$N_2 = 0.7(83.19) = 58.23 \text{ gmol}$$

Ahora el volumen de cada componente puro se obtiene como,

$$V_i^t = N_i V_i$$

$$\begin{aligned} V_1^t &= N_1 V_1 = (24.96)(40.73) = 1016.6 \text{ cm}^3 \\ &= 1.0166 \text{ lit} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_2^t &= N_2 V_2 = (58.23)(18.07) = 1052.2 \text{ cm}^3 \\ &= 1.0522 \text{ lit} \end{aligned}$$

8.3 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD.

Si la expresión para la energía libre de Gibbs se aplica a 1 mol de fluido i puro, resulta:

$$dG_i = -S_i dT + V_i dp \quad (8-6)$$

Cuando T es constante, ésta ecuación se expresa:

$$dG_i = V_i dp$$

si se trata de un gas ideal $V_i = RT/P$ y,

$$dG_i = RT dp/p = RT d \ln P.$$

La ecuación anterior puede escribirse:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (8-7)$$

Igualando (7.7) con la expresión para gas ideal:

$$RT d \ln f_i = RT d \ln P$$

por integración resulta, $\ln f_i = \ln P + \ln C$

$$\text{o} \quad f_i = CP \quad (\text{gas ideal}) \quad (8-8)$$

Aquí C es una constante. La definición de f_i se completa al especificar que $C = 1$, y esto significa que para un gas ideal la fugacidad es igual a su presión. Esto se puede expresar como sigue:

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i/P = 1 \quad (8-9)$$

Tanto (8-8) como (8-9) definen la fugacidad de sustancia pura. Para la fugacidad de componente en solución la definición se hace de forma similar.

$$d\bar{G}_i = RT \, d \ln f_i \quad (T \text{ constante})$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i/X_i P = 1 \quad (8-10)$$

Para cualquier componente en una mezcla de gases ideales (8-10) se expresa:

$$\hat{f}_i = X_i P$$

donde el producto $X_i P$ se conoce como presión parcial, esto quiere decir que la fugacidad de cualquier componente de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial.

Coeficiente de Fugacidad: Este se define para cualquier material como la relación de la fugacidad a su presión.

Para una sustancia pura:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (8-11)$$

Para un componente en solución:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad (8-12)$$

La fugacidad tiene unidades de presión, mientras - que por su parte el coeficiente de fugacidad es adimensional.

Los valores de ϕ_i y $\hat{\phi}_i$ se determinan a partir de datos experimentales PVT. Las ecuaciones necesarias para el cálculo la derivamos a continuación, combinando la expresión (8-7) con $dG_i = V_i dP$ tenemos:

$$RT \, d \ln f_i = V_i \, dP$$

sustituyendo $f_i = P\phi_i$

$$d \ln(P\phi_i) = V_i / RT dP$$

operando matemáticamente:

$$d \ln P + d \ln \phi_i = V_i / RT dP$$

$$dP/P + d \ln \phi_i = V_i / RT dP$$

$$d \ln \phi_i = V_i / RT dP - dP/p$$

$$= \frac{PV_i}{RT} \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P}$$

$$= (PV_i/RT - 1) \, dP/p$$

Como

$$PV_i/RT = Z_i ,$$

$$d \ln \phi_i = (Z_i - 1) dP/P$$

o

$$\int_{P_i}^{P} d \ln \phi_i = \int_{P_i}^{P} (Z_i - 1) dP/P \quad (8-13)$$

Si se expresa en función del volumen residual,

$$\Delta V_i = V_i' - V_i = RT/P - Z_i RT/P = -(Z_i - 1) RT/P \quad (8-14)$$

de aquí $(Z_i - 1) = - \frac{\Delta V_i' P}{RT}$ y por sustitución en (8-13) - obtenemos:

$$\ln \phi_i = - \frac{1}{RT} \int_0^P \Delta V_i' dP \quad (T \text{ constante}) \quad (8-15)$$

La expresión para $\hat{\phi}_i$ se deriva en forma similar:

$$\ln \phi_i = (\bar{Z}_i - 1) dP/P \quad (8-16)$$

(T y X constantes)

como $\bar{Z}_i = PV_i/RT$, entonces (8-16) queda:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \frac{1}{RT} \int_0^P (RT/P - \bar{V}_i) dP \quad (8-17)$$

(T y X constantes)

EJEMPLO 8.2.- Determine ϕ y f para el cloruro de metilo a 20 psia y 60°F a partir de los datos PVT de la tabla siguiente:

V (Pie ³ /lbm)				
P (psia)	20°F	40°F	60°F	80°F
6	16.82	17.55	18.27	18.99
10	10.01	10.45	10.89	11.33
20	4.971	5.146	5.373	5.599

Para evaluar ϕ por la expresión (8-11) es preciso - calcular los volúmenes residuales, pero para nuestro caso sólo es necesario hacerlo a la temperatura de 60°F.

$$\Delta V' = V' - V = RT/Mp - V$$

$$R = 10.73 \text{ psia-pie}^3/\text{lbmol}^\circ\text{R}$$

$$M = 50.5 \text{ lbm/lbmol}$$

Sustituyendo valores para cada punto (P, T), obtenemos:

P(psia)	6	10	20
$\Delta V' (\text{pie}^3/\text{lbm})$ a 60°F	0.145	0.156	0.151

Para evaluar $\ln \phi$ se grafica $\Delta V'$ Vs P y se evalúa - el área bajo la curva desde P=0 hasta P=20, pero debido a que este caso la variación de $\Delta V'$ al graficar obtendríamos aproximadamente una recta, una forma más rápida de re solver es:

$$\ln \phi = - \frac{1}{RT} \int_0^P V' dP = - \frac{\Delta V' (\text{prom.}) * P}{RT}$$

$$V' (\text{prom}) = \frac{0.145 + 0.156 + 0.155}{3} = 0.151 \frac{\text{Pie}^3}{\text{lbm}}$$

$$\ln \phi = - \frac{(0.15)(20)}{(10.73)(520)} = -5.41 \times 10^{-4} \quad \phi = 1.001$$

$$\text{De aquí} \quad f = \phi P = (1.001)(20) = 20.02 \text{ psia}$$

Podemos concluir entonces que el cloruro de metilo se comporta como un gas ideal bajo estas condiciones.

8.4. CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA EL CALCULO DE FUGACIDADES DE SUSTANCIAS PURAS.

Para un gas cuyo comportamiento PVT se ajuste a la expresión de virial de la forma:

$$Z - 1 = BP/RT$$

Sustituyendo en la expresión (7-13)

$$\ln \phi = \int_0^P (BP/RT) dP/P = \frac{1}{RT} \int_0^P B dP \quad (8-18)$$

Como B no depende de la presión, la integral resulta en:

$$\ln \phi = BP/RT$$

Como $B = RT_c/P_c (B^0 + WB')$ y sustituyendo en (8-18):

$$\ln \phi = P_r/T_r (B^0 + WB') \quad (8-19)$$

Esta correlacion es aplicable en toda el área por en cima de la línea de la figura 2-1 y proporciona valores se guros para gases no polares o ligeramente polares.

Otra correlación, representada por la expresión

$$Z = Z^o + WZ'$$

puede desarrollarse a partir de la definición de la ener-
gía libre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

para gas ideal $G' = H' - TS'$, la diferencia entre ambas
ecuaciones da

$$G - G' = H - H' - T(S - S') \quad (8-20)$$

También por integración de la ecuación (8-7):

$$G - G' = RT \ln f - \ln f' \quad , \text{ pero } f' = P$$

$$\text{Ahora } G - G' = RT \ln f/f' = RT \ln \phi \quad (8-21)$$

Igualando (8-20) y (8-21), se obtiene:

$$\ln \phi = \frac{S' - S}{R} - \frac{H' - H}{Rt} \quad (8-22)$$

Sabemos por definición que $S' - S$ y $H' - H$ son las pro-
piedades residuales $\Delta S'$ y $\Delta H'$, por lo que ahora (8-22)
queda:

$$\ln \phi = \Delta S'/R - \Delta H'/Rt \quad (8-23)$$

Otra forma de la expresión es,

$$\ln \phi = \Delta S'/R - 1/T_r \Delta H'/RT \quad (8-24)$$

Combinando las correlaciones (7-80) y (7-81) con -
(8-24) da:

$$\begin{aligned}\ln \phi &= \Delta S'/R - 1/T_r \Delta H'/RT_c \\ &= \left[(\Delta S')^0/R - 1/T_r (\Delta H')^0/RT_c \right] + \\ &\quad W \left[(\Delta S')^1/R - 1/T_r (\Delta H')^1/RT_c \right]\end{aligned}$$

Una forma equivalente para expresar $\ln \phi$ se obtiene al comparar con $Z = Z^0 + WZ^1$.

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + W \ln \phi^1 \quad (8-25)$$

Aquí, $\ln \phi^0 = (\Delta S')^0/R - 1/T_r (\Delta H')^0/RT$ (8-26)

y $\ln \phi^1 = (\Delta S')^1/R - 1/T_r (\Delta H')^1/RT$ (8-27)

La expresión (8-25) puede escribirse:

$$\ln \phi = \ln (\phi^0) (\phi^1)^W \longrightarrow \phi = (\phi^0) (\phi^1)^W \quad (8-28)$$

Los valores de ϕ^0 y ϕ^1 se calculan por medio de las ecuaciones (8-26) y (8-27) y tomando los valores de $(\Delta S')^0/R$, $(\Delta S')^1/R$, $(\Delta H')^0/RT$ y $(\Delta H')^1/RT$ de las figuras (7-1) a (7-4). Las figuras (8-1) y (8-2) representan correlaciones $\phi^0 = f(T_r, P_r)$ y $\phi^1 = f(T_r, P_r)$ basadas en el procedimiento anterior.

EJEMPLO 8.3.- Por medio de correlaciones determine la fugacidad del cloruro de metilo gas: a) A las mismas condiciones del ejemplo (8-2) y b) Para $P=165$ Atm y $T=206^\circ\text{C}$.

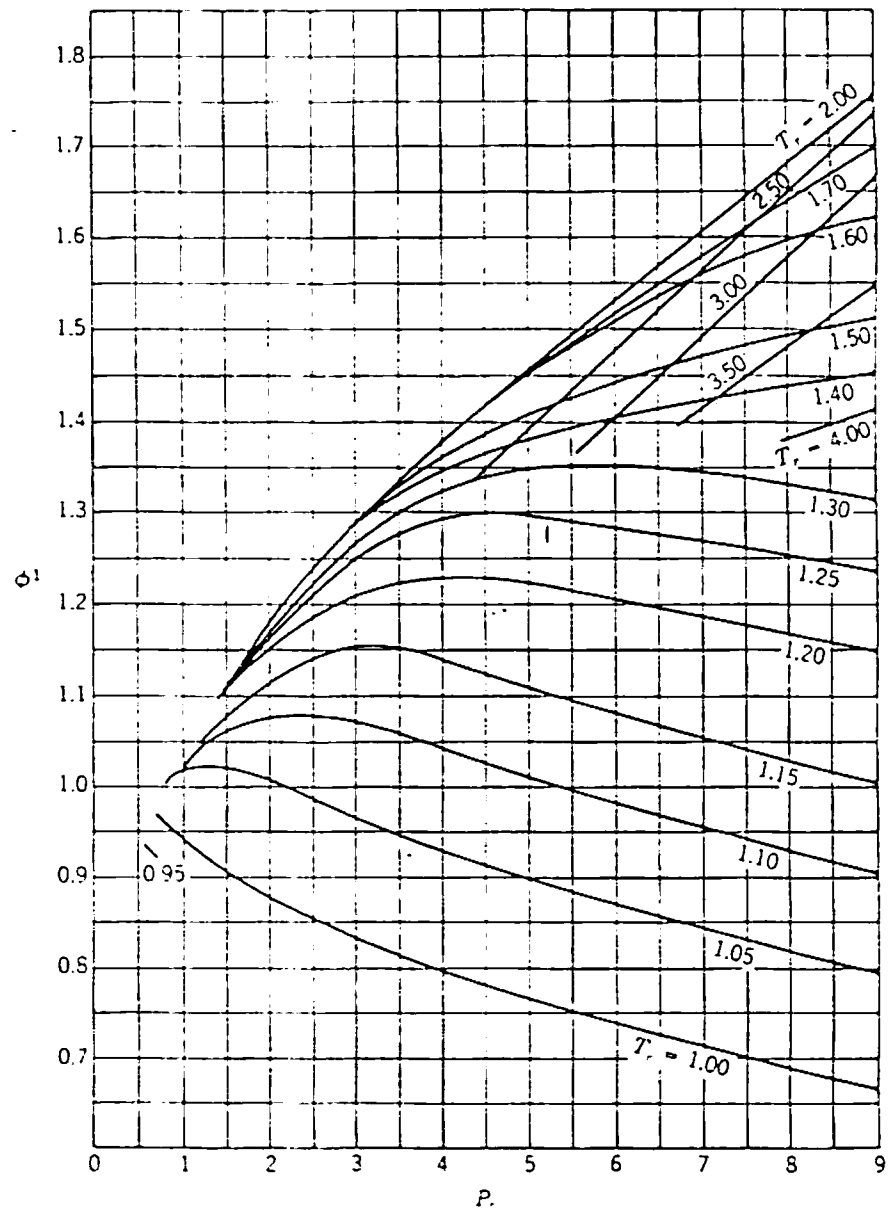


Fig. 5.1.- Correlación Generalizada para ϕ^1 a partir de la Correlación de Pitzer.

PARTE (a).- $P = 20 \text{ psia}$ $T = 60^\circ\text{C}$

Del apéndice $T_c = 416.2^\circ\text{K}$

$P_c = 65.9 \text{ Atm}$ $W = 0.158$

$$P_r = \frac{(20/14.7) \text{ Atm}}{65.9 \text{ Atm}} = 0.02 \quad T_r = \frac{(60+460)^\circ\text{R}}{(416.2)(1.8)^\circ\text{R}} = 0.69$$

La fig. 2-1 recomienda usar virial;

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{(0.69)^{1.6}} = -0.68$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{(0.69)^{4.2}} = -0.68$$

De (8-14) se obtiene:

$$\ln \phi = \frac{(0.02)}{0.69} - 0.68 + 0.158(-0.68) = 0.023$$

$$\phi = 0.977$$

$$f = \phi P = 0.977(20) = 19.54 \text{ psia}$$

PARTE (b).- $P = 165 \text{ Atm}$ $T = 206^\circ\text{C}$

$$P_r = \frac{165}{65.9} = 2.5 \quad T_r = \frac{(206+273)}{416.2} = 1.15$$

La fig. 2-1 recomienda a Z generalizada.

De las figuras (7-1) y (7-2): $\phi^0 = 0.54$

$$\phi^1 = 1.14$$

$$\text{Ahora } \phi = (0.54)(1.14)^{0.158} = 0.55$$

$$f = \phi P = (0.55)(165) = 90.96 \text{ Atm}$$

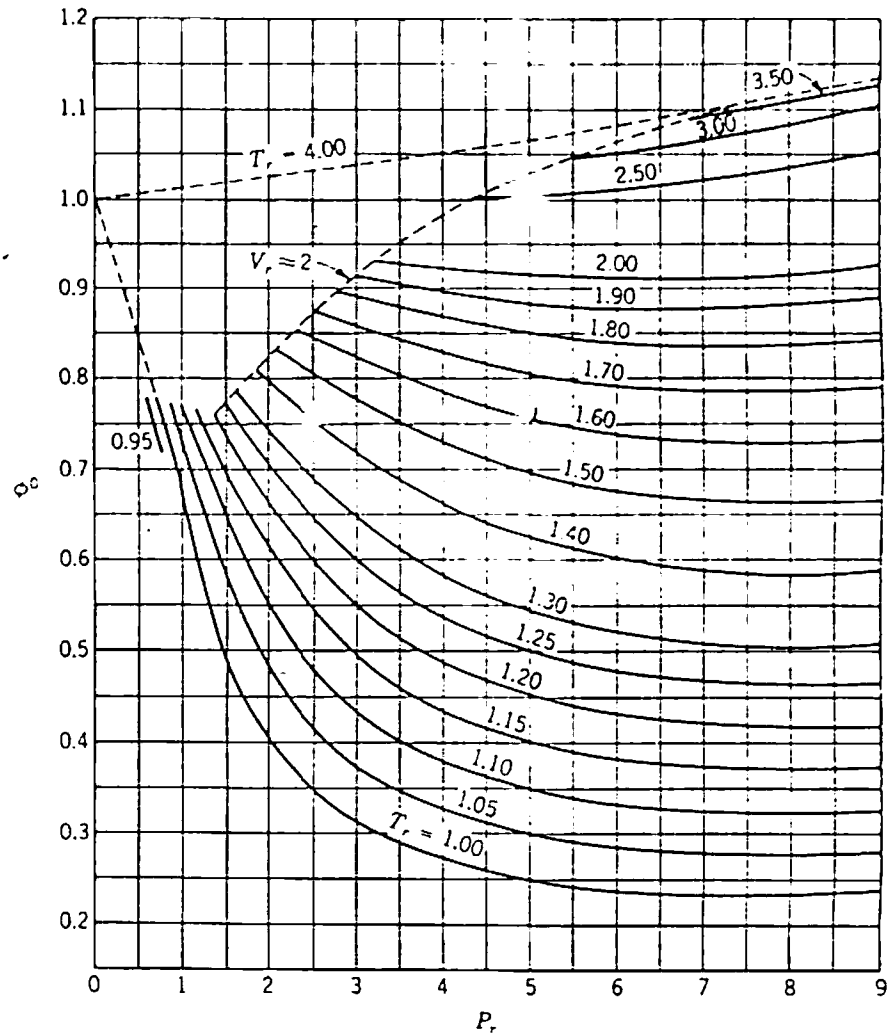


Fig. 8.2.- Correlación Generalizada para Z_c . Basada en datos de argón, kriptón y xenón a partir de las correlaciones de Pitzer.

8.4 FUGACIDADES DE SOLUCIONES IDEALES.

Por diferencia entre las ecuaciones (8-15) y (8-17), podemos obtener la relación que existe entre la fugacidad de un componente en solución y su fugacidad en el estado puro a la misma presión y temperatura:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\hat{\phi}}{\phi} &= - \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{V}_i - \frac{RT}{P} + V_i \right) dP \\ &= \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \end{aligned} \quad (8-29)$$

Sustituyendo a $\hat{\phi}_i$ y ϕ por sus expresiones equivalentes, tenemos:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i} = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \quad (8-30)$$

Esta ecuación es aplicable, pero su uso es difícil, ya que requiere información acerca de volumen parcial molar de los componentes de la mezcla y estos datos no se obtienen fácilmente. Por el contrario, cuando se trata de una solución ideal, $\bar{V}_i = V_i$ y la simplificación resultan en:

$$\hat{f}_i^{id} = X_i f_i \quad (8-31)$$

Esta expresión sencilla, que da la relación directa entre la fugacidad de un componente en solución y su fracción molar, se conoce como regla de Lewis y Randall. Cuando es posible su aplicación no se requiere información acerca de la mezcla misma, excepto para la composición. Una forma más generalizada de representar la idealidad de la ecuación (8-31) se basa en el concepto de estado estándar, en donde se hace f_i igual a la fugacidad del componente i en el estado estándar a la misma temperatura y presión. Entonces la fugacidad del componente i en una solución ideal queda definida por:

$$f_i^{id} = x f_i^{\circ} \quad (8-32)$$

La figura 8-3 representa el comportamiento de una mezcla binaria a T y P constantes, donde i representa cualquier componente 1 ó 2.

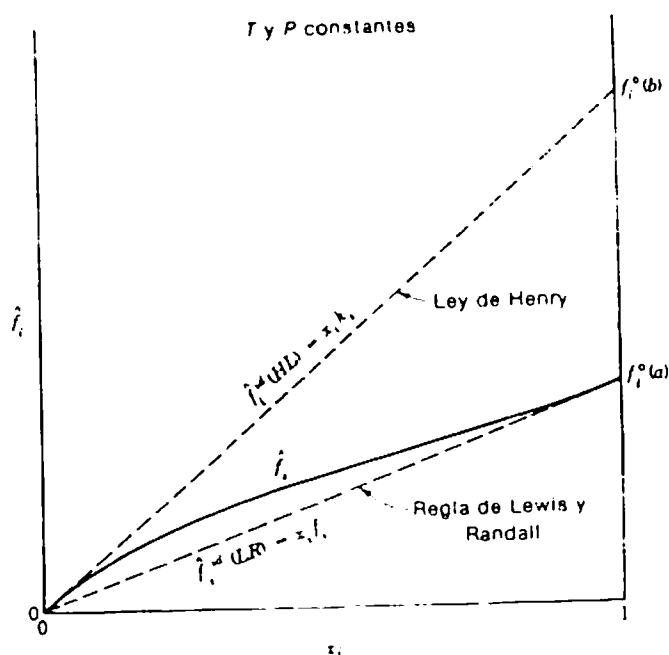


Fig. 8.3.- Dependencia de \hat{f}_i respecto a la composición x_i en relación con la ley de Henry y la regla de Lewis y Randall.

La línea continua representa la dependencia de \hat{f}_i con respecto a la composición, por su parte las líneas punteadas siguen el comportamiento ideal representado por la ecuación (8-32). Los puntos marcados como $f_i^{\circ(a)}$ y $f_i^{\circ(b)}$ corresponden a las fugacidades de los componentes i puros. - Pueden ser tomados estados hipotéticos de f_i° junto con el

estado real, como se muestra en la figura 8-3, ya que $f_i^{\circ}(a)$ si representa la fugacidad de i puro tal y como existe a las T y P dadas, pero $f_i^{\circ}(b)$ representa un estado ficticio de i puro para el cual sus propiedades se determinan con valores diferentes de los del fluido real.

El comportamiento ideal se introduce como modelo de comparación con la solución real. Cualquier modelo es arbitrario, pero debe ser sencillo y debe satisfacer el comportamiento real de la solución en un intervalo de condiciones limitado. Según puede apreciarse en la figura 8-3 la ley de Henry satisface el comportamiento real para la condición límite $X_i \rightarrow 0$, mientras que la regla de Lewis y Randall satisface el comportamiento real para la condición límite $X_i \rightarrow 1$, respectivamente esto se expresa:

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \hat{f}_i / X_i = f_i^{\circ}(b) = K_i$$

y

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \hat{f}_i / X_i = f_i^{\circ}(a) = f_i$$

Esto proporciona dos modelos ideales diferentes y por ende la ecuación (8-32) puede expresarse así:

$$f_i^{ld} = K_i X_i \quad (\text{ley de Henry})$$

$$f_i^{ld} = f_i X_i \quad (\text{regla Lewis y Randall})$$

Estas dos ecuaciones dan valores apropiados de f_i - cuando se aplican a intervalos de composiciones diferentes; y también proporcionan valores de referencia con los cuales comparar los valores reales de \hat{f}_i . El estado estándar que se utiliza en la termodinámica de soluciones es el de la sustancia pura, ya sea real o hipotético, a la P y T de la solución.

8.5 CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES AL MEZCLAR.

En una sección anterior se dijo que para algunas propiedades termodinámicas extensivas de mezclas, se puede escribir:

$$M = \sum X_i M_i^0 \quad (8-33)$$

pero lamentablemente esta relación no es cierta para todas las propiedades y para un uso más consistente se adiciona un término de corrección ΔM , lo que resulta en:

$$M = \sum X_i M_i^0 + \Delta M \quad (8-34)$$

aquí ΔM es la diferencia entre la propiedad de la mezcla y la suma de las propiedades de los componentes puros que la forman, a la misma temperatura y presión. De otra forma,

$$\Delta M = M - \sum X_i M_i^0 \quad (8-35)$$

Cuando la mezcla se comporta de acuerdo a la ecuación (8-3), M se expresa:

$$M = \sum X_i \bar{M}_i$$

al sustituir esta expresión en (8-35), se obtiene,

$$\Delta M = \sum X_i \bar{M}_i - \sum X_i M_i = \sum X_i (\bar{M}_i - M_i) = \sum X_i \Delta \bar{M}_i \quad (8-36)$$

donde $\Delta \bar{M}_i$ es el cambio de la propiedad molar parcial en la mezcla. M_i es la propiedad molar de i en un estado estándar especificado. Para varias funciones adimensionales la expresión (8-36) puede escribirse:

$$\partial G/RT = 1/RT \sum X_i (\bar{G}_i - G_i^\circ)$$

$$P \Delta V/RT = P/RT \sum X_i (\bar{V}_i - V_i^\circ)$$

$$\Delta H/RT = 1/RT \sum X_i (\bar{H}_i - H_i^\circ)$$

$$\Delta S/R = 1/R \sum X_i (\bar{S}_i - S_i^\circ)$$

El estado estándar es el estado de i puro, podemos expresar entonces,

$$V_i^\circ = (\partial G_i^\circ / \partial P)_T \quad -S_i^\circ = (\partial G_i^\circ / \partial T)_P$$

$$y \quad H_i^\circ = -RT^2 \left[\frac{\partial (G_i^\circ / RT)}{\partial T} \right]_{P_x}$$

las expresiones análogas a estas relaciones para las propiedades parciales molares, vienen dadas por:

$$\bar{V}_i = (\partial G_i / \partial P)_{T,X} \quad -\bar{S}_i = (\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P,X}$$

y

$$\bar{H}_i = -RT^2 \left[\frac{\partial (\bar{G}_i / RT)}{\partial T} \right]_{P,X}$$

La sustitución y ordenamiento de este conjunto de expresiones proporciona:

$$\partial G / RT = \frac{1}{RT} \sum X_i (\bar{G}_i - G_i) \quad (8-37)$$

$$P \Delta V / RT = \frac{1}{RT} \sum X_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i)}{\partial \ln P} \right]_{T,X} \quad (8-38)$$

$$\Delta H / RT = - \sum X_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^\circ) / RT}{\partial \ln T} \right]_{P,X} \quad (8-39)$$

$$\Delta S / R = - \frac{1}{RT} \sum X_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^\circ)}{\partial \ln T} \right]_{P,X} \quad (8-40)$$

El valor de $\bar{G}_i - G_i^\circ$ puede obtenerse mediante integración de la ecuación (8-7),

$$\int_{G_i^\circ}^{\bar{G}_i} dG_i = RT \int_{f_i^\circ}^{\hat{f}_i} d \ln \hat{f}_i \longrightarrow \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \hat{f}_i / f_i^\circ \quad (8-41)$$

La relación \hat{f}_i / f_i° se conoce como \hat{a}_i del componente i en solución, donde \hat{a}_i es la actividad del componente i , el cual queda definido como:

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i^\circ$$

y entonces $\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \hat{a}_i$. Sustituyendo de nuevo en las expresiones (8-37) y (8-40), queda:

$$\Delta G/RT = \sum (X_i \ln \hat{a}_i) \quad (8-42)$$

$$P \Delta V/RT = \sum [X_i (\partial \ln \hat{a}_i / \partial \ln P)]_{T,X} \quad (8-43)$$

$$\Delta H/RT = - \sum [X_i (\partial \ln \hat{a}_i / \partial \ln T)]_{P,X} \quad (8-44)$$

$$\Delta S/R = - \sum (X_i \ln \hat{a}_i) - \sum [X_i (\partial \ln \hat{a}_i / \partial \ln T)]_{P,X} \quad (8-45)$$

De estas cuatro expresiones puede apreciarse que la actividad \hat{a}_i desempeña un papel importante en la termodinámica de soluciones. Cuando estas ecuaciones se aplican al caso especial de una solución ideal, para \hat{a}_i tenemos:

$$\hat{a}_i^{1d} = \frac{\hat{f}_i^{1d}}{f_i^\circ} = \frac{X_i f_i^\circ}{f_i^\circ} = X_i$$

lo que demuestra que para solución ideal la actividad de un componente i es igual a su fracción mol, reemplazando ahora \hat{a}_i por X_i en las ecuaciones (8-42) a (8-45), produce:

$$\Delta G^{1d}/RT = \sum X_i \ln X_i \quad (8-46)$$

$$\Delta V^{1d} = 0 \quad (8-47)$$

$$\Delta H^{1d} = 0 \quad (8-48)$$

$$\Delta S^{1d}/R = - \sum X_i \ln X_i \quad (8-49)$$

EJEMPLO 8.4.- Con el objetivo de formar óxido de etileno por la oxidación de etano, dos corrientes de gas, una de etano puro y la otra de oxígeno puro se mezclan, ambos a 1 Atm y 77°F. Si se forma una mezcla equimolar, ¿cuál es el cambio en la entropía? y determine además la irreversibilidad del proceso. Se mezcla 1 mol-lb de cada componente.

Solución: A la condición P y T de la mezcla es aplicable el concepto de solución ideal.

$$\begin{aligned}\Delta S^{1d}/R &= - \sum X_i \ln X_i \\ &= -X_1 \ln X_1 - X_2 \ln X_2 = -(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ \Delta S^{1d}/R &= -(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 0.693 \\ \Delta S^{1d} &= 0.693R = 0.693 (1.986 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R}) \\ &= 1.376 \text{ BTU/lbmol } ^\circ\text{R}\end{aligned}$$

la mezcla contiene 2 lbmol, por lo que;

$$\begin{aligned}S_{\text{total}} &= 1.376 \text{ BTU/lbmol}^\circ\text{R} * 2 \text{ lbmol} \\ &= 2.752 \text{ BTU/}^\circ\text{R}\end{aligned}$$

La irreversibilidad del proceso entonces provoca pérdida en la capacidad del sistema para realizar trabajo.

$$\begin{aligned}W_{\text{pérdida}} &= T_o \Delta S_{\text{total}} \\ &= (77 + 460)^\circ\text{R} * 2.752 \text{ BTU/}^\circ\text{R} \\ &= 1477.8 \text{ BTU}\end{aligned}$$

8.6 PROPIEDADES DE EXCESO.

La propiedad de exceso se define como la diferencia entre la propiedad real y el valor de la propiedad calculado para las mismas condiciones de T, P y X por las ecuaciones de las soluciones ideales.

$$M^E = M - M^{id} \quad (8-50)$$

y

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (8-51)$$

donde M^E y ΔM^E se conocen como el exceso de la propiedad en la solución y el cambio de la propiedad en exceso en la mezcla, respectivamente. Estas dos cantidades son iguales y sólo emplearemos el símbolo M^E . Para propiedades molares parciales, la propiedad se expresa,

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (8-52)$$

Para ciertas funciones termodinámicas, la propiedad de exceso no representa una nueva propiedad termodinámica. El volumen por ejemplo, si se representa por la ecuación - (7-50) queda:

$$V^E = \Delta V - \Delta V^{id}$$

pero ya se sabe que $\Delta V^{id} = 0$; por lo que $V^E = \Delta V$. Lo mismo ocurre para ΔU^{id} , ΔH^{id} , ΔC_p^{id} y ΔC_v^{id} , por ende, para estas funciones el exceso de la propiedad es idéntico al cambio correspondiente de la propiedad en la mezcla. Sin

embargo para la entropía y las funciones que se relacionan con ella, las propiedades en exceso representan cantidades nuevas y útiles. De éstas la que presenta mayor importancia es el exceso de energía libre de Gibbs, que se obtiene relacionando las ecuaciones (8-48) y (8-50) y producen:

$$G^E = G - RT \sum (X_i \ln X_i)$$

dividiendo por RT:

$$G^E/RT = \Delta G/RT - \sum (X_i \ln X_i)$$

reemplazando G/RT de (7-40)

$$G^E/RT = \sum (X_i \ln \hat{a}_i) - \sum (X_i \ln X_i)$$

$$G^E/RT = \sum (X_i \ln \hat{a}_i/X_i) \quad (8-53)$$

la relación \hat{a}_i/X_i se conoce como coeficiente de actividad (γ_i) y ésta es una función sumamente importante en problemas de termodinámica de equilibrio de fases. Siendo entonces $\hat{a}_i/X_i = \gamma_i$, la ecuación (8-53) se convierte a:

$$G^E/RT = \sum (X_i \ln \gamma_i) \quad (8-54)$$

$$\text{Como } \hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ, \text{ entonces } \gamma_i = \hat{f}_i/X_i f_i^\circ \quad (8-55)$$

Además $X_i f_i$ se define como f_i^{id} , consecuentemente,

$$\gamma_i = \hat{f}_i/f_i^{\text{id}} \quad (8-56)$$

Esta última expresión representa físicamente el coeficiente de actividad de un componente en solución, como la relación entre la fugacidad parcial en la solución y la -

fugacidad para la solución ideal:

$$\ln \hat{f}_i = \ln \hat{f}_i^\circ / f_i^\circ - \ln X_i \quad (8-57)$$

Por su parte $\ln \hat{f}_i / f_i^\circ = (\bar{G}_i - G_i^\circ) / RT$ y

$$\ln X_i = (\bar{G}_i^{\text{id}} - G_i^\circ) / RT$$

sustituyendo en (8-57), queda:

$$\ln \hat{f}_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^\circ}{RT} - \frac{\bar{G}_i^{\text{id}} - G_i^\circ}{RT} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}}}{RT}$$

Comparando ahora con la ecuación (7-48) tenemos:

$$\ln \hat{f}_i = \bar{G}^E / RT \quad (8-58)$$

Para el caso de soluciones binarias de líquidos de cierta similitud química, se observa que el exceso de energía libre de Gibbs, a T y P constantes, se representa en forma razonable por una ecuación de la forma:

$$\bar{G}^E / RT = k X_1 X_2 \quad (8-59)$$

Según la definición de propiedad molar parcial, la ecuación (7-56) puede expresarse:

$$\ln \hat{f}_i = \left[\frac{\partial (n \bar{G}^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$$

Si se aplica esta ecuación al componente 2, produce:

$$\ln \gamma_2 = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1}$$

Sabiendo que $x_1 = n_1/n$, $x_2 = n_2/n$, y sustituyendo en (8-59) :

$$nG^E/RT = \beta n_1 n_2 / n$$

Ahora:

$$\ln \gamma_2 = \beta n_1 \left[\frac{\partial (n_2/n)}{\partial n_2} \right]_{n_1}$$

$$= \beta n_1 (1/n - n_2/n^2)$$

$$= \beta n_1 (1 - n_2/n)$$

$$\rightarrow \ln \gamma_2 = \beta x_1 (1 - x_2) = -x_1^2$$

De la misma manera para el componente 1;

$$\ln \gamma_1 = -x_2^2$$

Aquí β es una constante independiente de la composición de la mezcla. Esta expresión es muy útil para mezclas líquidas y se usa profusamente en el equilibrio de fases.

8.7 MEZCLAS GASEOSAS.

La propiedad de exceso que se acaba de estudiar, y gran parte de las funciones que hasta ahora hemos analizado son aplicables prácticamente de forma exclusiva para -

mezclas de líquidos, para los cuales rara vez se dispone de ecuaciones de estado adecuadas. Sin embargo, ésta no es la situación para las mezclas de gases, ya que una gran parte de las ecuaciones de estado aplicadas a gases puros, han sido ajustadas para hacerlas aplicables a mezclas gaseosas. Ya hemos dicho que todas las ecuaciones de estado, la única que tiene una sustentación teórica firme, basada en la mecánica estadística, es la ecuación de virial, pero hay que hacer constar que la teoría no suministra la dependencia de los coeficientes viriales respecto a la temperatura y debe recurrirse a las ecuaciones empíricas.

La dependencia del segundo coeficiente con la composición de una mezcla gaseosa se expresa como:

$$B = \sum_i \sum_j (Y_i Y_j B_{ij}) \quad (8-60)$$

donde Y representa las fracciones molares de los componentes. Por su parte i y j identifican y representan a todos los componentes de la mezcla. El coeficiente B_{ij} es producto de las interacciones bimoleculares entre una molécula i con una molécula j, por lo que, $B_{ij} = B_{ji}$. Para una mezcla gaseosa de dos componentes, $i = 1, 2$ y $j = 1, 2$ y la ecuación (8-60) proporciona,

$$B = Y_1 Y_1 B_{11} + Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2 Y_1 B_{21} + Y_2 Y_2 B_{22}$$

$$B = Y_1^2 B_{11} + 2Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22} \quad (8-61)$$

Los coeficientes con subíndices repetidos: B_{11} y B_{22} representan los coeficientes viriales para los componentes puros 1 y 2, respectivamente. Mientras que B_{12} se conoce como coeficiente cruzado y es propiedad exclusiva de la mezcla. Prausnitz ha ampliado la correlación de Pitzer para el segundo coeficiente virial en la manera siguiente:

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^{\circ} + W_{ij}B')$$
(8-62)

Las ecuaciones propuestas por Prausnitz para W_{ij} , T_{cij} y P_{cij} son:

$$W_{ij} = (W_i + W_j)/2$$
(8-63)

$$T_{cij} = (T_{ci} + T_{cj})^{1/2}$$
(8-64)

y

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}}$$
(8-65)

En donde,

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj})/2$$
(8-66)

y

$$V_{cij} = \left[(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})/2 \right]^3$$
(8-67)

Tanto B° como B' son las mismas funciones de T_r y P_r que ya conocemos. Sustituyendo los valores de B_{ij} calculados, en la ecuación (8-60) se tiene el valor B para la mezcla. El factor de compresibilidad para la mezcla se puede evaluar entonces:

$$Z = 1 + BP/RT$$

para las funciones residuales y el coeficiente de fugacidad la mezcla, también se obtienen como

$$\Delta H'/RT = P/R(dB/dT - B/T)$$

$$\Delta S'/R = P/R dB/dT$$

$$\ln \phi = BP/RT$$

Los valores de dB/dT se obtienen diferenciando (8-60) respecto a la temperatura, la cual produce:

$$dB/dT = \sum_i \sum_j (Y_i Y_j dB_{ij}/dT) \quad (8-68)$$

De la misma manera diferenciando también a (8-62) respecto a T , obtenemos:

$$dB_{ij} = R/P_{cij} (dB^\circ/dT_r + W_{ij} dB'/dT_r) \quad (8-69)$$

los valores de dB°/dT_r y dB'/dT_r se obtienen igual que en la sección 7-6. Para el coeficiente de fugacidad parcial de un componente de mezcla gaseosa, la ecuación (8-17) presentada en forma generalizada:

$$\ln \hat{\phi}_i = P/RT \left[\left\{ B_{ij} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k Y_j Y_k (2 C_{ji} - C_{jk}) \right\} \right] \quad (8-70)$$

donde,

$$\zeta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$

y

$$\zeta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$$

para una mezcla de dos componentes se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_1 = P/RT(B_{11} + y_2^2 \zeta_{12}) \quad (8-71)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = P/RT(B_{22} + y_1^2 \zeta_{12}) \quad (8-72)$$

donde

$$\zeta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Sobre el tercer coeficiente virial es muy poco lo que se conoce para los componentes puros, y es aún mucho lo que se sabe sobre los terceros coeficientes viriales cruzados. El tercer coeficiente virial viene dado por

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k (y_i y_j y_k C_{ijk}) \quad (8-73)$$

y para una mezcla binaria se convierte en

$$C = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \quad (8-74)$$

donde C_{111} y C_{222} son los coeficientes de los componentes puros, mientras que C_{112} y C_{122} son los coeficientes cruzados.

Aunque acerca de las correlaciones de Pitzer sobre el factor Z no se conoce un método adecuado para las mezclas, se puede usar la misma expresión

$$Z = Z^{\circ} + WZ'$$

y obtener resultados válidos para una aproximación razonable. Aquí se reemplaza la dependencia de T_r , P_r y W , por pseudoparámetros como son T_{pr} , P_{pr} y W' . W se evalúa como

$$W = \sum (Y_i W_i) \quad (8-75)$$

Los valores de las propiedades residuales evaluadas por este método se pueden conseguir con las ecuaciones -- (7-80) y (7-81) junto a las figuras (7-1) a (7-4). Los valores de ϕ para la mezcla se obtienen de la ecuación (8-26) y las figuras (8-1) y (8-2).

Antes de utilizar cualesquiera de estas correlaciones deben determinarse la temperatura y presión seudorreducidas y auxiliarse de la figura (2-1).

T_{PC} = Temperatura pseudocrítica

T_{Pr} = Temperatura seudorreducida

y

P_{PC} = Presión pseudocrítica

P_{Pr} = Presión seudorreducida

$$T_{Pr} = \frac{T}{T_{Pc}} \quad \text{y} \quad P_{Pr} = \frac{P}{P_{Pc}}$$

Por su parte,

$$T_{Pc} = \sum (Y_i T_{ci}) \quad \text{y} \quad P_{Pc} = \sum (Y_i P_{ci})$$

Otra ecuación de estado que puede ser utilizada es la ecuación de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V + B)} \quad (8-76)$$

Las reglas empíricas para la mezcla son:

$$b = \sum (Y_i b_i) \quad (8-77)$$

$$\text{donde } b_i \text{ se obtiene por: } b_i = 0.086 RT_{ci}/P_{ci} \quad (8-77A)$$

y

$$a = \sum_i \sum_j (Y_i Y_j a_{ij}) \quad (8-78)$$

como puede apreciarse las b_i son las constantes de los componentes puros y no implican coeficientes cruzados. La a_{ij} contempla los componentes puros, así como también los coeficientes cruzados, y pueden evaluarse como:

$$a_{ij} = 0.4278 R^2 T_{cij}^{2.5} / P_{cij} \quad (8-79)$$

donde T_{cij} y P_{cij} se evalúan por medio de (8-64) y (8-65).

Con la forma alternativa de la ecuación de Redlich-Kwong,

$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{a}{bRT^{3/2}} * h/(1 + h)$$

siendo,

$$h = b/V = bP/ZRT$$

Otras expresiones derivadas son:

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-Zh) - (a/bRT)^{3/2} \ln(1+h) \quad (8-80)$$

$$\Delta H'/RT = (3a/2bRT)^{3/2} \ln(1+h) - \ln(1-Z) \quad (8-81)$$

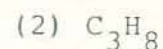
$$\Delta S'/R = (a/2bRT)^{3/2} \ln(1+h) - \ln(Z-Zh) \quad (8-82)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-Zh) + \frac{a}{bRT^{3/2}} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_k (Y_k a_{ik})}{a} \right] \ln(1+h) \quad (8-83)$$

donde el subíndice k se utiliza para todos los componentes. Debe recordarse que estas ecuaciones sólo proporcionan resultados aproximados.

EJEMPLO 8.5.- Una cámara de combustión, utiliza una mezcla de metano y propano como combustible, a 5 Atm de presión y 30°C. La mezcla contiene un 30% molar en propano.- Determine: a) La densidad de la mezcla y b) Si el flujo de masa es 25 kg/min, ¿cuál debe ser la velocidad de flujo en un tubo de 3 plg de diámetro interno?

Del apéndice obtenemos:



	(1) CH ₄	(2) C ₃ H ₈	
T _C °K	190.6	369.8	Y ₂ =0.30
P _C Atm	45.4	41.9	Y ₁ =0.70
W	0.007	0.145	
Z _C	0.288	0.281	
V _C cm ³ /8mol	99	203	

Para las condiciones pseudocríticas:

$$T_{PC} = Y_1 T_{C1} + Y_2 T_{C2}$$

$$= 0.70(190.6) + 0.30(369.8) = 244.36^\circ\text{K}$$

$$P_{PC} = Y_1 P_{C1} + Y_2 P_{C2}$$

$$= 0.70(45.4) + 0.30(41.9) = 44.35 \text{ Atm}$$

Ahora:

$$T_{Pr} = \frac{T}{T_{PC}} = \frac{303^\circ\text{K}}{244.36^\circ\text{K}} = 1.24$$

y

$$P_{Pr} = \frac{P}{P_{PC}} = \frac{5 \text{ Atm}}{44.35 \text{ Atm}} = 0.11$$

La figura (2- 1) recomienda los coeficientes viriales.

Para mezclas binarias,

$$B = Y_1^2 B_{11} + 2Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}$$

Para el componente (1) puro: B₁₁

$$T_{r1} = \frac{T}{T_{C1}} = \frac{303^\circ\text{K}}{190.6^\circ\text{K}} = 1.59$$

$$B^{\circ} = 0.083 - 0.422/(1.59)^{1.6} = -0.118$$

$$B' = 0.139 - 0.172/(1.59)^{4.2} = 0.114$$

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} (B^{\circ} + WB') \\ &= \frac{(82.05)(190.6)}{45.4} (-0.118 + 0.007(0.114)) \\ &= -40.37 \text{ cm}^3/\text{gmol} \end{aligned}$$

Para la componente (2): B_{22}

$$T_{r2} = T/T_{c2} = 303^{\circ}\text{K}/369.8^{\circ}\text{K} = 0.82$$

$$B^{\circ} = 0.083 - 0.422/(0.82)^{1.6} = -0.497$$

$$B' = 0.139 - 0.172/(0.82)^{4.2} = -0.257$$

$$\begin{aligned} B_{22} &= \frac{RT_{c2}}{P_{c2}} (B^{\circ} + WB') \\ &= \frac{(82.05)(369.8)}{41.9} (-0.497 + 0.145(-0.257)) \\ &= -386.89 \text{ cm}^3/\text{gmol} \end{aligned}$$

Para el coeficiente cruzado (1)-(2): B_{12}

$$T_{c12} = (T_{c1} * T_{c2})^{1/2} = (190.6 * 369.8)^{1/2} = 265.49^{\circ}\text{K}$$

$$T_{r12} = T/T_{c12} = 303^{\circ}\text{K}/265.49^{\circ}\text{K} = 1.14$$

$$B^{\circ} = 0.083 - 0.422/(1.14)^{1.6} = -0.259$$

$$B' = 0.139 - 0.172/(1.14)^{4.2} = 0.040$$

$$P_{c12} = \frac{RZ_{c12}T_{c12}}{V_{c12}}$$

$$Z_{c12} = (0.288 + 0.281)/2 = 0.2845$$

$$V_{c12} = \left[\frac{(99)^{1/3} + (203)^{1/3}}{2} \right]^3 = 144.84 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$P_{c12} = \frac{(82.05)(0.2845)(265.49)}{144.84}$$

$$= 42.77 \text{ Atm}$$

$$W_{12} = (W_1 + W_2)/2 = (0.007 + 0.145)/2 = 0.076$$

$$B_{12} = \frac{RT_{c12}}{P_{c12}} (B^o + W_{12}B')$$

$$= \frac{(82.05)(265.49)}{42.77} - 0.259 + 0.076(0.040)$$

$$= -130.36 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$B = (0.70)^2(-40.37) + 2(0.70)(0.30)(-130.36)$$

$$+ (0.3)^2(-386.89) = -109.35 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$Z_M = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{(-109.35)(5)}{(82.05)(303)} = 0.978$$

La densidad se determina ahora:

$$\rho = \frac{P}{Z_M} \frac{\bar{M}}{RT}$$

donde \bar{M} es el peso molecular promedio,

$$\begin{aligned}\bar{M} &= Y_1 M_1 + Y_2 M_2 = (0.70)(16) + (0.30)(44) \\ &= 24.4 \text{ g/gmol} \\ &= \frac{(5 \text{ atm})(24.4 \text{ g/gmol})}{(0.978) \left(82.05 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{gmol} \cdot ^\circ\text{K}} \right) (303^\circ\text{K})} \\ &= 0.005 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Para la velocidad:

$$\begin{aligned}Q &= A_T \cdot V & V &= \frac{Q}{A_T} = \frac{M}{A_T} = \frac{M}{A_T} \\ A_T &= \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi}{4} (3 \text{ pulg})^2 \cdot (2.54 \text{ cm})^2 / 1 \text{ plg}^2 \\ &= 45.6 \text{ cm}^2 \\ V &= \frac{25 \text{ kg/h}}{(0.005 \text{ g/cm}^3)(45.6 \text{ cm}^2)} \cdot \frac{454 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ seg}} \\ &= 13.8 \text{ cm/seg.}\end{aligned}$$

EJEMPLO 8.6.- Una mezcla equimolar de dióxido de carbono y propano a 340°F tiene un volumen molar de 3.19 pie³/lbmol. Calcule la presión que ejerce esta mezcla: a) Por la correlación para el factor de compresibilidad generalizado, y b) Por la ecuación de Redlich-Kwong.

a) Los valores críticos y factores acéntricos son:

	(1) CO ₂	(2) C ₃ H ₈	
T _c °K	304.2	369.8	
P _c Atm	72.8	41.9	T = 340°F + 460
W	0.225	0.145	= 800°R
Z _c	0.274	0.281	
V _c (cm ³ /gmol)	94	203	

$$T_{Pc} = 0.5(304.2) + 0.5(369.8) = 337^{\circ}\text{K}$$

$$P_{Pc} = 0.5(72.8) + 0.5(41.9) = 57.35 \text{ Atm}$$

$$T_{Pr} = (800^{\circ}\text{R}) / (337) * 1.8^{\circ}\text{R} = 1.32$$

Pero no conocemos a P y no es posible calcular P_{Pr}, y procedemos entonces a resolver por prueba y error. Se asume un valor de P y se calcula P_{Pr}, luego se evalúa Z y determinamos $V = ZRT/P$, el cálculo se realiza hasta coincidir con el valor de $V = 3.19 \text{ pie}^3/\text{lbmol}$.

La solución correcta se obtiene para P = 1930 psia.

$$P_{Pr} = \frac{1930}{(57.35)(14.7)} = 2.29$$

De las figuras (2-2) y (2-3):

$$Z^{\circ} = 0.68 \quad \text{y} \quad Z' = 0.20$$

$$\begin{aligned} W &= Y_1 W_1 + Y_2 W_2 = 0.5(0.225) + 0.5(0.145) \\ &= 0.185 \end{aligned}$$

$$Z = Z^{\circ} + WZ' = 0.68 + 0.285(0.20) = 0.717$$

$$V = \frac{(0.717)(10.73 \text{ psia} \cdot \text{pie}^3/\text{lbmol} \cdot ^{\circ}\text{R})(800^{\circ}\text{R})}{1930 \text{ psia}}$$

$$= 3.189 \text{ pie}^3/\text{lbmol}$$

Este valor de $P = 1930 \text{ psia}$ es 3.5% menor que el valor experimental de 2000 psia.

- b) Haciendo uso de los valores críticos y de las ecuaciones (8-77A) y (8-79), obtenemos los valores para las b_i y para las a_{ij} respectivamente. Los resultados se expresan a continuación:

ij	$b_i (\text{pie}^3/\text{lbmol})$	$a_{ij} (\text{psia}) (\text{pie}^6)^{\circ}\text{R}^{1/2}/\text{lbmol}^2$
11	0.476	322990
22	1.004	913430
12	-	555210

Ahora,

$$b = Y_1 b_1 + Y_2 b_2 = 0.5(0.476) + 0.5(1.004)$$

$$= 0.740 \text{ pie}^3/\text{lbmol}$$

$$a = Y_1^2 a_{11} + 2Y_1 Y_2 a_{12} + Y_2^2 a_{22}$$

$$= (0.5)^2 (322990) + 2(0.5)(0.5)(555210) + (0.5)^2 (913430)$$

$$= 586710 (\text{psia}) (\text{pie}^6)^{\circ}\text{R}^{1/2}/\text{lbmol}^2$$

Sustituyendo ahora en:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

$$P = \frac{(10.73)(800)}{(3.19 - 0.740)} - \frac{586710}{(800)^{\frac{1}{2}}(3.19)(3.19+0.740)}$$

$$= 1849 \text{ psia}$$

El resultado obtenido es 7.6% menor que el valor experimental.

PROBLEMAS:

8.1.- La fugacidad \hat{f}_1 del componente 1 en mezclas líquidas de componentes 1 y 2 se calcula a 25°C y 20 Atm mediante: $\hat{f}_1 = 50X_1 - 80X_1^2 + 40 X_1^3$

donde X_1 es la fracción molar del componente 1, y \hat{f}_1 tiene unidades de Atm. Determine a T y P dadas: a) La fugacidad del componente 1 puro (f_1); b) El coeficiente de fugacidad del componente 1 puro (ϕ), y c) La constante de Henry para el componente 1 puro (k_i).

8.2.- a) Con los siguientes datos calcule la fugacidad del 1-butano a 130°C y 300 psia.

P (psia)	Factor Z
14.7	0.991
100	0.936
200	0.865
300	0.781
400	0.675
450	0.603
500	0.496

b) Resuelva ahora por medio de una correlación a T y P dadas, y compare los resultados.

- 8.3.- Determine la densidad de una mezcla equimolar - de metano (1), propano (2), y n-pentano (3) a 100°C y 1 Atm. Se conocen los segundos coeficientes viriales a 100°C en cm³/gmol.

$$\begin{array}{lll} B_{11} = -20 & B_{12} = -75 & B_{13} = -122 \\ B_{22} = -241 & B_{23} = -399 & B_{33} = -621 \end{array}$$

- 8.4.- Calcule el volumen molar para el sistema acetoneitrilo (1), acetaldehído (2) a 40.8 Atm y 80°C. Los segundos coeficientes viriales para este sistema han sido estudiados por Prausnitz y constan entre 50 y -100°C y sus valores pueden representarse en forma aproximada como:

$$\begin{array}{l} B_{11} = -8.55 (10^3/T)^{5.50} \\ B_{12} = -1.74 (10^3/T)^{7.35} \\ B_{22} = -21.5 (10^3/T)^{3.25} \end{array}$$

donde T está en °K y B_{ij} en cm³/gmol. La composición de la mezcla gaseosa es $Y_1 = 0.30$ y $Y_2 = 0.70$.

- 8.5.- Calcule el volumen que ocupan 30 lbm de una mezcla binaria de nitrógeno (1) - n-butano (2) que contiene 30% mol de nitrógeno, mediante los siguientes

métodos a 188°C y 1000 psia. a) Suponiendo la mezcla un gas ideal; b) Por la ecuación de Redlich-Kwong; c) Considerando la mezcla una solución ideal y empleando una correlación generalizada para los volúmenes de gases puros.

- 8.6.- a) Usando las mismas condiciones del problema anterior, calcule el coeficiente de fugacidad de la mezcla. Haga uso de los valores experimentales de los segundos coeficientes viriales:

$B_{11} = 14$, $B_{22} = -265$ y $B_{12} = -9.5$
 todos en cm^3/gml . b) Determine el volumen específico de la mezcla nitrógeno (1) - n-butano (2), empleando los B_{ij} de la parte (a) y los siguientes valores para los terceros coeficientes viriales.

$C_{111} = 1300$ $C_{222} = 30250$
 $C_{112} = 4950$ $C_{122} = 7270$
 en cm^3/gmol , junto a la expresión:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

- 8.7.- Un gas natural tiene la siguiente composición - en peso: CH_4 (85%), C_2H_6 (5%) y N_2 (10%). ¿A qué presión se encuentra esta mezcla si el volumen molar es $2.5 \text{ pie}^3/\text{lbmol}$ y la temperatura 38°C?

- 8.8.- El gas natural del problema anterior tiene ahora una composición de 84% molar de CH_4 , 9% mol de C_2H_6 , y 7% mol de N_2 ; 280 pie^3/seg del gas a 20°C y 14.7 psia se comprimen hasta 600 psia en forma isotérmica. ¿Cuál es el gasto volumétrico del gas a las condiciones finales?
- 8.9.- 1000 lbm/h de una mezcla equimolar de metano y etano se comprimen a 50 Atm y 422°K . Calcule la velocidad del gs en pie/seg en una tubería de 3 plg. de diámetro interno.
- 8.10.- Se prepara un $\text{pie}^3/\text{lbmol}$ de una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno a 50°C y 400 Atm. ¿Cuál es la composición de la mezcla?
- 8.11.- Un compresor recibe 1000 lbm/h de una mezcla de etano y propano que contiene 67% en peso de etano. El gas es expulsado a 50 Atm y 212°F . Calcule los pie^3/h de gas que salen del compresor.
- 8.12.- Utilice una correlación generalizada apropiada para determinar la densidad de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a 1400 psia y 100°F , con 40% mol de hidrógeno.

- 8.13.- ¿Cuánto aumenta la entropía en BTU/°R al mezclar 7.9 pie³ de N₂ con 2.1 pie³, ambos de a 1 Atm y 20°C para formar una mezcla a 1 Atm y 20°C?
- 8.14.- Un tanque rígido con un volumen de 120 pie³ se divide en dos partes iguales, por medio de una membrana delgada. En uno de los lados hay H₂ y el del otro N₂ ambos a 20 psia y 200°F. De pronto se rompe la membrana y los gases se mezclan, ¿cuál es el aumento de entropía en BTU/°R?
- 8.15.- 1,500 libras por hora de una mezcla líquida - que contiene 15% en peso de butano, 25% de n-butano y 60% de n-pentano, se vaporizan completamente y en viadas por una tubería a 600 psia y 268°C. ¿Cuál es la velocidad en pie/seg en una tubería de 2 plg de diámetro interno?

CAPITULO IX
EQUILIBRIO DE FASES

CAPITULO IX:

EQUILIBRIO DE FASES

9.1 NATURALEZA Y CONDICIONES DEL EQUILIBRIO.

Un sistema se encuentra en equilibrio cuando no produce cambios macroscópicos respecto al tiempo. Debe entenderse que el equilibrio es una situación dinámica a nivel microscópico y estática a nivel macroscópico. Por ejemplo, si tenemos un cilindro cerrado y en reposo conteniendo agua líquida y vapor en equilibrio, a nivel macroscópico el sistema es estático pues su centro de masa no se mueve respecto al tiempo, mientras que a nivel microscópico el sistema es dinámico pues las moléculas del vapor y del líquido pasan continuamente de una fase a otra.

Un sistema formado por n fases se considera en equilibrio cuando se cumple cualquiera de las tres condiciones siguientes:

$$(G^t)_{T,P} = \text{Mínima} \quad (9-1)$$

$$\mu_i^x = \mu_i^y = \dots \dots \mu_i^z \quad (9-2)$$

$$\hat{f}_i^x = \hat{f}_i^y = \dots \dots \hat{f}_i^z \quad (9-3)$$

La ecuación (9-1) hace referencia al hecho de que CUANDO UN SISTEMA SE ENCUENTRA EN ESTADO DE EQUILIBRIO SU ENERGIA LIBRE TOTAL DE GIBBS ES UN MINIMO RESPECTO A TODOS LOS CAMBIOS POSIBLES, A LAS TEMPERATURAS Y PRESIONES DADAS. Las ecuaciones (9-2) y (9-3) especifican que en el equilibrio, el potencial químico y la fugacidad de cada especie deben ser los mismos en cada fase.

9.2 DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS MISCIBLES.

Los sistemas binarios son los únicos que pueden ser representados por gráficas de dos dimensiones. Para estos sistemas la regla de fases (ecuación (1-9)) prevee que los grados de libertad están dados por: $F = 4 - \Pi$. Cuando se tiene una sola fase, de esa ecuación se infiere que se necesitan tres variables para especificar el sistema. Las variables más comunes son la temperatura, la presión y la composición. En la figura (9-1) se grafican dichas variables para una mezcla binaria. Las curvas $UBHC_1$ y KAC_2 representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros 1 y 2. Los puntos C_1 y C_2 son los puntos críticos de ambos componentes puros. La curva C_2SC_a se llama FOCO CRITICO y es la línea que une los puntos críticos de las mezclas binarias de diferentes composiciones.

En el espacio tridimensional que se visualiza en la figura (9-1) la superficie superior representa estados de líquido saturado y corresponde a la superficie P-T-X. El

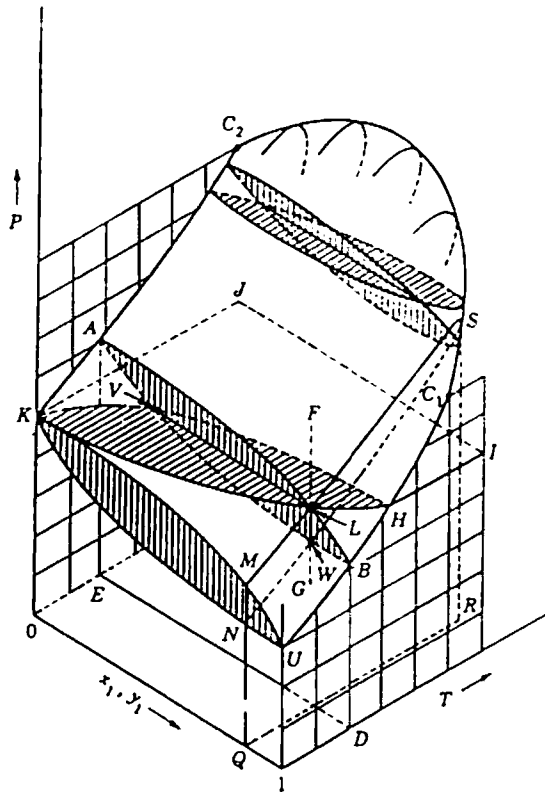


Fig. 9.1.- Diagrama P-T-X,Y para una Mezcla Binaria Miscible.

vapor saturado se representa en la superficie inferior o P-T-Y. Todos los puntos situados por encima de la superficie P-T-X son estados de líquido subenfriado, mientras que los puntos que están debajo de la superficie P-T-Y son estados de vapor sobrecalentado. Los puntos comprendidos entre las superficies P-T-Y y P-T-X representan estados de mezclas de vapor saturado y líquido saturado.

Si tenemos un vapor sobrecalentado como en el punto G de la figura (9-1), y a temperatura y composición constantes le aumentamos la presión, en el punto W aparecerá la primera gota de líquido. Por eso a dicho punto se le llama PUNTO DE ROCIO. La superficie inferior del espacio tridimensional considerado es la superficie de los puntos de rocío. Cuando se tiene un líquido subenfriado o comprimido este se ubica por encima de la superficie P-T-X, tal como el punto F.

Debido a la relativa complejidad de los diagramas con tres variables y a que la mayoría de las operaciones unitarias (destilación, extracción) para sistemas binarios se llevan a cabo a temperatura o presión constante, se utilizan más los diagramas de dos variables. Si en la figura (9-1) se considera la presión constante se puede identificar el plano HVKH, el cual, al igual que todos los demás planos horizontales, es un diagrama T-X,Y. En la figura (9-2) se presentan tres de dichos planos horizontales. La presión P_a , representa la presión del plano HIJKLH de la figura (9-1). La presión P_b de la misma figura se encuentra entre las dos presiones críticas de los componentes puros y la presión P_c está sobre las dos presiones mencionadas.

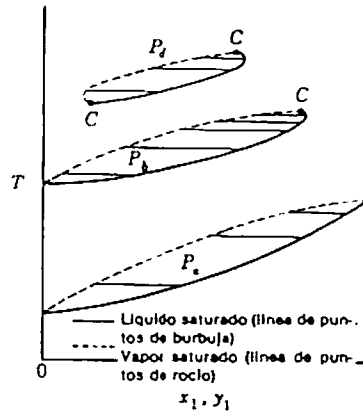


Fig. 9.2.- Diagrama T-X,Y para tres presiones diferentes.

Los planos verticales de la figura (9-1) son planos de temperatura constante. En la figura (9-3) se representan tres de dichos planos a las temperaturas T_a , T_b y T_d .

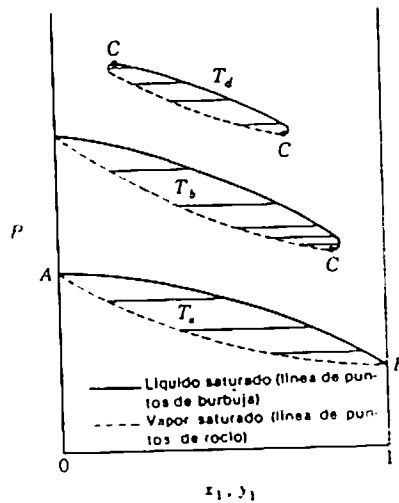
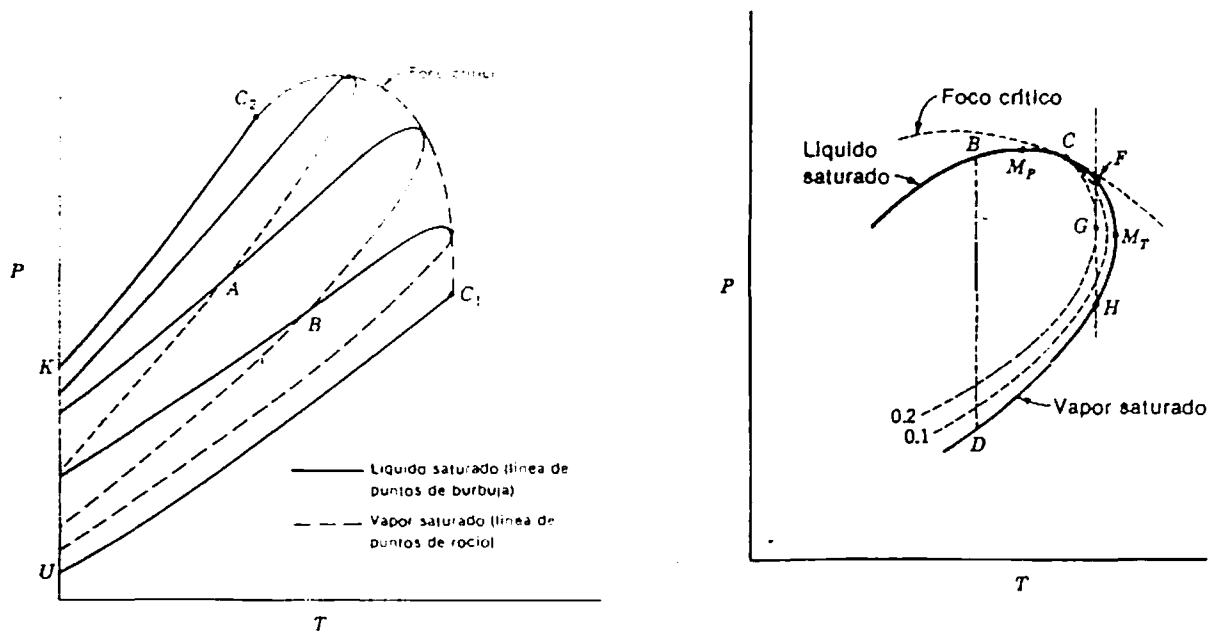


Fig. 9.3.- Diagrama P-X,Y para tres temperaturas diferentes.

En la figura (9-1) los planos verticales y perpendiculares al eje X,Y son planos de composición constante. Estos son representados en la figura (9-4a) como una gráfica $P = f(T)$. En dicha figura las curvas KC_2 y KC_1 son las líneas de presión de vapor de los componentes puros.



Se denomina CONDENSACION RETROGRADA al proceso mediante el cual una sustancia se condensa por medio de una reducción de su presión. Ese fenómeno se puede comprender mejor observando la figura (9-4b), en la cual, la línea oscura es una curva de composición constante, las líneas punteadas corresponden a las fracciones del sistema en fase

líquida y M_p y M_T son los puntos de máxima presión y máxima temperatura, respectivamente. Si a un sistema que se encuentra en el punto F se le disminuye su presión hasta llegar al punto G, se producirá una condensación retrógrada - puesto que el sistema habrá aumentado su fracción de líquido, caso que no ocurre a la izquierda del punto crítico (c). La condensación retrógrada es útil en la extracción de petróleo de pozos profundos donde las altas presiones colocan dichas fracciones cerca de su punto crítico.

Consideremos los diagramas $P = f(X,Y)$ y $T = f(X,Y)$, a 90°C y 1 Atm, del sistema ciclohexano-tolueno, presentados en la figura (9-5). Si una mezcla de ciclohexano-tolueno de composición Z_1 de ciclohexano se alimenta a una torre de destilación o a cualquier otro dispositivo que la separe en dos fases, líquida y vapor, de composición X_1 e Y_1 de ciclohexano, se puede establecer el siguiente balance de materia en un componente

$$Y_1 N^V + X_1 N^L = Z_1 N^t \quad (9-4)$$

El balance en moles totales conduce a,

$$N^L + N^V = N^t \quad (9-5)$$

Despejando de las dos últimas ecuaciones se tiene la expresión matemática de la REGLA DE LA PALANCA, la cual es

$$N^L/N^V = (Y_1 - Z_1)/(Z_1 - X_1) = ED/BE \quad (9-6)$$

En algunos sistemas de equilibrio líquido vapor se producen COMPORTAMIENTOS AZEOTROPICOS, los cuales ocurren

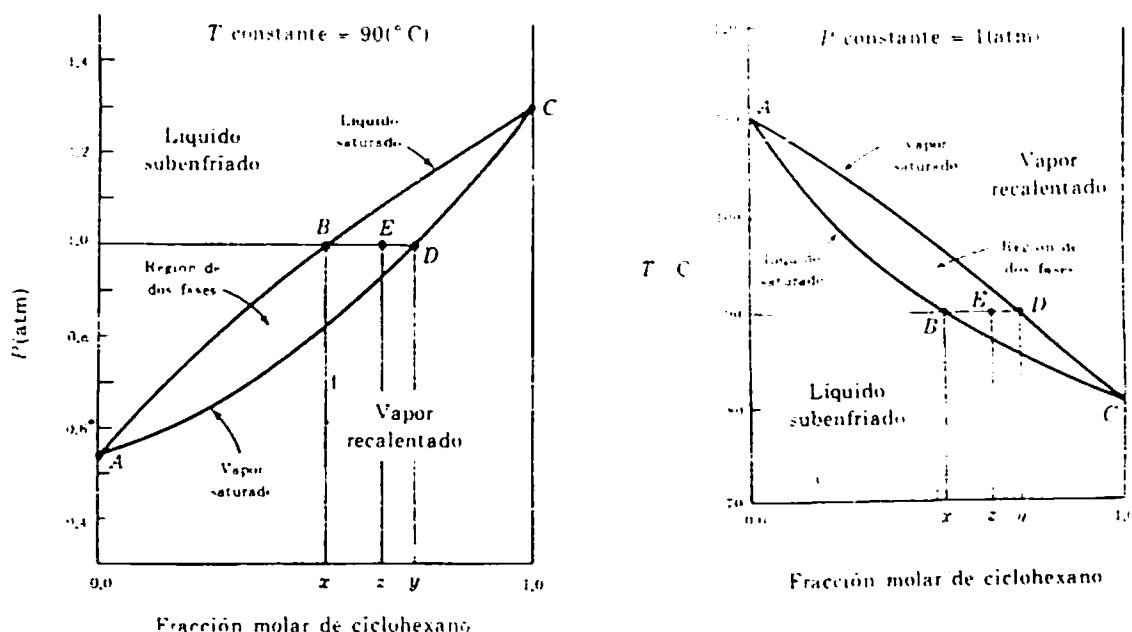


Fig. 9.5.- a) Diagrama $P=f(X,Y)$ del sistema ciclohexano-tolueno.

b) Diagrama $T=f(X,Y)$ del mismo sistema.

cuando las composiciones de equilibrio de las fases líquida y vapor son las mismas. Esto se ilustra en la figura (9-6) para el sistema etanol-ciclohexano. Al punto de la gráfica donde se produce dicho comportamiento se denomina PUNTO AZEOTROPICO. Existen diferentes tipos de azeotropos, según el lugar donde se localizan los puntos azeotrópicos. Estos son llamados azeotropos de temperatura máxima, de temperatura mínima, de presión máxima y de presión mínima. En

la figura (9-6a) se presenta un azeotropo de temperatura mínima y en la (9-6b) un azeotropo de presión máxima.

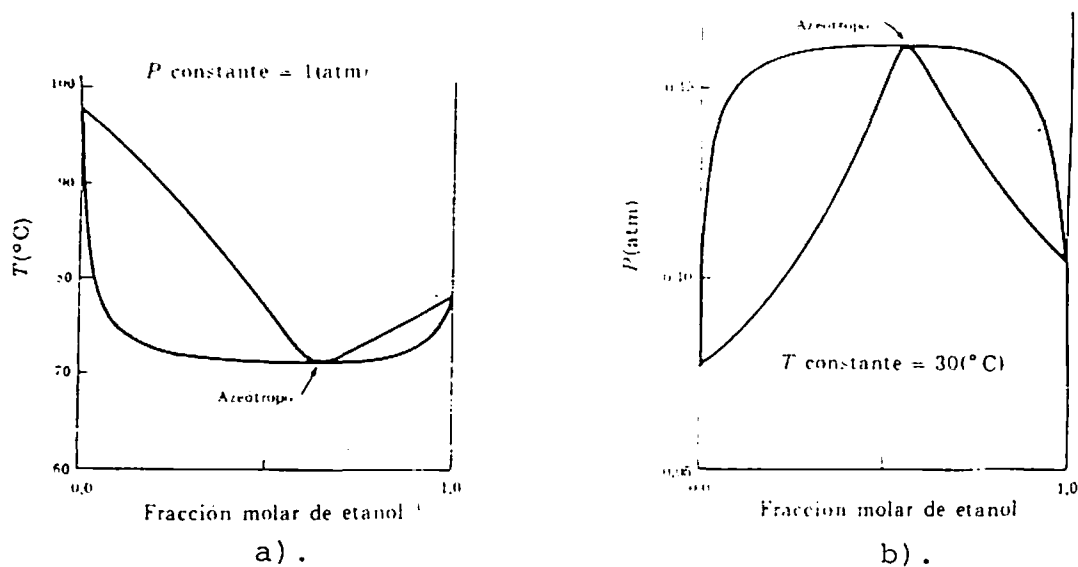


Fig. 9.6a y 9.6b.- Punto azeotrópico para el sistema etanol-ciclohexano.

9.3 CALCULOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS VAPOR LIQUIDO MISCIBLES.

Si tenemos un gas y un líquido en equilibrio, de la ecuación (9-3) se tiene

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (9-7)$$

De las ecuaciones (8-12) y (8-56), $\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P$ y $\hat{f}_i^L = x_i \phi_i f_i^{\circ}$.

Igualando las dos últimas expresiones,

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \phi_i f_i^{\circ} \quad (9-8)$$

La ecuación (9-8) es la expresión más general de equilibrio líquido-vapor. Aunque aparenta ser muy simple, su resolución solo es posible usando complicadas iteraciones y con el auxilio de una computadora, debido a que el coeficiente de fugacidad parcial y el coeficiente de actividad dependen, entre otras variables, de X_i e Y_i , las cuales son las variables para las que dicha ecuación trata de resolverse. La ecuación (9-8) puede ser simplificada si se aplica a determinadas condiciones. Estas son:

a) PRESIONES BAJAS. Cuando la presión de trabajo es baja se puede demostrar que $f_i^o = P_i^{sat} \phi_i^{sat}$, por lo que la ecuación (9-8) se convierte en,

$$Y_i \hat{\phi}_i P = X_i \phi_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \quad (9-9)$$

La resolución de esta ecuación también necesita el uso de una computadora.

b) PRESIONES BAJAS Y GAS IDEAL. Si la presión es baja y el vapor se comporta como un gas ideal se puede considerar que $\hat{\phi}_i = \phi_i^{sat}$, por lo que la ecuación (9-9) conduce a,

$$Y_i P = X_i \phi_i P_i^{sat} \quad (9-10)$$

En la ecuación (9-10) el dato más difícil de encontrar es el coeficiente de actividad. Para el establecimiento

de dicho coeficiente se utilizan dos procedimientos: a) Determinación experimental de las composiciones de la fase líquida y cálculo y predicción de γ mediante las ecuaciones de equilibrio de fases. Para esos fines son muy útiles las ecuaciones de Van Laar y la expansión de Redlich-Kister, las cuales no se consideran en este trabajo. Una discusión más amplia de este procedimiento se encuentra en las referencias (1) y (4) de la bibliografía. b) Predicción teórica utilizando las ecuaciones que relacionan la energía libre en exceso con el coeficiente de actividad, las cuales son:

$$G^E/RT = \sum (X_i \ln \gamma_i)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial nG^E/RT}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

c) PRESIONES ALTAS. Para presiones altas o en condiciones cerca de la región crítica se han desarrollado varios procedimientos para predecir el equilibrio líquido-vapor, siendo el más utilizado el método de Chao-Seader, cuyos detalles salen del alcance de este trabajo.

d) LIQUIDO Y GAS IDEAL. Para fines de cálculo de equilibrio líquido-vapor un líquido y un gas se consideran como ideales cuando cumplen con las siguientes condiciones:

Similitud en la naturaleza química y tamaño molecular de las sustancias, bajas presiones, altas temperaturas, etc. Si en la ecuación (9-10) consideramos que el líquido es ideal $\phi = 1$, por lo que dicha ecuación se convierte en

$$Y_i P = X_i P^{\text{sat}} \quad (9-11)$$

la cual es la expresión de la LEY DE RAOULT.

EJEMPLO 9.1.- En la tabla (9-1) se presentan las presiones de vapor (en mmHg) del n-hexano y del n-heptano a diferentes temperaturas. Asumiendo comportamiento ideal realice lo siguiente: a) Diagrama $T=f(X,Y)$ a la presión de 1 Atm. b) Diagrama $P=f(X,Y)$ a la temperatura de 80°C. c)

TABLA 9-1

T (°C)	50	60	70	80	90	100
n-hexano	401	566	787	1062	1407	1836
n-heptano	141	209	302	427	589	795
X_1			0.94	0.52	0.21	
Y_1			0.97	0.73	0.39	

A 80°C, determine la composición y flujo de la fase vapor formada si se alimenta a una torre de destilación una --

mezcla de composición 0.7 molar de n-hexano y se forman 130 moles/Hr de fase líquida. La torre funciona a una presión constante de 1 Atm. d) Diga los cambios que se producen cuando a una mezcla líquida de 50% de n-hexano se le reduce la presión hasta 400 mmHg, a una temperatura constante de 80°C.

- a) Para más sencillez, por P^{sat} usaremos P° . De la ley de Raoult se tiene

$$P_1 = Y_1 P = X_1 P_1^\circ$$

$$P_2 = Y_2 P = X_2 P^\circ = (1 - Y_1) P = (1 - X_1) P_2^\circ$$

Conocemos que

$$P = P_1 + P_2$$

$$\longrightarrow P = X_1 P_1^\circ + (1 - X_1) P_2^\circ$$

$$\longrightarrow X_1 = (P - P_2^\circ) / (P_1^\circ - P_2^\circ) \quad (9-12)$$

Con la ecuación (9-12) se calculan las X_i y con $Y_1 = X_1 P_1^\circ / P$ las Y_i . Los resultados son presentados en la tabla (9-1) y graficados en la figura (9-7a). Para 90°C el cálculo es:

$$X_1 = (760 - 589) / (1407 - 589) = 0.21$$

$$\longrightarrow Y_1 = 0.21 * 1407 / 760 = 0.39$$

- b) Cuando la temperatura es constante la presión se calcula con la siguiente ecuación,

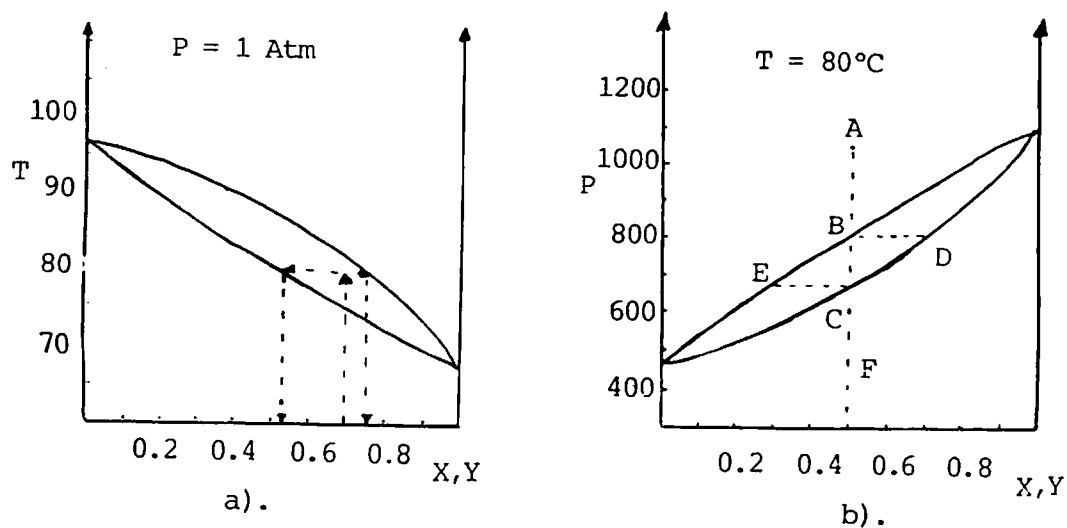


Fig. 9.7.- a) Diagrama $T=f(X,Y)$ b) Diagrama $P=f(X,Y)$

$$P = X_1 P_1^\circ + (1 - X_1) P_2^\circ \quad (9-13)$$

Por ejemplo, para $X_1=0.4$

$$P = 0.4(1062) + (1 - 0.4)(427) = 681$$

$$\rightarrow Y_1 = X_1 P_1^\circ / P = 0.4 * 1062 / 681 = 0.62$$

Así fueron calculados los datos presentados en la tabla (9-2). Su gráfica se encuentra en la figura (9-7b).

TABLA 9-2

X_1	0	0.5	0.2	0.4	0.6	0.8	0.95	1.0
P	427	459	584	681	808	935	1030	1061
Y_1	0	0.12	0.38	0.62	0.79	0.91	0.98	0

La volatilidad relativa se define como razón entre las presiones de vapor del componente más volátil y la del menos volátil. Para nuestro caso esta es $\beta = P_1^o/P_2^o$. Utilizando esa relación se llega a expresiones equivalentes a las ecuaciones (9-12) y (9-13).

- c) En la figura (9-7a) se traza una vertical, a partir de $z_1 = 0.7$. Luego se traza una horizontal que intersecte las curvas de líquido y vapor saturado. Por tanto,

$$\text{Composición del vapor} = Y_1 = 0.76$$

$$\text{composición del líquido} = X_1 = 0.56$$

De la ecuación (9-6),

$$\begin{aligned} n^V &= n^L(z_1 - X_1)/(Y_1 - z_1) \\ &= 130(0.7 - 0.56)/(0.76 - 0.7) \\ &= 303 \text{ moles/Hr} \end{aligned}$$

- d) El sistema se encuentra inicialmente en el punto A. Al reducirse la presión hasta llegar al punto B - aparece la primera burbuja de vapor saturado de composición aproximadamente igual a 70% de hexano. Cuando el sistema recorre el trayecto desde B hasta C el vapor formado varía su composición a lo largo de la línea DC y el líquido residual lo hace a través de la línea BE. Al llegar al punto C, todo el sistema es

vapor saturado en equilibrio con una cantidad ínfima de líquido. En el punto F el sistema está en estado de vapor sobrecalentado.

e) CALCULO DE SEPARACION INSTANTANEA. De la ecuación (9-9) se tiene la siguiente relación:

$$Y_i/X_i = p_i^f / \phi_i P = K_i \quad (9-14)$$

Dicha ecuación define el valor de K o la constante de distribución. Entre otras variables ésta depende de la composición, pero para hidrocarburos ligeros y en ciertos intervalos de presión y temperatura, K puede asumirse independiente de dichas variables. Con esa premisa se han elaborado las figuras (3.2a) y (3.2b) del Apéndice 3, las cuales son llamadas NOMOGRAMAS.

Si tenemos un mol de una mezcla de líquido y vapor de composición global Z_1, Z_2, \dots, Z_n con L moles de fase líquida y V moles de fase vapor, con composiciones X_1, X_2, \dots, X_n e Y_1, Y_2, \dots, Y_n , respectivamente, el balance de materia total y en un componente nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$1 = L + V \quad (9-15)$$

$$Z_i = X_i L + Y_i (1 - L) \quad (9-16)$$

De la ecuación (9-14) se tiene $Y_i = K_i X_i$. Sustituyendo es ta ecuación en (9-16) se llega a

$$X_i = \frac{Z_i}{L + K_i(1-L)} \quad (9-17)$$

EJEMPLO 9.2.- Se tiene una mezcla líquida de composición 42% molar de propano y 50% de etano y se pretende se parar, vaporizando el 40% del líquido suministrado. Para ésto se cuenta con un depósito de evaporación instantánea que operará a 90°F. ¿A qué presión deberá ser operado el depósito y cuáles serán las corrientes de vapor y líquido formados?

Puesto que en la ecuación (9-17) X_i depende de K_i y ésta a su vez depende de la presión, debemos utilizar un procedimiento iterativo asumiendo valores de P , buscando los K_i a la temperatura dada (con la presión asumida) calculando las X_i con la ecuación (9-17) y finalmente comprobando si la presión asumida es la correcta, utilizando la condición de que $\sum X_i = 1$.

Primera Iteración: $P = 200 \text{ psia}$ $T = 90^\circ\text{F}$

De la figura (3.2b) del apéndice : $K_1 = 2.65$
 $K_2 = 0.90$

$$V = 0.4F = 0.4(1) \longrightarrow 1 = 0.4 - L \longrightarrow L = 0.6$$

$$\text{Por tanto, } X_1 = \frac{0.58}{0.6 + 2.65(0.4)} = 0.349$$

$$X_2 = \frac{0.42}{0.6 + 0.90(0.4)} = 0.437$$

Comprobando,

$$\sum X_i = 1 \longrightarrow 0.349 + 0.437 = 0.786 \neq 1$$

Segunda Iteración:

P = 500 psia

T = 90°F

Del apéndice

: $K_1 = 0.96$

$K_2 = 0.33$

Utilizando la ecuación (9-17):

$$X_1 = 0.589 \quad X_2 = 0.573$$

Comprobando,

$$0.589 + 0.573 = 1.162 \neq 1$$

Tercera Iteración:

P = 400 psia

T = 90°F

Del apéndice

: $K_1 = 1.50$

$K_2 = 0.517$

Con la ecuación (9-17):

$$X_1 = 0.483 \quad X_2 = 0.517$$

Comprobando,

$$0.483 + 0.517 = 1$$

Por tanto,

P = 400 psia

$X_1 = 0.483$ y $X_2 = 0.517$

De la ecuación (9-14),

$$Y_1 = K_1 X_1 = 1.50(0.483) = 0.726$$

$$Y_2 = K_2 X_2 = 0.53(0.517) = \frac{0.271}{1.000}$$

9.4 ECUACION DE GIBBS-DUHEM. COEXISTENCIA.

La ecuación de Gibbs-Duhem tiene la forma

$$\sum n_i \mu_i = -SdT + VdP \quad (9-18)$$

donde μ_i es el potencial químico definido por la ecuación (7-6). Si la temperatura y la presión son constantes se tiene que $\sum \mu_i n_i = 0$. En el equilibrio líquido-vapor - la importancia de esta ecuación es que nos permite calcular los coeficientes de actividad de los componentes no volátiles de una mezcla. Para los componentes volátiles dichos coeficientes se evalúan igualando las fugacidades de la fase vapor con las fugacidades de la fase líquida.

De la ecuación (9-18) se deduce la ecuación de COEXISTENCIA, la cual debe ser satisfecha por todos los sistemas binarios en los que las fases coexisten en equilibrio a T y P bajas. Dicha ecuación tiene la forma

$$\frac{dP}{dY_1} = \frac{P(Y_1 - X_1)}{Y_1(1 - Y_1)}$$

9.5 ESTABILIDAD.

Respecto a la alternativa de que se divida en dos fases líquidas, un sistema líquido se considera estable, - si cumple con la condición de equilibrio de la ecuación -

(9-1). Las expresiones matemáticas de la condición de estabilidad se deducen de la ecuación de Gibbs-Duhem y de la ecuación (9-1). Para un sistema binario estas son:

$$d(Y_1P)/dX_1 > 0 \qquad d(Y_2P)/dX_2 < 0$$

$$dY_1/dX_1 > 0$$

Cuando el estado de mezcla uniforme de un sistema binario no cumple la condición de estabilidad el sistema se separa en dos fases. Por tanto, para que dos sustancias formen una mezcla uniforme la energía libre de dicho estado debe ser menor que la energía libre del estado en que el sistema se separa en dos fases.

9.6 SISTEMAS DE MISCIBILIDAD LIMITADA.

9.6.1 Líquidos Parcialmente Miscibles.

Si tenemos un sistema binario y las fuerzas de atracción entre las moléculas similares de una sustancia son mayores que las fuerzas de atracción en las moléculas diferentes, entonces no se cumplirán los criterios de estabilidad presentados anteriormente y, por tanto, el sistema se separaría en dos fases líquidas. Un caso típico es el presentado en la figura (9-8) para el equilibrio líquido-vapor, el cual es similar al equilibrio sólido-líquido, por lo que este último caso no se considerará.

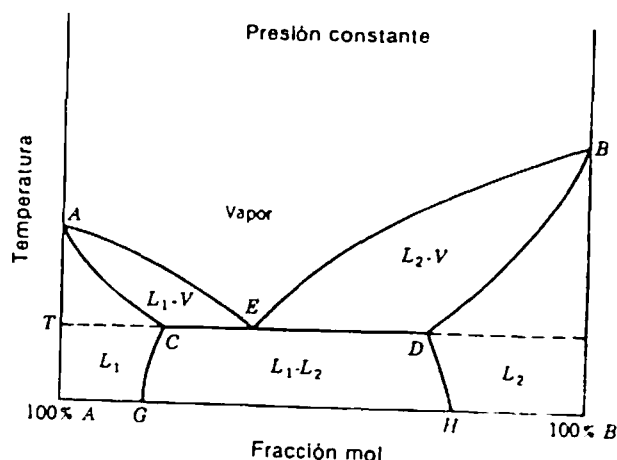


Fig. 9.8.- Diagrama $T=f(X,Y)$ para un Sistema de Líquidos parcialmente Miscibles.

En la figura (9-8) la región L_2 -V representa puntos de equilibrio entre mezclas de vapor y de líquido cuyas composiciones varían a lo largo de los segmentos EB y DB, respectivamente. La región L_1 -V también representa estados de equilibrio entre un líquido y un vapor. En este caso el líquido cambia su composición a lo largo del segmento AC y el vapor lo hace a lo largo del segmento AE. En cualquier punto situado sobre la línea CD coexisten tres fases en equilibrio: dos fases líquidas (C y D) y una fase vapor (E). Todos los puntos situados dentro de la región CDHG corresponden a mezclas de dos fases líquidas, L_1 y L_2 , cuyas composiciones cambian a lo largo de los segmentos CG y DH, respectivamente.

9.6.2 Líquidos Inmiscibles.

La característica esencial de un sistema de líquidos inmiscibles es que cada fase ejerce su propia presión de vapor en forma tal que es independiente de la cantidad del otro líquido presente. El comportamiento general de estos sistemas es presentado en la figura (9-9) para dos líquidos inmiscibles A y B.

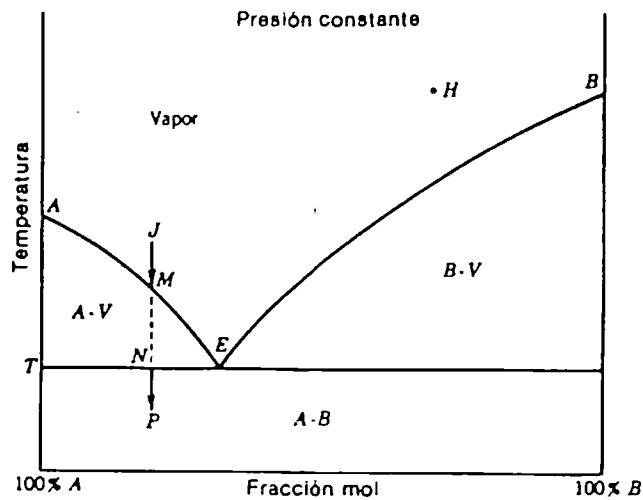


Fig. 9.9.- Diagrama $T=f(X,Y)$ para un Sistema Binario de Líquidos Inmiscibles.

Si originalmente el sistema se encuentra en el punto J y se disminuye su temperatura hasta llegar al punto M, en dicho punto aparecerá la primera gota de A puro. Al continuar el descenso en la temperatura continua condensándose A puro y el vapor se hace más rico en B, variando su --

composición a lo largo del segmento BE. Al llegar al punto N el sistema consta de tres fases en equilibrio: líquidos puros A y B y vapor de composición E. En el trayecto NP sólo existen dos fases, A y B, cuya proporción viene definida por la mezcla de la palanca. Si se parte del punto H se hubieran producido los mismos cambios, con la excepción de que se condensaría primero el líquido B.

9.7 CALCULOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS DE MISCIBILIDAD LIMITADA.

9.7.1 Líquidos Parcialmente Miscibles.

El cálculo de estos sistemas se lleva a cabo utilizando una combinación de las leyes de Henry y de Raoult, puesto que la primera es exacta para el componente que se encuentra en menor proporción (soluto) y la segunda para el que se encuentra en mayor cantidad (solvente). En la región L_1 de la figura (9-8) se aplica la ley de Raoult para el componente A y la ley de Henry para el componente B, tal como se ilustra a continuación:

$$Y_A P = X_A P_A^\circ \quad \text{y} \quad Y_B P = X_B K_B = (1 - X_A) K_B$$

Por tanto,

$$P = P_A + P_B = X_A P_A^\circ + (1 - X_A) K_B$$

$$\longrightarrow X_A = (P - K_B) / (P_A^\circ - K_B) \quad (9-19)$$

$$\longrightarrow Y_A = P_A^\circ X_A / P \quad (9-20)$$

Con las ecuaciones (9-19) y (920) se determinan los segmentos AE y AC de la figura (9-8). Siguiendo el mismo procedimiento para la región L_2 , se llega a ecuaciones similares con las cuales se determinan las líneas BD y BE.

EJEMPLO 9.3.- Con los datos presentados en la tabla (9-3) represente un diagrama $T = f(X,Y)$ a 1 Atm de presión, para el sistema agua (A)-éter(B).

Al analizar los datos de la tabla (9-3) se infiere que la temperatura a la cual las dos fases líquidas están en equilibrio con la fase vapor es 34°C . Por tanto, los puntos C y D de la figura (9-8) vienen dados por la composición de la fase acuosa (0.0123) y la composición de la fase en éter (0.9456), respectivamente.

Las líneas AE y AC se determinan con las ecuaciones (9-19) y (920). Previo al uso de estas ecuaciones es necesario conocer el valor de la constante K_B . Dicha constante depende de la temperatura, pero no de la presión. Su determinación, junto con los valores de X_B e Y_B , se ilustra a continuación. Para 70°C y 3.195 Atm con la ecuación (9-19) se tiene

$$\begin{aligned} X_A &= (P - K_B)/P_A^\circ - K_B = 1 - X_B \\ &= (3.195 - K_B)/(0.306 - K_B) = 1 - 0.0075 \\ \longrightarrow K_B &= 385.57 \end{aligned}$$

TABLA 9-3

TEMPERATURA (°C)	34	40	50	60	70	80	90	100
PRESION TOTAL (Atm)	1.000	1.250	1.744	2.381	3.195	4.229	5.514	7.040
FASE ACUOSA (X_A)	0.0123	0.0116	0.0103	0.0093	0.0075	0.0069	0.0058	
FASE ETEREA (X_B)	0.9456	0.9416	0.9348	0.9271	0.9212	0.9158	0.9107	
P_A° (Atm)	0.053	0.073	0.121	0.196	0.306	0.467	0.691	1.00
P_B° (Atm)	0.983	1.212	1.679	2.271	3.018	3.935	5.040	6.390
LIQUIDO X_B	0.0123		0.0052		0.0019		0.0005	0.0
VAPOR Y_B	0.948		0.880		0.695		0.307	0.0

Para 70°C y 1 Atm,

$$\begin{aligned}x_A &= (1 - 385.57) / (0.306 - 385.57) \\&= 0.9981 \longrightarrow x_B = 0.0019\end{aligned}$$

Con la ecuación (9-20),

$$\begin{aligned}Y_A &= P_A^\circ x_A / P = 0.306 * 0.9981 / 1 \\&= 0.3054 \longrightarrow Y_B = 0.695\end{aligned}$$

Los otros valores para temperaturas intermedias son presentados en la tabla (9-3). El punto E de la figura (9-8) se calcula con la ecuación (9-20),

$$\begin{aligned}Y_A &= P_A^\circ x_A / P = (0.053) (1 - 0.0123) / 1 \\&= 0.052 \qquad Y_B = 0.948\end{aligned}$$

Los segmentos EB y DB de la figura (9-8) se pueden obtener mediante el uso de ecuaciones similares a la (9-19) y (9-20). Aquí no son necesarios esos cálculos debido a que la diferencia entre las temperaturas del éter puro (punto B) y la del punto D es muy pequeña. En la figura (9-10) se presenta el diagrama pedido. Se realizó un cambio de escala para su mejor presentación.

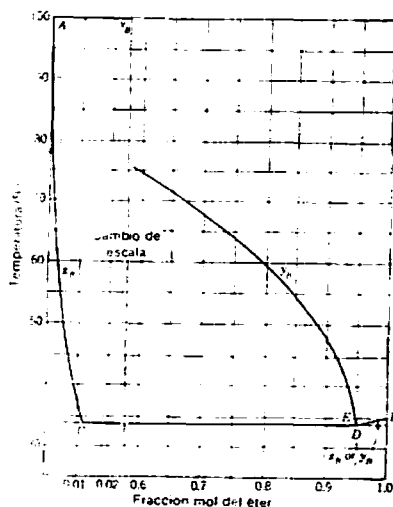


Fig. 9.10.- Diagrama $T = f(X,Y)$ para el Sistema Agua-Eter.

9.7.2 Líquidos Inmiscibles.

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor para los sistemas de líquidos inmiscibles son sencillos debido a la característica de que cada sustancia se comporta independientemente de la otra.

EJEMPLO 9.4.- A partir de los siguientes datos de presión de vapor, elabore un diagrama $T = f(X,Y)$ para el sistema Benceno(1)-Agua(2) a una presión de 760 mmHg.

$T(^{\circ}\text{C})$	50	60	70	75	80	90	100	110
$P_1^{\circ}(\text{mmHg})$	269	389	547	640	754	1,016	1,344	1748
$P_2^{\circ}(\text{mmHg})$	93	149	233	285	355	526	760	1076

En el punto en el cual comienza la condensación simultánea de agua y benceno (punto E de la figura (9-9)) es aquel para el cual la suma de las presiones de vapor de las dos sustancias se hace igual a 760 mmHg. Al analizar los datos de presión de vapor se infiere que ese punto está entre 60 y 70°C. Interpolando a 67°C se tiene,

$$\text{Benceno:} \quad (60-70) \text{ ————— } (389-547)$$

$$(60-67) \text{ ————— } (389-X)$$

$$\longrightarrow X = P_1^\circ = 499.6$$

$$\text{Agua:} \quad (60-70) \text{ ————— } (149-233)$$

$$(60-67) \text{ ————— } (149-X)$$

$$\longrightarrow X = P^\circ = 207.8$$

$$\begin{aligned} \text{La presión total es:} \quad P &= P_1^\circ + P_2^\circ = 499.6 + 207.8 \\ &= 707.4 \end{aligned}$$

$$\text{A } 70^\circ\text{C,} \quad P = P_1^\circ + P_2^\circ = 547 + 233 = 780$$

Interpolando de nuevo,

$$(707.4-780) \text{ ————— } (67-70)$$

$$(707.4-760) \text{ ————— } (67-X)$$

$$\longrightarrow X = T = 69.17^\circ\text{C}$$

Por tanto, la temperatura del punto E será 69.17°C. Al interpolar las presiones de vapor en ese punto se tiene que $P_1^\circ = 534$ y $P_2^\circ = 226$. La composición es;

$$Y_1 P = 534 \longrightarrow Y_1 = 534/760 = 0.7$$

$$Y_2P = 226 \longrightarrow Y_2 = 226/760 = 0.30$$

A lo largo de la línea EB de la figura (9-9) condensa agua. Por tanto, para determinar dicha línea se escogen puntos - que estén entre 69.17 y 100°C. Por ejemplo, a 80°C,

$$Y_2P = 355 \longrightarrow Y_2 = 355/760 = 0.47$$

$$\longrightarrow Y_1 = 0.53$$

En el trayecto de la línea AE condensa Benceno y dicha línea se encuentra entre 69.17°C y 80.3°C (temperatura de ebullición normal del benceno).

$$\longrightarrow Y_1P = 754 \longrightarrow Y_1 = 754/760 = 0.84$$

$$\longrightarrow Y_2 = 0.16$$

Al terminar todos los cálculos y graficar se obtiene una figura igual a la (9-9). Los resultados de los cálculos son:

<u>LINEA EB</u>				
T (°C)	100	90	80	69.17
Y ₁	0	0.31	0.53	0.7

<u>LINEA AE</u>				
T (°C)	80.3	80	75	69.17
Y ₁	1.0	0.99	0.84	0.70

PROBLEMAS:

9.1.- A 30°C las presiones de vapor del bromuro de etilo y del n-heptano son de 567.8 y de 58 mmHg, respectivamente. Asumiendo que la solución de estos dos compuestos es ideal, ¿cuál es la composición del vapor que se encuentra en equilibrio con un líquido que contiene 40 moles por ciento de bromuro de etilo, a una presión total de 350 mmHg?

9.2.- Basándose en el criterio de equilibrio de fases de que $\hat{f}_{H_2O}^L = \hat{f}_{H_2O}^V$ demuestre que para una gran cantidad de agua en equilibrio con una gran masa de aire, la humedad de saturación viene dada por la fórmula - $y_{H_2O} = P_{H_2O}^\circ / P$. Asuma suposiciones razonables y justifíquelas.

9.3.- Los coeficientes de actividad para el sistema ciclohexano(1)-Benceno(2) a 40°C, vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\ln \gamma_2 = 0.458 x_2^2$$

y

$$\ln \gamma_1 = 0.458 \ln x_1^2$$

A 40°C, $P_1^\circ = 0.243$ y $P_2^\circ = 0.241$. Construya el diagrama $P = f(X, Y)$ para este sistema.

9.4.- Las presiones de vapor a diferentes temperaturas para el sistema benceno-tolueno son las siguientes:

T°C	88	90	94	98	100	104
P _B ^o	1.268	1.343	1.506	1.683	1.777	1.978
P _T ^o	0.501	0.535	0.608	0.689	0.732	0.825

a) Calcule la presión y la temperatura para las cuales el líquido y el vapor contiene 40% y 70% en mol de benceno, respectivamente. b) A 90°C y 1 Atm, -- ¿cuáles son las composiciones de las fases líquido y vapor en equilibrio? c) Si se enfría una mezcla gaseosa de composición 35% de Benceno y 65% de Tolueno a 90°C y 1 Atm, ¿qué composición tendría el líquido formado y qué fracción de la mezcla se licúa?

9.5.-

Las presiones de vapor del tetracloruro de carbono y del benceno, a 70°C, son 617.43 y 551.03 mm Hg, respectivamente; a 50°C los valores son 312.04 y 271.34 mmHg. Asumiendo comportamiento ideal, diseñe el diagrama que represente la variación de la composición con la temperatura. ¿cuándo es más eficaz la separación de estos dos componentes, a baja o a alta temperatura?

9.6.- A 30°C la presión de vapor del benceno puro es 118.2 mmHg y la del tolueno puro es 36.7 mmHg. ---

Determínese las presiones parciales y composiciones en peso del vapor en equilibrio con una mezcla líquida consistente en pesos iguales de los dos constituyentes.

9.7.- Una mezcla de un mol de bromuro de etilo y 2 moles de yoduro de etilo, que se comporta idealmente, se evapora en un espacio cerrado a 40°C, cuando las presiones de vapor de los componentes puros son 802 y 252 mmHg, respectivamente. Calcúlese la presión total, al principio y al final del proceso.

9.8.- Los datos experimentales de equilibrio para el sistema isopropanol(1)-benceno(2) a 45°C son:

X_1	Y_1	P (mmHg)
0.000	0.000	223.74
0.098	0.2066	264.13
0.2960	0.2953	273.40
0.4753	0.3463	269.49
0.6198	0.3951	259.35
0.8073	0.5107	227.14
0.9055	0.8252	159.80
1.000	1.000	136.05

a) Trace las curvas del punto de rocío y del punto de burbuja en función de la fracción molar de isopropanol.

b) Calcule y represente en función de X_1 , sobre el mismo diagrama, las presiones parciales P_1 y P_2 de la fase vapor. c) Compare las curvas anteriores con las de punto de burbuja y presión parcial dadas por la ley de Raoult.

9.9.- El gas utilizado para fines domésticos en nuestro país o gas "propano" es una mezcla que consiste básicamente en un 65% de propano y un 35% de n-butano. Para una presión y una temperatura de 260 PSI y 140°C, evalúe el valor de K para el propano en esa mezcla, utilizando los siguientes métodos: a) Asumiendo que las fases líquidas y gaseosas se comportan idealmente. b) Empleando nomogramas. c) Asumiendo que las fases líquidas y gaseosas forman soluciones ideales y utilizando una correlación generalizada para las fugacidades de los componentes puros.

9.10.- Para una mezcla consistente en 60% de propano, - 35% de isobutano y 5% de etano, calcule las presiones de los puntos de burbuja y de rocío para una temperatura de 110°F. Determine también la fracción del sistema que se encuentra en fase líquida a 170 PSI.

9.11.- En una refinería se dispone de un gas a 250°F y 8 Atm con una composición, en moles, de 15% de metano,

25% de n-Butano y 60% de n-hexano. a) ¿A qué presión debe comprimirse isotérmicamente la mezcla para licuar un 70% en moles de ella? b) Para la temperatura y presión finales obtenidas, calcular los valores de K de los tres componentes empleando la composición y cada fase determinada anteriormente y empleando la ley de Dalton y la ley de Raoult.

9.12.- ¿Cuál es el estado de una mezcla en un depósito que contiene cantidades equimolares de propano, n-Butano y n-Pentano y que se encuentra a una presión y una temperatura de 20 Atm y 110°C?

9.13.- A 70°C y 1 Atm los valores de K para el sistema Benceno(1)-cloroformo(2) son $K_1 = 0.719$ y $K_2 = 1.31$. Calcular las composiciones de equilibrio de las fases líquida y vapor y la fracción del sistema total que es vapor para una composición de: a) 40% molar de benceno y b) 60% molar de benceno.

9.14.- A un condensador de una torre de destilación llega un flujo de hidrocarburos con la siguiente composición en fracción molar: Etano 0.20, propano 0.25, isobutano 0.5 y n-pentano 0.05. Si se desea que el 85% del flujo total se obtenga en forma de líquido, ¿a qué

presión debe operarse el condensador si los gases llegan a éste a una temperatura de 90°F?

- 9.15.- Calcule las temperaturas aproximadas del punto - de rocío y la composición de las primeras gotas de líquido formadas para mezclas de vapores de los componentes A y B, insolubles en la fase líquida, las cuales son enfriadas a una presión de 1 Atm y contienen:
- a) 85% en mol del componente A. b) 15% en mol del componente A. Las presiones de vapor de los componentes puros son:

<u>T (°C)</u>	<u>P_A (Atm)</u>	<u>P_B (Atm)</u>
85	0.2322	0.5706
90	0.3312	0.6921
95	0.3906	0.8342
100	0.4598	1.000
105	0.5390	1.192
110	0.6313	1.414
115	0.7334	1.668
120	0.8521	1.959
125.6	1.000	2.364

CAPITULO X
I
EQUILIBRIO DE REACCIONES QUIMICAS

CAPITULO X:

EQUILIBRIO DE REACCIONES QUIMICAS

10.1 GENERALIDADES.

Es interés del ingeniero químico el desarrollo de procesos mediante los cuales se puedan transformar sustancias de poco valor, en materiales o compuestos más útiles y más valiosos. Para lograr esos fines es comúnmente necesario el uso de reacciones químicas. Dichas reacciones están frecuentemente influídaas por variables tales como la presión, la temperatura, la composición, etc. En la optimización de los procesos desarrollados es necesario combinar adecuadamente todas las variables antes mencionadas, de modo que la combinación entre equilibrio de una reacción y la velocidad de ésta resulte más adecuada, pues como se sabe, a medida que una reacción se acerca al equilibrio tiene una mayor conversión a productos, pero una velocidad más lenta, y a medida que una reacción se aleja del equilibrio su conversión - disminuye, pero transcurre más rápidamente.

10.2 REGLA DE FASES EN SISTEMAS REACTIVOS.

En sistemas con reacciones químicas en los que existen algunas restricciones la regla de fases toma la forma

$$F = N - \pi + 2 - r - S \quad (10-1)$$

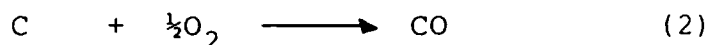
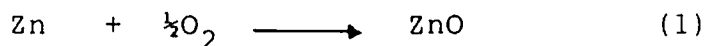
donde r es el número de reacciones químicas independientes y S es el número de restricciones. Por número de restricciones se entiende a las condiciones independientes que reducen las variables necesarias para describir el sistema, tales como igualdad de composición en determinadas fases, igualdad de presiones parciales, etc. Para determinar el número de reacciones químicas independientes se usa el siguiente procedimiento: 1.- Se escriben las reacciones de formación de los compuestos presentes en el sistema. 2.- Se combinan dichas ecuaciones de tal forma que se eliminen todos los elementos no presentes en el sistema. El número de reacciones resultantes es igual al número de ecuaciones independientes.

EJEMPLO 10.1.- Se pretende producir Z_n líquido a partir de óxido de Zinc en fase sólida, con carbón de acuerdo con la siguiente ecuación:



¿Cuántos grados de libertad tiene ese sistema?

Las reacciones de formación de los elementos presentes son:

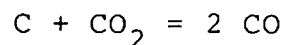


Restando (2) de (1) se tiene: $\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{CO} + \text{Zn}$ (3)

Por tanto, solo existe una reacción independiente. El número de fases es cuatro: Óxido de Zinc sólido, Carbono sólido, CO gas y Zn líquido. No existen restricciones, por tanto los grados de libertad son:

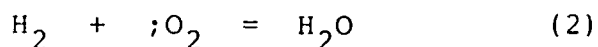
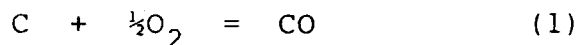
$$\begin{aligned} F &= N - \pi + 2 - r - S \\ &= 4 - 4 + 2 - 1 - 0 = 1 \end{aligned}$$

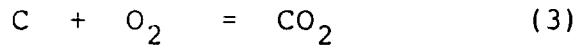
EJEMPLO 10.2.- Para la producción industrial de gas comercial o gasógeno se hace pasar vapor de agua sobre coque y se sabe que ocurren las siguientes reacciones:



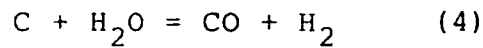
Si la reacción se lleva a cabo a presión constante, ¿cuántos grados de libertad tiene el sistema?

De acuerdo al procedimiento indicado se tienen las siguientes reacciones de formación:





Restando (2) de (1):

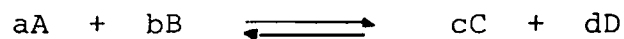


Por tanto, se tienen dos ecuaciones independientes: (3) y (4). El número de grados de libertad es:

$$\begin{aligned} F &= N - \pi + 2 - r - S \\ &= 5 - 2 + 2 - 2 - 1 = 2 \end{aligned}$$

10.3 COORDENADA DE REACCION.

Dada una reacción como esta,



a las cantidades a , b , c , d se les llama COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS, siendo A , B , C , D las fórmulas químicas. Una forma algebraíca y más general de expresar una reacción como esa es:

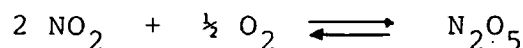
$$V_1 F_1 + V_2 F_2 + V_3 F_3 + V_4 F_4 + \dots = 0$$

donde los F_i son las fórmulas químicas y los V_i son los números ESTEQUIOMETRICOS. Estos son numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos pero tienen un signo; negativo para los reactivos y positivo para los productos. LA COORDENADA DE REACCION es una variable que caracteriza el avance o extensión de una reacción. Matemáticamente se define como

$$dN_i = V_i dE \quad (10-2)$$

donde N_i son los moles de la sustancia que se han consumido o producido en la reacción, V_i su coeficiente estequiométrico y E su coordenada de reacción.

EJEMPLO 10.3.- En un recipiente cerrado se piensa llevar a cabo la siguiente reacción



Inicialmente se tienen 3 moles de NO_2 , 2 moles de O_2 y 2 moles de N_2O_5 . Deduzca expresiones que den el número de moles y las fracciones molares de cada componente en función de la coordenada de reacción. También, calcule la fracción molar de todos los componentes cuando la reacción ha avanzado un 75%.

De la reacción se infiere que:

$$V_{\text{NO}_2} = -2 \quad V_{\text{O}_2} = -0.5 \quad V_{\text{N}_2\text{O}_5} = 1$$

Con la ecuación (10-2), considerando que al inicio $E = 0$;

$$\begin{aligned} dN_{\text{NO}_2} &= -2 dE \longrightarrow \int_3^{N_{\text{NO}_2}} dN_{\text{NO}_2} = -2 \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{NO}_2} = 3 - 2E \\ dN_{\text{O}_2} &= -0.5 dE \longrightarrow \int_2^{N_{\text{O}_2}} dN_{\text{O}_2} = -0.5 \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{O}_2} = 2 - 0.5E \\ dN_{\text{N}_2\text{O}_5} &= (1) dE \longrightarrow \int_2^{N_{\text{N}_2\text{O}_5}} dN_{\text{N}_2\text{O}_5} = \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{N}_2\text{O}_5} = 2 + E \\ &\hspace{15em} \longrightarrow N_T = 7 - 1.5E \end{aligned}$$

Por tanto, la fracción molar de cada componente es,

$$Y_{\text{NO}_2} = N_{\text{NO}_2} / N_T = (3 - 2E) / (7 - 1.5E)$$

$$\text{Como } E = 0.75 \quad \longrightarrow \quad Y_{\text{NO}_2} = 0.255$$

$$Y_{\text{O}_2} = N_{\text{O}_2} / N_T = (2 - 0.5E) / (7 - 1.5E)$$

$$Y_{\text{O}_2} = 0.277$$

$$Y_{\text{N}_2\text{O}_5} = N_{\text{N}_2\text{O}_5} / N_T = (2 + E) / (7 - 1.5E)$$

$$Y_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0.468$$

$$\longrightarrow N_T = 1$$

Cuando se tienen dos o más reacciones independientes a cada reacción se le asocia una coordenada de reacción. - Para estos casos la ecuación (10-2) toma la forma,

$$dN_i = \sum_j V_{ij} dE_j \quad (10-3)$$

EJEMPLO 10.4.- En determinado proceso se producen - las siguientes reacciones:



Si inicialmente se tienen 2 moles de CH_4 y 3 moles de H_2O , ¿cuáles son las expresiones que nos dan los moles y la composición como función de las coordenadas de reacción?

Los números (1) y (2) indican el valor de J de la ecuación (10-3). Los números estequiométricos son:

J	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2
1	-1	-1	1	0	3
2	-1	-2	0	1	4

Aplicando la ecuación (10-3) para cada compuesto, e integrando se tiene,

$$\begin{aligned}\int_0^{N_{\text{CH}_4}} dN_{\text{CH}_4} &= - \int_0^{E_1} dE_1 - \int_0^{E_2} dE_2 \\ \int_3^{N_{\text{H}_2\text{O}}} dN_{\text{H}_2\text{O}} &= - \int_0^{E_1} dE_1 - 2 \int_0^{E_2} dE_2 \\ \int_0^{N_{\text{CO}}} dN_{\text{CO}} &= \int_0^{E_1} dE_1 \quad \int_0^{N_{\text{CO}_2}} dN_{\text{CO}_2} = \int_0^{E_2} dE_2 \\ \int_0^{N_{\text{H}_2}} dN_{\text{H}_2} &= 3 \int_0^{E_1} dE_1 + 4 \int_0^{E_2} dE_2\end{aligned}$$

Al resolver las integrales se tiene,

$$\begin{aligned}N_{\text{CH}_4} &= 2 - E_1 - E_2 & N_{\text{H}_2\text{O}} &= 3 - E_1 - 2E_2 \\ N_{\text{CO}} &= E_1 & N_{\text{CO}_2} &= E_2 & N_{\text{H}_2} &= 3E_1 + 4E_2\end{aligned}$$

Asumiendo que $N = N_{\text{CH}_4} + N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{CO}_2}$, se tiene el valor para las fracciones molares:

$$\begin{aligned}Y_{\text{CH}_4} &= (2 - E_1 - E_2)/N & Y_{\text{H}_2\text{O}} &= (3 - E_1 - 2E_2)/N \\ Y_{\text{CO}} &= E_1/N & Y_{\text{CO}_2} &= E_2/N & Y_{\text{H}_2} &= (3E_1 + 4E_2)/N\end{aligned}$$

10.4 CRITERIO DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES QUIMICAS.

Cuando en un sistema ocurren reacciones químicas la energía libre de Gibbs deberá disminuir hasta que llegue al valor mínimo. Cuando ocurre esto se dice que el sistema está en equilibrio. Para ilustrar esto se presenta la figura (9-1), de la cual se infiere la ecuación (10-4).

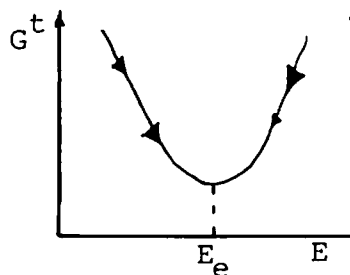


Fig.10.1.- Energía libre de Gibbs en función de la Coordenada de Reacción.

$$\left(\frac{\partial G^t}{\partial E} \right)_{T,P} = 0 \quad (\text{en equilibrio}) \quad (10-4)$$

10.5 CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

De la ecuación (7-13) se infiere que la energía libre de Gibbs total viene dada por

$$dG^t = -S^t dT + V^t dP + \sum \mu_i dN_i \quad (10-5)$$

Sustituyendo la ecuación (10-2) en (10-5) y considerando que la temperatura y la presión permanecen constantes

$$\sum (V_i \mu_i) = \left(\partial G^t / \partial E \right)_{T,P} \quad (10-6)$$

Al aplicar los conceptos discutidos en el acápite 10.4 de la última ecuación se tiene,

$$\begin{aligned}
 \sum (V_i \mathcal{M}_i) &= 0 \longrightarrow \sum V_i (G_i^\circ + RT \ln a_i) = 0 \\
 \longrightarrow \sum V_i G_i^\circ + RT \sum \ln \hat{a}_i^{V_i} &= 0 \\
 \longrightarrow \sum V_i G_i^\circ + RT \ln \prod \hat{a}_i^{V_i} &= 0 \longrightarrow \sum V_i G_i^\circ + RT \ln K = 0
 \end{aligned}
 \tag{10-7}$$

El símbolo \prod representa el producto de todas las especies i . Por tanto, la constante de equilibrio se expresa como,

$$K = \prod \hat{a}_i^{V_i} \tag{10-8}$$

Sabemos que $\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i^\circ$. El valor de f° generalmente se toma igual a 1 Atm, por tanto la ecuación (10-8), para gases, toma la forma:

$$K = \prod \hat{f}_i^{V_i} \tag{10-9}$$

En la ecuación (10-7) el término $\sum V_i G_i$ se denomina INCREMENTO DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS ESTANDARD DE LA REACCION. El estado estandard generalmente considerado para G° es el estado en que la sustancia es más estable, a la temperatura de 25°C y a la presión de 1 Atm. En la tabla 2.18 del Apéndice 2 se presentan las energías libres de Gibbs estandard para las sustancias más comunes.

10.5.1 Variación de la Constante de Equilibrio con la Temperatura.

La ecuación que prevee el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio es

$$d \ln K / dT = \Delta H^{\circ} / RT^2 \quad (10-10)$$

donde ΔH° es el incremento de entalpia estandard de la ecuación considerada. De esta ecuación se infiere que si la reacción estudiada es exotérmica, ΔH° es negativa, por lo que la constante de equilibrio disminuye con el aumento de temperatura y si la reacción es endotérmica la constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura. Al integrar la ecuación (10-10) se tiene,

$$\ln K / K_1 = - \Delta H^{\circ} / R (1/T - 1/T_1) \quad (10-11)$$

10.5.2 Evaluación de la Constante de Equilibrio.

Tomando como base los datos disponibles y la exactitud requerida, la constante de equilibrio se puede evaluar utilizando los siguientes métodos:

1.- Si se dispone del valor de K a una temperatura, y del valor de ΔH° , se puede evaluar K a una temperatura relativamente próxima a T_1 utilizando la ecuación (10-11). Al utilizar este procedimiento se asume que ΔH° varía poco

con la temperatura, lo cual sólo es cierto cuando ΔT es pequeño. ΔH° se evalúa utilizando la relación $\Delta H^\circ = \sum V_i H_i^\circ$. Los H_i° se encuentran en la tabla 2.17 del Apéndice 2. A temperaturas diferentes de la standard ΔH° se determina con la ecuación:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_O + \int \Delta C_P^\circ dT \quad (10-12)$$

donde ΔH_O es una constante. Sustituyendo el valor de $C_{Pi}^\circ = \alpha_i + \beta_i + \gamma_i T^2$ e integrando en la última ecuación se tiene,

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_O + \Delta \alpha T + \Delta \beta T^2/2 + \Delta \gamma T^3/3 \quad (10-13)$$

En la última ecuación $\Delta \alpha = \sum V_i \alpha_i$, $\Delta \beta = \sum V_i \beta_i$ y $\Delta \gamma = \sum V_i \gamma_i$. Con la ecuación (10-12) podemos determinar el valor de ΔH° o calor standard de reacción a cualquier temperatura si se conoce el valor de ΔH_O , o más común - todavía se puede evaluar ΔH_O con el valor de ΔH° a una temperatura determinada. Un procedimiento derivado de éste consiste en graficar $\ln K$ en función de $1/T$ para determinadas reacciones y evaluar K con las líneas rectas resultantes. La figura (3-1) del apéndice 2 ayuda a esos fines.

2.- Integrando la ecuación (10-10) se tiene

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + I \quad (10-14)$$

donde I es una constante de integración. Sustituyendo (10-13) en (10-14) e integrando,

$$\ln K = - \frac{\Delta H_O}{RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta \beta}{2R} T + \frac{\Delta \gamma}{6R} T^2 + I \quad (10-15)$$

Por tanto, si se conoce el valor de K a dos temperaturas, - se sustituyen en (10-15) y se evalúan las dos constantes ΔH_O e I , obteniéndose entonces una expresión para evaluar K a cualquier temperatura.

3.- Si se dispone del valor de ΔH° y K a determinadas temperaturas se puede evaluar la constante ΔH_O con la ecuación (10-13) y luego I con (10-15). Tendremos entonces la ecuación (10-15) con sus dos constantes evaluadas y por tanto podremos calcular a K a cualquier temperatura.

4.- Sustituyendo la ecuación (10-7) en (10-15) se tiene,

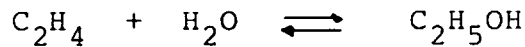
$$\Delta G^\circ = \Delta H_O - \Delta \alpha T \ln T - \frac{\Delta \beta}{2} T^2 - \frac{\Delta \gamma}{6} T^3 - IRT \quad (10-16)$$

Este es el más utilizado pues sólo se necesitan datos térmicos, ΔG° y ΔH° . Con ΔH° se evalúa ΔH_O en la ecuación (10-13) y con ΔG° se determina I con (10-16). Luego de ésto se determina K con la ecuación (10-15). En la tabla 2.18 del Apéndice 2 se encuentran los valores de las G_1° .

EJEMPLO 10.5.- Determine una expresión para evaluar la constante de equilibrio con función de la temperatura para la hidratación del etileno en fase vapor. Los valores experimentales de las constantes de equilibrio son:

$$\begin{array}{ll} T_1 = 418 & K_1 = 6.8 * 10^{-2} \\ T_2 = 593^{\circ}\text{C} & K_2 = 1.9 * 10^{-3} \end{array}$$

La reacción es:



Por definición:

$$\Delta\alpha = \sum v_i \alpha_i$$

$$\Delta\beta = \sum v_i \beta_i \quad \text{y} \quad \Delta\gamma = \sum v_i \gamma_i$$

En la tabla 2.14 del Apéndice 2 se encuentran los α_i , β_i y γ_i y se tiene,

$$= 6.99 - 2.83 - 7.30 = -3.14$$

$$= 0.039741 - 0.028601 - 0.00246 = 0.00874$$

$$= (-11.926 + 8.726 - 0.00) * 10^{-6} = -3.20 * 10^{-6}$$

Sustituyendo dos veces en la ecuación (10-15)

$$\begin{aligned} \ln (6.8 * 10^{-2}) = & - \frac{\Delta H_o}{1.98(418)} - \frac{3.14}{1.98} \ln(418) + \frac{0.00874}{2(1.98)} (418) \\ & - \frac{3.2 * 10^{-6}}{6(1.98)} (418)^2 + I \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln (1.9 * 10^{-3}) = & - \frac{\Delta H_o}{1.98(593)} - \frac{3.14}{1.98} \ln(593) + \frac{0.00874}{2(1.98)} (593) \\ & - \frac{3.20 * 10^{-6}}{6(1.98)} (593)^2 + I \end{aligned}$$

Despejando se tiene que:

$$\Delta H_O = -9.470 \text{ cal} \quad e \quad I = -5.42$$

Luego, la expresión buscada es,

$$\ln K = \frac{4.770}{T} - 1.558 \ln T - 0.00437T^2 + 0.533 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.42$$

EJEMPLO 10.6.- Calcule el valor de la constante en equilibrio a partir de datos térmicos en la conversión de etileno en alcohol etílico a 350°K.

Con los datos de la tabla 2.17 del Apéndice 2 se tiene,

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= -56,030 - 12,496 + 57,798 \\ &= -10,730 \text{ cal/mol-g} \end{aligned}$$

De la tabla 2.18 del apéndice 2,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= -40,130 - 16,282 + 54,635 \\ &= -1780 \text{ cal/mol-g} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación (10-13)

$$\begin{aligned} -10,730 &= \Delta H_O - 3.14(298) + 0.00874(298)^2/2 \\ &\quad - 3.20 \cdot 10^{-6}(298)^3/3 \end{aligned}$$

$$\longrightarrow \Delta H_O = -10,150 \text{ cal/mol-g}$$

Con la ecuación (10-16),

$$\begin{aligned} -1,780 &= -10,150 + 3.14(298)^2 \ln(298) - \frac{0.00874}{2}(298)^2 \\ &\quad + \frac{3.20 \cdot 10^{-6}}{2}(298)^6 - IRT \longrightarrow I = -5.78 \end{aligned}$$

Con la ecuación (10-15),

$$\ln K = \frac{-10,150}{198(350)} - \frac{3.14}{1.98} \ln(350) + \frac{0.00874}{2(1.98)} (350) - \frac{3.20 \cdot 10^{-6}}{6(1.98)} (350)^2 - 5.78$$

$$\rightarrow K = 2.6 \cdot 10^{-13}$$

10.6 CALCULOS DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES QUIMICAS.

Sustituyendo la ecuación (8-12) en (10-9) se tiene que,

$$K = P^V \prod (Y_i \hat{\phi}_i)^{V_i} = K_Y K_{\phi} K_P \quad (10-17)$$

donde $V = \sum V_i$.

Puesto que según la ecuación (10-10) K sólo varía con la temperatura, variaciones en la presión hacen que varíen los valores de K_Y , K_{ϕ} y K_P , de tal forma que su producto permanezca constante. A la ecuación (10-17) se le pueden hacer varias simplificaciones que son:

A).- Solución Ideal:- Para una solución ideal $\hat{\phi}_i = \phi_i$, por tanto la ecuación (10-17) se transforma en:

$$K = P^V \prod (Y_i \phi_i)^{V_i} = K_Y K_{\phi} K_P \quad (10-18)$$

B).- Gas ~~Real~~ ^{Real}:- Cuando se tiene un gas ideal $\phi_i = 1$ y la constante de equilibrio toma la forma

$$K = P^V \prod Y_i^{V_i} = K_P K_Y \quad (10-19)$$

C).- Fase Líquida:- Para reacciones en fase líquida se puede demostrar que K viene dada por la fórmula,

$$K = \left[(X_i \varphi_i)^{V_i} \right] \exp \left[\frac{P - 1}{RT} \sum (v_i V_i) \right] \quad (10-20)$$

El término exponencial generalmente vale 1 con la excepción de cuando se trabaja con presiones altas. Por tanto la última ecuación se transforma en

$$K = \prod (X_i \varphi_i)^{V_i} \quad (10-21)$$

Si la solución líquida es ideal $\varphi = 1$ por lo que se tiene la expresión matemática de la LEY DE ACCION DE LAS MASAS,

$$K = \prod X_i^{V_i} \quad (10-22)$$

Como las soluciones de los líquidos son generalmente no - ideales, esta ley proporciona resultados en la mayoría de los casos deficientes.

Las relaciones entre la coordenada de reacción con la temperatura y la presión se deducen de la ecuación (10-19) y estas son:

$$\left[\left(\frac{\partial E_e}{\partial T} \right)_P \right] = \left[\frac{K_Y}{RT^2} \frac{dE_e}{dK_Y} \right] \Delta H^\circ \quad (10-23)$$

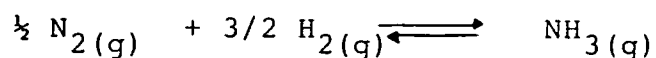
y

$$\left[\left(\frac{\partial E_e}{\partial P} \right)_T \right] = \left[\frac{K_Y}{P} \frac{dE_e}{dK_Y} \right] (-V) \quad (10-24)$$

Los términos entre corchetes son siempre positivos, por lo que los signos de las derivadas de la izquierda --

vienen dados por los valores de ΔH° y de V . De ésto se infiere que: 1) A presión constante, cuando una reacción es endotérmica, ΔH° es positivo, por lo que un aumento de la temperatura provocaría un aumento de E_e y por tanto un aumento de la conversión. En cambio, si la reacción es exotérmica un aumento de la temperatura disminuye la conversión. 2) A temperatura constante, una reacción con V positivo disminuirá su conversión al aumentar la presión.- Si V fuera negativo un aumento en la presión provocaría un aumento en la conversión.

EJEMPLO 10.7.- La reacción para la producción comercial de amoníaco es



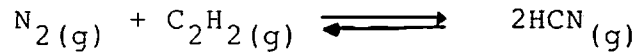
¿En cuáles condiciones de presión y temperatura pueden obtenerse los más altos rendimientos si la entalpia estandard de la reacción a 25°C es -11,040 cal/mol-g?

Por definición,

$$V = \sum V_i = -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} + 1 = -1$$

Puesto que $V = (-)$, de la ecuación (10-24) se colige que un aumento en la presión aumenta la conversión. Como $\Delta H^\circ = (-)$ un aumento en la temperatura disminuye la conversión. Por consiguiente, los rendimientos más altos se consiguen con altas presiones y bajas temperaturas.

EJEMPLO 10.8.- Uno de los métodos más económicos para producir cianuro de hidrógeno es el que emplea la nitrogenación gaseosa del acetileno de acuerdo con la siguiente ecuación:



A.- Si a un reactor que opera a 300°C y 1 Atm se alimentan las proporciones estequiométricas de N_2 y C_2H_2 , ¿cuál es la máxima cantidad molar de HCN en los productos? B.- Si se eleva la presión a 200 Atm, ¿cuál sería la nueva fracción molar? Para esta reacción $\Delta G^\circ = 7190 \text{ cal/mol-g}$.

Como la temperatura es alta y la presión es baja, la mezcla gaseosa puede considerarse como ideal. Con la ecuación (10-7),

$$\begin{aligned} \ln K &= \sum_i V_i G_i^\circ / RT = \Delta G^\circ / RT \\ &\longrightarrow K = \text{Exp}(\Delta G^\circ / RT) \\ &\longrightarrow K = \text{Exp} - \frac{7190}{1.98(300+273)} = 1.809 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

De la ecuación (10-2):

$$\begin{aligned} \int_{0.5}^{N_{\text{N}_2}} dN_{\text{N}_2} &= -1 \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{N}_2} = 0.5 - E \longrightarrow Y_{\text{N}_2} = 0.5 - E \\ \int_{0.5}^{N_{\text{C}_2\text{H}_2}} dN_{\text{C}_2\text{H}_2} &= -1 \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.5 - E \longrightarrow Y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.5 - E \\ \int_0^{N_{\text{HCN}}} dN_{\text{HCN}} &= 2 \int_0^E dE \longrightarrow N_{\text{HCN}} = 2E \longrightarrow Y_{\text{HCN}} = 2E \\ &\longrightarrow \frac{N_{\text{HCN}}}{N_T} = 1 \end{aligned}$$

$$V = -1 - 1 + 2 = 0$$

$$\rightarrow K = P^{\circ} Y_i^{Vi} = \frac{4E^2}{(0.5 - E)^2} = 1.809 \cdot 10^{-3}$$

$$\rightarrow E = 0.0104$$

La máxima composición de HCN será la que corresponda a la conversión de equilibrio. Por tanto,

$$Y_{\text{máx HCN}} = 2E = 2(0.0104) = 0.0208$$

Es importante resaltar que las conversiones más elevadas no son siempre las más usadas en los procesos industriales debido a que el tiempo en que éstas se alcanzan es en la mayoría de los casos muy alto. La elección final de las condiciones en las que se llevará una reacción dependen de la justa evaluación de los datos cinéticos y de equilibrio disponibles.

B.- A 200 Atm la suposición de gas ideal no es correcta. Se asume entonces que la solución es ideal y se usa la ecuación (10-18). El coeficiente de fugacidad se calcula con la ecuación (8-19). Los coeficientes B° y B' se consiguen con las ecuaciones (2-31) y (2-32).

Las constantes críticas y los factores acéntricos aparecen en el Apéndice 2.12. En la siguiente tabla se presenta un resumen de los cálculos.

COMPUESTO	N ₂	C ₂ H ₂	HCN
T _C (°K)	126.2	308.3	456.8
P _C (Atm)	33.5	60.6	53.2
W	0.040	0.184	0.399
Tr	4.54	1.86	1.25
Pr	5.97	3.30	3.76
B°	0.046	-0.073	-0.21
B'	0.14	0.13	0.072
Ø	1.07	0.92	0.58

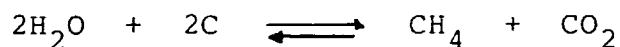
Por tanto, para la nueva presión se tiene que,

$$\begin{aligned}
 \pi_{Y_i}^{Vi} &= P^{-V} \pi_{\phi_i}^{-Vi} K \\
 &= (200)^0 (0.58^{-2} / 1.07 \cdot 0.92) (1.809 \cdot 10^{-3}) \\
 &= 5.29 \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rightarrow \frac{4E^2}{(0.5 - E)^2} &= 5.29 \cdot 10^{-3} \rightarrow E = 0.27 \\
 &\rightarrow Y_{\text{HCNmáx}} = 0.54
 \end{aligned}$$

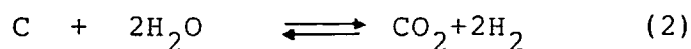
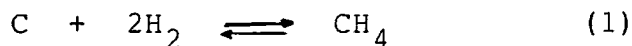
Es importante resaltar que la variación de la conversión responde al hecho de que el gas deja de comportarse - como ideal, y no a la variación de la presión puesto que $V = 0$.

EJEMPLO 10.9.- Se está diseñando un proceso industrial para obtener metano a partir de carbono y vapor de agua. La reacción que se pretende implementar es:



¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 352°C?

En el Apéndice 3.1 se encuentran las siguientes reacciones:



Sumando (1) y (2) se tiene la reacción buscada. Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \\ &= -RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 \end{aligned}$$

$$\longrightarrow \ln K = \ln K_1 + \ln K_2$$

A 353°C, en el Apéndice mencionado se encuentra que:

$$\ln K_1 = 4.1 \quad \text{y} \quad \ln K_2 = -5.8$$

$$\longrightarrow \ln K = 4.1 - 5.8 = -1.7 \longrightarrow K = 0.183$$

10.7 EQUILIBRIO EN REACCIONES MULTIPLES.

Cuando se tiene un sistema en el que ocurren varias reacciones al mismo tiempo se utilizan los mismos métodos desarrollados en los acápites anteriores a fin de determinar los parámetros que nos interesan evaluar. El número

de reacciones independientes se determina tal como en la sección 10.2. Para cada reacción existirá una coordenada de reacción y una constante de equilibrio, de modo que las nuevas ecuaciones de equilibrio son:

$$K_j = \prod a_i^{v_{i,j}} \quad (10-25)$$

$$K_j = \prod f_i^{v_{i,j}} \quad (10-26)$$

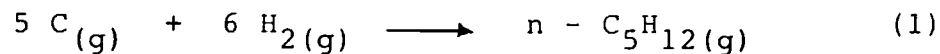
$$\text{y} \quad \prod y_i^{v_{i,j}} = P^{-V_j} K_j \quad (10-27)$$

EJEMPLO 10.10.- Estime la composición de equilibrio a 400°K y 1 Atm de una mezcla gaseosa que contenga los tres isómeros: n-pentano (1), isopentano (2) y neopentano (3). - Las energías libres standards de formación a 400°K son:

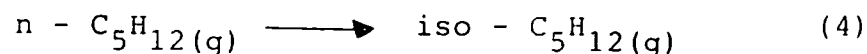
$$\Delta G_f^\circ(1) = 9600 \text{ cal/mol-g}; \quad \Delta G_f^\circ(2) = 8220 \text{ cal/mol-g} \quad \text{y}$$

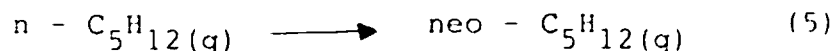
$$\Delta G_f^\circ(3) = 8990 \text{ cal/mol-g}.$$

Para determinar el número de reacciones independientes seguimos el procedimiento de la sección 10.2:



Restando (1) de (2) y de (3) se tienen las siguientes dos reacciones independientes:





Designando a la ecuación (4) y (5) por los subíndices (1) y (2), respectivamente y calculando V se tiene,

$$V = \sum V_{i,j} \longrightarrow V_i = 1 - 1 = 0 \longrightarrow V_2 = 1 - 1 = 0$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (10-27) se tiene,

$$Y_2 = Y_1 K_1 \quad (6)$$

$$Y_3 = Y_1 K_2 \quad (7)$$

Con $Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1$ y las ecuaciones (6) y (7) se llega a
 $Y_1 = 1/(1+K_1+K_2)$, $Y_2 = K_1/(1+K_1+K_2)$, $Y_3 = K_2/(1+K_1+K_2)$
 (8)

Los nuevos ΔG_f° son:

$$\Delta G_1^\circ = 8220 - 9600 = -1380 \text{ cal/mol-g}$$

$$\Delta G_2^\circ = 8990 - 9600 = -610 \text{ cal/mol-g}$$

Con la ecuación (10-7):

$$\begin{aligned} K_1 &= \text{Exp}(-\Delta G_1^\circ/RT) = \text{Exp} -(-1380/1.987 \cdot 400) \\ &= 5,676 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \text{Exp}(-\Delta G_2^\circ/RT) = \text{Exp} -(-610/1.987 \cdot 400) \\ &= 2,154 \end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones de (8) se tiene el resultado que es:

$$Y_1 = 0.113 \quad Y_2 = 0.643 \quad Y_3 = 0.244$$

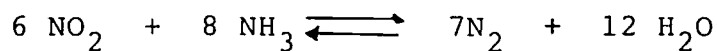
El método anterior para la determinación de las variables envueltas en equilibrios de reacciones múltiples tiene la desventaja de que con mucha frecuencia se presentan ecuaciones muy complejas, casi imposibles de resolver. Además, la diversidad de las ecuaciones que se obtienen no permite que se puedan elaborar métodos de computación para su resolución. En vista de eso, se ha ideado un procedimiento numérico para la resolución de estos casos por computadoras. Dicho método no es presentado aquí por razones de espacio. Está basado en el planteamiento de ecuaciones que expresen la energía libre total de Gibbs de un sistema como función de las variables buscadas y la obtención de dichas variables para cuando el sistema está en equilibrio, o sea, cuando las ecuaciones anteriores presentan valores mínimos.

PROBLEMAS:

- 10.1.- Determine el número de grados de libertad de los sistemas siguientes: A.- Un reactor en el que ocurre la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. B.- El sistema anterior utilizando aire como medio portador de oxígeno, compuesto de 79% de N_2 y 21% de O_2 . C.- El sistema del inciso B utilizando aire con la siguiente composición: 21% de O_2 , 78.1% de N_2 y 0.9% de argón. D.- Una mezcla químicamente reactiva con las

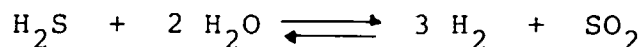
fases sólidas totalmente inmiscibles, compuesta por las siguientes sustancias: $\text{ZnO}_{(g)}$, $\text{ZnSO}_{4(g)}$, $\text{SO}_{2(g)}$, $\text{SO}_{3(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$.

- 10.2.- El dióxido de nitrógeno, un gas tóxico, se produce en las combustiones industriales de desperdicios de sustancias nitrogenadas. Para su remoción de los gases de desecho se plantea la siguiente reacción entre dicha sustancia y el amoníaco



¿Es factible dicho proceso?

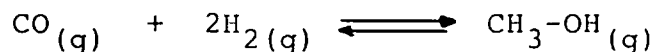
- 10.3.- Desarrolle expresiones generales que predigan las fracciones molares como función de la coordenada de reacción para un sistema, inicialmente constituido por cantidades equimolares de H_2S y H_2O , en el que ocurre el siguiente cambio químico:



- 10.4.- A un reactor se alimentan en cantidades estequiométricas dos corrientes de Hidrógeno y Monóxido de Carbono, produciéndose metano y agua. ¿Cuál es la expresión que relaciona la constante de equilibrio con la coordenada de reacción?

10.5.- La disociación fraccional de N_2O_4 a NO_2 , a 35°C y 1 Atm, es 0.27. A)- Calcule la constante de equilibrio si la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa. B)- A una presión de 100 mmHg, ¿cuál es el valor de la coordenada de reacción de equilibrio? C)- Calcule el calor de reacción si la constante de equilibrio de esa reacción vale 0.664 y 0.141 a 318 y 298°K , respectivamente.

10.6.- A escala industrial puede obtenerse metanol mediante la hidrogenación de monóxido de carbono en fase vapor, por medio de la siguiente reacción



Cuando esa reacción se lleva a cabo a 400°K y 1 Atm, los productos de equilibrio que salen del reactor - contienen un 35% de hidrógeno. Asumiendo comportamiento ideal, ¿cuál es la composición en CO y $\text{CH}_3\text{-OH}$ en el producto en equilibrio? Si la reacción se lleva a cabo a 550°K y 1 Atm, ¿cómo sería la nueva composición en H_2 , mayor o menor? Considere que $K=1.52$ y $\Delta H^\circ = -22,580 \text{ cal}$ a 400°K , para la reacción presentada.

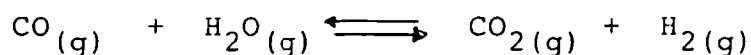
10.7.- Calcule la constante de equilibrio a 550°C para la formación de amoníaco, con los datos presentados en el Apéndice .

10.8.- Utilizando los datos del problema anterior, calcule la máxima conversión posible para la transformación de nitrógeno en amoníaco a 500°C y 200 Atm, asumiendo que se alimentan al reactor 4 moles de hidrógeno por mol de nitrógeno.

10.9.- ¿Cuál es la fracción de etano que podría deshidrogenarse a 800°K y 7 Atm en la conversión de este a etileno?

10.10.- ¿Cuál es la temperatura de calcinación del carbonato de calcio a la presión atmosférica?

10.11.- Hidrógeno gaseoso puede producirse a escala industrial por medio de la siguiente reacción:



Demuestre que a una temperatura y presión específica la máxima conversión se obtiene cuando los reactivos se alimentan en proporción estequiométrica.

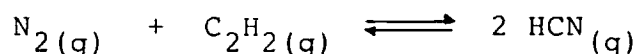
10.12.- El butadieno, una materia prima esencial en la producción de plásticos, caucho, pinturas, etc. Puede obtenerse por medio de la deshidrogenación catalítica de 1-Buteno en fase gas, mediante la reacción siguiente:

$$\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$$

Con el fin de atenuar reacciones no deseadas, el 1-Buteno se diluye con vapor antes de entrar al reactor, en una proporción de 12 moles de vapor por mol de 1-Buteno. ¿Cuál es la temperatura a la que debe operarse el reactor si se pretende obtener una conversión de 40%, con una presión de 3 Atm? Los valores de ΔG_f° son:

	600°K	700°K	800°K	900°K
1,3 Butadieno	46,780	50,600	54,480	58,400
1-Butano	36,070	42,730	49,450	56,250

- 10.13.- El ácido cianídrico puede obtenerse por nitrógenación directa del acetileno en fase gas de acuerdo con la siguiente reacción:



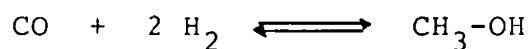
Para un proyecto particular, se pretenden alimentar los reactivos en proporción estequiométrica a un reactor que operará a 300°C. Calcule la composición del producto si dicho reactor opera a: a)- 1 Atm, b)- 250 Atm.

- 10.14.- En países donde abunda el petróleo se obtiene etanol por hidratación de etileno en fase gas. En un proceso determinado la alimentación a un reactor que opera a 140°C y 1.5 Atm, consta de 30% en mol de --

etileno y 70% de vapor. ¿Cuál es la composición de los productos?

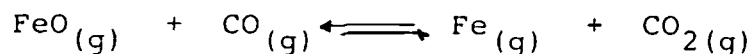
10.15.- En INTERQUIMICA, una empresa nacional productora de ácido sulfúrico, se efectúa la oxidación de SO_2 a SO_3 como etapa intermedia del proceso global. Para realizar dicha conversión se alimenta a un reactor catalítico un gas proveniente de quemadores de azufre que contiene 12% de SO_2 , 8% de O_2 y 80% de N_2 , en base molar. ¿Cuál es la composición de los gases que salen del reactor si este opera a 1 Atm y 600°C ?

10.16.- El metanol se produce industrialmente haciendo reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno, de acuerdo con la reacción,



Si se usa un 20% de exceso de CO y se efectúa la reacción a 20 Atm y 25°C , ¿cuál es la conversión de H_2 a alcohol? ¿Cuánto calor es liberado o consumido por mol de CO que reacciona?

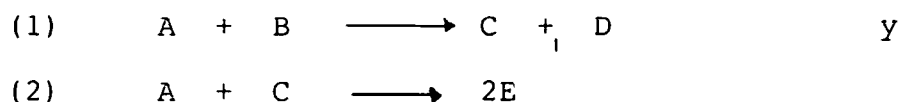
10.17.- El óxido ferroso se reduce a hierro haciendo pasar sobre él una mezcla de 20% de CO y 80% de N_2 a una temperatura de 1000°C y una presión de 1 Atm:



A 1000°C, el ΔG° de esta reacción es de 23,000 cal/mol. Si se introducen 28.32 M³ de CO (a 1000°C y 1 Atm) y se permite alcanzar el equilibrio, ¿cuántos kilogramos de hierro se formarán?

10.18.- ¿A qué presión debe operarse el reactor del problema 10.15 para elevar la conversión hasta 85%?

10.19.- En un reactor a 15 Atm ocurren las siguientes reacciones:



Los reactivos se alimentan en una proporción de dos moles de A por mol de B. ¿Cuál es la composición de la mezcla de reacción si a la temperatura a la que ocurre la reacción las constantes de equilibrio tienen los valores de $K_1 = 2.667$ y $K_2 = 3.20$?

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Fruto de consultas con planes de estudios de Termodinámica de universidades nacionales y extranjeras, con textos actualizados, con personas expertas en la materia y de nuestras propias inferencias e investigaciones, se concluye que, en las actuales condiciones económicas y - tecnológicas de nuestro país, los programas para las asignaturas Termodinámica Química I y II más¹ adecuados son los que se presentan en el índice de esta tesis (para no ser redundantes no se repiten aquí dichos programas). La parte correspondiente a Termodinámica Química I va hasta el capítulo VI, correspondiéndole el resto a la Termodinámica Química II.

Puesto que la acepción Termodinámica Química se refiere específicamente a la Termodinámica del equilibrio químico y la asignatura de Termodinámica en la carrera de Ingeniería Química abarca conceptos muchos más amplios que esos, se colige que el nombre de dicha asignatura no es adecuado.

'RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

Se recomienda lo siguiente:

- Adoptar los programas propuestos como los oficiales para las asignaturas Termodinámica Química I y II y utilizar el texto presentado en esta tesis para su impartición.
- Realizar una investigación para que, en base al desenvolvimiento y asimilación de los estudiantes y al grado de finalización de los programas impartidos, - se determine hasta que punto es conveniente y adecuada la delimitación de las asignaturas Termodinámica Química I y II en el capítulo VI del texto presentado.
- Cambiarle el nombre a las asignaturas de Termodinámica Química I y II por el de Termodinámica para Ingeniería Química I y II.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA EN LA INGENIERIA QUIMICA.
Smith-Van Ness
Editorial McGraw-Hill, 1982.
Primera Edición en Español.-
- 2) FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA.
Gordon-Wylen-Sontag
Editorial Limusa, 1980.
Novena Reimpresión.-
- 3) TERMODINAMICA.
J. P. Holman
Editorial McGraw-Hill, 1974.
Segunda Edición en Español.
- 4) TERMODINAMICA.
José A. Manrique - Rafael S. Cardenas
Editorial Trillas, 1983.
Segunda Edición.-
- 5) TEORIA Y PROBLEMAS DE TERMODINAMICA.
Abott - Michael M. - Van Ness
Series Schaum, 1972.
Primera Edición.-

- 6) TERMODINAMICA QUIMICA PARA INGENIEROS.
Balzhiser - Samuels - Eliassen
Editorial Prentice/Hall Internacional. Primera Edición en Español, 1974.-
- 7) FOUNDATIONS OF THERMODINAMIC ANALYSIS. PARTE III.
Sliecevich - Powers - Ewbank
Editorial McGraw-Hill, 1971.
Tercera Edición.-
- 8) INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA, CLASICA Y ESTADISTICA.
Gordon - Wylen - Sontag
Editorial Limusa, 1984.-
- 9) CHEMICAL AND ENGINEERING THERMODYNAMICS
Stanley I. Sandler
Editorial John Wiley & Sons., 1977.
Primera Edición.-
- 10) MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO.
Perry y Colaboradores
Editorial McGraw-Hill,
Segunda Edición en Español, 1982.-
- 11) FISICO-QUIMICA.
Gilbert W. Castellan
Editorial Fondo Educativo Latinoamericano, 1980.-
- 12) PRINCIPIOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS.
Hougen - Watson - Ragatz
Editorial Jhon Wiley and Sons, 1959, 1ra. Edición.-

- 13) CALOR Y THERMODINAMICA.
Mark W. Zemansky
Editorial Aguilar, 1968.
Primera Edición.-
- 14) THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS.
R. C. Reed - T.K. Sherwood
McGraw-Hill, 1966.
Segunda Edición.-
- 15) STATISCAL THEMODYNAMICS.
John F. Lee
Editorial Reading, 1963
Primera Edición.-
- 16) BASIC ENGINEERING THERMODINAMICS.
Zemansky - Van Ness
Editorial McGraw-Hill, 1966.
- 17) PROGRAMAS DE ESTUDIOS DE UNIVERSIDADES EXTRANJERAS
Y NACIONALES: Universidad Nacional Autónoma de México,
Universidad Veracruzana, Universidad Nacio-
nal Pedro Henríquez Ureña, etc.
- 18) EQUILIBRIUM THERMODINAMICS.
J. Coull - E.D. Stewart
Editorial John Wiley and Sons, 1964.-
- 19) REVISTAS DE INGENIERIA QUMICA: Chemical Engineering
Progress, Hidrocarbon Processing, e Ingeniería
Química.-

- 20) PRINCIPIOS DE OPERACIONES UNITARIAS
Foust-Wenzel-Clump-Maus-Andersen
Editorial C.E.C.S.A., 1985.
Decimo-séptima Reimpresión.-
- 21) TERMODINAMICA PARA QUIMICOS
Samuel Glasstone
Editorial Aguilar, 1966.
Quinta Edición.-
- 22) ELEMENTS OF STATISTICAL THERMODYNAMICS.
Leonard K. Nash
Editorial Addison-Wesley, 1968.
Segunda Edición.-
- 23) TERMODINAMICA.
Obert-Gaggisli
Editorial McGraw-Hill, 1965.-

A P E N D I C E S

APENDICE I

FACTORES DE CONVERSION

<u>MAGNITUD</u>	<u>CONVERSION</u>
Longitud	$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$ $= 3.28 \text{ pies}$ $= 39.37 \text{ plg}$ $1 \text{ pie} = 12 \text{ plg}$ $1 \text{ plg} = 2.54 \text{ cm}$
Masa	$1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ $= 2.2046 \text{ lbm}$ $1 \text{ lbm} = 16 \text{ onzas}$ $= 453.6 \text{ g}$
Presión	$1 \text{ Atm} = 1.013 \text{ bar}$ $= 14.7 \text{ psia}$ $= 760 \text{ mmHg}$ $1 \text{ psia} = 0.0703 \text{ kgf/cm}^2$ $= 0.06895 \text{ bar}$
Volumen	$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$ $= 10^3 \text{ lit}$ $= 35.315 \text{ pie}^3$ $= 264.172 \text{ gal}$ $1 \text{ gal} = 3.785 \text{ lit}$
Densidad	$1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$ $= 10^3 \text{ g/lit}$ $= 62.43 \text{ lbm/pie}^3$ $= 8.345 \text{ lbm/gal}$

Continuación Apéndice 1.....

MAGNITUDCONVERSION

Energía

1 Joule = 10^7 erg
 = 0.239 cal
 = $9.869 \text{ cm}^3\text{-atm}$
 = 0.736 pie-lbf
 = $9.478 \cdot 10^{-4}$ BTU

1 BTU = 252 cal
 = 778.2 pie-lbf
 = $0.3676 \text{ pie}^3\text{-atm}$

Potencia

1 Hp = 0.7457 Kw
 = 178.227 cal/seg
 = 550 pie.lbf/seg
 = 42.408 BTU/min
 = 2545 BTU/Hr

1 cv = 632 Kcal/Hr
 = 2506.3 BTU/Hr

APENDICE 2: PROPIEDADES DE SUSTANCIAS
PURAS

APENDICE 2.1: Tabla de Vapor de Agua Saturado (T) (6).

Temp Fahr t	Pre abs lb/pulg ² p	Volumen específico			Entalpia			Entropia			Temp Fare t
		Líquido Sat v _f	Vapor Evap v _g	Sat v _g	Líquido Sat h _f	Vapor Evap h _g	Sat h _g	Líquido Sat s _f	Vapor Evap s _g	Sat s _g	
32.0	0.08859	0.016027	1304.7	1304.7	0.0179	1075.5	1075.5	0.0000	2.1873	2.1873	32.0
34.0	0.09600	0.016021	1061.9	1061.9	1.996	1074.4	1076.4	0.0041	2.1767	2.1807	34.0
36.0	0.10395	0.016020	7839.0	7839.0	4.008	1073.2	1077.2	0.0081	2.1651	2.1732	36.0
38.0	0.11249	0.016019	2634.1	2634.2	6.018	1072.1	1078.1	0.0122	2.1541	2.1663	38.0
40.0	0.12163	0.016019	2445.8	2445.8	8.027	1071.0	1079.0	0.0162	2.1432	2.1554	40.0
42.0	0.13143	0.016019	2272.4	2272.4	10.035	1069.8	1079.9	0.0202	2.1325	2.1527	42.0
44.0	0.14192	0.016019	2112.8	2112.8	12.041	1068.7	1080.7	0.0242	2.1217	2.1459	44.0
46.0	0.15311	0.016020	1965.7	1965.7	14.047	1067.6	1081.6	0.0282	2.1111	2.1393	46.0
48.0	0.16514	0.016021	1830.0	1830.0	16.051	1066.4	1082.5	0.0321	2.1006	2.1327	48.0
50.0	0.17796	0.016023	1704.8	1704.8	18.054	1065.3	1083.4	0.0361	2.0901	2.1262	50.0
52.0	0.19165	0.016024	1589.2	1589.2	20.057	1064.2	1084.2	0.0400	2.0798	2.1197	52.0
54.0	0.20625	0.016026	1482.4	1482.4	22.058	1063.1	1085.1	0.0439	2.0695	2.1134	54.0
56.0	0.22183	0.016028	1383.6	1383.6	24.059	1061.9	1086.0	0.0478	2.0593	2.1070	56.0
58.0	0.23843	0.016031	1292.2	1292.2	26.060	1060.8	1086.9	0.0516	2.0491	2.1008	58.0
60.0	0.25611	0.016033	1207.6	1207.6	28.060	1059.7	1087.7	0.0555	2.0391	2.0946	60.0
62.0	0.27494	0.016036	1129.2	1129.2	30.059	1058.5	1088.6	0.0593	2.0291	2.0885	62.0
64.0	0.29497	0.016039	1056.5	1056.5	32.058	1057.4	1089.5	0.0632	2.0192	2.0824	64.0
66.0	0.31626	0.016043	989.0	989.1	34.056	1056.3	1090.4	0.0670	2.0094	2.0764	66.0
68.0	0.33889	0.016046	926.5	926.5	36.054	1055.2	1091.2	0.0708	1.9996	2.0704	68.0
70.0	0.36292	0.016050	868.3	868.4	38.052	1054.0	1092.1	0.0745	1.9900	2.0645	70.0
72.0	0.38844	0.016054	814.3	814.3	40.049	1052.9	1093.0	0.0783	1.9804	2.0587	72.0
74.0	0.41550	0.016058	764.1	764.1	42.046	1051.8	1093.8	0.0821	1.9708	2.0529	74.0
76.0	0.44420	0.016063	717.4	717.4	44.043	1050.7	1094.7	0.0858	1.9614	2.0472	76.0
78.0	0.47461	0.016067	673.8	673.9	46.040	1049.5	1095.6	0.0895	1.9520	2.0415	78.0
80.0	0.50683	0.016072	633.3	633.3	48.037	1048.4	1096.4	0.0932	1.9426	2.0359	80.0
82.0	0.54093	0.016077	595.5	595.5	50.033	1047.3	1097.3	0.0969	1.9334	2.0303	82.0
84.0	0.57702	0.016082	560.3	560.3	52.029	1046.1	1098.2	0.1006	1.9242	2.0248	84.0
86.0	0.61518	0.016087	527.5	527.5	54.026	1045.0	1099.0	0.1043	1.9151	2.0193	86.0
88.0	0.65551	0.016093	496.8	496.8	56.022	1043.9	1099.9	0.1079	1.9060	2.0139	88.0
90.0	0.69813	0.016099	468.1	468.1	58.018	1042.7	1100.8	0.1115	1.8970	2.0086	90.0
92.0	0.74313	0.016105	441.3	441.3	60.014	1041.6	1101.6	0.1152	1.8881	2.0033	92.0
94.0	0.79062	0.016111	416.3	416.3	62.010	1040.5	1102.5	0.1188	1.8792	1.9980	94.0
96.0	0.84072	0.016117	392.8	392.9	64.006	1039.3	1103.3	0.1224	1.8704	1.9928	96.0
98.0	0.89356	0.016123	370.9	370.9	66.003	1038.2	1104.2	0.1260	1.8617	1.9876	98.0
100.0	0.94924	0.016130	350.4	350.4	67.999	1037.1	1105.1	0.1295	1.8530	1.9825	100.0
102.0	1.00789	0.016137	331.1	331.1	69.995	1035.9	1105.9	0.1331	1.8444	1.9775	102.0
104.0	1.06965	0.016144	313.1	313.1	71.992	1034.8	1106.8	0.1366	1.8358	1.9725	104.0
106.0	1.1347	0.016151	296.16	296.16	73.99	1033.6	1107.6	0.1402	1.8273	1.9675	106.0
108.0	1.2030	0.016158	280.28	280.30	75.98	1032.5	1108.5	0.1437	1.8188	1.9626	108.0
110.0	1.2750	0.016165	265.37	265.39	77.98	1031.4	1109.3	0.1472	1.8105	1.9577	110.0
112.0	1.3505	0.016173	251.37	251.38	79.98	1030.2	1110.2	0.1507	1.8021	1.9528	112.0
114.0	1.4299	0.016180	238.21	238.22	81.97	1029.1	1111.0	0.1542	1.7938	1.9480	114.0
116.0	1.5133	0.016188	225.84	225.85	83.97	1027.9	1111.9	0.1577	1.7856	1.9433	116.0
118.0	1.6009	0.016196	214.20	214.21	85.97	1026.8	1112.7	0.1611	1.7774	1.9386	118.0
120.0	1.6927	0.016204	203.25	203.26	87.97	1025.6	1113.6	0.1646	1.7693	1.9339	120.0
122.0	1.7891	0.016213	192.94	192.95	89.96	1024.5	1114.4	0.1680	1.7613	1.9293	122.0
124.0	1.8901	0.016221	183.23	183.24	91.96	1023.3	1115.3	0.1715	1.7533	1.9247	124.0
126.0	1.9959	0.016229	174.08	174.09	93.96	1022.2	1116.1	0.1749	1.7453	1.9202	126.0
128.0	2.1068	0.016238	165.45	165.47	95.96	1021.0	1117.0	0.1783	1.7374	1.9157	128.0
130.0	2.2230	0.016247	157.32	157.33	97.96	1019.8	1117.8	0.1817	1.7295	1.9112	130.0
132.0	2.3445	0.016256	149.64	149.66	99.95	1018.7	1118.6	0.1851	1.7217	1.9068	132.0
134.0	2.4717	0.016265	142.40	142.41	101.95	1017.5	1119.5	0.1884	1.7140	1.9024	134.0
136.0	2.6047	0.016274	135.55	135.57	103.95	1016.4	1120.3	0.1918	1.7063	1.8980	136.0
138.0	2.7438	0.016284	129.09	129.11	105.95	1015.2	1121.1	0.1951	1.6986	1.8937	138.0
140.0	2.8892	0.016293	122.98	123.00	107.95	1014.0	1122.0	0.1985	1.6910	1.8895	140.0
142.0	3.0411	0.016303	117.21	117.22	109.95	1012.9	1122.8	0.2018	1.6834	1.8852	142.0
144.0	3.1997	0.016312	111.74	111.76	111.95	1011.7	1123.6	0.2051	1.6759	1.8810	144.0
146.0	3.3653	0.016322	106.58	106.59	113.95	1010.5	1124.5	0.2084	1.6684	1.8769	146.0
148.0	3.5381	0.016332	101.68	101.70	115.95	1009.3	1125.3	0.2117	1.6610	1.8727	148.0
150.0	3.7184	0.016343	97.05	97.07	117.95	1008.2	1126.1	0.2150	1.6536	1.8686	150.0
152.0	3.9065	0.016353	92.66	92.68	119.95	1007.0	1126.9	0.2183	1.6463	1.8646	152.0
154.0	4.1025	0.016363	88.50	88.52	121.95	1005.8	1127.7	0.2216	1.6390	1.8606	154.0
156.0	4.3068	0.016374	84.56	84.57	123.95	1004.6	1128.6	0.2248	1.6318	1.8566	156.0
158.0	4.5197	0.016384	80.82	80.83	125.96	1003.4	1129.4	0.2281	1.6245	1.8526	158.0
160.0	4.7414	0.016395	77.27	77.29	127.96	1002.2	1130.2	0.2313	1.6174	1.8487	160.0
162.0	4.9722	0.016406	73.90	73.92	129.96	1001.0	1131.0	0.2345	1.6103	1.8448	162.0
164.0	5.2124	0.016417	70.70	70.72	131.96	999.8	1131.8	0.2377	1.6032	1.8409	164.0
166.0	5.4623	0.016428	67.67	67.69	133.97	998.6	1132.6	0.2409	1.5961	1.8371	166.0
168.0	5.7223	0.016440	64.78	64.80	135.97	997.4	1133.4	0.2441	1.5892	1.8333	168.0
170.0	5.9926	0.016451	62.04	62.06	137.97	996.2	1134.2	0.2473	1.5822	1.8295	170.0
172.0	6.2736	0.016463	59.43	59.45	139.98	995.0	1135.0	0.2505	1.5753	1.8258	172.0
174.0	6.5656	0.016474	56.95	56.97	141.98	993.8	1135.8	0.2537	1.5684	1.8221	174.0
176.0	6.8690	0.016486	54.59	54.61	143.99	992.6	1136.6	0.2568	1.5616	1.8184	176.0
178.0	7.1840	0.016498	52.35	52.36	145.99	991.4	1137.4	0.2600	1.5548	1.8147	178.0

(Continuación Tabla 2.1) (6).

Temp Fahr t	Pres abs lb _f /polg ² p	Volumen específico			Entalpia			Entropia			Temp Fahr t
		Líquido Sat v _f	Vapor E-vap v _g	Vapor Sat v _g	Líquido Sat h _f	Vapor E-vap h _g	Vapor Sat h _g	Líquido Sat s _f	Vapor E-vap s _g	Vapor Sat s _g	
180.0	7.5110	0.016510	50.21	50.22	148.00	990.3	1131.2	0.2631	1.5480	1.8111	180.0
182.0	7.850	0.016522	48.172	18.189	150.01	989.6	1130.0	0.2662	1.5413	1.8075	182.0
184.0	8.201	0.016534	46.232	46.249	152.01	988.8	1128.8	0.2694	1.5346	1.8040	184.0
186.0	8.568	0.016547	44.383	44.400	154.07	988.0	1140.5	0.2725	1.5279	1.8004	186.0
188.0	8.947	0.016559	42.621	42.638	156.07	987.2	1141.3	0.2756	1.5213	1.7969	188.0
190.0	9.340	0.016572	40.941	40.957	158.04	986.4	1142.1	0.2787	1.5148	1.7934	190.0
192.0	9.747	0.016585	39.337	39.354	160.05	985.6	1142.9	0.2818	1.5082	1.7900	192.0
194.0	10.168	0.016598	37.808	37.824	162.05	984.8	1143.7	0.2848	1.5017	1.7865	194.0
196.0	10.605	0.016611	36.348	36.364	164.06	984.0	1144.4	0.2879	1.4952	1.7831	196.0
198.0	11.058	0.016624	34.954	34.970	166.08	983.2	1145.2	0.2910	1.4888	1.7798	198.0
200.0	11.526	0.016637	33.627	33.639	168.09	982.4	1146.0	0.2940	1.4824	1.7764	200.0
202.0	12.012	0.016650	31.135	31.151	172.11	981.6	1147.5	0.3001	1.4697	1.7698	202.0
204.0	12.568	0.016663	28.862	28.878	176.14	980.8	1149.0	0.3061	1.4571	1.7632	204.0
206.0	13.166	0.016676	26.782	26.799	180.17	980.0	1150.5	0.3121	1.4447	1.7568	206.0
208.0	13.801	0.016689	24.878	24.894	184.20	979.2	1152.0	0.3181	1.4323	1.7505	208.0
210.0	14.474	0.016702	23.131	23.148	188.23	978.4	1153.4	0.3241	1.4201	1.7442	210.0
212.0	15.186	0.016715	21.529	21.545	192.27	977.6	1154.9	0.3300	1.4081	1.7380	212.0
214.0	15.938	0.016728	20.056	20.073	196.31	976.8	1156.3	0.3359	1.3961	1.7320	214.0
216.0	16.730	0.016741	18.701	18.718	200.35	976.0	1157.8	0.3417	1.3842	1.7260	216.0
218.0	17.562	0.016754	17.454	17.471	204.40	975.2	1159.2	0.3476	1.3725	1.7201	218.0
220.0	18.434	0.016767	16.304	16.321	208.45	974.4	1160.6	0.3533	1.3609	1.7142	220.0
222.0	19.346	0.016780	15.243	15.260	212.50	973.6	1162.0	0.3591	1.3494	1.7085	222.0
224.0	20.300	0.016793	14.264	14.281	216.56	972.8	1163.4	0.3649	1.3379	1.7028	224.0
226.0	21.296	0.016806	13.358	13.375	220.62	972.0	1164.7	0.3706	1.3266	1.6972	226.0
228.0	22.334	0.016819	12.520	12.538	224.69	971.2	1166.1	0.3763	1.3154	1.6917	228.0
230.0	23.414	0.016832	11.745	11.762	228.76	970.4	1167.4	0.3819	1.3043	1.6862	230.0
232.0	24.536	0.016845	11.025	11.042	232.83	969.6	1168.7	0.3876	1.2933	1.6808	232.0
234.0	25.700	0.016858	10.358	10.375	236.91	968.8	1170.0	0.3932	1.2823	1.6755	234.0
236.0	26.906	0.016871	9.738	9.755	240.99	968.0	1171.3	0.3987	1.2715	1.6702	236.0
238.0	28.154	0.016884	9.162	9.180	245.08	967.2	1172.5	0.4043	1.2607	1.6650	238.0
240.0	29.444	0.016897	8.627	8.644	249.17	966.4	1173.8	0.4098	1.2501	1.6599	240.0
242.0	30.776	0.016910	8.1280	8.1453	253.3	965.6	1175.0	0.4154	1.2395	1.6548	242.0
244.0	32.150	0.016923	7.6634	7.6807	257.4	964.8	1176.2	0.4208	1.2290	1.6498	244.0
246.0	33.566	0.016936	7.2301	7.2475	261.5	964.0	1177.4	0.4263	1.2186	1.6449	246.0
248.0	35.024	0.016949	6.8259	6.8433	265.6	963.2	1178.6	0.4317	1.2082	1.6400	248.0
250.0	36.524	0.016962	6.4483	6.4658	269.7	962.4	1179.7	0.4372	1.1979	1.6351	250.0
252.0	38.066	0.016975	6.0955	6.1130	273.8	961.6	1180.9	0.4426	1.1877	1.6303	252.0
254.0	39.650	0.016988	5.7655	5.7830	277.9	960.8	1182.0	0.4479	1.1776	1.6255	254.0
256.0	41.276	0.016999	5.4566	5.4742	282.1	960.0	1183.1	0.4533	1.1676	1.6209	256.0
258.0	42.944	0.017010	5.1673	5.1849	286.3	959.2	1184.1	0.4586	1.1576	1.6162	258.0
260.0	44.654	0.017021	4.8961	4.9138	290.4	958.4	1185.2	0.4640	1.1477	1.6116	260.0
262.0	46.406	0.017032	4.6418	4.6595	294.6	957.6	1186.2	0.4692	1.1378	1.6071	262.0
264.0	48.200	0.017043	4.4030	4.4208	298.7	956.8	1187.2	0.4745	1.1280	1.6025	264.0
266.0	50.036	0.017054	4.1788	4.1966	302.9	956.0	1188.2	0.4798	1.1183	1.5981	266.0
268.0	51.914	0.017065	3.9681	3.9859	307.1	955.2	1189.1	0.4850	1.1086	1.5936	268.0
270.0	53.834	0.017076	3.7699	3.7878	311.3	954.4	1190.1	0.4902	1.0990	1.5892	270.0
272.0	55.796	0.017087	3.5834	3.6013	315.5	953.6	1191.0	0.4954	1.0894	1.5849	272.0
274.0	57.800	0.017098	3.4078	3.4258	319.7	952.8	1191.1	0.5006	1.0799	1.5806	274.0
276.0	59.846	0.017109	3.2423	3.2603	323.9	952.0	1192.7	0.5058	1.0705	1.5763	276.0
278.0	61.934	0.017120	3.0863	3.1044	328.1	951.2	1193.6	0.5110	1.0611	1.5721	278.0
280.0	64.064	0.017131	2.9392	2.9573	332.3	950.4	1194.4	0.5161	1.0517	1.5678	280.0
282.0	66.236	0.017142	2.8002	2.8184	336.5	949.6	1195.2	0.5212	1.0424	1.5637	282.0
284.0	68.450	0.017153	2.6691	2.6873	340.8	948.8	1195.9	0.5263	1.0332	1.5595	284.0
286.0	70.706	0.017164	2.5451	2.5633	345.0	948.0	1196.7	0.5314	1.0240	1.5554	286.0
288.0	73.004	0.017175	2.4279	2.4462	349.3	947.2	1197.4	0.5365	1.0148	1.5513	288.0
290.0	75.344	0.017186	2.3170	2.3353	353.6	946.4	1198.0	0.5416	1.0057	1.5473	290.0
292.0	77.726	0.017197	2.2120	2.2304	357.9	945.6	1198.7	0.5466	0.9966	1.5432	292.0
294.0	80.150	0.017208	2.1126	2.1311	362.2	944.8	1199.3	0.5516	0.9875	1.5392	294.0
296.0	82.616	0.017219	2.0184	2.0369	366.5	944.0	1199.9	0.5567	0.9785	1.5352	296.0
298.0	85.124	0.017230	1.9291	1.9477	370.8	943.2	1200.4	0.5617	0.9696	1.5313	298.0
300.0	87.674	0.017241	1.8444	1.8630	375.1	942.4	1201.0	0.5667	0.9607	1.5274	300.0
302.0	90.266	0.017252	1.7640	1.7827	379.4	941.6	1201.5	0.5717	0.9518	1.5234	302.0
304.0	92.900	0.017263	1.6875	1.7064	383.8	940.8	1202.0	0.5766	0.9429	1.5195	304.0
306.0	95.576	0.017274	1.6152	1.6340	388.1	940.0	1202.4	0.5815	0.9341	1.5157	306.0
308.0	98.294	0.017285	1.5463	1.5651	392.5	939.2	1202.8	0.5864	0.9253	1.5118	308.0
310.0	101.054	0.017296	1.4808	1.4997	396.9	938.4	1203.1	0.5913	0.9165	1.5080	310.0
312.0	103.856	0.017307	1.4184	1.4374	401.3	937.6	1203.5	0.5962	0.9077	1.5042	312.0
314.0	106.700	0.017318	1.3591	1.3782	405.7	936.8	1203.7	0.6011	0.8990	1.5004	314.0
316.0	109.586	0.017329	1.3026	1.3217	410.1	936.0	1204.0	0.6060	0.8903	1.4966	316.0
318.0	112.514	0.017340	1.2488	1.2680	414.6	935.2	1204.2	0.6109	0.8816	1.4928	318.0
320.0	115.484	0.017351	1.1976	1.2168	419.0	934.4	1204.4	0.6158	0.8729	1.4890	320.0
322.0	118.496	0.017362	1.1484	1.1680	423.5	933.6	1204.6	0.6207	0.8643	1.4853	322.0
324.0	121.550	0.017373	1.1012	1.1212	428.0	932.8	1204.8	0.6256	0.8557	1.4815	324.0
326.0	124.646	0.017384	1.0564	1.0771	432.5	932.0	1205.0	0.6305	0.8471	1.4778	326.0
328.0	127.784	0.017395	1.0138	1.0347	437.0	931.2	1205.2	0.6354	0.8385	1.4741	328.0

(Continuación Tabla 2.1) (6).

Temp Fahr t	Pre abs lb _a /pulg ² p	Volumen específico			Entalpia			Entropia			Temp Fahr t
		Líquido Sat v _f	Evap. v _{fg}	Vapor Sat v _g	Líquido Sat h _f	Evap. h _{fg}	Vapor Sat h _g	Líquido Sat s _f	Evap. s _{fg}	Vapor Sat s _g	
460.0	266.87	0.01961	0.97463	0.99474	441.5	763.2	1204.8	0.6405	0.8299	1.4704	460.0
464.0	285.56	0.01969	0.93588	0.95557	446.1	758.6	1204.7	0.6454	0.8213	1.4667	464.0
468.0	304.83	0.01976	0.89885	0.91862	450.7	754.0	1204.6	0.6502	0.8127	1.4629	468.0
472.0	324.67	0.01984	0.86345	0.88329	455.2	749.3	1204.5	0.6551	0.8042	1.4592	472.0
476.0	345.11	0.01992	0.82958	0.84950	459.9	744.5	1204.3	0.6599	0.7956	1.4555	476.0
480.0	366.15	0.02000	0.79716	0.81717	464.5	739.6	1204.1	0.6648	0.7871	1.4518	480.0
484.0	387.81	0.02009	0.76613	0.78627	469.1	734.7	1203.8	0.6696	0.7785	1.4481	484.0
488.0	410.10	0.02017	0.73641	0.75658	473.8	729.7	1203.5	0.6745	0.7700	1.4444	488.0
492.0	433.03	0.02026	0.70794	0.72720	478.5	724.6	1203.1	0.6793	0.7614	1.4407	492.0
496.0	456.61	0.02034	0.68065	0.70100	483.2	719.5	1202.7	0.6842	0.7528	1.4370	496.0
500.0	480.86	0.02043	0.65448	0.67492	487.9	714.3	1202.2	0.6890	0.7443	1.4333	500.0
504.0	505.78	0.02051	0.62938	0.64991	492.7	709.0	1201.7	0.6939	0.7357	1.4296	504.0
508.0	531.40	0.02062	0.60530	0.62592	497.5	703.7	1201.1	0.6987	0.7271	1.4258	508.0
512.0	557.72	0.02072	0.58218	0.60289	502.3	698.2	1200.5	0.7036	0.7185	1.4221	512.0
516.0	584.76	0.02081	0.55997	0.58079	507.1	692.7	1199.8	0.7085	0.7099	1.4183	516.0
520.0	612.53	0.02091	0.53864	0.55956	512.0	687.0	1199.0	0.7133	0.7013	1.4146	520.0
524.0	641.04	0.02102	0.51814	0.53916	516.9	681.3	1198.2	0.7182	0.6926	1.4108	524.0
528.0	670.31	0.02112	0.49843	0.51955	521.8	675.5	1197.3	0.7231	0.6839	1.4070	528.0
532.0	700.34	0.02123	0.47947	0.50070	526.8	669.6	1196.4	0.7280	0.6752	1.4032	532.0
536.0	731.17	0.02134	0.46123	0.48257	531.7	663.6	1195.4	0.7329	0.6665	1.3993	536.0
540.0	762.79	0.02146	0.44367	0.46513	536.8	657.5	1194.3	0.7378	0.6577	1.3954	540.0
544.0	795.22	0.02157	0.42677	0.44834	541.8	651.3	1193.1	0.7427	0.6489	1.3915	544.0
548.0	828.49	0.02169	0.41048	0.43217	546.9	645.0	1191.9	0.7476	0.6400	1.3876	548.0
552.0	862.59	0.02182	0.39479	0.41660	552.0	638.5	1190.6	0.7525	0.6311	1.3837	552.0
556.0	897.55	0.02194	0.37966	0.40160	557.2	632.0	1189.2	0.7575	0.6222	1.3797	556.0
560.0	933.38	0.02207	0.36507	0.38714	562.4	625.3	1187.7	0.7625	0.6132	1.3757	560.0
564.0	970.10	0.02221	0.35099	0.37320	567.6	618.5	1186.1	0.7674	0.6041	1.3716	564.0
568.0	1007.72	0.02235	0.33741	0.35975	572.9	611.5	1184.5	0.7725	0.5950	1.3675	568.0
572.0	1046.26	0.02249	0.32429	0.34678	578.3	604.5	1182.7	0.7775	0.5859	1.3634	572.0
576.0	1085.74	0.02264	0.31162	0.33426	583.7	597.2	1180.9	0.7825	0.5766	1.3592	576.0
580.0	1126.17	0.02279	0.29937	0.32216	589.1	589.9	1179.0	0.7876	0.5673	1.3550	580.0
584.0	1167.7	0.02295	0.28753	0.31048	594.6	582.4	1176.9	0.7927	0.5580	1.3507	584.0
588.0	1210.0	0.02311	0.27608	0.29919	600.1	574.7	1174.8	0.7978	0.5485	1.3464	588.0
592.0	1253.3	0.02328	0.26499	0.28827	605.7	566.8	1172.6	0.8030	0.5390	1.3420	592.0
596.0	1297.8	0.02345	0.25425	0.27770	611.4	558.8	1170.2	0.8082	0.5293	1.3375	596.0
600.0	1343.2	0.02364	0.24384	0.26747	617.1	550.6	1167.7	0.8134	0.5196	1.3330	600.0
604.0	1389.7	0.02382	0.23374	0.25757	622.9	542.2	1165.1	0.8187	0.5097	1.3284	604.0
608.0	1437.3	0.02402	0.22394	0.24796	628.8	533.6	1162.4	0.8240	0.4997	1.3238	608.0
612.0	1486.1	0.02422	0.21442	0.23865	634.8	524.7	1159.5	0.8294	0.4896	1.3190	612.0
616.0	1535.9	0.02444	0.20516	0.22960	640.8	515.6	1156.4	0.8348	0.4794	1.3141	616.0
620.0	1586.9	0.02466	0.19615	0.22081	646.9	506.3	1153.2	0.8403	0.4689	1.3092	620.0
624.0	1639.0	0.02489	0.18737	0.21226	653.1	496.6	1149.8	0.8458	0.4583	1.3041	624.0
628.0	1692.4	0.02514	0.17880	0.20354	659.5	486.7	1146.1	0.8514	0.4474	1.2988	628.0
632.0	1747.0	0.02539	0.17044	0.19533	666.9	476.4	1142.2	0.8571	0.4364	1.2934	632.0
636.0	1802.8	0.02566	0.16226	0.18732	674.4	465.7	1138.1	0.8628	0.4251	1.2879	636.0
640.0	1859.9	0.02595	0.15427	0.18021	679.1	454.6	1133.7	0.8686	0.4134	1.2821	640.0
644.0	1918.3	0.02625	0.14644	0.17259	685.9	443.1	1129.0	0.8746	0.4015	1.2761	644.0
648.0	1978.1	0.02657	0.13876	0.16534	692.9	431.1	1124.0	0.8806	0.3893	1.2699	648.0
652.0	2039.2	0.02691	0.13124	0.15816	700.0	418.7	1118.7	0.8868	0.3767	1.2634	652.0
656.0	2101.7	0.02728	0.12387	0.15115	707.4	405.7	1113.1	0.8931	0.3637	1.2567	656.0
660.0	2165.7	0.02768	0.11663	0.14431	714.9	392.1	1107.0	0.8995	0.3502	1.2498	660.0
664.0	2231.1	0.02811	0.10947	0.13757	722.9	377.7	1100.6	0.9064	0.3361	1.2425	664.0
668.0	2298.1	0.02858	0.10229	0.13087	731.5	362.1	1093.5	0.9137	0.3210	1.2347	668.0
672.0	2366.6	0.02911	0.09514	0.12424	740.2	345.7	1085.9	0.9212	0.3054	1.2266	672.0
676.0	2436.8	0.02970	0.08799	0.11759	749.2	328.5	1077.6	0.9287	0.2892	1.2179	676.0
680.0	2508.6	0.03037	0.08080	0.11117	758.5	310.1	1068.5	0.9365	0.2720	1.2086	680.0
684.0	2582.1	0.03114	0.07349	0.10463	768.2	290.2	1058.4	0.9447	0.2537	1.1984	684.0
688.0	2657.4	0.03204	0.06595	0.09799	778.8	268.2	1047.0	0.9535	0.2337	1.1872	688.0
692.0	2734.5	0.03313	0.05797	0.09110	790.5	243.1	1033.6	0.9634	0.2110	1.1744	692.0
696.0	2813.4	0.03455	0.04916	0.08371	804.4	212.8	1017.2	0.9749	0.1841	1.1591	696.0
700.0	2894.3	0.03662	0.03857	0.07519	822.4	172.7	995.2	0.9901	0.1490	1.1390	700.0
704.0	2977.5	0.03874	0.03173	0.06997	835.0	144.7	979.7	1.0006	0.1246	1.1252	704.0
708.0	3062.7	0.04108	0.02192	0.06300	854.2	102.0	956.2	1.0169	0.0871	1.1046	708.0
712.0	3149.3	0.04427	0.01304	0.05730	873.0	61.4	934.4	1.0399	0.0527	1.0856	712.0
716.0	3208.2	0.05078	0.00000	0.05078	906.0	0.0	906.0	1.0612	0.0000	1.0612	716.0

* Temperatura crítica

APENDICE 2.2: Tabla de Vapor de Agua Saturado (P) (6).

Pres abs lb _f /pulg ² p	Temp Fahr t	Volumen especifico			Entalpia			Entropia			Pres abs lb _f /pulg ² p
		Liquido Sat v _f	Evap v _{fg}	Vapor Sat v _g	Liquido Sat h _f	Evap h _{fg}	Vapor Sat h _g	Liquido Sat s _f	Evap s _{fg}	Vapor Sat s _g	
0.01	32.018	0.016022	3302.4	3302.4	0.0003	1075.5	1075.5	0.0000	2.1872	2.1872	0.01
0.25	59.323	0.016032	1235.5	1235.5	27.382	1060.1	1087.4	0.0542	2.0425	2.0967	0.25
0.50	79.586	0.016071	641.5	641.5	47.623	1048.6	1096.3	0.0925	1.9446	2.0370	0.50
1.0	101.74	0.016136	311.59	311.60	69.73	1037.1	1106.8	0.1176	1.8655	1.9831	1.0
5.0	162.24	0.016407	71.515	71.532	130.20	1000.9	1131.1	0.2349	1.6094	1.8443	5.0
10.0	193.21	0.016592	38.404	38.420	161.26	982.7	1143.3	0.2836	1.5043	1.7879	10.0
14.696	212.00	0.016719	26.782	26.799	180.17	970.1	1150.5	0.3121	1.4447	1.7568	14.696
15.0	213.03	0.016726	26.274	26.290	181.21	969.7	1150.9	0.3137	1.4415	1.7552	15.0
20.0	227.96	0.016834	20.070	20.087	196.27	960.1	1156.3	0.3358	1.3962	1.7320	20.0
30.0	250.34	0.017009	13.7266	13.7436	218.9	945.2	1164.1	0.3682	1.3313	1.6995	30.0
40.0	267.25	0.017151	10.4754	10.4965	236.1	933.6	1169.8	0.3921	1.2844	1.6765	40.0
50.0	281.02	0.017274	8.4967	8.5140	250.2	923.9	1174.1	0.4112	1.2474	1.6586	50.0
60.0	292.71	0.017383	7.1562	7.1736	262.2	915.4	1177.6	0.4273	1.2167	1.6440	60.0
70.0	302.93	0.017482	6.1875	6.2050	272.7	907.8	1180.6	0.4411	1.1905	1.6316	70.0
80.0	312.04	0.017573	5.4536	5.4711	282.1	900.9	1183.1	0.4534	1.1675	1.6208	80.0
90.0	320.28	0.017659	4.8779	4.8953	290.7	894.6	1185.3	0.4643	1.1470	1.6113	90.0
100.0	327.82	0.017740	4.4133	4.4310	298.5	888.6	1187.2	0.4743	1.1284	1.6027	100.0
110.0	334.79	0.01782	4.0306	4.0484	305.8	883.1	1188.9	0.4834	1.1115	1.5950	110.0
120.0	341.27	0.01789	3.7097	3.7275	312.6	877.8	1190.4	0.4919	1.0960	1.5879	120.0
130.0	347.33	0.01796	3.4364	3.4544	319.0	872.8	1191.7	0.4998	1.0815	1.5813	130.0
140.0	353.04	0.01803	3.2010	3.2190	325.0	868.0	1193.0	0.5071	1.0681	1.5752	140.0
150.0	358.43	0.01809	2.9958	3.0139	330.6	863.4	1194.1	0.5141	1.0554	1.5695	150.0
160.0	363.55	0.01815	2.8155	2.8336	336.1	859.0	1195.1	0.5206	1.0435	1.5641	160.0
170.0	368.42	0.01821	2.6556	2.6738	341.2	854.8	1196.0	0.5269	1.0322	1.5591	170.0
180.0	373.08	0.01827	2.5129	2.5312	346.2	850.7	1196.9	0.5328	1.0215	1.5543	180.0
190.0	377.53	0.01833	2.3847	2.4030	350.9	846.7	1197.6	0.5384	1.0113	1.5498	190.0
200.0	381.80	0.01839	2.2689	2.2873	355.5	842.8	1198.3	0.5438	1.0016	1.5454	200.0
210.0	385.91	0.01844	2.16373	2.18217	359.9	839.1	1199.0	0.5490	0.9923	1.5413	210.0
220.0	389.88	0.01850	2.06779	2.08629	364.2	835.4	1199.6	0.5540	0.9834	1.5374	220.0
230.0	393.70	0.01855	1.97991	1.99846	368.3	831.8	1200.1	0.5588	0.9748	1.5336	230.0
240.0	397.39	0.01860	1.89909	1.91769	372.3	828.4	1200.6	0.5634	0.9665	1.5299	240.0
250.0	400.97	0.01865	1.82452	1.84317	376.1	825.0	1201.1	0.5679	0.9585	1.5264	250.0
260.0	404.44	0.01870	1.75548	1.77418	379.9	821.6	1201.5	0.5722	0.9508	1.5230	260.0
270.0	407.80	0.01875	1.69137	1.71013	383.6	818.3	1201.9	0.5764	0.9433	1.5197	270.0
280.0	411.07	0.01880	1.63169	1.65049	387.1	815.1	1202.3	0.5805	0.9361	1.5166	280.0
290.0	414.25	0.01885	1.57597	1.59482	390.6	812.0	1202.6	0.5844	0.9291	1.5135	290.0
300.0	417.35	0.01889	1.52384	1.54274	394.0	808.9	1202.9	0.5882	0.9223	1.5105	300.0
310.0	421.73	0.01912	1.36642	1.38554	409.8	794.2	1204.0	0.6059	0.8909	1.4968	310.0
320.0	424.60	0.01934	1.14162	1.16095	424.2	780.4	1204.6	0.6217	0.8630	1.4847	320.0
330.0	426.28	0.01954	1.01224	1.03179	437.3	767.5	1204.8	0.6360	0.8378	1.4738	330.0
340.0	427.01	0.01975	0.90787	0.92762	449.5	755.1	1204.7	0.6490	0.8148	1.4639	340.0
350.0	427.94	0.01994	0.82183	0.84177	460.9	743.3	1204.3	0.6611	0.7936	1.4547	350.0
360.0	428.20	0.02013	0.74962	0.76975	471.7	732.0	1203.7	0.6723	0.7738	1.4461	360.0
370.0	428.89	0.02032	0.68811	0.70843	481.9	720.9	1202.8	0.6828	0.7552	1.4381	370.0
380.0	429.08	0.02050	0.63505	0.65556	491.6	710.2	1201.8	0.6928	0.7377	1.4304	380.0
390.0	429.84	0.02069	0.58880	0.60949	500.9	699.8	1200.7	0.7022	0.7210	1.4232	390.0
400.0	431.21	0.02087	0.54809	0.56896	509.8	689.6	1199.4	0.7111	0.7051	1.4163	400.0
410.0	432.24	0.02105	0.51197	0.53302	518.4	679.5	1198.0	0.7197	0.6899	1.4096	410.0
420.0	433.95	0.02123	0.47968	0.50091	526.7	669.7	1196.4	0.7279	0.6753	1.4032	420.0
430.0	435.38	0.02141	0.45064	0.47205	534.7	660.0	1194.7	0.7358	0.6612	1.3970	430.0
440.0	436.58	0.02159	0.42436	0.44596	542.6	650.4	1192.9	0.7434	0.6476	1.3910	440.0
450.0	437.53	0.02177	0.40047	0.42224	550.1	640.9	1191.0	0.7507	0.6344	1.3851	450.0
460.0	438.26	0.02195	0.37863	0.40058	557.5	631.5	1189.1	0.7578	0.6216	1.3794	460.0
470.0	438.82	0.02214	0.35859	0.38073	564.8	622.2	1187.0	0.7647	0.6091	1.3738	470.0
480.0	439.19	0.02232	0.34013	0.36245	571.9	613.0	1184.8	0.7714	0.5969	1.3683	480.0
490.0	439.38	0.02250	0.32306	0.34556	578.8	603.8	1182.6	0.7780	0.5850	1.3630	490.0
500.0	439.42	0.02269	0.30722	0.32991	585.6	594.6	1180.2	0.7843	0.5733	1.3577	500.0
510.0	439.32	0.02288	0.29250	0.31537	592.3	585.4	1177.8	0.7906	0.5620	1.3525	510.0
520.0	439.07	0.02307	0.27871	0.30178	598.8	576.5	1175.3	0.7966	0.5507	1.3474	520.0
530.0	438.70	0.02327	0.26584	0.28911	605.3	567.4	1172.8	0.8026	0.5397	1.3423	530.0
540.0	438.20	0.02346	0.25377	0.27719	611.7	558.4	1170.1	0.8085	0.5288	1.3373	540.0
550.0	437.59	0.02366	0.24235	0.26601	618.0	549.4	1167.4	0.8142	0.5182	1.3324	550.0
560.0	436.87	0.02387	0.23159	0.25545	624.2	540.3	1164.5	0.8199	0.5075	1.3274	560.0
570.0	436.05	0.02407	0.22143	0.24551	630.4	531.3	1161.6	0.8254	0.4971	1.3225	570.0
580.0	435.13	0.02428	0.21178	0.23607	636.5	522.2	1158.6	0.8309	0.4867	1.3176	580.0
590.0	434.12	0.02450	0.20263	0.22713	642.5	513.1	1155.6	0.8363	0.4764	1.3128	590.0
600.0	433.02	0.02472	0.19390	0.21861	648.5	503.8	1152.3	0.8417	0.4662	1.3079	600.0
610.0	431.83	0.02495	0.18558	0.21052	654.5	494.6	1149.0	0.8470	0.4561	1.3030	610.0
620.0	430.56	0.02517	0.17761	0.20278	660.4	485.2	1145.6	0.8522	0.4459	1.2981	620.0
630.0	429.22	0.02541	0.16999	0.19540	666.3	475.8	1142.0	0.8574	0.4358	1.2931	630.0
640.0	427.80	0.02565	0.16266	0.18831	672.1	466.2	1138.3	0.8625	0.4256	1.2881	640.0
650.0	426.32	0.02591	0.15565	0.18150	677.8	456.7	1134.5	0.8677	0.4155	1.2830	650.0
660.0	424.79	0.02619	0.14895	0.17501	683.5	447.2	1130.7	0.8728	0.4053	1.2780	660.0
670.0	423.21	0.02649	0.14263	0.16877	689.2	437.7	1126.9	0.8779	0.3952	1.2730	670.0
680.0	421.59	0.02681	0.13669	0.16272	695.0	428.2	1123.2	0.8829	0.3850	1.2680	680.0
690.0	419.93	0.02715	0.13103	0.15683	700.9	418.7	1119.5	0.8879	0.3749	1.2630	690.0
700.0	418.24	0.02751	0.12563	0.15107	707.0	409.2	1115.8	0.8929	0.3648	1.2580	700.0
710.0	416.52	0.02789	0.12047	0.14550	713.3	400.0	1112.2	0.8979	0.3547	1.2530	710.0
720.0	414.77	0.02829	0.11554	0.14012	719.8	391.0	1108.7	0.9031	0.3446	1.2480	720.0
730.0	413.00	0.02871	0.11083	0.13492	726.5	382.0	1105.3	0.9083	0.3345	1.2430	730.0
740.0	411.21	0.02915	0.10633	0.12989	733.4	373.0	1102.0	0.9136	0.3244	1.2380	740.0
750.0	409.40	0.02961	0.10203	0.12502	740.5	364.0	1098.7	0.9190	0.3143	1.2330	750.0
760.0	407.57	0.03009	0.09792	0.12030	747.8	355.0	1095.5	0.9244	0.3042	1.2280	760.0
770.0	405.72	0.03059	0.09400	0.11572	755.3	346.0	1092.3	0.9299	0.2941	1.2230	770.0
780.0	403.85	0.03111	0.09026	0.11127	763.0	337.0	1089.2	0.9354	0.2840	1.2180	780.0
790.0	401.97	0.03165	0.08669	0.10694	770.9	328.0	1086.2	0.9409	0.2739	1.2130	790.0
800.0	400.08	0.03221	0.08328	0.10273	779.1	319.0	1083.3	0.9464	0.2638	1.2080	800.0
810.0	398.18	0.03279	0.08001	0.09863	787.6	310.0	1080.5				

APENDICE 2.3: Tabla de Vapor de Agua Sobrecalentado (6).

Pres abs lb./pulg ²	Temp Sat (Temp Sat)	Agua	Vapor de	Temperatura-grados Fahrenheit	35	40	45	50	60	70	80	90	1000	1100	1200
1	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
5	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
10	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
15	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
20	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
25	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
30	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
35	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
40	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
45	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
50	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
60	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
70	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
80	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
90	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
1000	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
1100	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26
1200	101.06	313.6	198.26	241.26	298.26	348.26	398.26	448.26	498.26	548.26	598.26	648.26	698.26	748.26	798.26

(Continuación Tabla 2.3).

Pres abs lb/pulg ² (Temp Sat)	Agua Sat	Volumen de agua sat	Temperatura grados Fahrenheit	150	400	450	500	550	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
1012.241	0.01797	5.411	77.96	81.95	117.96	117.96	117.96	217.96	217.96	317.96	417.96	517.96	617.96	717.96	817.96	917.96	1017.96
1012.241	0.01797	5.411	81.95	85.97	121.96	121.96	121.96	221.96	221.96	321.96	421.96	521.96	621.96	721.96	821.96	921.96	1021.96
1012.241	0.01797	5.411	85.97	89.99	125.96	125.96	125.96	225.96	225.96	325.96	425.96	525.96	625.96	725.96	825.96	925.96	1025.96
1012.241	0.01797	5.411	89.99	93.99	129.96	129.96	129.96	229.96	229.96	329.96	429.96	529.96	629.96	729.96	829.96	929.96	1029.96
1012.241	0.01797	5.411	93.99	97.99	133.96	133.96	133.96	233.96	233.96	333.96	433.96	533.96	633.96	733.96	833.96	933.96	1033.96
1012.241	0.01797	5.411	97.99	101.99	137.96	137.96	137.96	237.96	237.96	337.96	437.96	537.96	637.96	737.96	837.96	937.96	1037.96
1012.241	0.01797	5.411	101.99	105.99	141.96	141.96	141.96	241.96	241.96	341.96	441.96	541.96	641.96	741.96	841.96	941.96	1041.96
1012.241	0.01797	5.411	105.99	109.99	145.96	145.96	145.96	245.96	245.96	345.96	445.96	545.96	645.96	745.96	845.96	945.96	1045.96
1012.241	0.01797	5.411	109.99	113.99	149.96	149.96	149.96	249.96	249.96	349.96	449.96	549.96	649.96	749.96	849.96	949.96	1049.96
1012.241	0.01797	5.411	113.99	117.99	153.96	153.96	153.96	253.96	253.96	353.96	453.96	553.96	653.96	753.96	853.96	953.96	1053.96
1012.241	0.01797	5.411	117.99	121.99	157.96	157.96	157.96	257.96	257.96	357.96	457.96	557.96	657.96	757.96	857.96	957.96	1057.96
1012.241	0.01797	5.411	121.99	125.99	161.96	161.96	161.96	261.96	261.96	361.96	461.96	561.96	661.96	761.96	861.96	961.96	1061.96
1012.241	0.01797	5.411	125.99	129.99	165.96	165.96	165.96	265.96	265.96	365.96	465.96	565.96	665.96	765.96	865.96	965.96	1065.96
1012.241	0.01797	5.411	129.99	133.99	169.96	169.96	169.96	269.96	269.96	369.96	469.96	569.96	669.96	769.96	869.96	969.96	1069.96
1012.241	0.01797	5.411	133.99	137.99	173.96	173.96	173.96	273.96	273.96	373.96	473.96	573.96	673.96	773.96	873.96	973.96	1073.96
1012.241	0.01797	5.411	137.99	141.99	177.96	177.96	177.96	277.96	277.96	377.96	477.96	577.96	677.96	777.96	877.96	977.96	1077.96
1012.241	0.01797	5.411	141.99	145.99	181.96	181.96	181.96	281.96	281.96	381.96	481.96	581.96	681.96	781.96	881.96	981.96	1081.96
1012.241	0.01797	5.411	145.99	149.99	185.96	185.96	185.96	285.96	285.96	385.96	485.96	585.96	685.96	785.96	885.96	985.96	1085.96
1012.241	0.01797	5.411	149.99	153.99	189.96	189.96	189.96	289.96	289.96	389.96	489.96	589.96	689.96	789.96	889.96	989.96	1089.96
1012.241	0.01797	5.411	153.99	157.99	193.96	193.96	193.96	293.96	293.96	393.96	493.96	593.96	693.96	793.96	893.96	993.96	1093.96
1012.241	0.01797	5.411	157.99	161.99	197.96	197.96	197.96	297.96	297.96	397.96	497.96	597.96	697.96	797.96	897.96	997.96	1097.96
1012.241	0.01797	5.411	161.99	165.99	201.96	201.96	201.96	301.96	301.96	401.96	501.96	601.96	701.96	801.96	901.96	1001.96	1101.96
1012.241	0.01797	5.411	165.99	169.99	205.96	205.96	205.96	305.96	305.96	405.96	505.96	605.96	705.96	805.96	905.96	1005.96	1105.96
1012.241	0.01797	5.411	169.99	173.99	209.96	209.96	209.96	309.96	309.96	409.96	509.96	609.96	709.96	809.96	909.96	1009.96	1109.96
1012.241	0.01797	5.411	173.99	177.99	213.96	213.96	213.96	313.96	313.96	413.96	513.96	613.96	713.96	813.96	913.96	1013.96	1113.96
1012.241	0.01797	5.411	177.99	181.99	217.96	217.96	217.96	317.96	317.96	417.96	517.96	617.96	717.96	817.96	917.96	1017.96	1117.96
1012.241	0.01797	5.411	181.99	185.99	221.96	221.96	221.96	321.96	321.96	421.96	521.96	621.96	721.96	821.96	921.96	1021.96	1121.96
1012.241	0.01797	5.411	185.99	189.99	225.96	225.96	225.96	325.96	325.96	425.96	525.96	625.96	725.96	825.96	925.96	1025.96	1125.96
1012.241	0.01797	5.411	189.99	193.99	229.96	229.96	229.96	329.96	329.96	429.96	529.96	629.96	729.96	829.96	929.96	1029.96	1129.96
1012.241	0.01797	5.411	193.99	197.99	233.96	233.96	233.96	333.96	333.96	433.96	533.96	633.96	733.96	833.96	933.96	1033.96	1133.96
1012.241	0.01797	5.411	197.99	201.99	237.96	237.96	237.96	337.96	337.96	437.96	537.96	637.96	737.96	837.96	937.96	1037.96	1137.96
1012.241	0.01797	5.411	201.99	205.99	241.96	241.96	241.96	341.96	341.96	441.96	541.96	641.96	741.96	841.96	941.96	1041.96	1141.96
1012.241	0.01797	5.411	205.99	209.99	245.96	245.96	245.96	345.96	345.96	445.96	545.96	645.96	745.96	845.96	945.96	1045.96	1145.96
1012.241	0.01797	5.411	209.99	213.99	249.96	249.96	249.96	349.96	349.96	449.96	549.96	649.96	749.96	849.96	949.96	1049.96	1149.96
1012.241	0.01797	5.411	213.99	217.99	253.96	253.96	253.96	353.96	353.96	453.96	553.96	653.96	753.96	853.96	953.96	1053.96	1153.96
1012.241	0.01797	5.411	217.99	221.99	257.96	257.96	257.96	357.96	357.96	457.96	557.96	657.96	757.96	857.96	957.96	1057.96	1157.96
1012.241	0.01797	5.411	221.99	225.99	261.96	261.96	261.96	361.96	361.96	461.96	561.96	661.96	761.96	861.96	961.96	1061.96	1161.96
1012.241	0.01797	5.411	225.99	229.99	265.96	265.96	265.96	365.96	365.96	465.96	565.96	665.96	765.96	865.96	965.96	1065.96	1165.96
1012.241	0.01797	5.411	229.99	233.99	269.96	269.96	269.96	369.96	369.96	469.96	569.96	669.96	769.96	869.96	969.96	1069.96	1169.96
1012.241	0.01797	5.411	233.99	237.99	273.96	273.96	273.96	373.96	373.96	473.96	573.96	673.96	773.96	873.96	973.96	1073.96	1173.96
1012.241	0.01797	5.411	237.99	241.99	277.96	277.96	277.96	377.96	377.96	477.96	577.96	677.96	777.96	877.96	977.96	1077.96	1177.96
1012.241	0.01797	5.411	241.99	245.99	281.96	281.96	281.96	381.96	381.96	481.96	581.96	681.96	781.96	881.96	981.96	1081.96	1181.96
1012.241	0.01797	5.411	245.99	249.99	285.96	285.96	285.96	385.96	385.96	485.96	585.96	685.96	785.96	885.96	985.96	1085.96	1185.96
1012.241	0.01797	5.411	249.99	253.99	289.96	289.96	289.96	389.96	389.96	489.96	589.96	689.96	789.96	889.96	989.96	1089.96	1189.96
1012.241	0.01797	5.411	253.99	257.99	293.96	293.96	293.96	393.96	393.96	493.96	593.96	693.96	793.96	893.96	993.96	1093.96	1193.96
1012.241	0.01797	5.411	257.99	261.99	297.96	297.96	297.96	397.96	397.96	497.96	597.96	697.96	797.96	897.96	997.96	1097.96	1197.96
1012.241	0.01797	5.411	261.99	265.99	301.96	301.96	301.96	401.96	401.96	501.96	601.96	701.96	801.96	901.96	1001.96	1101.96	1201.96
1012.241	0.01797	5.411	265.99	269.99	305.96	305.96	305.96	405.96	405.96	505.96	605.96	705.96	805.96	905.96	1005.96	1105.96	1205.96
1012.241	0.01797	5.411	269.99	273.99	309.96	309.96	309.96	409.96	409.96	509.96	609.96	709.96	809.96	909.96	1009.96	1109.96	1209.96
1012.241	0.01797	5.411	273.99	277.99	313.96	313.96	313.96	413.96	413.96	513.96	613.96	713.96	813.96	913.96	1013.96	1113.96	1213.96
1012.241	0.01797	5.411	277.99	281.99	317.96	317.96	317.96	417.96	417.96	517.96	617.96	717.96	817.96	917.96	1017.96	1117.96	1217.96
1012.241	0.01797	5.411	281.99	285.99	321.96	321.96	321.96	421.96	421.96	521.96	621.96	721.96	821.96	921.96	1021.96	1121.96	1221.96
1012.241	0.01797	5.411	285.99	289.99	325.96	325.96	325.96	425.96	425.96	525.96	625.96	725.96	825.96	925.96	1025.96	1125.96	1225.96
1012.241	0.01797	5.411	289.99	293.99	329.96	329.96	329.96	429.96	429.96	529.96	629.96	729.96	829.96	929.96	1029.96	1129.96	1229.96
1012.241	0.01797	5.411	293.99	297.99	333.96	333.96	333.96	433.96	433.96	533.96	633.96	733.96	833.96	933.96	1033.96	1133.96	1233.96
1012.241	0.01797	5.411	297.99	301.99	337.96	337.96	337.96	437.96	437.96	537.96	637.96	737.96	837.96	937.96	1037.96	1137.96	1237.96
1012.241	0.01797	5.411	301.99	305.99	341.96	341.96	341.96	441.96	441.96	541.96	641.96	741.96	841.96	941.96	1041.96	1141.96	1241.96
1012.241	0.01797	5.411	305.99	309.99	345.96	345.96	345.96	445.96	445.96	545.96	645.96	745.96	845.96	945.96	1045.96	1145.96	1245.96
1012.241	0.01797	5.411	309.99	3													

(Continuación Tabla 2.3).

Temp. Sat.	Agua	Vapor de	Temperatura en grados Fahrenheit	Temp. Sat.
210	0.0144	2.127	236.4	114.09
215	0.0141	2.122	238.0	114.09
220	0.0137	2.116	239.6	114.09
225	0.0134	2.110	241.2	114.09
230	0.0130	2.104	242.8	114.09
235	0.0127	2.098	244.4	114.09
240	0.0123	2.092	246.0	114.09
245	0.0120	2.086	247.6	114.09
250	0.0116	2.080	249.2	114.09
255	0.0113	2.074	250.8	114.09
260	0.0109	2.068	252.4	114.09
265	0.0106	2.062	254.0	114.09
270	0.0102	2.056	255.6	114.09
275	0.0099	2.050	257.2	114.09
280	0.0095	2.044	258.8	114.09
285	0.0092	2.038	260.4	114.09
290	0.0088	2.032	262.0	114.09
295	0.0085	2.026	263.6	114.09
300	0.0081	2.020	265.2	114.09
305	0.0078	2.014	266.8	114.09
310	0.0074	2.008	268.4	114.09
315	0.0071	2.002	270.0	114.09
320	0.0067	1.996	271.6	114.09
325	0.0064	1.990	273.2	114.09
330	0.0060	1.984	274.8	114.09
335	0.0057	1.978	276.4	114.09
340	0.0053	1.972	278.0	114.09
345	0.0050	1.966	279.6	114.09
350	0.0046	1.960	281.2	114.09
355	0.0043	1.954	282.8	114.09
360	0.0039	1.948	284.4	114.09
365	0.0036	1.942	286.0	114.09
370	0.0032	1.936	287.6	114.09
375	0.0029	1.930	289.2	114.09
380	0.0025	1.924	290.8	114.09
385	0.0022	1.918	292.4	114.09
390	0.0018	1.912	294.0	114.09
395	0.0015	1.906	295.6	114.09
400	0.0011	1.900	297.2	114.09
405	0.0008	1.894	298.8	114.09
410	0.0004	1.888	300.4	114.09
415	0.0001	1.882	302.0	114.09
420	0.0000	1.876	303.6	114.09
425	0.0000	1.870	305.2	114.09
430	0.0000	1.864	306.8	114.09
435	0.0000	1.858	308.4	114.09
440	0.0000	1.852	310.0	114.09
445	0.0000	1.846	311.6	114.09
450	0.0000	1.840	313.2	114.09
455	0.0000	1.834	314.8	114.09
460	0.0000	1.828	316.4	114.09
465	0.0000	1.822	318.0	114.09
470	0.0000	1.816	319.6	114.09
475	0.0000	1.810	321.2	114.09
480	0.0000	1.804	322.8	114.09
485	0.0000	1.798	324.4	114.09
490	0.0000	1.792	326.0	114.09
495	0.0000	1.786	327.6	114.09
500	0.0000	1.780	329.2	114.09
505	0.0000	1.774	330.8	114.09
510	0.0000	1.768	332.4	114.09
515	0.0000	1.762	334.0	114.09
520	0.0000	1.756	335.6	114.09
525	0.0000	1.750	337.2	114.09
530	0.0000	1.744	338.8	114.09
535	0.0000	1.738	340.4	114.09
540	0.0000	1.732	342.0	114.09
545	0.0000	1.726	343.6	114.09
550	0.0000	1.720	345.2	114.09
555	0.0000	1.714	346.8	114.09
560	0.0000	1.708	348.4	114.09
565	0.0000	1.702	350.0	114.09

[illegible]

h = entalpia, btu/lb_m
s = entropia, btu/(lb_m · f)

Copyright Best Project Management, LLC

(Continuación Tabla 2.3).

Pres abs lb _a /pulg ² (Temp Sat)		Agua Sat	Vapor de agua sat	Temperatura grados Fahrenheit															
				750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	
1600	Sh v h s		0.0380 883.8 1.0111	0.0751 1100.0 1.2044	0.1005 1207.1 1.2932	0.1196 1271.2 1.3431	0.1345 1313.3 1.3747	0.1467 1342.4 1.3974	0.1567 1362.5 1.4124	0.1650 1376.6 1.4200	0.1719 1386.7 1.4276	0.1777 1394.8 1.4342	0.1826 1401.9 1.4399	0.1868 1408.0 1.4446	0.1902 1413.1 1.4483	0.1929 1418.2 1.4511	0.1952 1423.3 1.4530	0.1972 1428.4 1.4549	0.1989 1433.5 1.4567
1700	Sh v h s		0.0355 866.9 1.0180	0.0665 1071.2 1.1835	0.0917 1170.7 1.2768	0.1109 1256.2 1.3377	0.1277 1321.1 1.3745	0.1419 1366.6 1.3996	0.1539 1396.7 1.4147	0.1639 1416.8 1.4298	0.1722 1431.9 1.4381	0.1791 1442.0 1.4458	0.1849 1450.1 1.4515	0.1898 1456.2 1.4562	0.1940 1461.3 1.4600	0.1977 1466.4 1.4637	0.2010 1471.5 1.4665	0.2039 1476.6 1.4692	0.2065 1481.7 1.4719
1800	Sh v h s		0.0318 854.9 1.0070	0.0591 1047.9 1.1591	0.0855 1117.6 1.2612	0.1034 1182.4 1.2707	0.1185 1231.3 1.3628	0.1311 1266.4 1.3960	0.1419 1291.5 1.4092	0.1512 1309.6 1.4219	0.1593 1322.7 1.4346	0.1663 1331.8 1.4413	0.1724 1339.9 1.4470	0.1777 1347.0 1.4517	0.1823 1354.1 1.4564	0.1862 1360.2 1.4601	0.1896 1366.3 1.4638	0.1926 1372.4 1.4675	0.1953 1378.5 1.4712
1900	Sh v h s		0.0276 845.8 0.9985	0.0531 1016.9 1.1370	0.0785 1156.0 1.2455	0.0971 1210.4 1.3046	0.1115 1248.1 1.3525	0.1234 1276.6 1.3914	0.1339 1298.1 1.4205	0.1432 1313.2 1.4406	0.1515 1324.7 1.4507	0.1589 1333.8 1.4598	0.1656 1341.9 1.4679	0.1718 1349.0 1.4750	0.1775 1356.1 1.4811	0.1827 1363.2 1.4862	0.1875 1370.3 1.4913	0.1919 1377.4 1.4964	0.1959 1384.5 1.5015
2000	Sh v h s		0.0237 838.5 0.9915	0.0483 994.3 1.1175	0.0728 1138.1 1.2796	0.0912 1227.7 1.2469	0.1054 1277.1 1.3424	0.1174 1316.6 1.3927	0.1279 1341.7 1.4190	0.1372 1358.2 1.4343	0.1456 1371.3 1.4486	0.1532 1381.4 1.4599	0.1601 1390.5 1.4690	0.1664 1398.6 1.4771	0.1722 1406.7 1.4842	0.1776 1414.8 1.4913	0.1827 1422.9 1.4984	0.1875 1431.0 1.5055	0.1920 1439.1 1.5126
2100	Sh v h s		0.0209 837.4 0.9855	0.0447 975.0 1.1008	0.0677 1115.9 1.2137	0.0856 1214.8 1.2790	0.1001 1264.8 1.3352	0.1125 1294.9 1.3767	0.1234 1314.0 1.4078	0.1332 1329.1 1.4179	0.1421 1341.2 1.4260	0.1502 1351.3 1.4341	0.1577 1360.4 1.4412	0.1647 1368.5 1.4483	0.1712 1376.6 1.4554	0.1773 1384.7 1.4625	0.1831 1392.8 1.4696	0.1886 1400.9 1.4767	0.1938 1409.0 1.4838
2200	Sh v h s		0.0203 827.3 0.9803	0.0419 958.8 1.0867	0.0622 1101.8 1.1981	0.0805 1201.8 1.2732	0.0969 1251.8 1.3250	0.1107 1281.9 1.3658	0.1224 1302.0 1.3966	0.1327 1317.1 1.4067	0.1421 1329.2 1.4168	0.1508 1339.3 1.4259	0.1589 1348.4 1.4340	0.1664 1356.5 1.4411	0.1735 1364.6 1.4482	0.1802 1372.7 1.4553	0.1866 1380.8 1.4624	0.1927 1388.9 1.4695	0.1985 1397.0 1.4766
2300	Sh v h s		0.0298 822.9 0.9758	0.0397 945.1 1.0746	0.0579 1084.6 1.1833	0.0757 1188.6 1.2614	0.0900 1263.4 1.3154	0.1029 1323.6 1.3571	0.1146 1372.7 1.3978	0.1252 1407.8 1.4279	0.1349 1432.9 1.4500	0.1438 1453.0 1.4671	0.1519 1468.1 1.4782	0.1594 1483.2 1.4893	0.1664 1498.3 1.4994	0.1730 1513.4 1.5095	0.1793 1528.5 1.5196	0.1854 1543.6 1.5297	0.1912 1558.7 1.5398
2400	Sh v h s		0.0287 813.9 0.9661	0.0358 919.5 1.0515	0.0495 1046.7 1.1506	0.0655 1156.3 1.2328	0.0793 1232.8 1.2917	0.0909 1302.7 1.3370	0.1012 1358.1 1.3743	0.1104 1402.2 1.4042	0.1188 1437.3 1.4282	0.1258 1462.4 1.4413	0.1326 1487.5 1.4544	0.1384 1502.6 1.4615	0.1433 1517.7 1.4686	0.1478 1532.8 1.4757	0.1520 1547.9 1.4828	0.1559 1563.0 1.4899	0.1595 1578.1 1.4970
2500	Sh v h s		0.0279 806.9 0.9582	0.0334 901.8 1.0350	0.0438 1016.5 1.1743	0.0573 1124.9 1.2055	0.0706 1214.9 1.2669	0.0816 1274.7 1.3171	0.0917 1324.0 1.3572	0.1008 1368.1 1.3973	0.1092 1407.2 1.4264	0.1168 1442.3 1.4555	0.1238 1477.4 1.4646	0.1303 1502.5 1.4737	0.1364 1527.6 1.4828	0.1421 1552.7 1.4919	0.1476 1577.8 1.5010	0.1529 1602.9 1.5101	0.1579 1628.0 1.5192
2600	Sh v h s		0.0272 801.3 0.9514	0.0318 889.0 1.0274	0.0396 992.9 1.1033	0.0512 1097.7 1.1818	0.0631 1198.3 1.2473	0.0737 1261.0 1.2960	0.0833 1312.9 1.3397	0.0919 1357.0 1.3735	0.1000 1396.1 1.4072	0.1076 1431.2 1.4409	0.1148 1462.3 1.4546	0.1216 1493.4 1.4683	0.1281 1524.5 1.4820	0.1343 1555.6 1.4957	0.1402 1586.7 1.5094	0.1459 1617.8 1.5231	0.1513 1648.9 1.5368
2700	Sh v h s		0.0267 796.6 0.9455	0.0306 879.1 1.0177	0.0371 974.4 1.0864	0.0465 1074.3 1.1513	0.0571 1165.4 1.2271	0.0671 1241.0 1.2792	0.0762 1305.5 1.3213	0.0845 1359.6 1.3534	0.0920 1404.7 1.3855	0.0989 1449.8 1.4176	0.1054 1494.9 1.4497	0.1115 1530.0 1.4818	0.1173 1565.1 1.5139	0.1230 1600.2 1.5460	0.1286 1635.3 1.5781	0.1340 1670.4 1.6102	0.1392 1705.5 1.6423
2800	Sh v h s		0.0262 792.7 0.9402	0.0296 871.2 1.0037	0.0350 959.8 1.0727	0.0479 1054.5 1.1437	0.0577 1144.0 1.2052	0.0675 1221.9 1.2677	0.0761 1285.5 1.3298	0.0842 1339.6 1.3719	0.0919 1394.7 1.4040	0.0992 1449.8 1.4361	0.1061 1504.9 1.4482	0.1127 1550.0 1.4603	0.1191 1595.1 1.4724	0.1252 1640.2 1.4845	0.1311 1685.3 1.4966	0.1368 1730.4 1.5087	0.1423 1775.5 1.5208
2900	Sh v h s		0.0258 789.3 0.9354	0.0288 864.7 0.9964	0.0335 948.0 1.0613	0.0402 1037.6 1.1295	0.0493 1124.4 1.1818	0.0568 1204.1 1.2467	0.0641 1277.1 1.2990	0.0704 1341.2 1.3513	0.0764 1396.3 1.4036	0.0824 1451.4 1.4157	0.0884 1506.5 1.4278	0.0944 1561.6 1.4399	0.0998 1616.7 1.4520	0.1055 1671.8 1.4641	0.1111 1726.9 1.4762	0.1165 1782.0 1.4883	0.1219 1837.1 1.4994
3000	Sh v h s		0.0254 786.4 0.9310	0.0282 859.2 0.9900	0.0327 938.3 1.0516	0.0380 1023.4 1.1153	0.0451 1108.3 1.1771	0.0529 1187.7 1.2320	0.0603 1256.8 1.2745	0.0675 1321.9 1.3319	0.0742 1377.0 1.3846	0.0804 1432.1 1.4009	0.0864 1487.2 1.4132	0.0924 1542.3 1.4253	0.0981 1597.4 1.4374	0.1037 1652.5 1.4495	0.1091 1707.6 1.4616	0.1143 1762.7 1.4737	0.1195 1817.8 1.4858
3100	Sh v h s		0.0251 783.8 0.9270	0.0276 854.5 0.9842	0.0312 930.2 1.0432	0.0362 1011.3 1.1039	0.0425 1094.2 1.1638	0.0495 1172.6 1.2185	0.0565 1251.0 1.2652	0.0631 1324.1 1.3095	0.0697 1397.2 1.3429	0.0757 1460.3 1.3759	0.0817 1523.4 1.4089	0.0875 1586.5 1.4419	0.0932 1649.6 1.4749	0.0986 1712.7 1.5079	0.1040 1775.8 1.5409	0.1092 1838.9 1.5739	0.1144 1902.0 1.6069
3200	Sh v h s		0.0248 781.5 0.9232	0.0271 850.5 0.9790	0.0303 923.4 1.0358	0.0347 1001.0 1.0939	0.0404 1084.3 1.1515	0.0467 1167.9 1.2096	0.0531 1246.4 1.2678	0.0595 1321.5 1.3259	0.0655 1396.6 1.3691	0.0714 1471.7 1.4121	0.0768 1546.8 1.4451	0.0818 1621.9 1.4781	0.0868 1697.0 1.5111	0.0913 1772.1 1.5441	0.0957 1847.2 1.5771	0.1001 1922.3 1.6101	0.1044 1997.4 1.6431
3300	Sh v h s		0.0245 777.5 0.9196	0.0267 846.9 0.9742	0.0296 917.5 1.0297	0.0335 992.1 1.0681	0.0396 1065.5 1.1412	0.0443 1146.3 1.1935	0.0503 1215.9 1.2433	0.0562 1284.7 1.3093	0.0620 1353.7 1.3743	0.0676 1422.8 1.4393	0.0727 1491.9 1.4544	0.0776 1561.0 1.4695	0.0826 1630.1 1.4846	0.0875 1699.2 1.5000	0.0922 1768.3 1.5151	0.0968 1837.4 1.5302	0.1015 1906.5 1.5453
3400	Sh v h s		0.0243 777.7 0.9163	0.0263 843.8 0.9698	0.0290 912.4 1.0232	0.0325 984.5 1.0772	0.0370 1055.8 1.1316	0.0423 1124.5 1.1840	0.0478 1193.7 1.2368	0.0534 1262.9 1.2897	0.0588 1332.0 1.3427	0.0641 1401.1 1.4057	0.0691 1470.2 1.4188	0.0739 1539.3 1.4319	0.0787 1608.4 1.4450	0.0833 1677.5 1.4581	0.0877 1746.6 1.4712	0.0921 1815.7 1.4843	0.0964 1884.8 1.4974
3500	Sh v h s		0.0241 776.1 0.9131	0.0260 841.0 0.9657	0.0284 907.9 1.0177	0.0317 977.8 1.0701	0.0357 1048.0 1.1229	0.0405 1117.5 1.1747	0.0456 1187.7 1.2269	0.0509 1257.0 1.2787	0.0560 1326.1 1.3310	0.0610 1395.2 1.3833	0.0659 1464.3 1.4164	0.0704 1533.4 1.4295	0.0749 1602.5 1.4426	0.0793 1671.6 1.4557	0.0836 1740.7 1.4688	0.0878 1809.8 1.4819	0.0919 1878.9 1.4950
3600	Sh v h s		0.0238 774.1 0.9101	0.0256 838.6 0.9618	0.0279 903.9 1.0177	0.0309 971.9 1.0637	0.0346 1041.1 1.1151	0.0390 1115.2 1.1651	0.0437 1184.4 1.2177	0.0486 1253.5 1.2591	0.0535 1322.6 1.3118	0.0583 1391.7 1.3649	0.0631 1460.8 1.4180	0.0677 1529.9 1.4311	0.0721 1599.0 1.4442	0.0764 1668.1 1.4573	0.0806 1737.2 1.4704	0.0847 1806.3 1.4835	0.0888 1875.4 1.4966
3700	Sh v h s		0.0236 773.5 0.9073	0.0253 836.3 0.9582	0.0275 900.4 1.0080	0.0302 968.8 1.0578	0.0336 1036.2 1.1079	0.0376 1106.7 1.1571	0.0420 1176.9 1.2070	0.0466 1247.0 1.2569	0.0512 1317.1 1.3061	0.0558 1387.2 1.3592	0.0602 1457.3 1.4123	0.0645 1527.4 1.4254	0.0687 1597.5 1.4385	0.0729 1667.6 1.4516	0.0769 1737.7 1.4647	0.0808 1807.8 1.4778	0.0846 1877.9 1.4909
3800	Sh v h s		0.0235 772.3 0.9045	0.0251 834.4 0.9548	0.0271 897.2 1.0037	0.0297 962.7 1.0524	0.0329 1030.0 1.1014	0.0364 1099.1 1.1495	0.0404 1168.3 1.2076	0.0448 1237.4 1.2557	0.0492 1306.5 1.3138	0.0535 1375.6 1.3609	0.0577 1444.7 1.4140	0.0619 1513.8 1.4271	0.0659 1582.9 1.4402	0.0698 1652.0 1.4533	0.0736 1721.1 1.4664	0.0773 1790.2 1.4795	0.0809 1859.3 1.4926
3900	Sh v h s		0.0233 771.1 0.9019	0.0248 832.6 0.9515	0.0267 894.3 0.9996	0.0291 958.0 1.0473	0.0320 1021.5 1.0953	0.0354 1089.2 1.1438	0.0394 1158.3 1.1922	0.0438 1227.4 1.2403	0.0482 1296.5 1.2887	0.0525 1365.6 1.3370	0.0567 1434.7 1.4001	0.0608 1503.8 1.4132	0.0648 1572.9 1.4263	0.0687 1642.0 1.4394	0.0725 1711.1 1.4525	0.0762 1780.2 1.4656	0.0798 1849.3 1.4787
4000	Sh v h s		0.0231 770.4 0.8994	0.0246 831.0 0.9484	0.0264 891.7 0.9957	0.0287 954.3 1.0426	0.0314 1016.2 1.0951	0.034											

APENDICE 2.4: Tabla de Agua Subenfriada (2).

		Temperatura F								
		32	100	200	300	400	500	600	700	
Presión Abs., lb / pulg ² (Temp. Sat.)	Líquido Saturado	<i>P</i>	0.08854	0.9492	11.526	67.013	247.31	680.8	1542.9	3093.7
		<i>v_f</i>	0.016022	0.016132	0.016634	0.017449	0.018639	0.020432	0.023629	0.03692
		<i>h_f</i>	0	67.97	167.99	269.59	374.97	487.82	617.0	823.3
		<i>s_f</i>	0	0.12948	0.29382	0.43694	0.56638	0.68871	0.8131	0.9905
200 (381.79)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-1.1	-1.1	-1.1	-1.1					
	$(h - h_f)$	+0.61	+0.54	+0.41	+0.23					
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.03	-0.05	-0.21	-0.21					
400 (444.59)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-2.3	-2.1	-2.2	-2.8	-2.1				
	$(h - h_f)$	+1.21	+1.09	+0.88	+0.61	+0.16				
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.04	-0.16	-0.47	-0.56	-0.40				
800 (518.23)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-4.6	-4.0	-4.4	-5.6	-6.5	-1.7			
	$(h - h_f)$	+2.39	+2.17	+1.78	+1.35	+0.61	-0.05			
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.10	-0.40	-0.97	-1.27	-1.48	-0.53			
1000 (544.61)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-5.7	-5.1	-5.4	-6.9	-8.7	-6.4			
	$(h - h_f)$	+2.99	+2.70	+2.21	+1.75	+0.84	-0.14			
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.15	-0.53	-1.20	-1.64	-2.00	-1.41			
1500 (596.23)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-8.4	-7.5	-8.1	-10.4	-14.1	-17.3			
	$(h - h_f)$	+4.48	+3.99	+3.36	+2.70	+1.44	-0.29			
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.20	-0.86	-1.79	-2.53	-3.32	-3.56			
2000 (635.82)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-11.0	-9.9	-10.8	-13.8	-19.5	-27.8	-32.6		
	$(h - h_f)$	+5.97	+5.31	+4.51	+3.64	+2.03	-0.38	-2.5		
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.22	-1.18	-2.39	-3.42	-4.57	-5.58	-4.3		
3000 (695.36)	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-16.3	-14.7	-16.0	-20.7	-30.0	-47.1	-87.9		
	$(h - h_f)$	+9.00	+7.88	+6.76	+5.49	+3.33	-0.41	-6.9		
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.28	-1.79	-3.56	-5.12	-7.03	-9.42	-12.4		
4000	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-21.5	-19.2	-21.0	-27.5	-40.0	-64.5	-132.2	-821	
	$(h - h_f)$	+11.88	+10.49	+9.03	+7.41	+4.71	-0.16	-10.0	-59.5	
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.29	-2.42	-4.74	-6.77	-9.40	-13.03	-19.3	-55.8	
5000	$(v - v_f) \cdot 10^4$	-26.7	-23.6	-26.0	-34.0	-49.6	-80.5	-169.3	-1017	
	$(h - h_f)$	+14.75	+13.08	+11.30	+9.36	+6.08	+0.25	-12.1	-76.9	
	$(s - s_f) \cdot 10^3$	+0.22	-3.07	-5.92	-8.40	-11.74	-16.47	-25.3	-75.3	

APENDICE 2.5: Tabla de Freón-12 Saturado (2).

Temp. F. t	Pres. Abs., lb / pulg ² P	Volumen específico pie ³ /lb m			Entalpia Btu/lb m			Entropia Btu/lb m R		
		Líquido Sat., v _f	Evap., v _{fg}	Vapor Sat., v _g	Líquido Sat., h _f	Evap., h _{fg}	Vapor Sat., h _g	Líquido Sat., s _f	Evap., s _{fg}	Vapor Sat., s _g
-130	0.41224	0.009736	70.7203	70.730	-18.609	81.577	62.968	-0.04983	0.24743	0.19760
-120	0.64190	0.009816	46.7312	46.741	-16.565	80.617	64.052	-0.04372	0.23731	0.19359
-110	0.97034	0.009899	31.7671	31.777	-14.518	79.663	65.145	-0.03779	0.22780	0.19002
-100	1.4280	0.009985	21.1541	22.164	-12.466	78.714	66.248	-0.03200	0.21883	0.18683
-90	2.0509	0.010073	15.8109	15.821	-10.409	77.764	67.355	-0.02637	0.21034	0.18398
-80	2.8807	0.010164	11.5228	11.533	-8.3451	76.812	68.467	-0.02086	0.20229	0.18143
-70	3.9651	0.010259	8.5584	8.5687	-6.2730	75.853	69.580	-0.01548	0.19464	0.17916
-60	5.3575	0.010357	6.4670	6.4774	-4.1919	74.885	70.693	-0.01021	0.18716	0.17714
-50	7.1168	0.010459	4.9637	4.9742	-2.1011	73.906	71.805	-0.00506	0.18038	0.17533
-40	9.3076	0.010564	3.8644	3.8750	0	72.913	72.913	0	0.17373	0.17373
-30	11.999	0.010674	3.0478	3.0585	2.1120	71.903	74.015	0.00496	0.16733	0.17229
-20	15.267	0.010788	2.4321	2.4429	4.2357	70.874	75.110	0.00983	0.16119	0.17102
-10	19.189	0.010906	1.9628	1.9727	6.3716	69.824	76.196	0.01462	0.15527	0.16989
0	23.849	0.011030	1.5979	1.6089	8.5207	68.750	77.271	0.01932	0.14956	0.16888
10	29.335	0.011160	1.3129	1.3241	10.684	67.651	78.335	0.02395	0.14403	0.16798
20	35.736	0.011296	1.0875	1.0988	12.863	66.522	79.385	0.02852	0.13867	0.16719
30	43.148	0.011438	0.90736	0.91880	15.058	65.361	80.419	0.03301	0.13347	0.16648
40	51.667	0.011588	0.76198	0.77357	17.273	64.163	81.436	0.03745	0.12841	0.16586
50	61.394	0.011746	0.64362	0.65537	19.507	62.926	82.433	0.04184	0.12346	0.16530
60	72.433	0.011913	0.54648	0.55839	21.766	61.643	83.409	0.04618	0.11861	0.16479
70	84.888	0.012089	0.46609	0.47818	24.050	60.309	84.359	0.05048	0.11386	0.16434
80	98.870	0.012277	0.39907	0.41135	26.365	58.917	85.282	0.05475	0.10917	0.16392
90	114.49	0.012478	0.34281	0.35529	28.713	57.461	86.174	0.05900	0.10453	0.16353
100	131.86	0.012693	0.29525	0.30794	31.100	55.929	87.029	0.06323	0.09992	0.16315
110	151.11	0.012924	0.25577	0.26769	33.531	54.313	87.844	0.06745	0.09534	0.16279
120	172.35	0.013174	0.22019	0.23326	36.013	52.597	88.610	0.07168	0.09073	0.16241
130	195.71	0.013447	0.19019	0.20364	38.553	50.768	89.321	0.07583	0.08609	0.16202
140	221.32	0.013746	0.16424	0.17799	41.162	48.805	89.967	0.08021	0.08138	0.16159
150	249.31	0.014078	0.14156	0.15564	43.850	46.684	90.534	0.08453	0.07657	0.16110
160	279.82	0.014449	0.12159	0.13604	46.633	44.373	91.006	0.08893	0.07260	0.16053
170	313.00	0.014871	0.10386	0.11873	49.529	41.830	91.359	0.09342	0.06843	0.15985
180	349.00	0.015360	0.08794	0.10330	52.562	38.999	91.561	0.09804	0.06096	0.15900
190	387.98	0.015942	0.073476	0.089418	55.769	35.792	91.561	0.10284	0.05511	0.15793
200	430.09	0.016659	0.060069	0.076728	59.203	32.075	91.278	0.10789	0.04862	0.15651
210	475.52	0.017601	0.047242	0.064843	62.959	27.599	90.558	0.11332	0.03921	0.15453
220	524.43	0.018986	0.035154	0.053140	67.246	21.790	89.036	0.11943	0.03206	0.15149
230	577.03	0.021854	0.017581	0.039435	72.893	12.229	85.122	0.12739	0.01773	0.14512
233.6 (critical)	596.9	0.02870	0	0.02870	78.86	0	78.86	0.1359	0	0.1359

APENDICE 2.6: Tabla de Freón-12 Sobreca-
lento (2).

Temp. F													Temp. F																
	5 lb // pulg ²			10 lb // pulg ²			15 lb // pulg ²				20 lb // pulg ²			30 lb // pulg ²			40 lb // pulg ²			50 lb // pulg ²			60 lb // pulg ²						
0	8.0611	78.582	0.19663	3.8909	78.245	0.18471	2.6201	77.902	0.17751	100	0.48749	80.175	0.17234	0.43134	88.694	0.16995	0.32943	87.407	0.17435	0.120	0.51348	92.536	0.17824	0.45662	92.116	0.17547	0.35056	91.005	0.17087
20	8.4265	81.309	0.20244	4.1691	81.014	0.19061	2.7494	80.712	0.18349	120	0.51348	92.536	0.17824	0.45662	92.116	0.17547	0.35056	91.005	0.17087	140	0.53845	95.879	0.18321	0.47881	95.507	0.18122	0.37098	94.537	0.17646
40	8.7503	84.060	0.20812	4.3554	83.828	0.19635	2.8770	83.541	0.18931	160	0.53845	95.879	0.18321	0.47881	95.507	0.18122	0.37098	94.537	0.17646	180	0.56258	99.216	0.18938	0.50118	98.844	0.18725	0.39015	98.023	0.18254
60	9.1524	86.922	0.21367	4.5408	86.689	0.20197	3.0031	86.451	0.19498	200	0.56258	99.216	0.18938	0.50118	98.844	0.18725	0.39015	98.023	0.18254	220	0.58629	102.557	0.19469	0.52291	102.257	0.19262	0.40857	101.484	0.18807
80	9.5142	89.806	0.21912	4.7248	89.596	0.20716	3.1291	89.383	0.20051	240	0.58629	102.557	0.19469	0.52291	102.257	0.19262	0.40857	101.484	0.18807	260	0.60941	105.905	0.19984	0.54413	105.633	0.19782	0.42642	104.934	0.19338
100	9.8747	92.738	0.22445	4.9079	92.548	0.21283	3.2521	92.357	0.20593	280	0.60941	105.905	0.19984	0.54413	105.633	0.19782	0.42642	104.934	0.19338	300	0.63213	109.267	0.20486	0.56492	109.018	0.20287	0.44380	108.380	0.19853
120	10.234	95.717	0.22968	5.0903	95.545	0.21809	3.3751	95.373	0.21172	320	0.63213	109.267	0.20486	0.56492	109.018	0.20287	0.44380	108.380	0.19853	340	0.65451	112.644	0.20978	0.58538	112.415	0.20780	0.46051	111.829	0.20353
140	10.594	98.743	0.23481	5.2720	98.586	0.22325	3.4981	98.429	0.21640	360	0.65451	112.644	0.20978	0.58538	112.415	0.20780	0.46051	111.829	0.20353	380	0.67682	116.040	0.21455	0.60554	115.828	0.21281	0.47750	115.287	0.20840
160	10.952	101.812	0.23985	5.4533	101.669	0.22830	3.6202	101.525	0.22148	400	0.67682	116.040	0.21455	0.60554	115.828	0.21281	0.47750	115.287	0.20840	420	0.69849	119.456	0.21923	0.62546	119.258	0.21731	0.49394	118.786	0.21318
180	11.311	104.925	0.24479	5.6341	104.793	0.23325	3.7419	104.661	0.22646	440	0.69849	119.456	0.21923	0.62546	119.258	0.21731	0.49394	118.786	0.21318	460	0.72011	122.892	0.22381	0.64518	122.707	0.22191	0.51018	122.238	0.21780
200	11.668	108.079	0.24964	5.8145	107.957	0.23813	3.8632	107.835	0.23135	480	0.72011	122.892	0.22381	0.64518	122.707	0.22191	0.51018	122.238	0.21780	500	0.74166	126.349	0.22830	0.66472	126.176	0.22641	0.52619	125.737	0.22234
220	12.025	111.272	0.25441	5.9946	111.159	0.24291	3.9841	111.048	0.23614																				
	20 lb // pulg ²			25 lb // pulg ²			30 lb // pulg ²				150 lb // pulg ²			175 lb // pulg ²			200 lb // pulg ²				150 lb // pulg ²			175 lb // pulg ²			200 lb // pulg ²		
20	2.0391	80.403	0.17829	1.6125	80.088	0.17414	1.3278	79.765	0.17065	120	0.28007	89.800	0.16629	140	0.29845	93.498	0.17256	0.24595	92.373	0.16859	0.20579	91.137	0.16480
40	2.1373	83.289	0.18419	1.6932	83.012	0.18012	1.3969	82.730	0.17671	160	0.29845	93.498	0.17256	0.24595	92.373	0.16859	0.20579	91.137	0.16480	180	0.31688	97.112	0.17849	0.26198	96.142	0.17478	0.22121	95.100	0.17130
60	2.2340	86.210	0.18992	1.7723	85.965	0.18591	1.4644	85.718	0.18257	200	0.31688	97.112	0.17849	0.26198	96.142	0.17478	0.22121	95.100	0.17130	220	0.33200	100.675	0.18415	0.27697	99.823	0.18062	0.23535	98.921	0.17737
80	2.3295	89.168	0.19550	1.8502	88.950	0.19155	1.5306	88.729	0.18826	240	0.33200	100.675	0.18415	0.27697	99.823	0.18062	0.23535	98.921	0.17737	260	0.34769	104.206	0.18958	0.29120	103.447	0.18620	0.24860	102.652	0.18311
100	2.4241	92.184	0.20095	1.9271	91.968	0.19704	1.5957	91.770	0.19379	280	0.34769	104.206	0.18958	0.29120	103.447	0.18620	0.24860	102.652	0.18311	300	0.36285	107.720	0.19483	0.30485	107.036	0.19156	0.26117	106.325	0.18860
120	2.5179	95.198	0.20628	2.0032	95.021	0.20240	1.6600	94.843	0.19918	320	0.36285	107.720	0.19483	0.30485	107.036	0.19156	0.26117	106.325	0.18860	340	0.37761	111.226	0.19992	0.31804	110.605	0.19674	0.27323	109.922	0.19387
140	2.6110	98.270	0.21149	2.0786	98.110	0.20763	1.7237	97.948	0.20445	360	0.37761	111.226	0.19992	0.31804	110.605	0.19674	0.27323	109.922	0.19387	380	0.39203	114.732	0.20485	0.33087	114.162	0.20175	0.28489	113.678	0.19898
160	2.7036	101.380	0.21659	2.1535	101.234	0.21276	1.7888	101.086	0.20960	400	0.39203	114.732	0.20485	0.33087	114.162	0.20175	0.28489	113.678	0.19898	420	0.40617	118.242	0.20967	0.34339	117.717	0.20662	0.29623	117.178	0.20390
180	2.7957	104.528	0.22159	2.2279	104.393	0.21778	1.8494	104.258	0.21463	440	0.40617	118.242	0.20967	0.34339	117.717	0.20662	0.29623	117.178	0.20390	460	0.42008	121.761	0.21436	0.35567	121.273	0.21137	0.30730	120.775	0.20870
200	2.8874	107.712	0.22649	2.3019	107.588	0.22269	1.9116	107.464	0.21957	480	0.42008	121.761	0.21436	0.35567	121.273	0.21137	0.30730	120.775	0.20870	500	0.43376	125.290	0.21894	0.36773	124.836	0.21599	0.31818	124.273	0.21337
220	2.9799	110.932	0.23130	2.3756	110.817	0.22752	1.9735	110.702	0.22440		0.43376	125.290	0.21894	0.36773	124.836	0.21599	0.31818	124.273	0.21337		0.44733	128.833	0.22343	0.37963	128.407	0.22052	0.32881	127.974	0.21793
240	3.0700	114.186	0.23602	2.4491	114.080	0.23225	2.0351	113.973	0.22915																				
	35 lb // pulg ²			40 lb // pulg ²			50 lb // pulg ²				150 lb // pulg ²			300 lb // pulg ²			400 lb // pulg ²				150 lb // pulg ²			300 lb // pulg ²			400 lb // pulg ²		
40	1.1550	82.442	0.17375	1.0258	82.148	0.17112	0.80245	81.510	0.16655	160	0.16249	92.717	0.16482	180	0.17605	96.925	0.17130	0.13482	94.556	0.16537
60	1.2442	85.463	0.17968	1.0789	85.206	0.17712	0.84173	84.676	0.17271	200	0.17605	96.925	0.17130	0.13482	94.556	0.16537	220	0.18824	100.930	0.17747	0.14697	98.975	0.17217	0.091005	93.714	0.16992
80	1.3071	88.504	0.18512	1.1306	88.277	0.18292	0.89025	87.811	0.17862	240	0.18824	100.930	0.17747	0.14697	98.975	0.17217	0.091005	93.714	0.16992	260	0.19952	104.809	0.18326	0.15774	103.136	0.17838	0.10316	99.048	0.17548
100	1.3549	91.570	0.19100	1.1812	91.367	0.18854	0.93216	90.953	0.18434	280	0.19952	104.809	0.18326	0.15774	103.136	0.17838	0.10316	99.048	0.17548	300	0.21014	108.607	0.18877	0.16761	107.140	0.18419	0.11300	103.735	0.17958
120	1.4118	94.683	0.19643	1.2309	94.490	0.19401	0.97313	94.110	0.18958	320	0.21014	108.607	0.18877	0.16761	107.140	0.18419	0.11300	103.735	0.17958	340	0.22027	112.351	0.19404	0.17845	111.043	0.18959	0.12163	108.156	0.18153
140	1.4701	97.745	0.20172	1.2798	97.620	0.19933	1.0133	97.286	0.19527	360	0.22027	112.351	0.19404	0.17845	111.043	0.18959	0.12163	108.156	0.18153	380	0.23001	116.080	0.19913	0.18562	114.579	0.19495	0.12949	112.266	0.18756
160	1.5248	100.938	0.20689	1.3282	100.758	0.20453	1.0529	100.485	0.20051	400	0.23001	116.080	0.19913	0.18562	114.579	0.19495	0.12949	112.266	0.18756	420	0.23944	119.747	0.20405	0.19402	118.670	0.20000	0.13680	116.343	0.19298
180	1.5779	104.122	0.21193	1.3761	103.985	0.20961	1.0920	103.708	0																				

APENDICE 2.7: Tabla de Amoníaco Saturado (2).

Temp. F	Press. Abs., lb / pulg ² P	Volumen específico pies ³ /lb m			Entalpia Btu/lb m			Entropia Btu/lb m R		
		Líquido		Vapor	Líquido		Vapor	Líquido		Vapor
		Sat., v _f	Evap., v _{fg}	Sat., v _g	Sat., h _f	Evap., h _{fg}	Sat., h _g	Sat., s _f	Evap., s _{fg}	Sat., s _g
-60	5.55	0.0223	44.707	44.73	-21.2	610.8	589.6	-0.0517	1.5286	1.4769
-55	6.54	0.0229	38.357	38.38	-15.9	607.5	591.6	-0.0386	1.5017	1.4631
-50	7.67	0.0230	33.057	33.08	-10.6	604.3	593.7	-0.0256	1.4753	1.4497
-45	8.95	0.0231	28.597	28.62	-5.3	600.0	595.6	-0.0127	1.4495	1.4368
-40	10.41	0.02322	24.837	24.86	0	597.6	597.6	0.000	1.4242	1.4242
-35	12.05	0.02333	21.657	21.68	5.3	594.2	599.5	0.0126	1.3994	1.4120
-30	13.90	0.0235	18.947	18.97	10.7	590.7	601.4	0.0250	1.3751	1.4001
-25	15.98	0.0236	16.636	16.66	16.0	587.2	603.2	0.0374	1.3512	1.3886
-20	18.30	0.0237	14.656	14.68	21.4	583.6	605.0	0.0497	1.3277	1.3774
-15	20.88	0.02381	12.946	12.97	26.7	580.0	606.7	0.0618	1.3044	1.3664
-10	23.74	0.02393	11.476	11.50	32.1	576.4	608.5	0.0738	1.2820	1.3558
-5	26.92	0.02406	10.206	10.23	37.5	572.6	610.1	0.0857	1.2597	1.3454
0	30.42	0.02419	9.092	9.116	42.9	568.9	611.8	0.0975	1.2377	1.3352
5	34.27	0.02432	8.1257	8.150	48.3	565.0	613.3	0.1092	1.2161	1.3253
10	38.51	0.02446	7.2795	7.304	53.8	561.1	614.9	0.1208	1.1949	1.3157
15	43.14	0.02460	6.5374	6.562	59.2	557.1	616.3	0.1323	1.1739	1.3062
20	48.21	0.02474	5.8853	5.910	64.7	553.1	617.8	0.1437	1.1532	1.2969
25	53.73	0.02488	5.3091	5.334	70.2	548.9	619.1	0.1551	1.1328	1.2879
30	59.74	0.02503	4.8000	4.825	75.7	544.8	620.5	0.1663	1.1127	1.2790
35	66.26	0.02518	4.3478	4.373	81.2	540.5	621.7	0.1775	1.0929	1.2704
40	73.32	0.02533	3.9457	3.971	86.8	536.2	623.0	0.1885	1.0733	1.2618
45	80.96	0.02548	3.5885	3.614	92.3	531.8	624.1	0.1996	1.0539	1.2535
50	89.19	0.02564	3.2684	3.294	97.9	527.3	625.2	0.2105	1.0348	1.2453
55	98.06	0.02581	2.9822	3.008	103.5	522.8	626.3	0.2214	1.0159	1.2373
60	107.6	0.02597	2.7250	2.751	109.2	518.1	627.3	0.2322	0.9972	1.2294
65	117.8	0.02614	2.4939	2.520	114.8	513.4	628.2	0.2430	0.9786	1.2216
70	128.8	0.02632	2.2857	2.312	120.5	508.6	629.1	0.2537	0.9603	1.2140
75	140.5	0.02650	2.0985	2.125	126.2	503.7	629.9	0.2643	0.9422	1.2065
80	153.0	0.02668	1.9283	1.955	132.0	498.7	630.7	0.2749	0.9242	1.1991
85	166.4	0.02687	1.7741	1.801	137.8	493.6	631.4	0.2854	0.9064	1.1918
90	180.6	0.02707	1.6339	1.661	143.5	488.5	632.0	0.2958	0.8888	1.1846
95	195.8	0.02727	1.5067	1.534	149.4	483.2	632.6	0.3062	0.8713	1.1775
100	211.9	0.02747	1.3915	1.419	155.2	477.8	633.0	0.3166	0.8539	1.1705
105	228.9	0.02769	1.2853	1.313	161.1	472.3	633.4	0.3269	0.8366	1.1635
110	247.0	0.02790	1.1891	1.217	167.0	466.7	633.7	0.3372	0.8194	1.1566
115	266.2	0.02813	1.0999	1.128	173.0	460.9	633.9	0.3474	0.8023	1.1497
120	286.4	0.02836	1.0186	1.047	179.0	455.0	634.0	0.3576	0.7851	1.1427
125	307.8	0.02860	0.9444	0.973	185.1	448.9	634.0	0.3679	0.7679	1.1358

APENDICE 2.8: Tabla de Amoníaco Sobre
calentado (2).

Presión Abs. lb / pulg ² (Temp. Sat.)		Temperatura F											
		0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
	°	28.38	29.90	31.20	32.49	33.78	35.07	36.35	37.62	38.90	40.17	41.45	
10	A	618.9	629.1	639.3	649.5	659.7	670.0	680.3	690.6	701.1	711.6	722.2	
(-41.34)	°	1.477	1.499	1.520	1.540	1.559	1.578	1.596	1.614	1.631	1.647	1.664	
	°	18.92	19.82	20.70	21.58	22.44	23.31	24.17	25.03	25.88	26.74	27.59	
15	A	617.2	627.8	638.2	648.5	658.9	669.2	679.5	690.0	700.5	711.1	721.7	
(-37.29)	°	1.427	1.450	1.471	1.491	1.511	1.529	1.548	1.566	1.583	1.599	1.616	
	°	14.09	14.75	15.45	16.12	16.78	17.43	18.08	18.73	19.37	20.02	20.66	21.3
20	A	615.5	626.4	637.0	647.5	658.0	668.5	678.9	689.4	700.0	710.6	721.2	732.0
(-16.64)	°	1.391	1.414	1.436	1.456	1.476	1.495	1.513	1.531	1.549	1.565	1.582	1.608
	°	11.19	11.75	12.30	12.84	13.37	13.90	14.43	14.95	15.47	15.99	16.50	17.02
25	A	613.8	625.0	635.8	646.5	657.1	667.7	678.2	688.5	699.4	710.1	720.8	731.6
(-7.96)	°	1.362	1.386	1.408	1.429	1.449	1.468	1.486	1.504	1.522	1.539	1.555	1.571
	°	9.25	9.731	10.20	10.65	11.10	11.55	11.99	12.43	12.87	13.30	13.73	14.16
30	A	611.9	623.3	634.6	645.5	656.2	666.9	677.5	688.2	698.8	709.8	720.3	731.1
(-1.57)	°	1.237	1.262	1.285	1.306	1.326	1.345	1.364	1.382	1.500	1.517	1.533	1.550
	°	8.287	8.695	9.093	9.484	9.869	10.25	10.63	11.00	11.38	11.75	12.12	
35	A	622.0	633.4	644.4	655.3	666.1	676.8	687.6	698.3	709.1	719.9	730.7	
(5.89)	°	1.341	1.365	1.386	1.407	1.427	1.445	1.464	1.481	1.498	1.515	1.531	
	°	7.203	7.568	7.922	8.268	8.609	8.945	9.278	9.609	9.933	10.27	10.59	
40	A	620.4	632.1	643.4	654.4	665.3	676.1	686.9	697.7	708.5	719.4	730.3	
(11.66)	°	1.323	1.347	1.369	1.390	1.410	1.429	1.447	1.465	1.482	1.499	1.515	
	°	6.213	6.538	6.851	7.157	7.457	7.753	8.045	8.335	8.623	8.909	9.194	
45	A	618.5	630.5	642.1	653.3	664.4	675.3	686.2	697.1	707.9	718.8	729.8	
(17.87)	°	1.304	1.328	1.351	1.372	1.392	1.411	1.430	1.448	1.465	1.482	1.498	
	°	5.288	5.560	5.824	6.084	6.343	6.597	6.847	7.093	7.335	7.572	7.804	
50	A	629.5	641.2	652.6	663.7	674.7	685.7	696.7	707.6	718.5	729.4		
(21.67)	°	1.317	1.340	1.361	1.382	1.401	1.420	1.437	1.455	1.472	1.489	1.506	
	°	4.933	5.184	5.428	5.665	5.897	6.126	6.352	6.576	6.798	7.019		
60	A	625.8	639.0	650.7	662.1	673.3	684.4	695.5	706.5	717.5	728.5		
(30.21)	°	1.2913	1.3152	1.3373	1.3581	1.3778	1.3966	1.4148	1.4323	1.4493	1.4658		
	°	4.401	4.615	4.822	5.025	5.224	5.420	5.615	5.807	6.187	6.563		
70	A	636.6	649.7	660.4	671.8	683.1	694.3	705.5	716.6	728.9	761.4		
(37.7)	°	1.294	1.317	1.338	1.358	1.377	1.395	1.413	1.430	1.447	1.464		
	°	3.812	4.005	4.190	4.371	4.548	4.722	4.893	5.063	5.398	5.73		
80	A	634.3	646.7	658.7	670.4	681.9	693.2	704.4	715.6	728.1	760.7		
(44.4)	°	1.275	1.298	1.320	1.340	1.360	1.378	1.396	1.414	1.431	1.447		
	°	3.353	3.529	3.698	3.862	4.021	4.178	4.332	4.484	4.785	5.081		
90	A	631.8	644.7	657.0	668.9	680.5	692.0	703.4	714.7	727.3	760.0		
(50.47)	°	1.257	1.281	1.304	1.325	1.344	1.363	1.381	1.400	1.417	1.434		
	°	2.985	3.149	3.304	3.454	3.600	3.743	3.883	4.021	4.294	4.562		
100	A	629.3	642.6	655.2	667.3	679.2	690.8	702.3	713.7	726.5	759.4		
(56.05)	°	1.241	1.266	1.289	1.310	1.331	1.351	1.369	1.385	1.419	1.451		
	°	2.166	2.288	2.404	2.515	2.622	2.727	2.830	3.030	3.227	3.420		
140	A	633.8	647.5	661.1	673.7	686.0	698.0	709.9	723.3	736.7	780.0		
(74.79)	°	1.214	1.240	1.263	1.284	1.305	1.324	1.342	1.359	1.409	1.440		
	°	1.720	1.815	1.910	1.999	2.084	2.167	2.248	2.328	2.484	2.637		
180	A	639.9	654.4	668.0	681.0	693.6	705.8	718.1	730.1	743.9	777.7		
(89.78)	°	1.199	1.225	1.248	1.269	1.289	1.308	1.324	1.341	1.377	1.408		
	°	1.443	1.525	1.601	1.675	1.745	1.811	1.881	2.012	2.140	2.265		
220	A	647.3	662.0	675.8	689.1	701.9	714.9	728.8	741.1	775.3	799.5		
(102.42)	°	1.192	1.217	1.239	1.259	1.278	1.295	1.311	1.327	1.351	1.383	1.413	
	°	1.302	1.360	1.412	1.461	1.507	1.551	1.593	1.635	1.685	1.741	1.794	
240	A	643.5	658.9	673.1	686.7	699.8	712.8	725.8	738.5	749.8	774.1	798.4	
(108.09)	°	1.176	1.203	1.225	1.246	1.266	1.284	1.301	1.317	1.339	1.371	1.402	
	°	1.182	1.257	1.326	1.391	1.453	1.512	1.568	1.621	1.686	1.746	1.804	
260	A	639.5	655.5	670.4	684.4	697.7	710.4	723.4	736.4	748.4	772.9	797.4	
(113.42)	°	1.162	1.189	1.213	1.235	1.256	1.275	1.294	1.312	1.329	1.361	1.391	
	°	1.078	1.151	1.217	1.279	1.339	1.395	1.451	1.505	1.561	1.611	1.661	
280	A	635.4	652.2	667.6	681.9	695.5	708.8	721.8	734.8	747.0	771.7	796.3	
(118.45)	°	1.147	1.176	1.201	1.224	1.245	1.265	1.283	1.301	1.318	1.351	1.382	

APENDICE 2.9: Tabla de Nitrógeno Saturado (2).

Temp. °R	Pres. Abs., lb // pulg ² P	Volumen específico, pies ³ /lb m			Entalpia, Btu/lb m			Entropia, Btu/lb m-R		
		Líquido Sat., v _f	Evap., v _{fg}	Vapor Sat., v _g	Líquido Sat., h _f	Evap., h _{fg}	Vapor Sat., h _g	Líquido Sat., s _f	Evap., s _{fg}	Vapor Sat., s _g
113.670	1.813	0.01845	23.793	23.812	0.000	92.891	92.891	0.00000	0.81720	0.81720
120.000	3.337	0.01875	13.570	13.589	3.113	91.224	94.337	0.02661	0.76020	0.78681
130.000	7.654	0.01929	6.3208	6.3401	8.062	88.432	96.494	0.06610	0.68025	0.74634
139.255	14.696	0.01984	3.4592	3.4791	12.639	85.668	98.306	0.09992	0.61518	0.71510
140.000	15.425	0.01989	3.3072	3.3271	13.006	85.436	98.443	0.10253	0.61026	0.71279
150.000	28.120	0.02056	1.8865	1.9071	17.945	82.179	100.124	0.13628	0.54786	0.68414
160.000	47.383	0.02132	1.1469	1.1682	22.928	78.548	101.476	0.16795	0.49093	0.65888
170.000	74.991	0.02219	0.7299	0.7521	28.045	74.383	102.427	0.19829	0.43754	0.63584
180.000	112.808	0.02323	0.4789	0.5021	33.411	69.478	102.889	0.22805	0.38599	0.61404
190.000	162.761	0.02449	0.3190	0.3435	39.153	63.582	102.735	0.25789	0.33464	0.59254
200.000	226.853	0.02613	0.2119	0.2380	45.283	56.474	101.757	0.28780	0.28237	0.57017
210.000	307.276	0.02845	0.1354	0.1639	52.061	47.474	99.536	0.31894	0.22607	0.54501
220.000	406.739	0.03249	0.0750	0.1075	60.336	34.536	94.872	0.35494	0.15698	0.51192
226.000	477.104	0.03806	0.0374	0.0755	68.123	20.423	88.546	0.38789	0.09037	0.47826

APENDICE 2.10: Tabla de Nitrógeno Sobrecalentado (2).

Temp. °R	v pies ³ /lb m	h Btu/lb m	s Btu/lb m-R	v pies ³ /lb m	h Btu/lb m	s Btu/lb m-R	v pies ³ /lb m	h Btu/lb m	s Btu/lb m-R
	14.7 lb // pulg ²			20 lb // pulg ²			50 lb // pulg ²		
150	3.7772	101.086	0.7343	2.7395	100.715	0.7109			
200	5.1366	113.849	0.8078	3.7538	113.625	0.7852	1.4534	112.315	0.7159
250	6.4680	126.443	0.8640	4.7397	126.293	0.8418	1.8663	125.432	0.7744
300	7.7876	138.958	0.9096	5.7138	138.850	0.8875	2.2662	138.239	0.8212
350	9.1015	151.432	0.9481	6.6820	151.351	0.9261	2.6599	150.896	0.8602
400	10.412	163.882	0.9814	7.6469	163.821	0.9594	3.0502	163.471	0.8938
450	11.721	176.319	1.0107	8.6098	176.271	0.9887	3.4385	175.997	0.9233
500	13.028	188.748	1.0368	9.5714	188.710	1.0149	3.8255	188.492	0.9496
540	14.073	198.690	1.0560	10.340	198.657	1.0341	4.1344	198.474	0.9688
Temp.	100 lb // pulg ²			200 lb // pulg ²			500 lb // pulg ²		
200	0.6934	109.931	0.6585	0.2884	103.911	0.5875			
250	0.9078	123.948	0.7212	0.4272	120.763	0.6631	0.1321	108.378	0.5608
300	1.1169	137.205	0.7696	0.5420	135.076	0.7153	0.1966	128.168	0.6335
350	1.3192	150.133	0.8094	0.6490	148.589	0.7570	0.2473	143.838	0.6819
400	1.5181	162.888	0.8435	0.7522	161.718	0.7921	0.2932	158.205	0.7202
450	1.7149	175.540	0.8733	0.8532	174.630	0.8225	0.3368	171.933	0.7526
500	1.9103	188.129	0.8998	0.9529	187.408	0.8494	0.3790	185.292	0.7807
540	2.0660	198.170	0.9192	1.0319	197.567	0.8690	0.4120	195.807	0.8010
Temp.	1000 lb // pulg ²			2000 lb // pulg ²			3000 lb // pulg ²		
250	0.0354	78.1260	0.4145	0.0286	70.2898	0.3596	0.0261	69.7185	0.3371
300	0.0828	115.224	0.5514	0.0398	97.8200	0.4599	0.0321	93.2156	0.4228
350	0.1150	135.789	0.6150	0.0552	122.614	0.5366	0.0403	116.066	0.4933
400	0.1417	152.487	0.6597	0.0699	142.869	0.5908	0.0491	136.883	0.5490
450	0.1659	167.637	0.6964	0.0833	160.406	0.6321	0.0582	155.522	0.5930
500	0.1857	181.969	0.7256	0.0958	176.411	0.6659	0.0667	172.551	0.6289
540	0.2063	193.069	0.7470	0.1053	188.526	0.6892	0.0732	185.361	0.6535

APENDICE 2.11a: Constantes Empíricas para la Ecuación de Beattie - Bridgeman (2).

Presión en atmósferas, volumen en litros/mol gramos, temperatura en grados K
 $R = 0.08206 \text{ atm-lit/mol g}^\circ \text{K}$

Gas	A_0	a	B_0	b_0	$10^{-4} c$
Helio	0.0216	0.05984	0.01400	0.0	0.0040
Neón	0.2125	0.02196	0.02060	0.0	0.101
Argón	1.2907	0.02328	0.03931	0.0	5.99
Hidrógeno	0.1975	-0.00506	0.02096	-0.04359	0.0504
Nitrógeno	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20
Oxígeno	1.4911	0.02562	0.04624	0.004208	4.80
Aire	1.3012	0.01931	0.04611	-0.001101	4.34
CO_2	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	31.278	0.12426	0.45446	0.11954	33.33
C_2H_4	6.152	0.04964	0.12156	0.03597	22.68
Amoníaco	2.3930	0.17031	0.03415	0.19112	476.87
CO	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20
N_2O	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.0
CH_4	2.2769	0.01855	0.05587	-0.01587	12.83
C_2H_6	5.8800	0.05861	0.09400	0.01915	90.00
C_3H_8	11.9200	0.07321	0.18100	0.04293	120
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	17.794	0.12161	0.24620	0.09423	350
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	54.520	0.20066	0.70816	0.19179	400

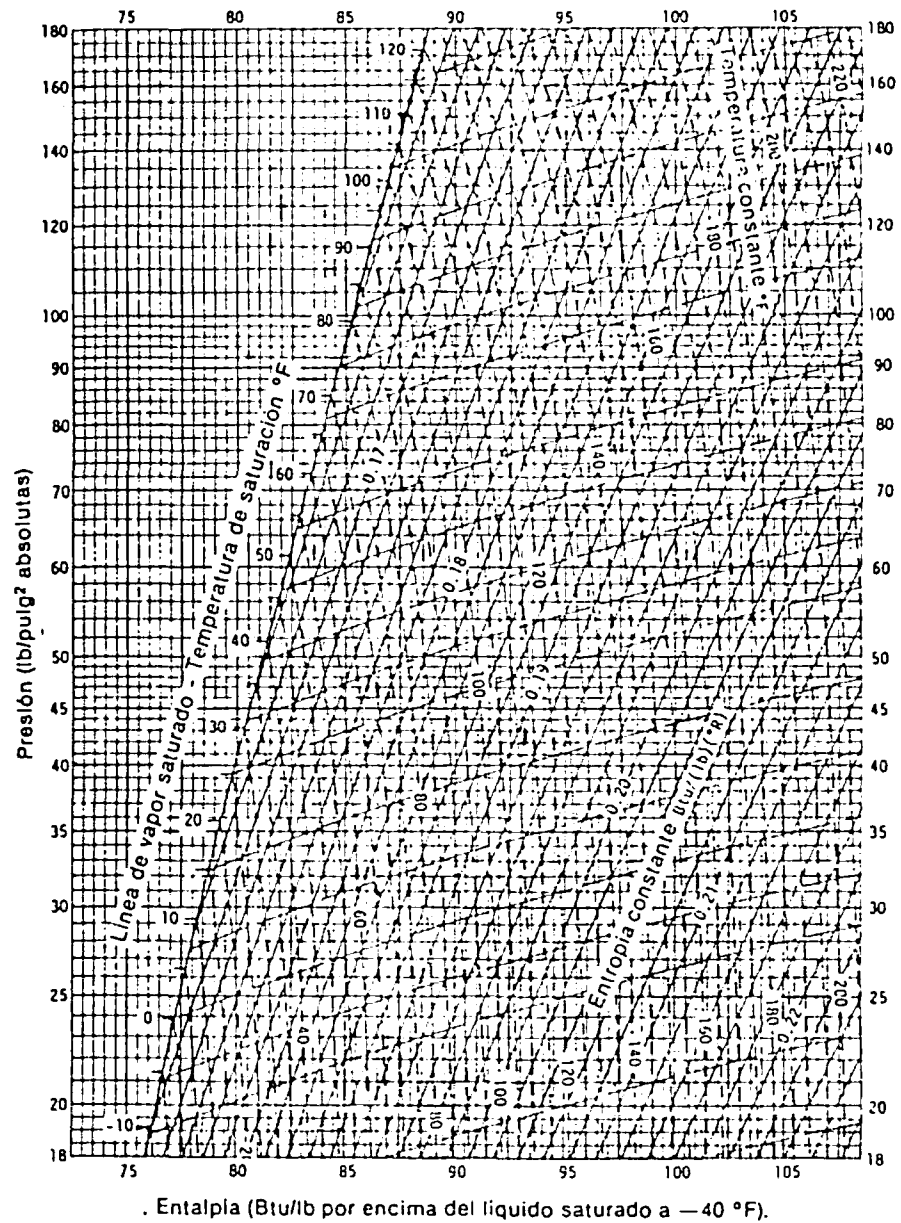
APENDICE 2.11b: Constantes Empíricas para la Ecuación de Benedict - Webb - Rubin (2).

Unidades: atmósferas, litros, moles, $^\circ\text{K}$

Constantes del gas: $R = 0.08206$; $T = 273.15 + T(^{\circ}\text{C})$

Gas	A_0	B_0	$C_0 \cdot 10^{-6}$	a	b	$c \cdot 10^{-6}$	$\alpha \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^3$
Metano	1.85500	0.0426000	0.0225700	0.494000	0.00338004	0.00254500	0.124359	0.60000
Etileno	3.33958	0.0556833	0.131140	0.259000	0.0086000	0.021120	0.178000	0.923000
Etano	4.15556	0.0627724	0.179592	0.345160	0.0111200	0.0327670	0.243389	1.18000
Propileno	6.11220	0.0850647	0.439182	0.774056	0.0187059	0.102611	0.455696	1.82900
Propano	6.87225	0.0973130	0.508256	0.947700	0.0225000	0.129000	0.607175	2.20000
i-Butano	10.23264	0.137544	0.819943	1.93763	0.0424352	0.286010	1.07408	3.40000
i-Butileno	8.95325	0.116025	0.927280	1.69270	0.0348156	0.274920	0.910889	2.95945
n-Butano	10.0847	0.124361	0.992830	1.88231	0.0399983	0.316400	1.10132	3.40000
i-Pentano	12.7959	0.160053	1.74632	3.75620	0.0668120	0.695000	1.70000	4.63000
n-Pentano	12.1794	0.156751	2.12121	4.07480	0.0668120	0.824170	1.81000	4.75000
n-Hexano	14.4373	0.177813	3.31935	7.11671	0.109131	1.51276	2.81086	6.66849
n-Heptano	17.5206	0.199005	4.74574	10.36475	0.151954	2.47000	4.35611	9.00000

APENDICE 2.12: Diagrama P-H para el
Freón-12 (1).



Compuesto	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³)/ (g mol)	Z_c	ω
Parafinas:					
Metano	190.6	45.4	99.	0.288	0.007
Etano	305.4	48.2	148.	0.285	0.091
Propano	369.8	41.9	203.	0.281	0.145
n-Butano	425.2	37.5	255.	0.274	0.193
Isobutano	408.1	36.0	263.	0.283	0.176
n-Pentano	469.6	33.3	304.	0.262	0.251
Isopentano	460.4	33.4	306.	0.273	0.227
Neopentano	433.8	31.6	303.	0.269	0.197
n-Hexano	507.4	29.3	370.	0.264	0.296
n-Heptano	540.2	27.0	432.	0.263	0.351
n-Octano	568.8	24.5	492.	0.259	0.394
Monoclefinas:					
Etileno	282.4	49.7	129.	0.276	0.086
Propileno	365.0	45.6	181.	0.275	0.148
1-Buteno	419.6	39.7	240.	0.277	0.187
1-Penteno	464.7	40.	0.245
Compuestos orgánicos diversos:					
Acetona	508.2	46.4	209.	0.232	0.318
Acetonitrilo	547.9	47.7	173.	0.184	0.321
Ácido acético	594.5	57.1	171.	0.200	0.450
Acetileno	308.3	60.6	113.	0.271	0.184
Benceno	562.1	48.3	259.	0.271	0.210
1,3-Butadieno	452.0	42.7	221.	0.270	0.181
Ciclohexano	553.4	40.2	308.	0.273	0.214
Clorobenceno	632.4	44.6	308.	0.265	0.255
Cloruro de metilo	416.2	65.9	139.	0.268	0.158
Diclorodifluorometano					
(freón-12)	385.0	40.7	217.	0.279	0.158
Etanol	516.2	63.0	167.	0.248	0.635
Éter dietílico	467.7	35.9	280.	0.262	0.283
Metanol	512.6	79.9	118.	0.224	0.556
Metil etil cetona	535.6	41.0	267.	0.249	0.337
Óxido de etileno	469.	71.0	140.	0.259	0.157
Tolueno	591.7	40.6	316.	0.264	0.257
Triclorofluorometano (freón-11)	471.2	43.5	248.	0.279	0.295
Triclorotrifluorometano (freón-113)	487.2	33.7	304.	0.257	0.249
Gases elementales:					
Argón	150.8	48.1	74.9	0.291	0.0
Bromo	584.	102.	127.	0.270	0.132
Cloro	417.	76.	124.	0.275	0.074
Helio 4	5.2	2.24	57.3	0.301	0.0
Hidrógeno	33.2	12.8	65.0	0.305	0.0
Kriptón	209.4	54.3	91.2	0.287	0.0
Neón	44.4	27.2	41.7	0.311	0.0
Nitrógeno	126.2	33.5	89.5	0.290	0.040
Oxígeno	154.6	49.8	73.4	0.288	0.021
Xenón	289.7	57.6	118.	0.286	0.0
Diversos compuestos inorgánicos:					
Agua	647.1	217.6	56.	0.23	0.348
Ácido cianhídrico	456.8	53.2	139.	0.197	0.399
Ácido clorhídrico	324.6	82.	81.	0.25	0.266
Ácido sulfhídrico	373.2	88.2	98.5	0.284	0.100
Amoníaco	405.6	111.3	72.5	0.242	0.250
Azulfre 2	1314.	116.	0.070
Cloroformo	536.4	54.	239.	0.293	0.214
Dióxido de azulfre	430.8	77.8	122.	0.268	0.273
Dióxido de carbono	304.2	72.8	94.0	0.274	0.225
Disulfuro de carbono	552.	78.	160.	0.28	0.123
Hidrazina	653.	145.	0.337
Monóxido de carbono	132.9	34.5	93.1	0.295	0.041
Óxido nítrico (NO)	180.	64.	58.	0.25	0.600
Óxido nítrico (N ₂ O)	309.6	71.5	97.4	0.274	0.160
Tetracloruro de carbono	556.4	45.0	276.	0.272	0.193
Trióxido de azulfre	491.0	81.	130.	0.26	0.510

APENDICE 2.14: Capacidades Caloríficas Molares para Gases en Estado de Gas Ideal (1).

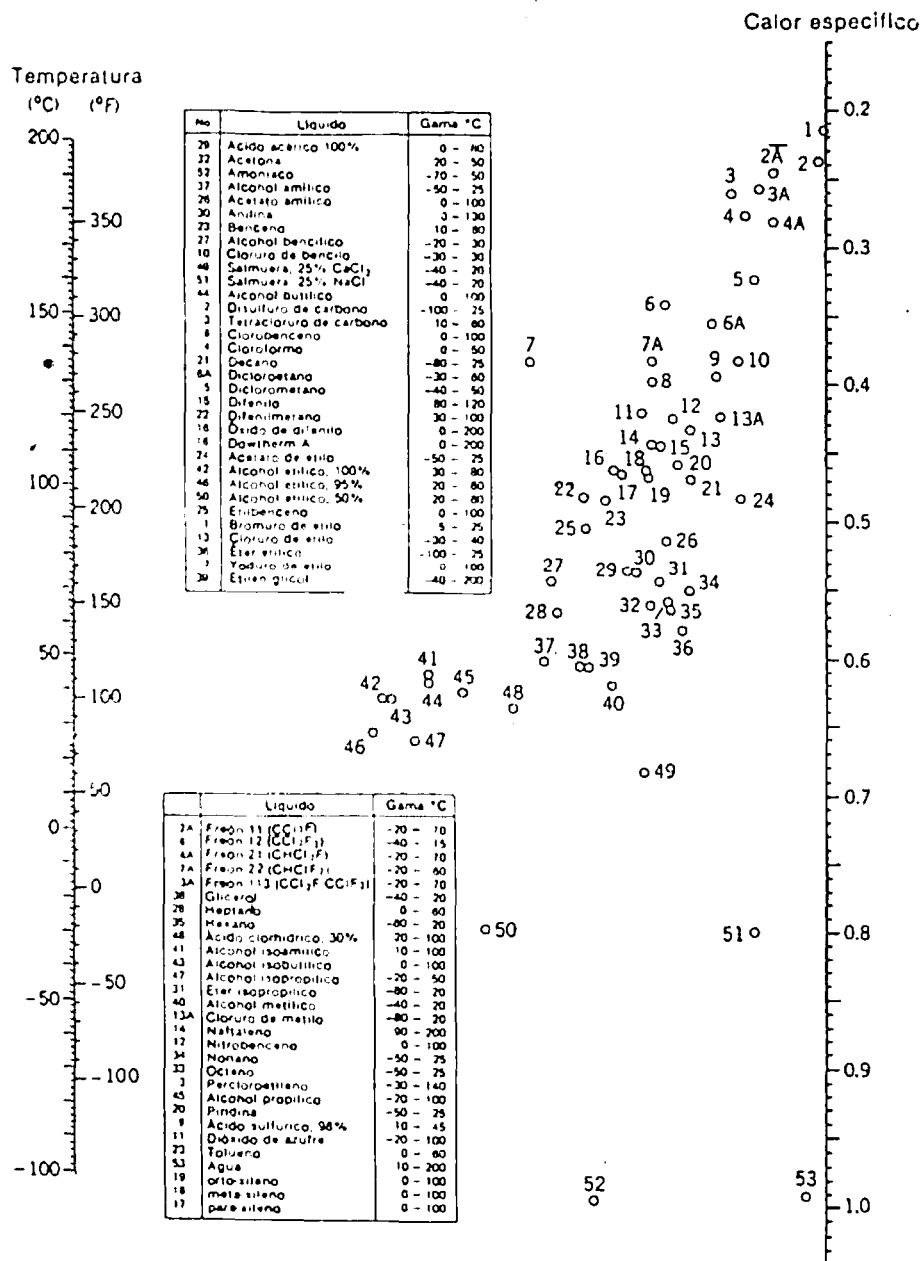
Constantes para la ecuación $C_p^* = a + bT + cT^2$, donde T se da en K y C_p^* en Btu/lb mol °F o cal/g mol °C

Compuesto	Fórmula	Gama de Temperatura K	a	b × 10 ³	c × 10 ⁻³
Amoníaco	NH ₃	298-1800	7.11	6.00	-0.37
Bromo	Br ₂	298-3000	8.92	0.12	-0.30
Monóxido de carbono	CO	298-2500	6.79	0.98	-0.11
Dióxido de carbono	CO ₂	298-2500	10.57	2.10	-2.06
Disulfuro de carbono	CS ₂	298-1800	12.45	1.60	-1.80
Cloro	Cl ₂	298-3000	8.85	0.16	-0.68
Hidrógeno	H ₂	298-3000	6.52	0.78	+0.12
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	298-2300	7.81	2.96	-0.46
Cloruro de hidrógeno	HCl	298-2000	6.27	1.24	+0.30
Cianuro de hidrógeno	HCN	298-2500	9.41	2.70	-1.44
Nitrógeno	N ₂	298-3000	6.83	0.90	-0.12
Óxido nitroso	N ₂ O	298-2000	10.92	2.06	-2.04
Óxido nítrico	NO	298-2500	7.03	0.92	-0.14
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	298-2000	10.07	2.28	-1.67
Tetróxido de nitrógeno	N ₂ O ₄	298-1000	20.05	9.50	-3.56
Oxígeno	O ₂	298-3000	7.16	1.00	-0.40
Dióxido de azufre	SO ₂	298-2000	11.04	-1.88	-1.84
Trióxido de azufre	SO ₃	298-1500	13.90	6.10	-3.22
Agua	H ₂ O	298-2750	7.30	2.46	0.00

* Constantes para la ecuación $C_p^* = \alpha + \beta T + \gamma T^2$, donde T se da en K y en C_p^* en Btu/lb mol °F o cal/g mol °C. T va de 298 a 1500 K

Compuesto	Fórmula	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^8$
Parafinas normales:				
Metano	CH ₄	3.381	18.044	-4.300
Etano	C ₂ H ₆	2.247	38.201	-11.049
Propano	C ₃ H ₈	2.410	57.195	-17.533
n-Butano	C ₄ H ₁₀	3.844	73.350	-22.655
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	4.895	90.113	-28.039
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	6.011	106.746	-33.363
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	7.094	123.447	-38.719
n-Octano	C ₈ H ₁₈	8.163	140.217	-44.127
Incremento por átomo de C por encima de C ₈		1.097	16.667	-5.338
Monoolefinas normales (1-alcenos)				
Etileno	C ₂ H ₄	2.830	28.601	-8.726
Propileno	C ₃ H ₆	3.253	45.116	-13.740
1-Buteno	C ₄ H ₈	3.909	62.848	-19.617
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	5.347	78.990	-24.733
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	6.399	95.752	-30.116
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	7.488	112.440	-35.462
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	8.592	129.076	-40.775
Incremento por átomo de C por encima de C ₈		1.097	16.667	-5.338
Materiales misceláneos:				
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	3.364	35.722	-12.236
Acetileno	C ₂ H ₂	7.331	12.622	-3.889
Benceno	C ₆ H ₆	-0.409	77.621	-26.429
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	5.432	53.224	-17.649
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	-7.701	125.675	-41.584
Etanol	C ₂ H ₆ O	6.990	39.741	-11.926
Metanol	CH ₄ O	4.394	24.274	-6.855
	C ₂ H ₄	0.576	93.493	-31.227

APENDICE 2.15: Capacidades Caloríficas Específicas, para Líquidos (1).



APENDICE 2.16: Capacidades Caloríficas Molares, para Sólidos (1).

Constantes para la ecuación $C_p = a + bT + cT^2$, donde T se da en K y C_p en Btu/lb mol °F o cal/g mol °C.

Sólido	Gama de temperatura, K	a	b × 10 ³	c × 10 ⁻³
CaO	298-2000	11.67	1.08	-1.56
CaCO ₃ (calcita)	298-1200	24.98	5.24	-6.20
Ca(OH) ₂	298-700	19.07	10.80	
CaC ₂	298-720	16.40	2.84	-2.07
CaCl ₂	298-1055	17.18	3.04	-0.60
C (grafito)	298-2500	4.03	1.14	-2.04
Cu	298-1357	5.41	1.50	
CuO	298-1250	9.27	4.80	
Fe(α)	298-1033	3.04	7.58	+0.60
Fe ₂ O ₃	298-950	23.49	18.60	-3.55
Fe ₃ O ₄	298-900	21.88	48.20	
FeS	298-411	5.19	26.40	
I ₂	298-368.6	9.59	11.90	
NH ₄ Cl	298-458	11.80	32.00	
Na	298-371	4.02	9.04	
NaCl	298-1073	10.98	3.90	
NaOH	298-566	0.24	32.42	+3.87
NaHCO ₃	298-400	10.19	36.06	
S (rómico)	298-369	3.58	6.24	
SiO ₂ (cuarzo)	298-848	11.22	8.20	-2.70

APENDICE 2.17: Calores Estandards de Formación y de Combustión a 25°C (1).

Sustancia	Fórmula	Estado	$\Delta H_{f,298}^\circ$	$-\Delta H_{c,298}^\circ$
Parafinas normales:				
Metano	CH ₄	g	-17 889	212 800
Etano	C ₂ H ₆	g	-20 236	372 820
Propano	C ₃ H ₈	g	-24 820	530 600
n-Butano	C ₄ H ₁₀	g	-30 150	687 640
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	g	-35 000	845 160
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	g	-39 960	1 002 570
Incremento por átomo de C por encima de C ₆		g	-4 925	157 440
Monoolcfinas normales (1-alquenos)				
Etileno	C ₂ H ₄	g	12 496	337 150
Propileno	C ₃ H ₆	g	4 879	491 990
1-Buteno	C ₄ H ₈	g	-30	649 380
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	g	-5 000	806 700
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	g	-9 960	964 240
Incremento por átomo de C por encima de C ₆		g	-4 925	157 440
Compuestos orgánicos misceláneos:				
Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	g	-39 760	
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	l	-116 400	
Acetileno	C ₂ H ₂	g	54 194	310 620
Benceno	C ₆ H ₆	g	19 820	789 080
Benceno	C ₆ H ₆	l	11 720	780 980
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	g	26 330	607 490
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	g	-29 430	944 770
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	l	-37 340	936 860
Etanol	C ₂ H ₆ O	g	-56 030	
Etanol	C ₂ H ₆ O	l	-66 200	
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	g	7 120	1 101 130
Etilen glicol	C ₂ H ₆ O ₂	l	-108 580	
Oxido de etileno	C ₂ H ₄ O	g	-12 190	
Metanol	CH ₃ O	g	-48 050	
Metanol	CH ₃ O	l	-57 110	
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	g	-36 990	1 099 580
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	l	-45 450	1 091 130
Estireno	C ₈ H ₈	g	35 220	1 060 900
Tolueno	C ₇ H ₈	g	11 950	943 580
Tolueno	C ₇ H ₈	l	2 870	934 500
Compuestos inorgánicos misceláneos:				
Amoniaco	NH ₃	g	-11 040	
Carburo de calcio	CaC ₂	s	-15 000	
Carbonato de calcio	CaCO ₃	s	-288 450	
Cloruro de calcio	CaCl ₂	s	-190 000	
Cloruro de calcio	CaCl ₂ ·6H ₂ O	s	-623 150	
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	s	-235 800	
Óxido de calcio	CaO	s	-151 900	
Carbono	C	Grafito		94 051

(Continuación Apéndice 2.17).

Sustancia	Fórmula	Estado	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$
Dióxido de carbono	CO ₂	g	-94 051	
Monóxido de carbono	CO	g	-26 416	67 636
Ácido clorhídrico	HCl	g	-22 064	
Hidrógeno	H ₂	g		68 317
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	g	-14 815	
Óxido de hierro	FeO	s	-64 300	
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	s	-267 000	
Óxido de hierro	Fe ₃ O ₄	s	-196 500	
Sulfuro de hierro	FeS ₂	s	-42 520	
Cloruro de litio	LiCl	s	-97 700	
Cloruro de litio	LiCl·H ₂ O	s	-170 310	
Cloruro de litio	LiCl·2H ₂ O	s	-242 100	
Cloruro de litio	LiCl·3H ₂ O	s	-313 500	
Ácido nítrico	HNO ₃	l	-41 404	
Óxidos de nitrógeno	NO	g	21 570	
	NO ₂	g	7 930	
	N ₂ O	g	19 513	
	N ₂ O ₄	g	2 190	
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	s	-270 300	
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	s	-975 600	
Cloruro de sodio	NaCl	s	-98 232	
Hidróxido de sodio	NaOH	s	-101 990	
Dióxido de azufre	SO ₂	g	-70 960	
Trióxido de azufre	SO ₃	g	-94 450	
Trióxido de azufre	SO ₃	l	-104 800	
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	l	-193 910	
Agua	H ₂ O	g	-57 798	
Agua	H ₂ O	l	-68 317	

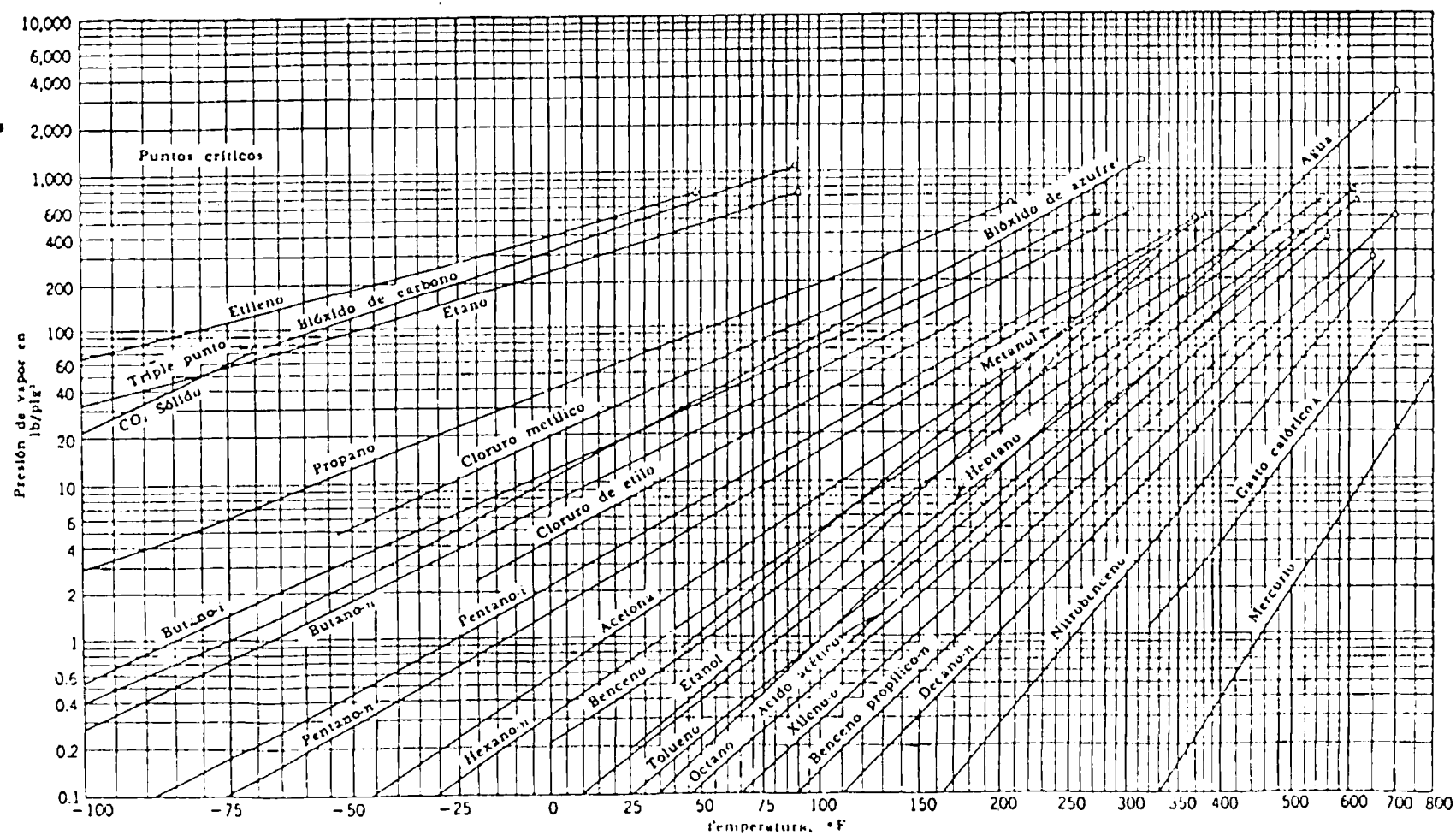
APENDICE 2.18: Energías Libres Estandards de
Formación de Gibbs a 25°C (1).

Sustancia	Fórmula	Estado	$\Delta G_{f,298}^\circ$
Parafinas normales			
Metano.....	CH ₄	g	-12 140
Etano.....	C ₂ H ₆	g	-7 860
Propano.....	C ₃ H ₈	g	-5 614
n-Butano.....	C ₄ H ₁₀	g	-4 100
n-Pentano.....	C ₅ H ₁₂	g	-2 000
n-Hexano.....	C ₆ H ₁₄	g	-70
n-Heptano.....	C ₇ H ₁₆	g	1 920
n-Octano.....	C ₈ H ₁₈	g	3 920
Incremento por átomo de C arriba de C ₈		g	2 010
Monooléfinas normales (1-alquenos):			
Etileno.....	C ₂ H ₄	g	16 282
Propileno.....	C ₃ H ₆	g	14 990
1-buteno.....	C ₄ H ₈	g	17,090
1-penteno.....	C ₅ H ₁₀	g	18 960
1-hexeno.....	C ₆ H ₁₂	g	20 940
Incremento por átomo de C, arriba de C ₆		g	2 010
Compuestos orgánicos diversos			
Acetaldehído.....	C ₂ H ₄ O	g	-31 960
Ácido acético.....	C ₂ H ₄ O ₂	l	-93 800
Acetileno.....	C ₂ H ₂	g	50 000
Benceno.....	C ₆ H ₆	g	30 989
Benceno.....	C ₆ H ₆	l	29 756
1, 3 butadieno.....	C ₄ H ₆	g	36 010
Ciclohexano.....	C ₆ H ₁₂	g	7 590
Ciclohexano.....	C ₆ H ₁₂	l	6 370
Estireno.....	C ₇ H ₁₀	l	4 860
Etanol.....	C ₂ H ₆ O	g	51 100
Etanol.....	C ₂ H ₆ O	l	-40 130
Etil-benceno.....	C ₈ H ₁₀	l	-41 650
Etilenglicol.....	C ₂ H ₆ O ₂	g	31 208
Oxido de etileno.....	C ₂ H ₄ O ₂	l	-77 120
Metanol.....	C ₁ H ₄ O	g	-2 790
Metanol.....	CH ₃ O	g	-38 810
Metil-ciclohexano.....	CH ₃ O	l	-39 850
Metil-ciclohexano.....	C ₇ H ₁₄	g	6 520
Tolueno.....	C ₇ H ₈	g	29 228
Tolueno.....	C ₇ H ₈	l	27 282
Compuestos inorgánicos diversos			
Agua.....	H ₂ O	g	-54 635

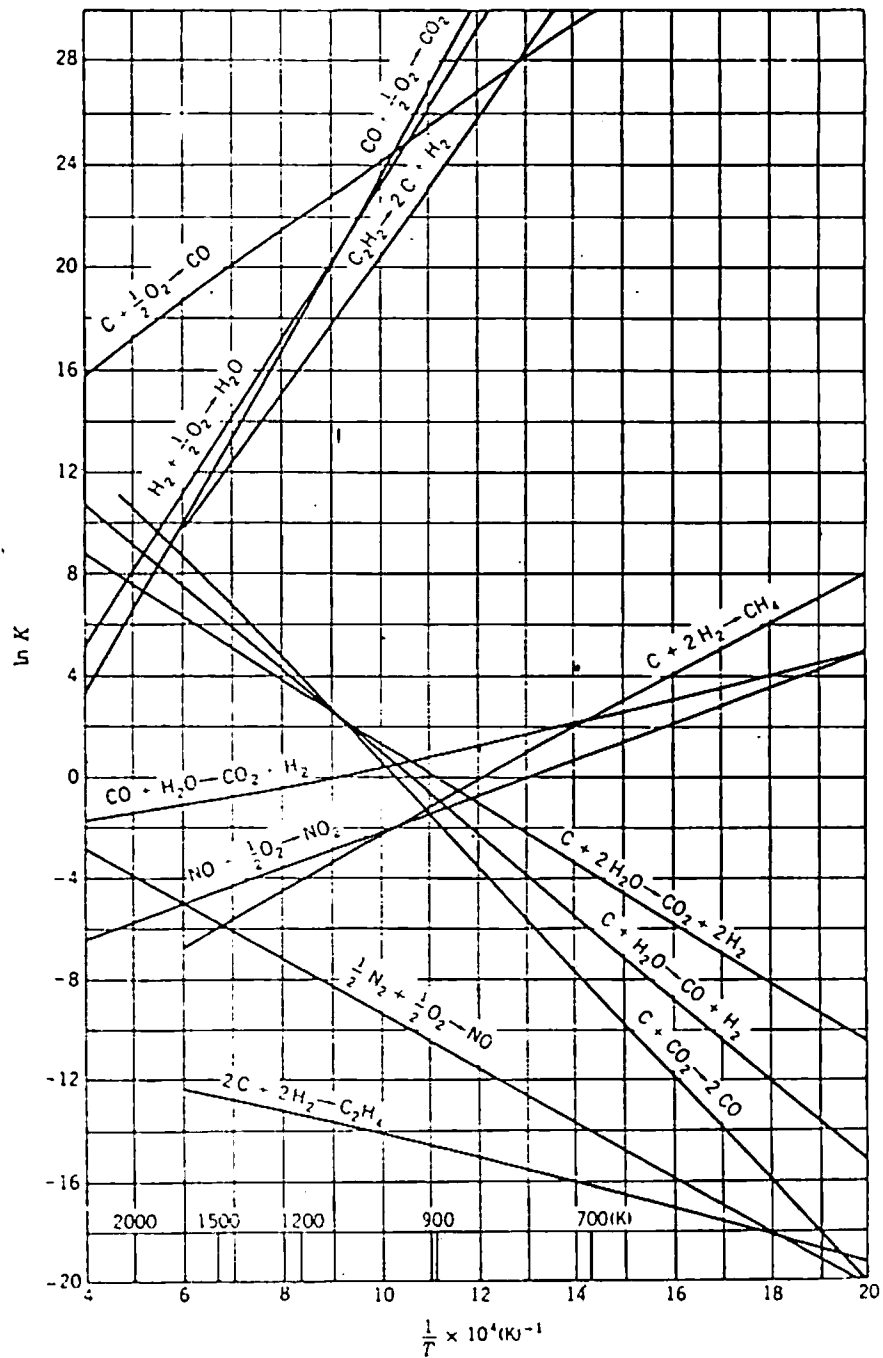
(Continuación Apéndice 2.18).

Sustancia	Fórmula	Estado	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$
Agua	H ₂ O	l	-56 690
Amoniaco	NH ₃	aq	-6 370
Azufre, dióxido de	SO ₂	g	-71 790
Azufre, Trióxido de	SO ₃	g	-88 520
Calcio, carbonato de	CaCO ₃	s	-269 780
Calcio, carburo de	CaC ₂	s	-16 200
Calcio, cloruro de	CaCl ₂	s	-179 300
Calcio cloruro de	CaCl ₂	aq	-194 880
Calcio, hidróxido de	Ca(OH) ₂	s	-214 330
Calcio hidróxido de	Ca(OH) ₂	aq	-207 370
Calcio, óxido de	CaO	s	-144 400
Carbono, dióxido de	CO ₂	g	-94 258
Carbono, monóxido de	CO	g	-32 781
Clorhídrico, ácido	HCl	g	-22 778
Hidrógeno, sulfuro de	H ₂ S	g	-7 892
Hierro, óxido de	Fe ₃ O ₄	s	-242 400
Hierro, óxido de	Fe ₂ O ₃	s	-177 100
Hierro, sulfuro de	FeS ₂	s	-39 840
Nitríco, ácido	HNO ₃	l	-19 100
Nitríco, ácido	HNO ₃	aq	-26 410
Nitrógeno, óxidos de	NO	g	20 690
	NO ₂	g	12 265
	N ₂ O	g	24 931
	N ₂ O ₄	g	23 395
Sodio, carbonato de	Na ₂ CO ₃	s	-250 400
Sodio, cloruro de	NaCl	s	-91 785
Sodio cloruro de	NaCl	aq	-93 939
Sodio, hidróxido de	NaOH	s	-90 600
Sodio hidróxido de	NaOH	aq	-100 134
Sulfúrico, ácido	H ₂ SO ₄	aq	-177 340

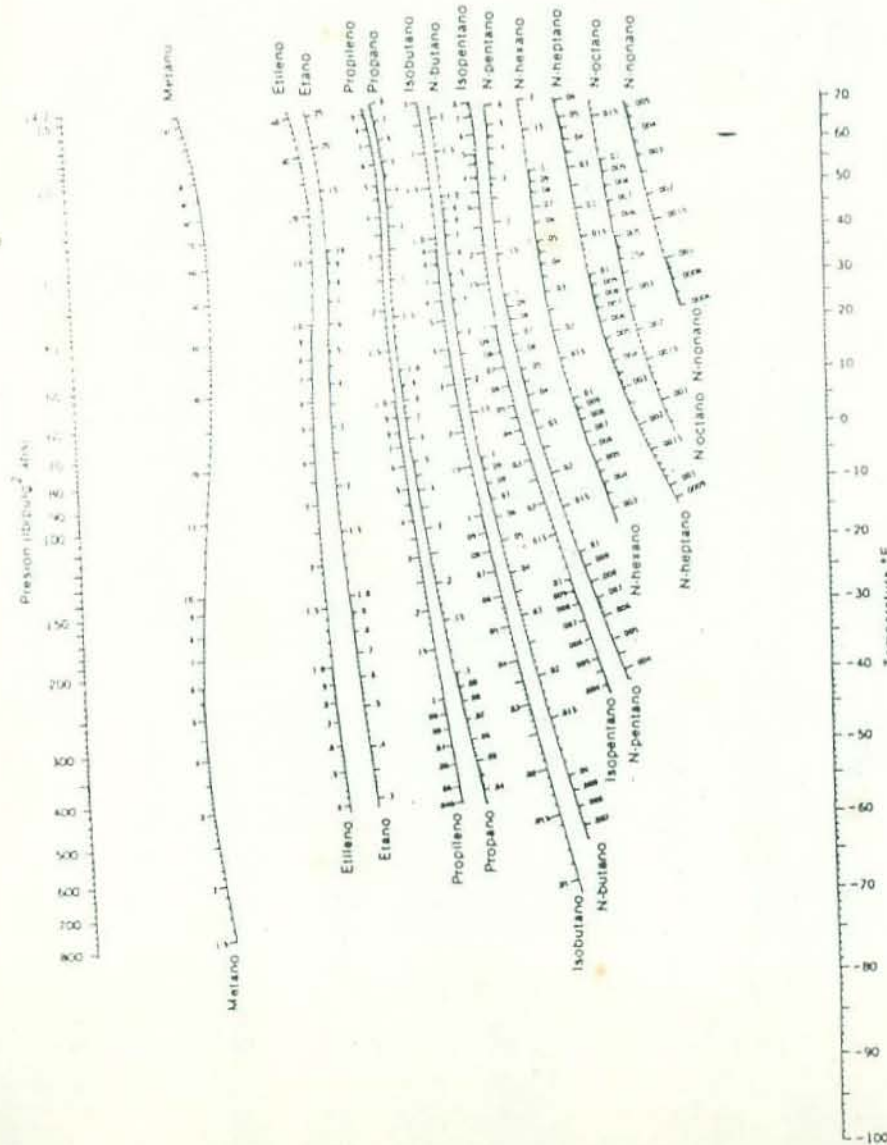
APENDICE 2.19: Presiones de Vapor de Líquidos Comunes (20).



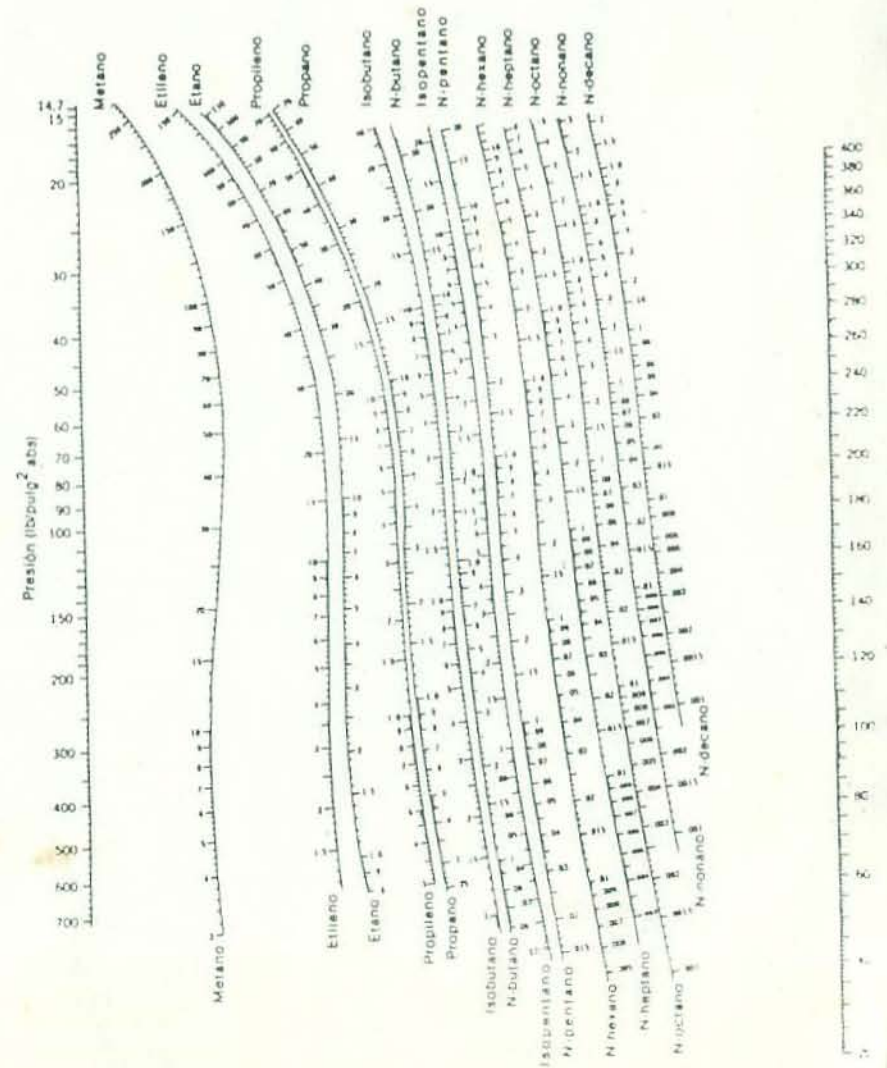
APENDICE 3.1: Constantes de Equilibrio para Ecuaciones Representativas (1).




APENDICE 3.2a: Constantes de Equilibrio para Hidrocarburos (bajas temperaturas) (1).



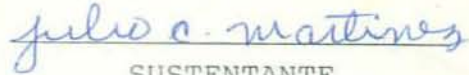
APENDICE 3.2b: Constantes de Equilibrio para Hidrocarburos (altas temperaturas) (1).



HOJA DE CALIFICACION



SUSTENTANTE



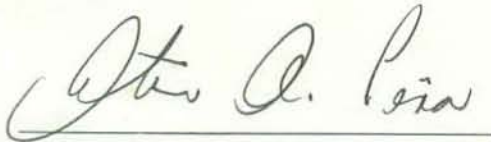
SUSTENTANTE



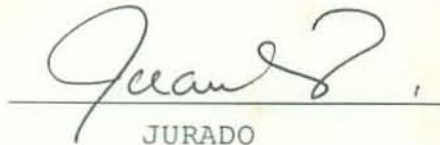
ASESOR

CALIFICACION: _____

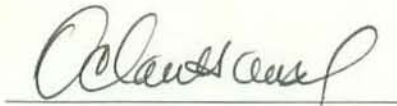
FECHA: _____



JURADO



JURADO



JURADO



DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO



DECANO DE LA
FACULTAD